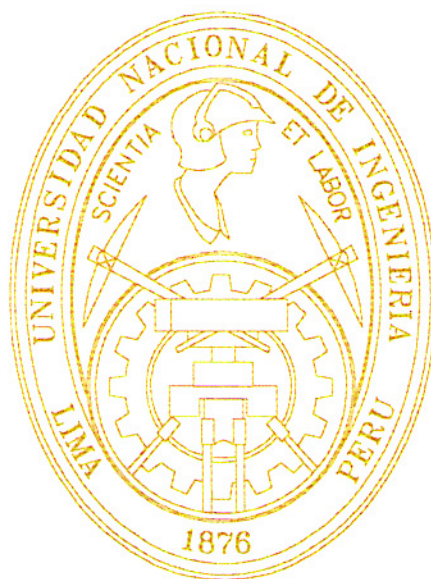


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

**FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**“PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS DE COBRE Y TUNGSTENO
OBTENIDAS POR SOL-GEL: CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL Y EVALUADAS COMO SENSOR DE VAPOR”**

Tesis para optar el Título Profesional de Licenciada en Química

presentada por

Angélica Damián Briones

LIMA-PERU

2002

RESUMEN

En este trabajo se fabricó películas de óxido de tungsteno, con adición de Cu (II), mediante un proceso combinado de las técnicas de sol gel y rociado pirolítico. Para la obtención del gel isopolitúngstico se partió de una solución acuosa de tungstato de sodio di-hidratado, la cual se pasó por una resina de intercambio iónico fuertemente ácida hasta obtener un pH aproximado de 1.1; para obtener el heteropolitúngstato de cobre (II) se añadió al gel isopolitúngstico una solución acuosa de sulfato de cobre pentahidratado a diferentes concentraciones a fin de obtener las siguientes relaciones molares de Cu/W en el heteropolitúngstato de cobre: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70 y 1.00. Con cada una de estas concentraciones se procedió la fabricación de las películas.

El parámetro más crítico para la obtención de las películas sobre el sustrato de alúmina fue la temperatura. El valor óptimo que se determinó para la obtención de todas las películas en este trabajo fue de 220 °C. Las películas pulverizadas fueron sometidas inmediatamente después a un tratamiento térmico de tres horas a 600 °C.

Se utilizó la difracción de rayos-x para determinar la estructura cristalina de las películas. El patrón de difracción del óxido de tungsteno fabricado se encontró que corresponde a la fase monoclinica del WO_3 . A medida que se fue introduciendo Cu (II) al WO_3 se observó la formación de una nueva fase, el $CuWO_{4-x}$, la misma que se hizo evidente a partir de la relación molar 0.10 de Cu/W. Para una relación molar Cu/W de 1.00 se observó únicamente la presencia de la fase $CuWO_{4-x}$.

Utilizando un espectrofotómetro de reflectancia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se determinó que las películas de WO_3 obtenidas directamente del proceso de pulverizado presentaban enlaces H-O indicando la presencia de agua; luego del tratamiento térmico a 600 °C se observó que las películas no presentaban grados de hidratación. Las medidas de FTIR mostraron que las películas de WO_3 con Cu(II) presentan nuevos picos correspondientes a los enlaces Cu-O-W.

Las películas se usaron como sensores de vapor de etanol y butanol, notándose que la adición de Cu (II) al WO_3 mejora la sensibilidad del sensor debido probablemente a un incremento de la rugosidad y eventualmente de la porosidad de las películas con el incremento de Cu, según se deduce de las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido. La adición de Cu (II) permitió mejorar aproximadamente en 8 veces la sensibilidad al butanol respecto al WO_3 cuando la relación molar del Cu/W fue de 0.10. Para el caso del etanol, la mayor sensibilidad se obtuvo para una relación molar Cu/W de 0.07. La habilidad de respuesta del sensor depende del balance de dos factores que compiten: uno favorable (incremento de las irregularidades morfológicas) y otro desfavorable (la formación de la fase $CuWO_{4-x}$), de modo que aparentemente a partir de la relación molar Cu/W de 0.07 el factor de la presencia de la nueva fase $CuWO_{4-x}$ se hace importante.

ANTECEDENTES

Desde 1990 en el grupo de Investigación de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Ingeniería, se viene desarrollando métodos de síntesis y caracterización de óxidos de metales de transición bajo la forma de películas delgadas. Actualmente se cuenta con la experiencia suficiente para la fabricación de estos óxidos para diversas aplicaciones utilizando el comportamiento de sus propiedades eléctricas y ópticas^{1,2,3}. Desde 1992, se comenzó a estudiar la variación de las propiedades eléctricas del SnO₂ y ZnO cuando la atmósfera de aire que rodea al material contenía diferentes proporciones de CO₂ o vapores de alcoholes^{4,5,6}. La técnica de fabricación de las películas fue la del rociado pirolítico (spray pyrólisis), el cual básicamente consistía en transportar con aire una solución acuosa u alcohólica (que contiene la sal del metal cuyo óxido se quiere hacer crecer) en forma de aerosol sobre un substrato caliente en donde se produce la reacción endotérmica que finalmente permite el crecimiento de la capa de óxido sobre el substrato.

A partir de 1994, se realizaron los primeros trabajos de fabricación de películas delgadas de TiO₂, WO₃, Fe₂O₃ y WO₃ con adición de P y Sn usando el proceso sol-gel; en estos trabajos el objetivo primordial era el de obtener condiciones óptimas para la formación del gel. Así por ejemplo se realizaron medidas de transmitancia óptica al ácido isopolitungstico, con el fin de determinar la concentración óptima del tungstato de sodio, para controlar el crecimiento del gel. El inicio de la gelificación también se determinó midiendo la variación del peso molecular del gel con el tiempo; esto fue realizado usando la técnica de "light scattering" desarrollado en el laboratorio. Detalles de estas caracterizaciones, se encuentran en las referencias^{7,8,9,10}.

La importancia del proceso sol-gel para la preparación de materiales con propiedades especiales ha sido resaltada en varias publicaciones. Podemos indicar algunas de las ventajas reconocidas respecto a otros métodos convencionales^{8,18}:

- Se obtiene materiales con mayor homogeneidad.
- Se obtienen materiales con mayor pureza.
- Se utilizan temperaturas bajas (respecto al punto de fusión) de preparación.
- Se obtiene nuevas fases cristalinas.

A partir de las experiencias obtenidas para la fabricación de las películas delgadas usando la técnica del rociado pirolítico y la del sol-gel actualmente hemos iniciado una forma de producir las películas combinando ambas técnicas, esto es, hacer el rociado a partir de los geles. Esto nos permitirá mezclar óxidos y obtener superficies irregulares eventualmente porosas. Este nuevo procedimiento permite iniciar una línea de trabajo interesante a fin de optimizar los materiales mezclando óxidos con morfologías irregulares (eventualmente porosas) para ser empleados como sensores de gas. Es en ese sentido que hemos iniciado el presente trabajo introduciendo Cu en el WO_3 , y estudiar sus propiedades estructurales y eléctricas a fin de correlacionar sus propiedades estructurales y morfológicas con su habilidad de sensar el contenido de alcohol y butanol en el aire atmosférico.

La necesidad de contar con dispositivos destinados a controlar atmósferas que puedan contener gases tóxicos o potencialmente inflamables es cada vez más importante debido a una mayor conciencia de la protección del medio ambiente y la seguridad del ser humano¹¹. Shaver^{12,13} demostró que la conductividad de películas delgadas de WO_3 activado con Pt cambia cuando se varia la concentración de H_2 en el medio que lo rodea. Este efecto se hace importante a altas temperaturas (≈ 400 °C) J.L. Solis. et. al.¹⁴; reportaron que sensores de gas basados en nanopartículas de WO_3 pueden operar a temperatura ambiente con una gran sensibilidad al H_2S , lo cual hace al WO_3 un material muy interesante para esta aplicación.

Sabiendo que las técnicas químicas basadas en el proceso sol-gel permiten la fabricación de materiales intermetálicos, a temperatura ambiente, en este trabajo se

ha sintetizado el isopolitungstato, partiendo de un precursor inorgánico que contiene tungsteno, y el heteropolitungstato de cobre(II); ambos precursores se usaron para la fabricación de películas de óxido de tungsteno puro y películas de WO_3 con adición de Cu(II), respectivamente. Reportamos los primeros resultados cuya evaluación permitirá variar los parámetros de fabricación con el fin de optimizar en un siguiente proyecto las características del sensor: mayor sensibilidad y menor temperatura de detección.

INDICE

RESUMEN

ANTECEDENTES

1. OBJETIVOS	Pags. 1
2. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE SISTEMAS ACUOSOS	2
2.1. Hidrólisis y condensación.	5
2.1.1. Hidrólisis.	5
2.1.2. Condensación.	7
2.1.2.1. Iniciación de reacciones de condensación.	7
2.1.2.2. Condensación vía olación.	8
2.1.2.3. Condensación vía oxolación.	10
2.2. Formación de los isopoli y heteropolianiones.	12
2.3. Estructuras de los isopolianiones y heteropolianiones.	13
2.4. Aplicación de los polioxoaniones.	18
3. SENSOR DE GAS SEMICONDUCTOR	19
3.1. Características de WO_3 y $CuWO_{4-x}$.	19
3.2. Adsorción de gases en sólidos.	21
3.3. Detección de agentes reductores.	24
4. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE FABRICACIÓN	26
4.1. Proceso Sol gel convencional.	26
4.2. Técnica Sol gel - rociado pirolítico.	28
5. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	31
5.1. Difracción de rayos X (DRX).	31
5.2. Espectroscopía de transmitancia y reflectancia infrarroja.	34

5.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	35
5.4. Sistema de detección de vapores.	38
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	41
6.1. Preparación de las soluciones y obtención de películas.	41
7. RESULTADOS EXPERIMENTALES	45
7.1. Difracción de rayos X .	45
7.2. Espectroscopía infrarroja.	49
7.3. Microscopía electrónica de barrido.	52
7.4. Evaluación de las películas como sensor de vapor de alcoholes.	57
8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
8.1. Obtención de los geles isopolitungstato y cobretungstato.	60
8.2. Análisis por difracción de rayos-x y espectroscopía infrarroja .	65
8.3. Análisis morfológico y respuesta como sensor de vapor.	67
9. CONCLUSIONES	69
10. SUGERENCIAS	71
11. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	72
APÉNDICE	A-1

1. OBJETIVOS

- Obtención de los geles de óxido de tungsteno y de óxido de tungsteno con adición de cobre(II) vía proceso sol-gel en solución acuosa.
- Fabricación de películas delgadas vía la técnica de rociado pirolítico.
- Caracterización estructural y morfológica de las películas de óxido de tungsteno y de óxido de tungsteno con adición de cobre(II).
- Aplicar estas películas como sensores de vapor.

2. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DE SISTEMAS ACUOSOS

La química de los sistemas acuosos, se basa en los estudios que por primera vez fue desarrollada por Bjerrum al inicio del siglo XX¹⁶. Al mismo tiempo A. Werner¹ y P. Pfeiffer¹⁵ propusieron el concepto de "acuo-acidez" el cual describe la hidrólisis del catión como la remoción de protones de las moléculas de agua de hidratación. Sin embargo hasta el trabajo de L. G. Sillen¹⁵ la formación de los productos de hidrólisis polinucleares fue casi ignorado. Este autor propuso un mecanismo de hidrólisis según el cual los grupos hidroxilo (OH) son adicionados al catión metálico, lo que produce la formación de especies condensadas.

Los iones metálicos en solución acuosa, están sujetos a una secuencia de reacciones de hidrólisis, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Algunos ejemplos de las especies formadas a partir de las reacciones de hidrólisis de cationes metálicos¹⁷

Especies	Iones
Acuoiones	$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+6}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
↑↓	
(Poly)Oxo /Hydroxocationes	$[\text{WO}_2(\text{OH})_2]^0$, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
↑↓	
Óxidos/Hidróxidos	WO_3 , CrO_3 , $\text{MnO}(\text{OH})$
↑↓	
Polyoxo/Hydroxoaniones	$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{6-}$
↑↓	
Oxo /Hydroxoaniones	$[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$

La mayoría de los óxidos metálicos y sales polianiónicas son insolubles en agua, los isopoli y heteropolianiones de los elementos de transición constituyen una excepción, a estos complejos se les puede representar de la siguiente forma general:



Donde M es generalmente molibdeno o tungsteno y en menor grado encontramos al vanadio, niobio, talio y uranio. Las condiciones del metal M para formar estos compuestos son dos: tamaño de radio y que los orbitales del metal M y del oxígeno tengan la capacidad de formar enlaces π (M=O), X es el heteroátomo, como Si(IV), Ge(IV), P(V), Cu(II), etc., no tienen restricción alguna y existen estudios de más de 65 elementos de toda la tabla periódica¹⁶.

Los isopolianiones son aniones que contienen solamente al Metal (M) enlazado con oxígeno e hidrógeno, los heteropolianiones son aquellos que contienen uno o dos átomos de otro elemento (heteroátomo) además del metal (M), oxígeno e hidrógeno.

Livage- Henry propuso¹⁵; un modelo que permite el cálculo de la distribución de carga parcial de un complejo para poder predecir su reactividad química, este modelo tiene su siguiente principio; cuando dos átomos se combinan ocurre una transferencia parcial electrónica que depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos, de manera que cada átomo adquiere una carga parcial δ_i positiva o negativa, de acuerdo con el principio de igualdad de cargas en el estado de equilibrio, la transferencia electrónica se detiene cuando ambas electronegatividades son iguales¹⁵.

Las ecuaciones a las que se llegan son:

$$\bar{X} = \frac{\sum_i p_i \sqrt{X_i^\circ} + k_e z}{\sum_i p_i / \sqrt{X_i^\circ}} \quad (1)$$

$$\delta_i = \frac{(\bar{X} - X_i^\circ)}{k \sqrt{X_i^\circ}} \quad (2)$$

Donde \bar{X} es la electronegatividad media de un compuesto, X_i° es la electronegatividad del átomo neutro, k es una constante que depende de la escala de electronegatividades ($k_e = 1,36$ para la escala de Pauling). Donde P_i corresponde a la estequiometría del i -ésimo átomo en el compuesto y z es la carga total de las especies iónicas.

Este modelo permite explicar las reacciones químicas propias del proceso Sol-gel y proporciona una guía útil para reacciones inorgánicas de polimerización¹⁵.

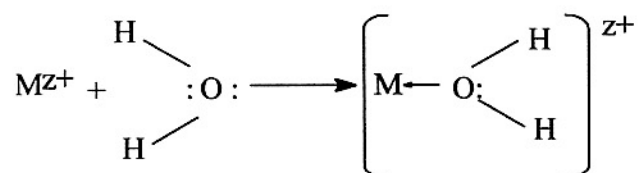
En el presente trabajo se estudiarán los mecanismos para la obtención de geles de óxido de tungsteno a los cuales posteriormente se adicionarán cobre(II) formando el heteropolianión cobretungstato, en combinación de la técnica de Sol-gel con la técnica rociado pirolítico se fabricaran las películas de WO_3 y películas de óxidos mixtos de Cu y W para su posterior caracterización fisico-química (estructural, morfológica y eléctrica).

2.1. HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

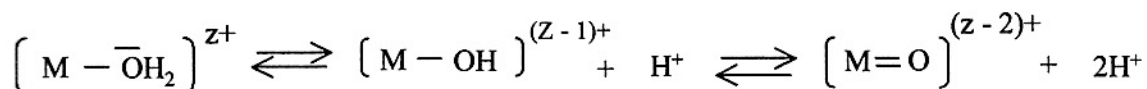
La química del proceso Sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares, esta hidrólisis y condensación pueden ser acelerada o retardadas mediante el empleo de catalizadores ácidos o básicos apropiados.

2.1.1. Hidrólisis.

Se tiene una sal inorgánica disuelta en agua, el catión M^{z+} es solvatado por moléculas de agua de la siguiente manera:



La transferencia electrónica para el enlace de estas sustancias, ocurre de la siguiente manera:



Esos equilibrios, nos indica que ocurre la formación de los ligandos acuo (H_2O), hidroxilo ($-\text{OH}$) y oxo ($=\text{O}$).

La fórmula general de un precursor inorgánico es:



Donde:

N es el número de moléculas de agua coordinadas al catión M^{z+} , h se define como la razón molar de hidrólisis, de acuerdo a esto podemos tener tres precursores en medio acuoso no complejantes: $h=0$ el precursor es un ion acuo $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$, para $h=2N$, es un oxo-ión $[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$, Si $0 < h < 2N$, puede haber tres precursores: un oxo-hidroxilo ($h > N$) $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ ($x = h-N$), un acuo hidroxilo $h < N$ $[\text{M}(\text{OH})_N\text{H}_{2N-h}]^{(z-h)+}$ o un hidroxilo ($h=N$) $[\text{M}(\text{OH})_N]^{(N-z)-1}$.

La naturaleza de las especies depende principalmente de la carga o del estado de oxidación z^+ del catión, del número de coordinación, la electronegatividad del metal y el pH de la solución acuosa. El efecto de la carga y el pH se muestra en la Figura 1:

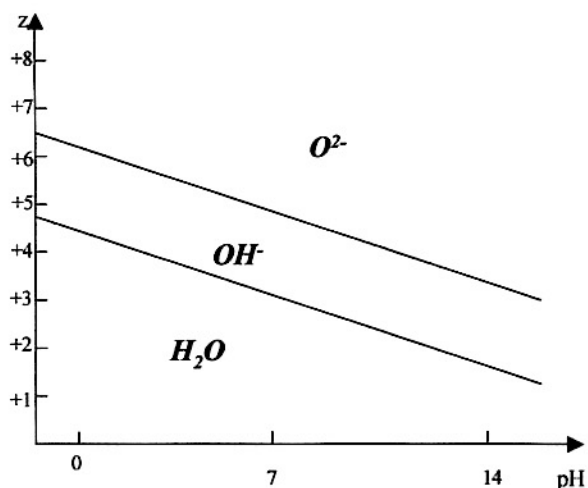


Figura 1. Diagrama “carga –pH” ^{15, 18}

Mediante este diagrama se puede establecer una forma cualitativa de la hidrólisis de los cationes: para cationes con estado de oxidación baja ($z < +4$) forman complejos acuo-hidroxos y/o hidroxos. Los cationes con altos estados de oxidación ($z > +5$) forman complejos oxo-hidroxos y/o oxo. Los cationes con $z = +4$ y $+6$ se encuentran en los límites (borde de la línea recta, en la Figura 1) pueden formar un gran número de precursores.

Livage ¹⁶, planteó el modelo carga parcial (ecuación (1) y (2)) cuyo modelo permite explicar los mecanismos que puedan ocurrir en la obtención del gel: reacción de tipo sustitución nucleofílica, adición nucleofílica para la hidrólisis y condensación química.

2.1.2. Condensación

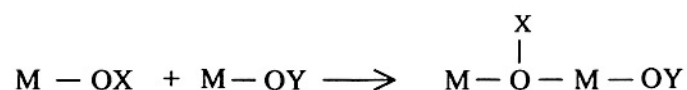
2.1.2.1. Inicio de las reacciones de condensación

La condensación en soluciones acuosas puede ocurrir a través de dos mecanismos simples que están relacionadas con la insaturación de la coordinación del precursor:

1) Si la coordinación del precursor está saturada, la condensación ocurre vía una reacción de sustitución nucleofílica, el grupo OX es entrante y el grupo OY es el saliente.



2) Si la coordinación del precursor no está saturada ocurre la reacción de adición nucleofílica.



* Para los iones oxo $[MO_N]^{(2N-z)-}$, M su carga es ligeramente positiva, mientras que para el oxígeno es fuertemente negativa ($\delta(O) \ll 0$), por eso los ligandos oxo son buenos nucleófilos pero grupos salientes muy pobres, la condensación ocurre vía adición (z^+ altos).

* Para Iones $[M(OH_2)_N]^{z+}$ la carga parcial del Metal es bastante positiva ($\delta(M) \gg 0$), y el agua es ligeramente positiva ($\delta(H_2O) > 0$). Entonces no presenta propiedades nucleofílicas y actúan solo como grupo salientes (z^+ bajos).

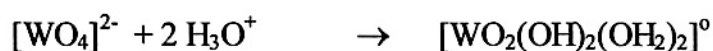
* Para $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$, ambos ligandos son nucleófilos (oxo o hidroxilo) y grupos salientes (hidroxilo o acuoso).

Se indican algunos ejemplos de obtención de diferentes precursores:

- Adicionando una base o un oxidante a un complejo ligando acuo:



- Adicionando un ácido o un reductor a un anión:



Esta última reacción se puede escribir de la siguiente manera: $[\text{WO}_6\text{H}_6]^0$, donde $N=6$ y $h=6$ y pertenece a la siguiente familia de compuestos: $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(6-h)+}$.

La acidificación es generalmente lograda por adición de ácidos, pero existe otra técnica usando una resina de intercambio iónico¹⁶.

2.1.2.2. Condensación vía olación

La olación se caracteriza por la formación del puente hidroxilo "ol" M-OH-M. Tal proceso ocurre con precursores hidroxilo-acuo $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{N-x}]^{(z-x)+}$ donde $x < N$. Básicamente este corresponde a una sustitución nucleofílica (SN) en la cual la especie M-OH es el nucleófilo y el H₂O es el grupo saliente, se describe este mecanismo en la Figura 2.

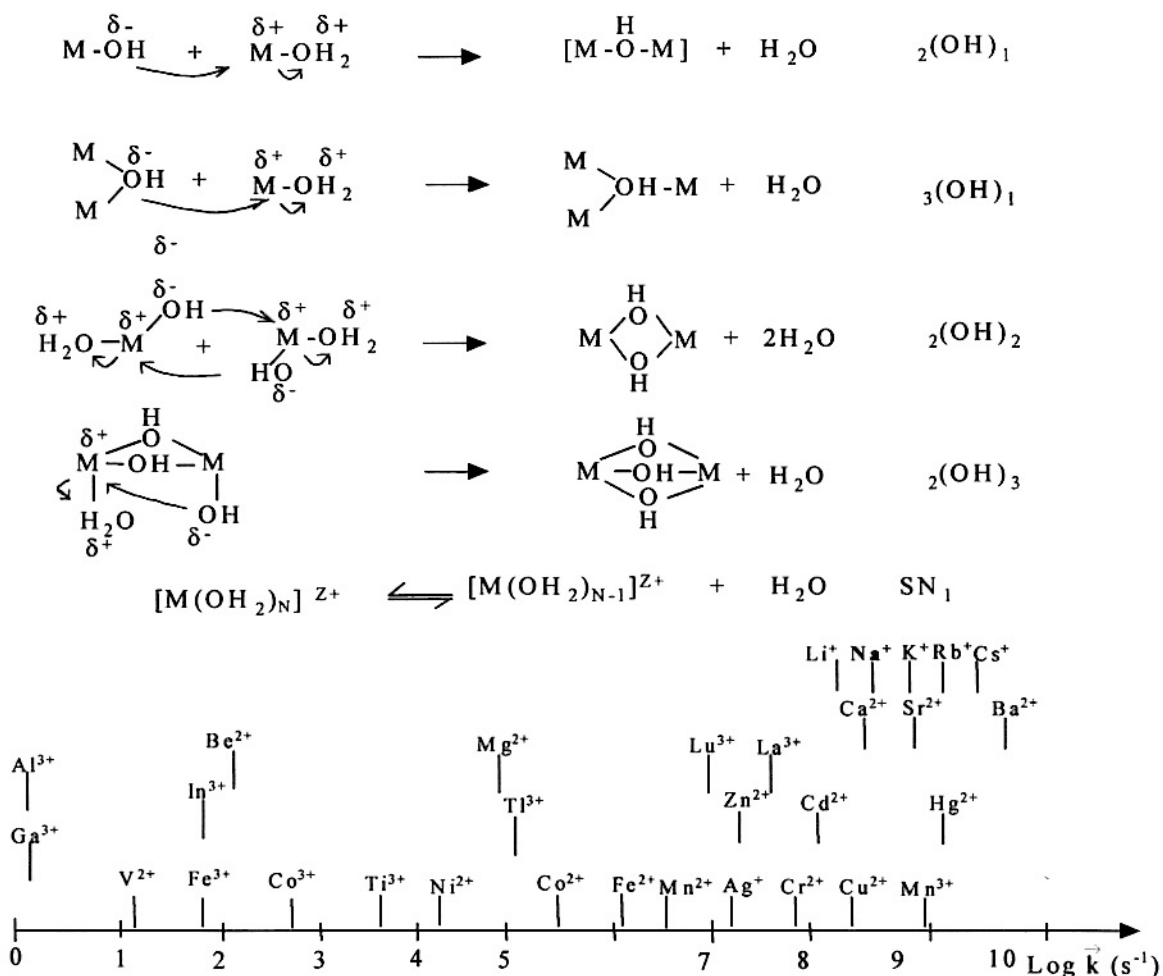


Figura 2. Mecanismo de olación y labilidad de algunos iones acuo¹⁶.

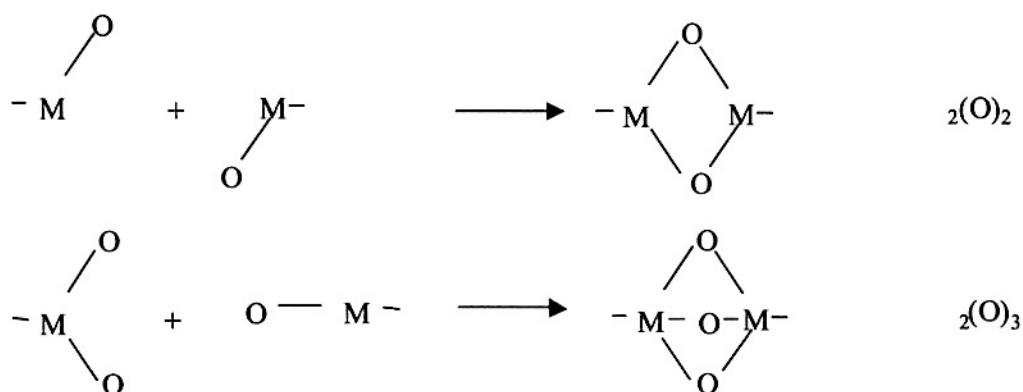
En todos los casos un ligando acuo es removido de la esfera de coordinación. Por ello, la cinética de olación depende fuertemente de la labilidad del enlace M-OH₂. Esta labilidad depende fundamentalmente de la carga, tamaño, electronegatividad y configuración electrónica del átomo M tal como se muestra en la Figura 2¹⁶.

2.1.2.3. Condensación vía oxolación

La oxolación se caracteriza por la formación de los puentes oxo M-O-M entre dos cationes metálicos M, esto ocurre para precursores oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{\text{N}+x-z-}$ donde $x < N$. Para las reacciones de oxolación, deben de considerarse dos mecanismos básicos¹⁶:

i) Cuando la coordinación del metal no esta completamente saturada, pueden ocurrir adiciones nucleofílicas (AN) teniendo a M-OH y/o M=O como nucleófilos.

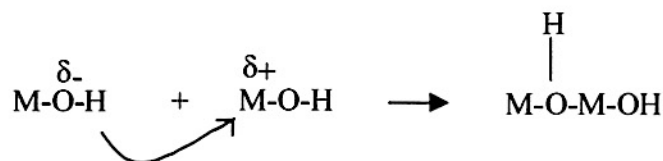
Los ligandos no necesitan ser removidos y las cadenas o ciclos son formados muy rápidamente¹⁶. Ejemplos de esto dan las especies $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ (M= W, Mo), las cuales forman tetrámeros cíclicos $[\text{M}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4]^{4-}$. Según este mecanismo, se forman fácilmente puentes "edge" ${}_2(\text{O})_2$ o puentes "face" ${}_2(\text{O})_3$ ¹⁶.



ii) Cuando el metal de coordinación ha sido saturado, pueden ocurrir reacciones de sustitución nucleofílica con M-OH como nucleófilo y OH⁻ o H₂O como grupos salientes, estas reacciones pueden descomponerse en dos etapas¹⁶.

1° Una adición nucleofílica da lugar a un puente inestable ${}_2(\text{OH})_1$.

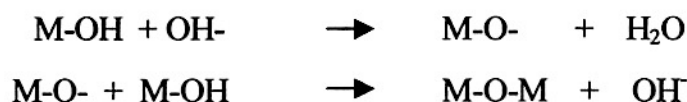
2° Seguida de una eliminación β da lugar a la salida de una molécula de agua:



Este mecanismo será llamado AN β Ei con la finalidad de indicar que el proceso se lleva a cabo en dos etapas y la transferencia protónica ocurre en el estado de transición.

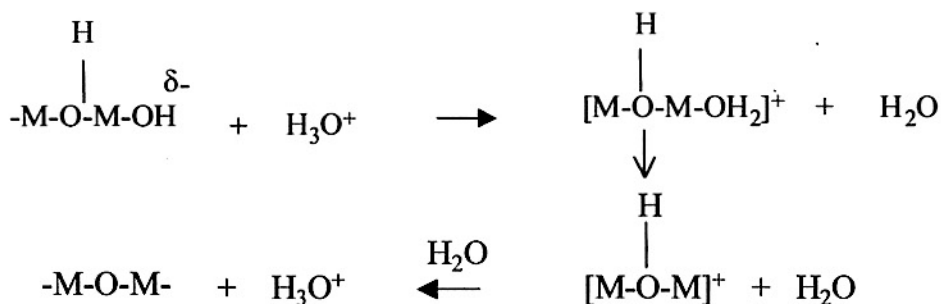


El primer paso puede ser catalizado por bases, las cuales favorecerán fuertemente el ataque nucleofílico¹⁶.



Este mecanismo será llamado AN β E₁ con la finalidad de indicar una eliminación concertada.

El segundo paso puede ser catalizado por ácidos los cuales favorecen fuertemente la eliminación del grupo saliente:



La carga positiva del puente "ol" incremento en gran cantidad su acidez, favoreciendo la salida del protón. Como se elimina una molécula de agua del estado de transición este mecanismo será llamado AN β E₂¹⁶.

2.2. FORMACIÓN DE LOS ISOPOLI Y HETEROPOLIANIONES

Los polianiones son sintetizados y aislados de soluciones acuosas y no acuosas. Los oxo aniones de metales de transición como el $[\text{MO}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ y W), han sido polimerizados bajo condiciones ácidas para formar polianiones¹⁹. El V, Nb, Ta y U muestran un comportamiento similar, pero tienen una extensión limitada. Los polianiones de molibdeno y tungsteno son de dos tipos: isopolianiones que están formados sólo por átomos de molibdeno o tungsteno, los cuales están enlazados con átomos de oxígeno e hidrógeno, y heteropolianiones con contenido de uno o dos átomos de otros elementos (heteroátomos) enlazados al molibdeno o tungsteno, oxígeno e hidrógeno. Pero son tan solo sesenta y cinco elementos en la actualidad de todos los elementos de la tabla periódica que pueden ser incorporados dentro de los polianiones como heteroátomos²⁰. Estos forman un gran número de compuestos y el grupo más conocido está formado por heteroátomo(s) rodeados por octaedros MO_6 . Dos de los compuestos más importantes que predominan en este grupo son dados en la tabla 2 la estructura $[\text{X}^{n+} \text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ es comúnmente llamado la estructura Keggin, para el anión $[(\text{X}^{n+})_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$ está referido a la estructura de Dawson o Wells-Dawson.

Tabla 2. Ejemplos de los dos más importantes y conocidos compuestos de heteropolianiones conteniendo un tetraedro central XO_4 ¹⁷.

Formula	M = Mo	M = W
$[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$	$\text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{Ti}^{\text{IV}},$ $\text{Zr}^{\text{IV}}, \text{S}^{\text{IV}}$	$\text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}},$ $\text{Al}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}},$ $\text{Cu}^{\text{I}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{III}},$ $\text{Mn}^{\text{IV}}, \text{Te}^{\text{IV}}, \text{Ga}^{\text{III}}$
$[(\text{X}^{n+})_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$	$\text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{IV}}$	$\text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{IV}}$

2.3. ESTRUCTURAS DE LOS ISOPOLI Y HETEROPOLIANIONES

Las estructuras de los isopolianiones y heteropolianiones están gobernadas por repulsiones electrostáticas y por los principios de las proporciones de radios iónicos observadas para las redes iónicas extendidas.

Estas estructuras, consisten en poliedros MO_n con el metal M en el centro del mismo, los cuales están unidos por esquinas, lados o caras. Shannon-Prewitt¹⁷, muestra en la tabla 3 el radio iónico efectivo para el átomo tungsteno adicionado al polianión la cual es compatible para un número de coordinación de seis, especies WO_6 en una geometría tetraédrica u octaédrica¹⁷.

Tabla 3. Radios iónicos efectivos para el WO_6 ¹⁷.

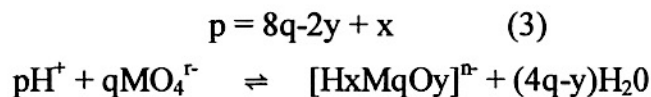
Ion	Radio Tetraédrico (Å)	Radio Octaédrico (Å)	Numero de Coordinación observada en polianiones
W^{6+}	0,56	0,74	6

Sin embargo en cada caso, el ión metálico no se encuentra en el centro de su poliedro, sino más bien se desplaza hacia el exterior de la estructura del polianión, cerca del vértice del propio poliedro.

El desplazamiento del ión metálico lo atribuyen a repulsiones electrostáticas entre el heteroátomo (por ejemplo cobre, estaño) cargado positivamente y la especie MO_n ²¹. Otras referencias²² señalan que puede deberse a la polarización de los átomos de oxígeno y por la pequeña carga del ión.

La química de los isopolianiones se estudia a partir del proceso de hidrólisis en solución acuosa. Esta hidrólisis se estudia en función de la acidez, la misma que está dadas en proporción estequiométrica del ión hidrógeno p y MO_4^{r-} que se requieren para tal hidrólisis¹⁷.

El valor de p para un isopolianión del tipo $[H_xM_qO_y]^{n-}$ en la ecuación balanceada está dada por¹⁷:



Esta es la definición formal de p y q, ya que se sabe que los isopolianiones no son formados por acidificación directa de MO_4^{2-} , consideraremos que la relación p/q es la acidez para el isopolianión porque se trabajan en condiciones de no-equilibrio.

La tabla 4 muestra los isopolitungstatos de estructura conocida y de interés en el trabajo, según el grado de acidez del medio (p/q), la mayoría de estas estructuras se basan en octaedros WO_6 con un átomo de oxígeno oxo terminal (enlace simple oxo)¹⁷.

Tabla 4. Aniones isopolitungstatos aislados de acuerdo a la acidez del medio¹⁷.

p/q	Fórmula
0	WO_4^{2-}
0	$[W_4O_{16}]^{6-}$
1,14	$[W_7O_{24}]^{6-}$
1,17	$[W_{12}O_{42}H_2]^{10-}$
1,48	$\alpha-[H_2W_{12}O_{40}]^{7-}$
1,50	$\pi-[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$
1,50	$\beta-[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$

En la Figura 3 se muestra cualitativamente la secuencia de reacciones en soluciones acuosas, de acuerdo al grado de acidez del medio. Como se observan en

estos equilibrios los politungstatos acuosos son complicados debido a los diferentes valores de acidez que tienen.

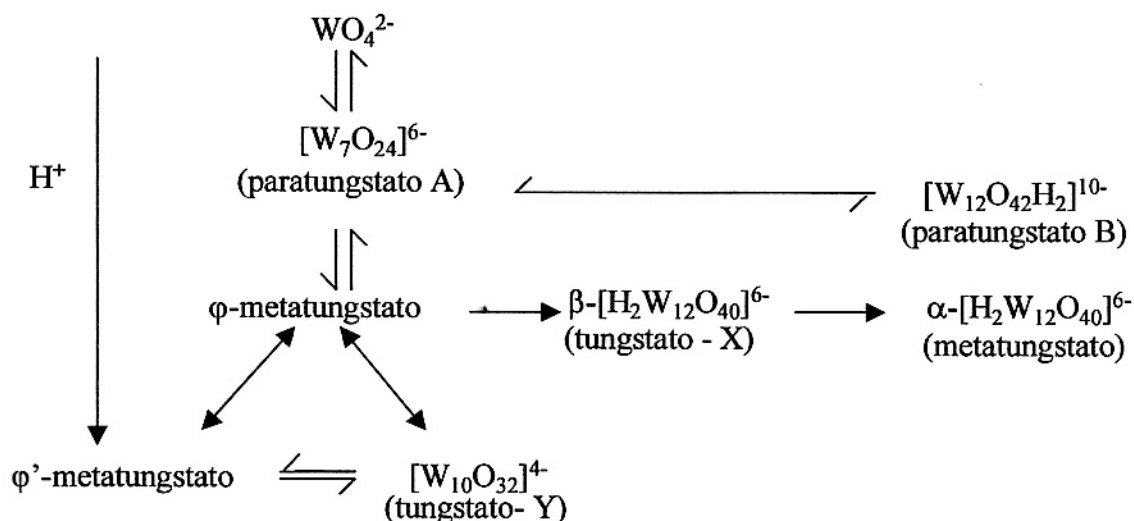
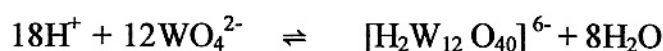


Figura 3. Esquema de polimerización de tungstatos acuosos¹⁷.

De las estructuras isopolianiónicas en medio acuoso mostradas en la Figura 3 el rango de acidez de importancia para nuestro trabajo es la formación del metatungstato, la cual puede obtenerse de la siguiente reacción¹⁷:



La estructura del anión metatungstato (Figura 4), está formada por 12 octaedros divididos en tres grupos tungstatos unidos por las aristas los cuales a su vez se unen unos con otros por los vértices¹⁷, la estructura obtenida presenta una cavidad central, en la cual se encuentran los dos protones unidos a los átomos de oxígeno que están dentro de ella, lo que estabiliza la estructura abierta de la especie debido a la formación de enlaces de hidrógeno ($r_{\text{H-H}} = 1,92 \pm 0,03 \text{ \AA}$)¹⁷.

Los α - $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ llamado también aniones metatungstatos son isomorfo con los correspondientes heteropolitungstatos con estructura α -Keggin como se muestra en la Figura 4.

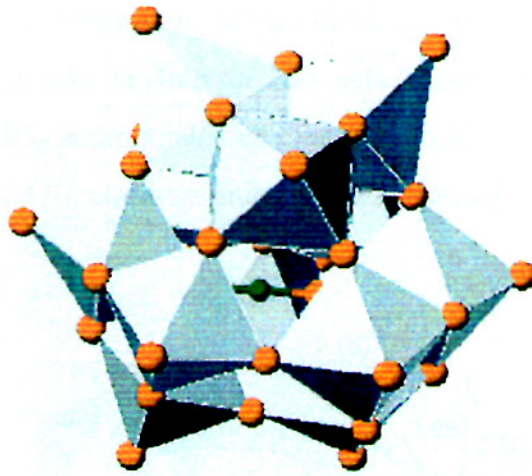


Figura 4. Representación Poliedral de la estructura Keggin $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-17}$.

La estructura de los heteropolianiones está formada por octaedros de metal MO_6 (Figura 5), que están unidas por esquinas compartiendo los bordes y con en el tetraedro central XO_4 ($X =$ heteroátomo). Hay otros tipos de heteroátomos centrales(octaedros), no obstante, en todos los casos el metal central no se encuentra en el centro del octaedro, sino está dirigido hacia el oxígeno terminal (Od).

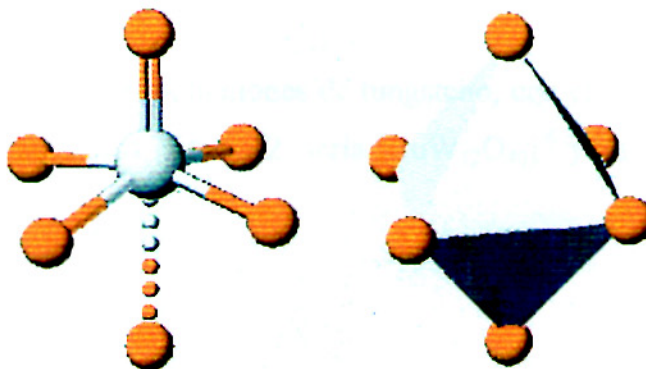


Figura 5. Representación en forma de enlace y poliedro del octaedro MO_6 .

La estructura Keggin¹⁷ fue primeramente reportada para el ácido 12-fosfotúngstico. El α -isomero reportado es formulado como $[(XO_4)^{(8-n)-} M_{12}O_{36}]^{(8-n)-}$

La estructura incluye toda la simetría Td y está basada en un tetraedro central XO_4 rodeado por doce MO_6 acomodados en cuatro grupos de tres octaedros unidos por los lados y vértices M_3O_{13} , como se muestra en la Figura 6.

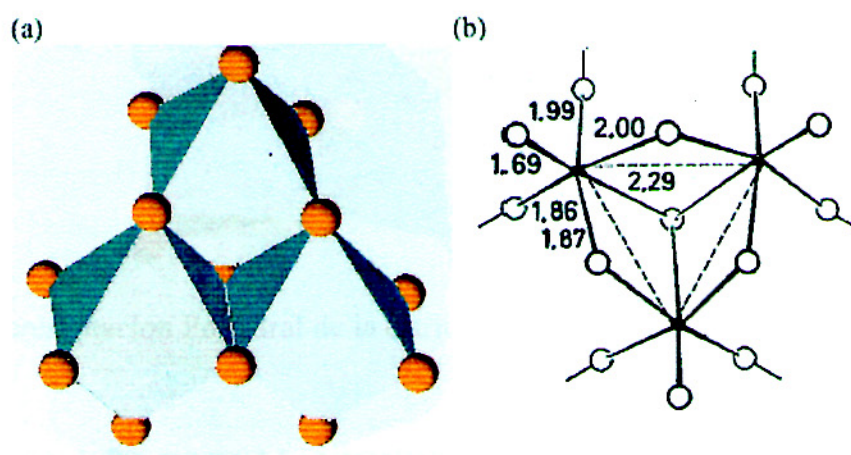


Figura 6. Representaciones del: (a) poliedro y (b) enlaces del M_3O_{13} unidos por los bordes en el grupo α - $[GeMo_{12}O_{40}]^{4-17}$.

Estos grupos están unidos por las esquinas unos a otros y a la vez enlazados al tetraedro central XO_4 .

La fórmula para los heteropolianiones de tungsteno, con el heteroátomo cobre (II) de acuerdo a lo que indica la tabla 2. sería $[CuW_{12}O_{40}]^{-6}$ y cuya estructura se muestra en la Figura 7.

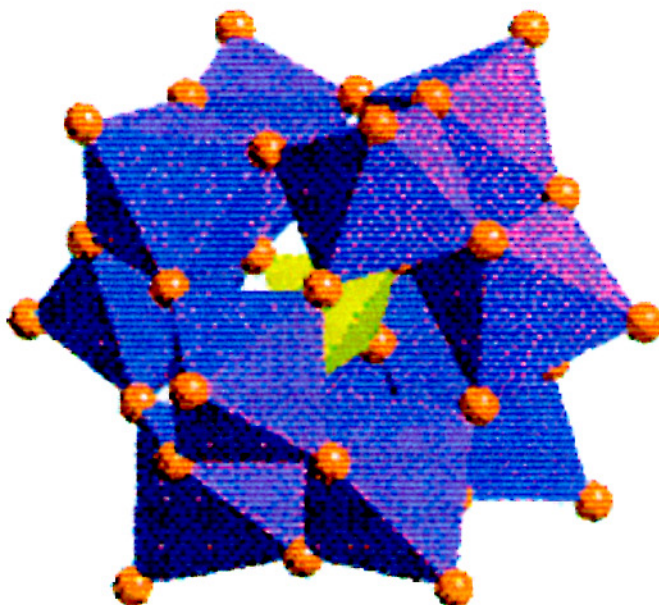


Figura 7. Representación Poliedral de la estructura Keggin $[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-23,24}$.

2.4. APLICACIÓN DE LOS POLIANIONES

El primer polioanión fue descubierto por Berzelius en 1826, el cual es ahora conocido como 12 molibdofosfato amonio, $[\text{NH}_3]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, y este compuesto fue primeramente introducido dentro de la química analítica en 1848.

Los ácidos tungstosilícicos y otras sales fueron reconocidos por su utilidad en aplicaciones analíticas en 1862. Anteriormente y hasta ahora el campo de desarrollo de las propiedades de los polianiones tiende a ser explotados en muchas áreas.

En general, los aniones polianiones exhiben variadas estructuras, rica en química de redox, fotoquímicas y para catalizar en un amplio rango de reacciones significativas en la industria y en la biología²⁵.

La aplicación de los polianiones está basada en sus propiedades: tamaño, masa, transferencia del electrón y protón, estabilidad térmica, labilidad del oxígeno

de la red y alta acidez Brønsted de los correspondientes ácidos. Muchas muestras farmacéuticas y biológicas son rutinariamente determinadas usando polianiones.

Existe un crecimiento rápido en el área de la fotoquímica y la fotocatalisis de los heteropolianiones. Otras aplicaciones, incluyendo materiales de intercambio iónico, membranas ión selectivo²⁶ y materiales inorgánicos resistentes han sido reportados. Es evidente que la actividad de la investigación de los heteropolianiones es muy grande y en continuo crecimiento.

La combinación de la técnica de Sol-gel para obtener isopolianiones y heteropolianiones con la técnica rociado pirolítico, dip coating, u otras técnica es posible fabricar películas delgadas de óxidos, dopajes de óxidos y mezcla de óxidos con una alta rugosidad en la superficie, mayor área superficial (porosidad), características indispensables de los sensores semiconductores de gases⁸.

3. SENSOR DE GAS SEMICONDUCTOR

3.1. CARACTERÍSTICAS DEL WO_3 Y $CuWO_{4-x}$.

El óxido tungstíco polvo amarillo, puede cristalizarse en las siguientes formas, de acuerdo al rango de temperatura:

Cúbico	menor a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$
Triclínico	$-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $17\text{ }^{\circ}\text{C}$
Monoclínica	$17\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$
Ortorrómbica	$320\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $720\text{ }^{\circ}\text{C}$
Tetragonal	Alrededor de $720\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A temperatura ambiente el WO_3 se compara con la estructura cúbica de ReO_3 pero distorsionada, en la cual se construyen por cadenas de octaedros WO_6 , enlazados por compartición de vértices infinitos en tres dimensiones.

Para la estructura monoclinica se tiene que contiene en su celda unitaria cuatro átomos de tungsteno y estos solo enlazan al oxígeno. De acuerdo a la Figura 8, se describen los parámetros de su celda unitaria²⁷:

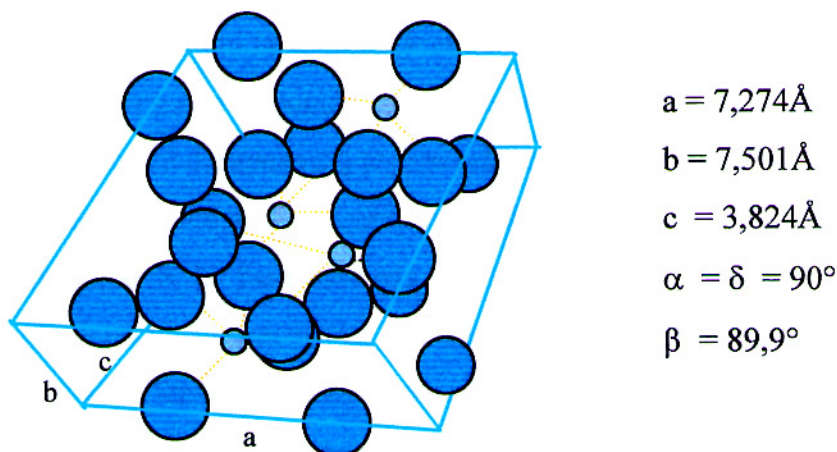


Figura 8. Posición de los átomos en la celda unitaria monoclinica de WO_3 . Los átomos de tungsteno se representan por los círculos pequeños y los oxígenos por los grandes²⁷.

La estructura CuWO_{4-x} , de acuerdo a algunos estudios preliminares se ha encontrado que es una versión distorsionada del tipo Wolframita monoclinica, la cual es un polvo amarillo intenso de cristales poliédricos el cual podría tener como base a una celda unitaria triclinica con los siguientes parámetros²⁸:

$$a = 4,7026 \text{ \AA} , b = 5,8389 \text{ \AA} , c = 4,8784 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91,677^\circ , \beta = 92,469^\circ , \delta = 82,805^\circ .$$

En esta estructura los átomos de tungsteno son coordinados octaédricamente por seis oxígenos y los átomos de cobre son enlazados a cuatro átomos de oxígeno aproximadamente en un plano y con dos átomos adicionales de oxígeno completando un octaedro distorsionado.

3.2. ADSORCIÓN DE GASES EN SÓLIDOS

Cuando una molécula gaseosa choca contra una superficie sólida, puede ocurrir que simplemente rebote en la misma forma que una bola de billar rebote en los bordes elásticos de la mesa, manteniendo el ángulo de incidencia igual al de reflexión, o que quede retenida temporalmente en la superficie y se desprende después de un tiempo en una dirección distinta e independiente de la incidente. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre esta última situación: las partículas gaseosas quedan un tiempo adheridas al sólido y posteriormente se desprenden volviendo a la fase gaseosa. En consecuencia existe una mayor concentración de partículas gaseosas en la superficie del sólido que en el centro del volumen gaseoso. Este fenómeno recibe el nombre de “adsorción”; si la partícula retenida ingresa al volumen del sólido el fenómeno se llama “absorción”^{29,52}.

La retención de las partículas puede deberse en una aproximación, a fuerzas de atracción existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de atracciones o enlaces de los átomos superficiales. Si se considera un átomo o ión en el centro de un sólido cristalino, es razonable suponer que está sometido a fuerzas de atracción simétricas alrededor de su campo. En cambio, si el átomo se encuentra en la superficie está expuesto sólo a las fuerzas de atracción de los átomos afines ubicados en el centro del sólido. Tales fuerza dan lugar a una resultante que tiende a llevar al átomo hacia el interior de la masa del sólido. Esta falta de compensación de las fuerzas superficiales genera una atracción sobre aquellas partículas ubicadas más allá de los límites del sólido.

Se distinguen dos tipos de adsorción, la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción.

La fisisorción corresponde a interacciones de naturaleza electrostática, se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprendidas.

La quimisorción corresponde a una interacción de tipo químico en que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los

orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química. Pero no siempre la alteración electrónica es completa en el sentido del rompimiento de enlaces sólo existe una modificación o deformación parcial de los orbitales⁵.

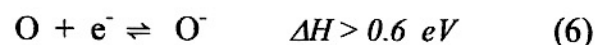
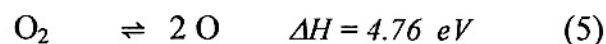
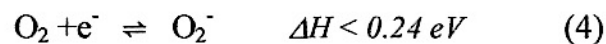
Los cristales iónicos poseen propiedades semiconductoras debidas a defectos en la red, la quimisorción se realiza superando una barrera de potencial que se manifiesta con una temperatura umbral, determinada experimentalmente alrededor de 300 °C y 500 °C.

La resistencia de los óxidos semiconductores puede ser controlada por los estados localizados en la superficie, ello puede deberse a defectos o por la adsorción de átomos extraños o iones. El modelo usado comúnmente para describir la cinética de quimisorción del oxígeno en la superficie de un semiconductor es la teoría de barrera de potencial³⁰. En la superficie de un óxido semiconductor, el oxígeno quimiadsorbido tiene un rol importante en la detección de gases^{31, 32, 33}.

Experimentalmente se ha determinado que las especies O_2^- , O^- son adsorbidas sobre la superficie del semiconductor³⁴. El O^- es el más reactivo con los gases inflamables, reductores en un rango de temperatura entre 300 °C y 500 °C. La temperatura de operación del sensor de gas semiconductor se encuentra en este rango, el cual depende del material sensitivo y del gas a detectar. La variación de la concentración de O^- domina la resistencia del sensor.

El óxido de tungsteno (WO_3) es un compuesto no estequiométrico con deficiencia de oxígeno, que muestra un comportamiento típico de un semiconductor tipo n.

Para un semiconductor tipo n, el oxígeno quimiadsorbido sufre las siguientes condiciones de equilibrio:



Esto es los electrones pueden ser transferidos del volumen del semiconductor hacia la superficie, ionizando los oxígenos (O_2^- y O^-) los cuales son retenidos en la superficie por fuerzas electrostáticas, estos iones crean una capa cargada negativamente sobre la superficie Figura 9(a). En el semiconductor la región cerca de la superficie disminuye rápidamente los electrones de conducción, esta región es llamada barrera o capa de carga espacial cargada positiva. Entonces se forma una doble capa, una región negativa en la superficie y otra región positiva en la región presuperficial del semiconductor, produciendo un incremento en la energía potencial de los electrones, representándose por una flexión (curvatura) de la banda de energía hacia la superficie de un semiconductor tipo n, el cual se muestra en la Figura 9 (b).

La longitud de la capa de carga espacial es una función del alcance del oxígeno quimiadsorbido y de la concentración de electrones en el volumen, por consiguiente, la resistencia de un semiconductor tipo n, es alta debido a la formación de la barrera potencial a la conducción eléctrica¹⁵ la expresión matemática que lleva a esta conclusión es:

$$G = G_0 e^{\frac{-eV_s}{k_B T}} \quad (7)$$

G conductancia superficial, G_0 es un factor que incluye conductividad intergranular, efecto de geometría y k constante de Boltzman, eV_s barrera superficial (o la energía que un electrón debe de ganar para llegar a la superficie). De esta ecuación podemos concluir que eV_s es una función de la temperatura T.

La variación de eV_s con la temperatura se debe a la variación en la concentración de los iones oxígenos adsorbidos, oxígenos en la red y otros estados superficiales. Por lo tanto podemos deducir que la concentración de O^- se incrementa cuando la temperatura aumenta.

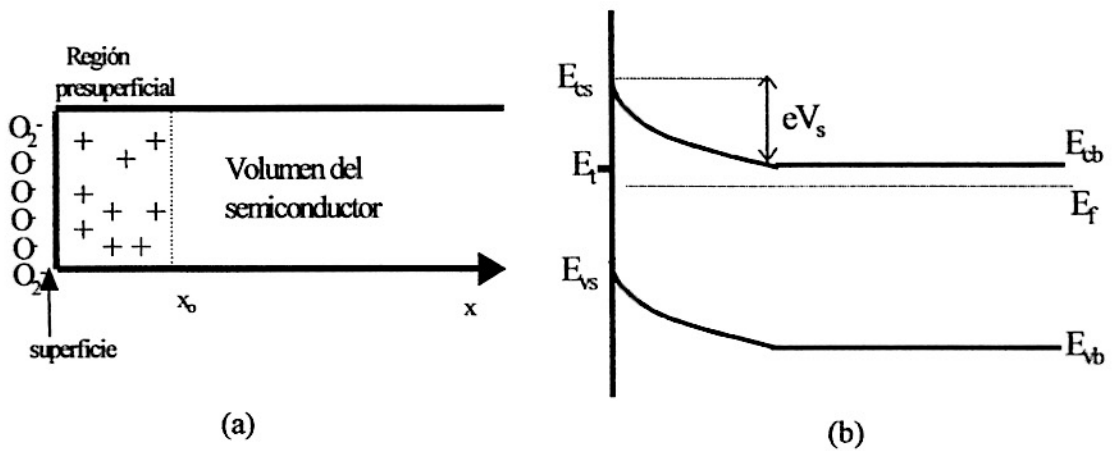
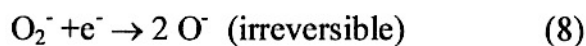


Figura 9. Diagrama esquemático de la superficie de un semiconductor tipo n con la carga negativa en la superficie(a) y su respectivo diagrama de bandas, donde E_{cb}, E_{vb}, E_f son energía de banda de conducción, energías de banda de valencia y energía de Fermi respectivamente, E_{cs}, E_{vs}, E_t son energías de estados superficiales de conducción, energía de estados superficiales de valencia, energía de estados superficiales respectivamente (b)³⁵.

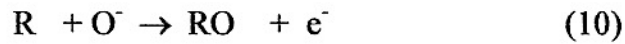
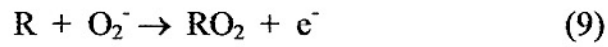
3.3. DETECCIÓN DE AGENTES REDUCTORES

A continuación se dará una versión resumida de la detección de los gases reductores, algunos detalles adicionales de los mismos se podrá encontrar en el apéndice B.

Cuando el sensor es expuesto a atmósferas con presencia de gases reductores (ejemplo: vapores de alcoholes) a altas temperaturas las reacciones se dividen en dos etapas: primero la adsorción de oxígenos ionizados según las reacciones de reducción (4), (5) y (6) mostradas anteriormente:



Y lo segundo que corresponde a las reacciones de oxidación del vapor de alcohol (R) dadas por:



Durante estas dos etapas los electrones atrapados por el oxígeno quimiadsorbido retornan al óxido semiconductor produciéndose una disminución en la barrera potencial (Figura 10), por ende una disminución de su resistencia (aumento de la conductancia). Con esta explicación podemos notar la variación de la resistencia cuando ingresa vapor de etanol y cuantificar su presencia en la atmósfera donde se encuentre el semiconductor.

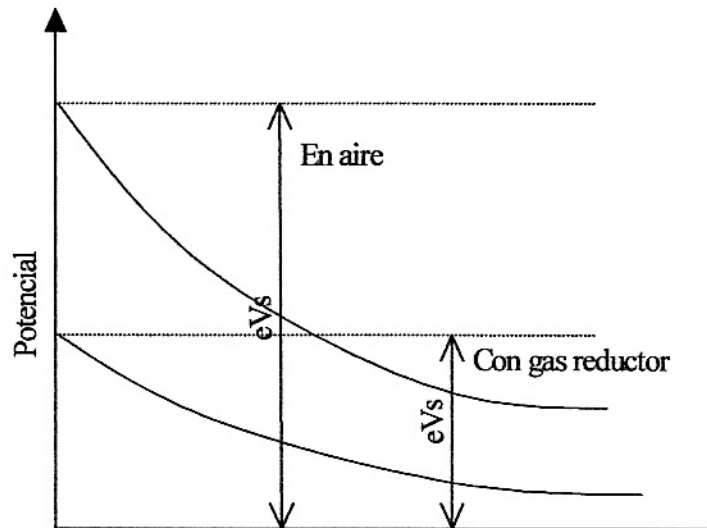


Figura 10. Ilustración del efecto del agente reductor a la barrera de potencial en el semiconductor³⁵.

4. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE FABRICACIÓN

4.1. PROCESO SOL GEL CONVENCIONAL

Conceptos previos

Coloide.- se describen como partículas sólidas en suspensión con diámetros en el rango de 10-10000 Å, cuyas interacciones se encuentran dominadas por fuerzas de atracción de Van der Waals y debido a las cargas superficiales^{8, 18}.

Sol.- es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, donde el término partícula describe aquellos soles formados en medio acuoso. En soluciones no acuosas se define al término de sol como aquellos sistemas donde la fase sólida no contiene partículas de óxidos mayores que 1 nm¹⁸.

Gel.- sistema conformado por dos fases, que contiene un sólido continuo y una fase líquida.

Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de modo que se extiende a través de la solución, la sustancia se denomina gel³⁶.

Monómero.- unidad básica para la formación de polímeros¹⁸.

Precursor.- compuesto inicial que consiste de un elemento metálico rodeado por varios ligandos que se emplea para la preparación de coloides¹⁸.

Sinterizado.- proceso por el cual colapsan los poros contenidos en la estructura de un gel, cuando son tratados térmicamente a elevadas temperaturas¹⁸.

Este proceso Sol- gel reemplaza las técnicas clásicas de fabricación de materiales a altas temperaturas por un proceso que se realice a temperaturas menores y en el

cual es posible formar redes mediante polimerización de compuestos apropiados (monómeros) a temperatura ambiente⁸.

La química del proceso Sol-gel se basa en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares⁸, la Figura 11 presenta el esquema de las rutas de fabricación que se podrían seguir en el proceso Sol-gel.

Las etapas enumeradas se encuentran descritas a continuación (ver apéndice A)¹⁸:

Etapas 1: Hidrólisis de sales inorgánicas en soluciones acuosas.

Etapas 2: Proceso de condensación. Formación y estabilización del sol, dando lugar a la formación de agregados de soles y posteriormente geles.

Etapas 3: Crecimiento de cluster que al unirse unos a otros dan lugar a un gel. Las reacciones químicas que producen la gelificación, continúan posteriormente produciendo cambios graduales en la estructura y propiedades del gel.

Etapas 4: Ocurren reacciones químicas después del punto gel, produciendo endurecimiento y contracción de la estructura polimérica.

Etapas 5 y 6: Etapas de secado del gel. Evaporación del líquido en el interior del gel y difusión del vapor hacia el exterior.

Etapas 7: Obtención de geles secos, esto es aerogeles o xerogeles.

Etapas 8: Ocurre un proceso de sinterizado viscoso.

Etapas 9: Formación de un material cerámico.

Etapas 10: Formación de una película densa.

Etapas 11: Obtención directa de diversos materiales a partir del estado de gel (monolitos, películas, fibras, polvos, etc.) mediante un control en su composición y estructura.

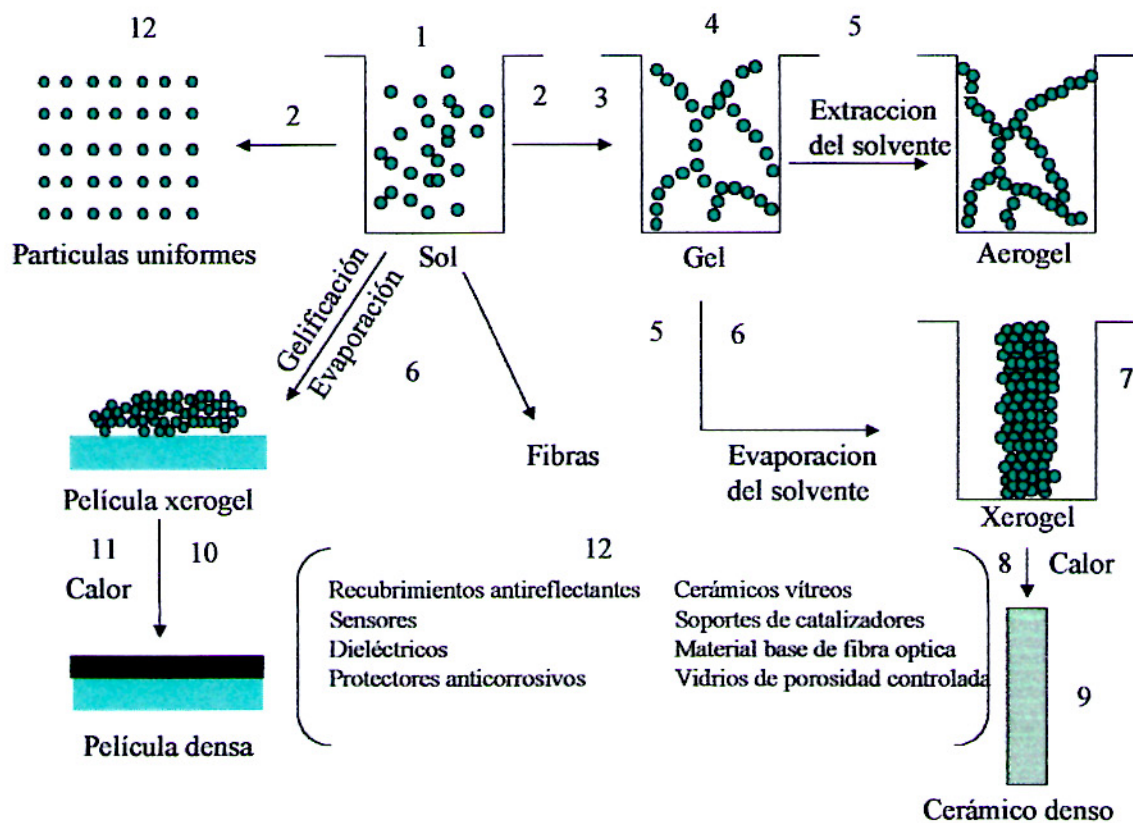


Figura 11. Esquema del Proceso Sol Gel¹⁷.

4.2. TÉCNICA SOL GEL - ROCIADO PIROLÍTICO.

El proceso de sol gel convencional fue usada para la obtención del gel isopolitungstato y cobretungstato, el cual es gelificado y es evaporado el solvente (H_2O) (proceso 6 en la Fig.11) sobre un sustrato caliente, para lo cual se usa el equipo de rociado pirolítico.

La técnica de rociado pirolítico para la obtención de películas delgadas, consiste en pulverizar una solución que contiene el material sobre un sustrato que se encuentra a determinada temperatura, la solución a pulverizar debe cumplir las siguientes condiciones: (a) la descomposición química de la solución debe proveer especies que sufran una reacción química activada térmicamente para producir una película delgada del material deseado, (b) los constituyentes remanentes incluyendo el líquido portador debe ser volátil a la temperatura del sustrato^{34,35}.

El esquema presentado en la Figura 12 muestra el equipo de rociado pirolítico constituido de: una cámara de vidrio, que sirve de colector para el reciclaje de la solución, dentro del él se encuentra el pulverizador; el pulverizador tiene dos capilares, por uno de ellos sale la solución y por el otro el aire a una presión y un flujo controlado mediante un manómetro y un flujómetro respectivamente. En la parte superior de la cámara se tiene una tobera de vidrio por donde ascienden las gotas más pequeñas hasta llegar a un substrato caliente, sobre el cual se produce la reacción pirolítica. El conjunto cámara y tobera, están acoplados a un sistema móvil con movimiento oscilatorio para formar una película uniforme y de una área determinada.

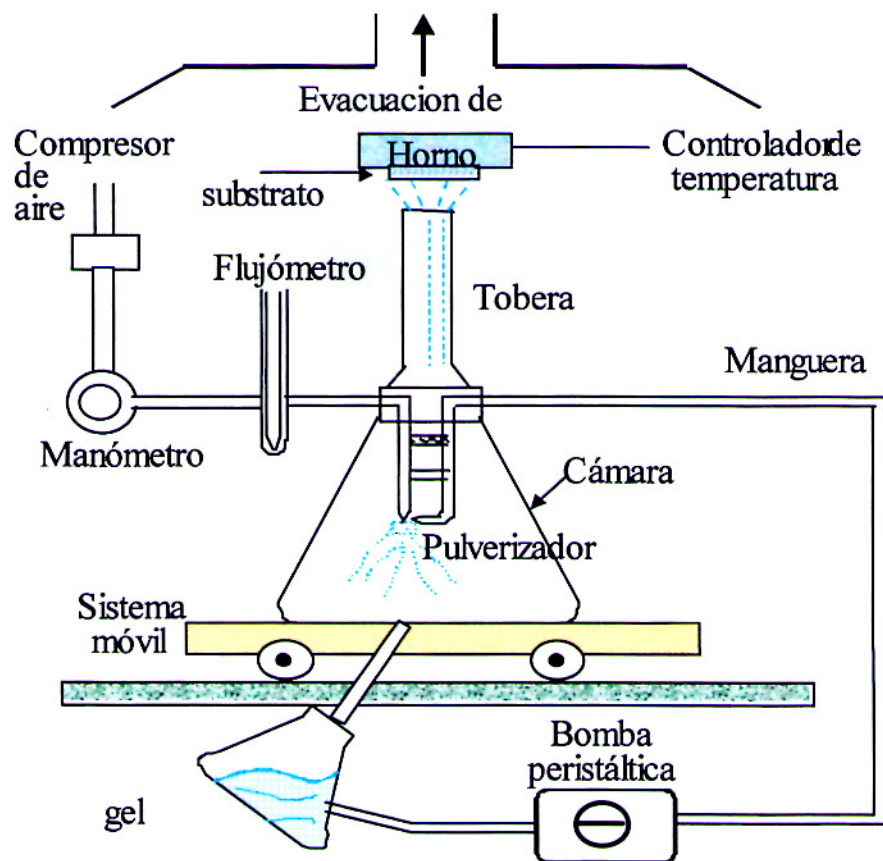


Figura 12. Equipo de rociado pirolítico³⁵.

Las gotas pulverizadas y arrastradas por el flujo de gas hacia el sustrato caliente siguen el camino como se muestra en la Figura 13, la cual forman películas. La unión de ambos sistemas da como resultado tener a una técnica “Sol gel - rociado pirolítico” muy útil en fabricación de materiales como sensores de gases.

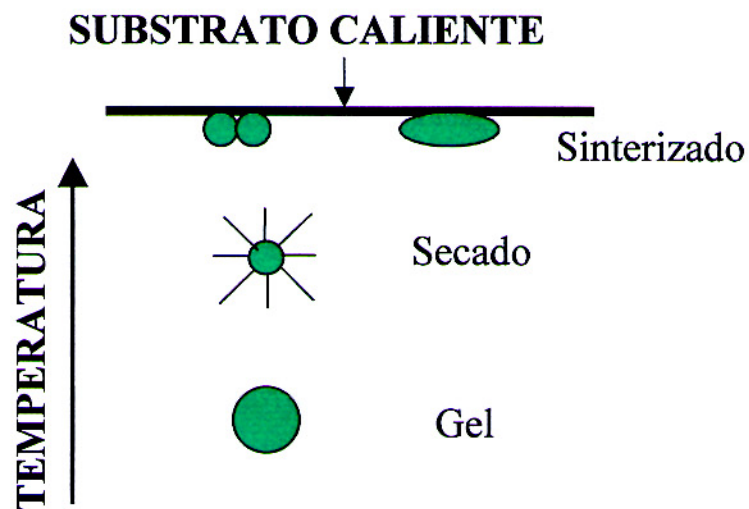


Figura 13. Esquema del trayecto de la gota en el proceso “Sol gel-rociado pirolítico”¹⁷.

5. DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se dará una versión resumida de las técnicas empleadas como son difracción de rayos-x, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y sistema de detección de vapores, sin pretender dar detalles de los mismos y que se podrá encontrar en extenso en las referencias^{5, 9, 34, 35, 37, 38, 50, 51}.

5.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX), es una técnica que es usada para la caracterización de materiales cristalinos. La dispersión y la difracción son dos fenómenos que son considerados conjuntamente ya que la dispersión es el fundamento para la difracción. El fenómeno de la dispersión tiene lugar cuando los electrones que se encuentran en el camino que recorre el haz de radiación de rayos X se ven forzados a oscilar con la misma frecuencia que la radiación primaria, en este caso actúan como pequeños osciladores y emiten radiación de la misma frecuencia que la radiación primaria en todas las direcciones. La suma de todas las ondas dispersadas que provienen de una estructura cristalina con sus electrones perfectamente ordenados produce unas ondas reforzadas que se mueven en unas direcciones determinadas y unos frentes de ondas disminuidos, o no en fase, que se mueven en otras direcciones. Se dice que estas ondas dispersada han sido difractadas por los planos cristalinos. Cada sustancia cristalina dispersa los rayos X dando lugar a una figura de difracción única que corresponde a la huella digital de su estructura atómica y molecular.

La condición necesaria para que se produzca reforzamiento de los haces difractados viene determinada por la ley de Bragg y se desprende de la Figura 14 donde se debe cumplir que la diferencia de caminos entre los dos haces debe ser un número entero de longitudes de onda, es decir $n = 1, 2, 3, \text{etc.}$ de donde.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (9)$$

que es la ley de Bragg, donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar, n es el orden de difracción, θ es el ángulo de Bragg^{8, 35}.

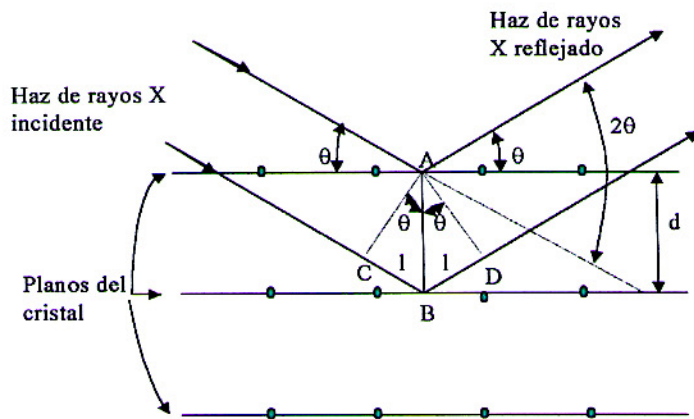


Figura 14. Difracción de rayos X por los planos cristalinos³⁵.

En la Figura 15 se representa esquemáticamente un equipo de difracción de rayos X.

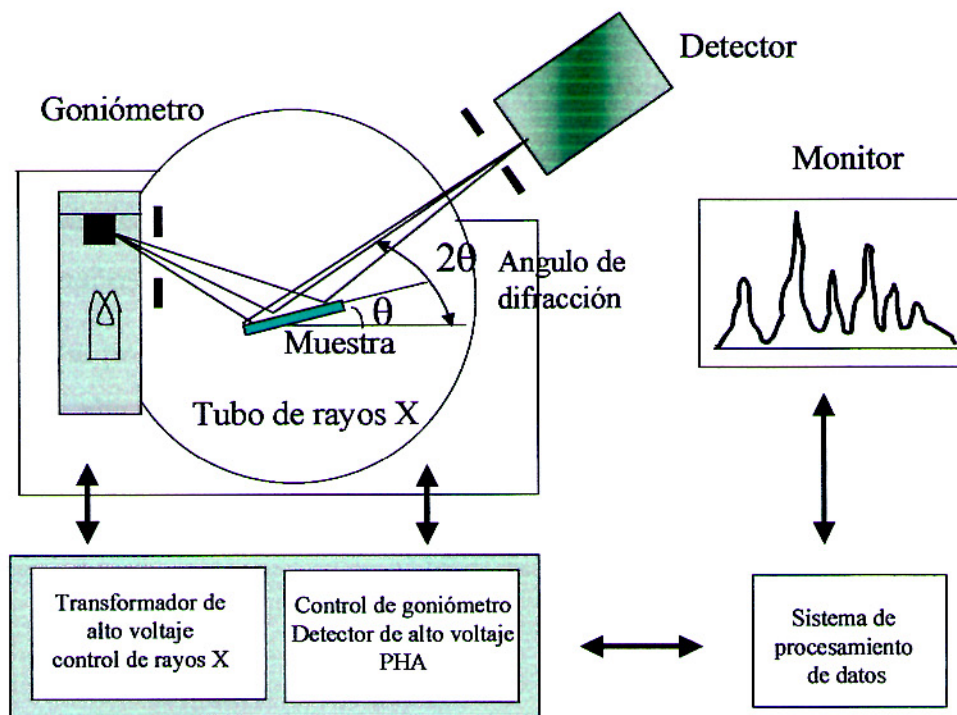


Figura 15. Representación esquemática del equipo de difracción de rayos X³⁵.

En materiales policristalino, es decir aquellos que están compuestos por monocristales de pequeña dimensión, la técnica de DRX puede dar información del tamaño promedio de los cristales (granos), así como las direcciones preferenciales de crecimiento. A medida que el tamaño de los cristales disminuye, los picos de difracción se ensanchan y en el límite de un material amorfo se obtienen bandas de difracción. La difracción es un método no destructivo y no requiere una preparación especial de la muestra o separar la película del sustrato, además es particularmente útil para seguir el proceso de cristalización de un material por efectos térmicos.

Es posible estimar el promedio de tamaño de grano D para películas policristalinas, utilizando la ecuación de Sherrer:

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (10)$$

Donde β es el ancho del pico a la mitad de su altura y θ es el ángulo de Bragg.

En la práctica, es difícil obtener picos de difracción definidos en muestras que tengan tamaños de grano menores que 10nm.

Debido al poder de penetración de los rayos X, en películas muy delgadas, se espera una alta proporción señal /ruido como consecuencia de la radiación dispersada proveniente del sustrato. Esto es particularmente notorio a bajos ángulos de incidencia cuando son usados sustratos amorfos como el vidrio^{8,35}.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja estudia la transición de los estados rotatorios y vibracionales de una molécula. Una molécula no es estática, está en constante movimiento con respecto a su centro de masa. Los átomos en una molécula pueden experimentar diversas clases de movimientos incluyendo vibraciones, rotaciones sobre un enlace, construyéndose y estirándose.

El resultado de las vibraciones es debido a la absorción de energía. Las moléculas que absorben la energía se encuentran en un nivel más alto de energía que aquellos que están antes de la absorción. La molécula se representa normalmente en su estado más bajo de energía. Cuando la molécula se estira o vibra, crea una tensión en la molécula que es debido a una toma de energía adicional. Cada movimiento de la molécula requiere una energía específica que corresponda a una energía específica de la luz. Mientras que la molécula absorba la luz, se mueve desde un estado más bajo de energía a un estado más alto de energía (Figura 16)¹⁷.

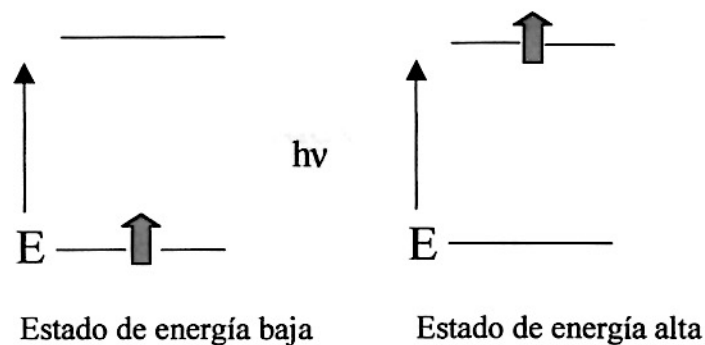


Figura 16. Absorción de energía de una molécula.

Estas diversas clases de movimientos entre los átomos se detectan en diversas frecuencias a través del espectro IR. Para poder detectar una vibración en

el espectro IR se debe de producir un cambio en el momento del dipolo de la molécula. La región del espectro IR que es de interés en esta espectroscopía es el rango de frecuencias a partir de 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} .

La espectroscopía infrarroja es una técnica muy sensible para determinar absorciones moleculares tanto en sólidos como en líquidos, el uso de la espectroscopía con transformada de fourier nos permite obtener en forma rápida y más resuelta nuestros espectros. La espectroscopía infrarroja ha demostrado ser más eficaz que los rayos X para identificar especies, porque la radiación molecular es absorbida a escala molecular, la difracción de rayos X necesita cristalinidad del sólido. Es por ello que la espectroscopía IR es útil para el análisis de materiales amorfos⁸.

Un camino de la técnica de Espectroscopía Infrarroja usado ampliamente para materiales en forma de polvos es la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa, donde una parte del haz incidente es reflejado en forma especular por la superficie del polvo, y otra parte penetra la muestra y es transmitido y reflejado repetidas veces emergiendo de la superficie de la muestra en polvo como luz reflejada difusa, la luz reflejada difusa es la que lleva la información espectroscópica infrarroja, similar a un espectro de transmisión ordinario³⁷.

5.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos, en este aspecto se parece al microscopio óptico. Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad de foco (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen (en que influye un poco la muestra) y la resolución (en el que la muestra tiene alta influencia).

Básicamente un (MEB) consiste en: un cañón de electrones y dos o más lentes electrónicas, operando en el vacío, el cañón produce una fuente de electrones y los acelera a energía de 1 a 40 keV. Consiste de tres componentes: un filamento que es un alambre de tungsteno que sirve como cátodo, el cilindro Wehnelt y el ánodo. Estos componentes son mantenidos a diferentes voltajes mediante condiciones adecuadas a una fuente de poder (en un rango de 1 a 40 kV) el diámetro de haz de electrones producidos directamente es demasiado grande como para generar una imagen definida a grandes magnificaciones. Con este fin se usan lentes electrónicas, las cuales permiten focalizar el haz sobre la muestra como se indica en la Figura 17. Muchos microscopios de electrones de barrido pueden generar un haz de electrones en la superficie de la muestra con un tamaño menor que 100 Å y a la vez tener suficiente corriente para formar una imagen aceptable. En la mayoría de los MEBs, el haz de electrones emerge de las lentes finales en la cámara de la muestra, donde interactúa con la región superficial de la muestra a una profundidad de aproximadamente 1 μ y genera las señales utilizadas para formar la imagen³⁸.

Con la finalidad de producir contraste (mejorar) en la imagen, la intensidad de la señal proveniente de la interacción haz – muestra debe ser medida de punto a punto a través de la superficie de la muestra. La función del sistema de deflexión es barrer a lo largo de una línea y luego desplazar la posición de la línea para el siguiente barrido de modo que se efectúe un rastreo rectangular sobre la muestra. Dos pares de bobinas de deflexión electromagnética son usadas para controlar la vibración del haz⁸.

La interacción del haz de electrones con la muestra produce la generación de muchas señales las cuales son usadas para modular la intensidad de la imagen en un tubo de rayos catódicos. Las dos señales usadas mas frecuentemente para producir imágenes son los electrones secundarios (ES) y los electrones retrodispersados (ERD), que son colectados por diferentes tipos de detectores (SE, ERD) y cuya señal es posteriormente amplificada. Los electrones secundarios son electrones de

la muestra liberados durante la dispersión inelástica del haz de electrones. Los electrones secundarios son discriminados en base a su energía cinética. Todos los electrones que son emitidos de la muestra con una energía menor que 50 keV, son considerados electrones secundarios^{8, 38}. Los electrones retrodispersados producen una señal extremadamente útil para imágenes en el MEB. Estas señales corresponden a la composición, inclinación local de la superficie de la muestra (topografía o contraste de forma) cristalografía y campos magnéticos internos (contraste magnético). Los electrones retrodispersados remueven una cantidad considerable de la energía total del haz primario el cual en ausencia de retrodispersión contribuirían a la producción de radiaciones secundarias tales como los rayos X característicos.

El microscopio electrónico de barrido en la cual se caracterizó nuestras películas es de marca Hitachi , Modelo S- 500 del Laboratorio de Películas, Facultad de Ciencias, U.N.I.

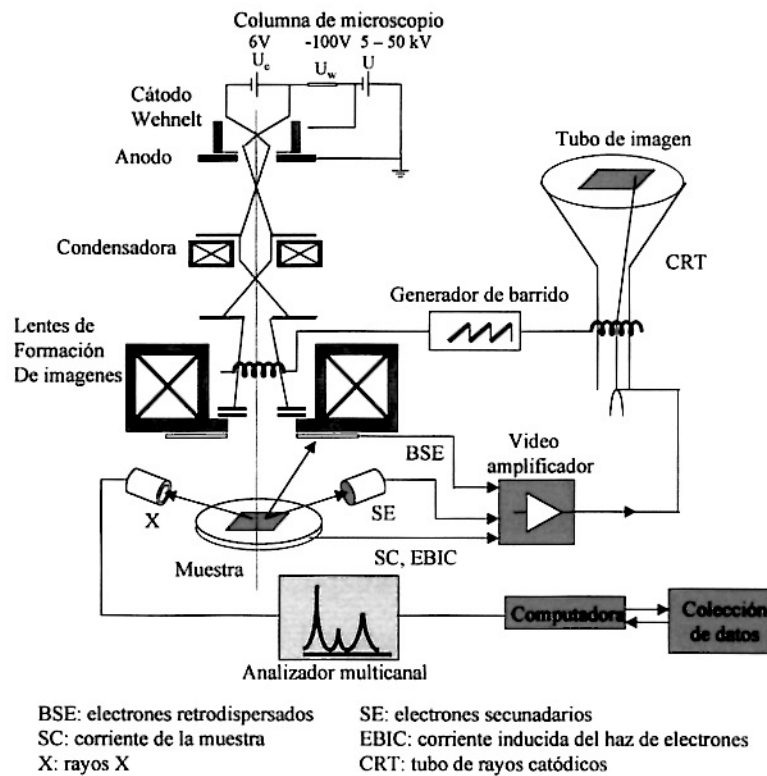


Figura 17. Diagrama de las partes principales de un MEB, con instrumentación adecuada para realizar microanálisis⁸.

5.4. SISTEMA DE DETECCIÓN DE VAPORES

El sistema que se usa para la detección de vapores de alcoholes por medio de las películas de óxido de tungsteno y óxido de tungsteno con adición de cobre(II) como material sensible a través de su cambio de conductancia se muestra en la Figura 18^{6,35}.

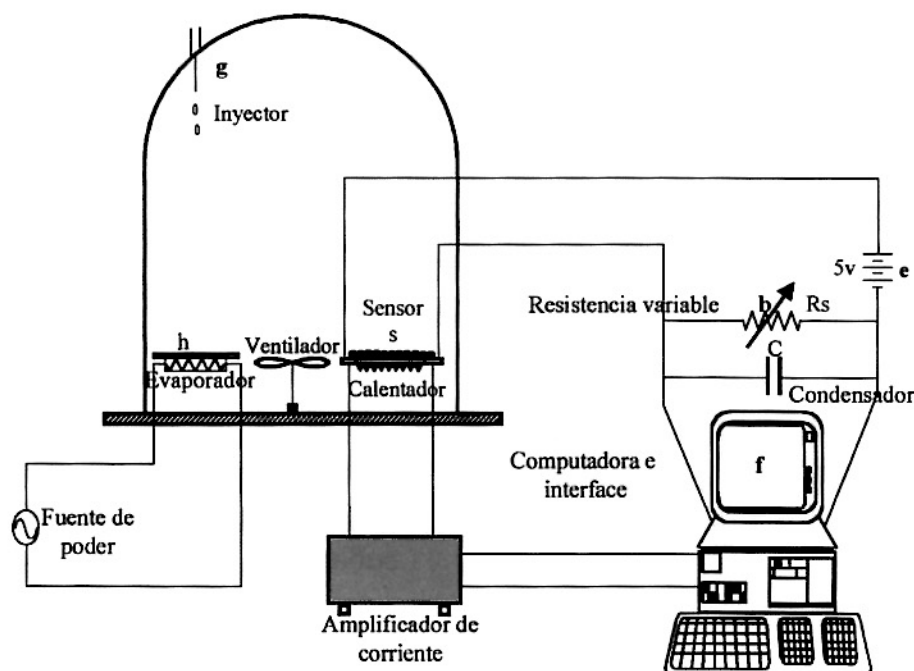


Figura 18. Diagrama esquemático del equipo utilizado para realizar la detección de vapores de alcoholes³⁵.

A la campana de 4,4 L de volumen, se inyecta etanol o butanol a través del agujero (g) que tiene la campana hacia la superficie caliente (100 °C), del calentador de resistencia (h) usado para evaporar el alcohol, el cual se difunde por toda la campana, para una mejor homogenización del vapor dentro de la campana se usa el ventilador.

La película (s) debe estar a una determinada temperatura que permita la reacción del vapor del alcohol y el oxígeno adsorbido, para eso se usa un calentador el cual es alimentado por un amplificador de corriente. El voltaje aplicado al

calentador es programado mediante una computadora que proporciona una señal variable de acuerdo al programa. Un voltio en los extremos de la resistencia del calentador eleva la temperatura del sensor en 40 °C. La conductancia de la película se midió utilizando un circuito mostrado en la Figura 19^{6,35}.

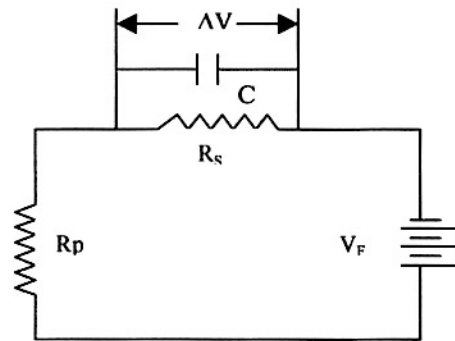


Figura 19. Circuito eléctrico asociado para detección de vapores, Donde, R_p = resistencia del sensor, ΔV = diferencia de potencial en los extremos de la resistencia fija, V_F = voltaje de alimentación del circuito, R_s = resistencia fija y C = condensador para filtrar los ruidos.

La corriente I que fluye por el circuito esta dado por.

$$V_F = I (R_s + R_p) \quad (11)$$

Como el valor de la resistencia del sensor cambia con la presencia del vapor y teniendo en cuenta que el voltaje aplicado por la fuente V_F permanece constante, entonces la intensidad de corriente cambia.

La caída de potencial en la resistencia fija está dada por,

$$\Delta V = IR_s. \quad (12)$$

La conductancia se define como la inversa de la resistencia, entonces:

$$G = \frac{1}{R_p} \quad (13)$$

De las ecuaciones anteriores, la ecuación de la conductancia en función de los parámetros del circuito esta dado por:

$$G = \left(\frac{\Delta V}{V_F - \Delta V} \right) \frac{1}{R_S} \quad (14)$$

La computadora nos permite almacenar los datos del cambio de conductancia y también la potencia necesaria al calentador, en el cual la resistencia del sensor (R_p) se calcula de la relación 11 y 12 en función de: la resistencia externa (R_s) (conectada en serie), cuyo valor está entre 1 k Ω y 2 k Ω , el circuito es alimentado por una fuente de poder de corriente constante de 5V (V_F) y la caída de potencial (ΔV) a través de la resistencia externa (R_s) es medida usando la tarjeta de adquisición de datos instalado en una computadora personal (f)³⁵.

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.1. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS

Para la obtención de las películas delgadas de WO_3 se procedió de la siguiente manera, se preparó una solución acuosa 0,1 M de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99 % Merck)⁸, inicialmente la solución presentó un pH 7,8, se hizo pasar a través de una resina de intercambio iónico fuertemente ácida (Dowex con 60-170 mesh, Merck), hasta que la solución presentó un pH aproximadamente 1,1, (gel isopolitúngstico) al cual se le agregó 2 mL de acetona (99,7 % Carlo Erba) con la finalidad de retardar la polimerización a ácido isopolitúngstico, al cabo de 45 minutos se procedió a pulverizarla^{8,9}.

Activación de la resina intercambiadora fuertemente ácida:

La resina de intercambio iónico tiene un límite de intercambio por lo cual es necesario regenerarla o activarla, esto se realiza con 20 mL de hidróxido de sodio 2N (99 % Merck) lo cual elimina las trazas de iones tungstatos, se agrega agua tridestilada, posteriormente se agrega 20mL de ácido clorhídrico 2N (37 % Merck) y luego agua tridestilada quedando la resina libre de impurezas y fuertemente ácida para proceder con la obtención del gel⁹.

Las soluciones para las películas de WO_3 con adición de cobre(II) fueron preparadas de la siguiente manera, se pesó $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Riedel de Haën) en las relaciones molares de Cu/W: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70 y 1.00, se le agregó aproximadamente 1mL de agua tridestilada hasta su disolución completa, posteriormente se añadió al gel isopolitúngstico preparada previamente.

La Figura 20 resume de manera esquemática el procedimiento seguido para la preparación de películas de WO_3 y WO_3 con adición de diferentes relaciones molares de Cu/W.

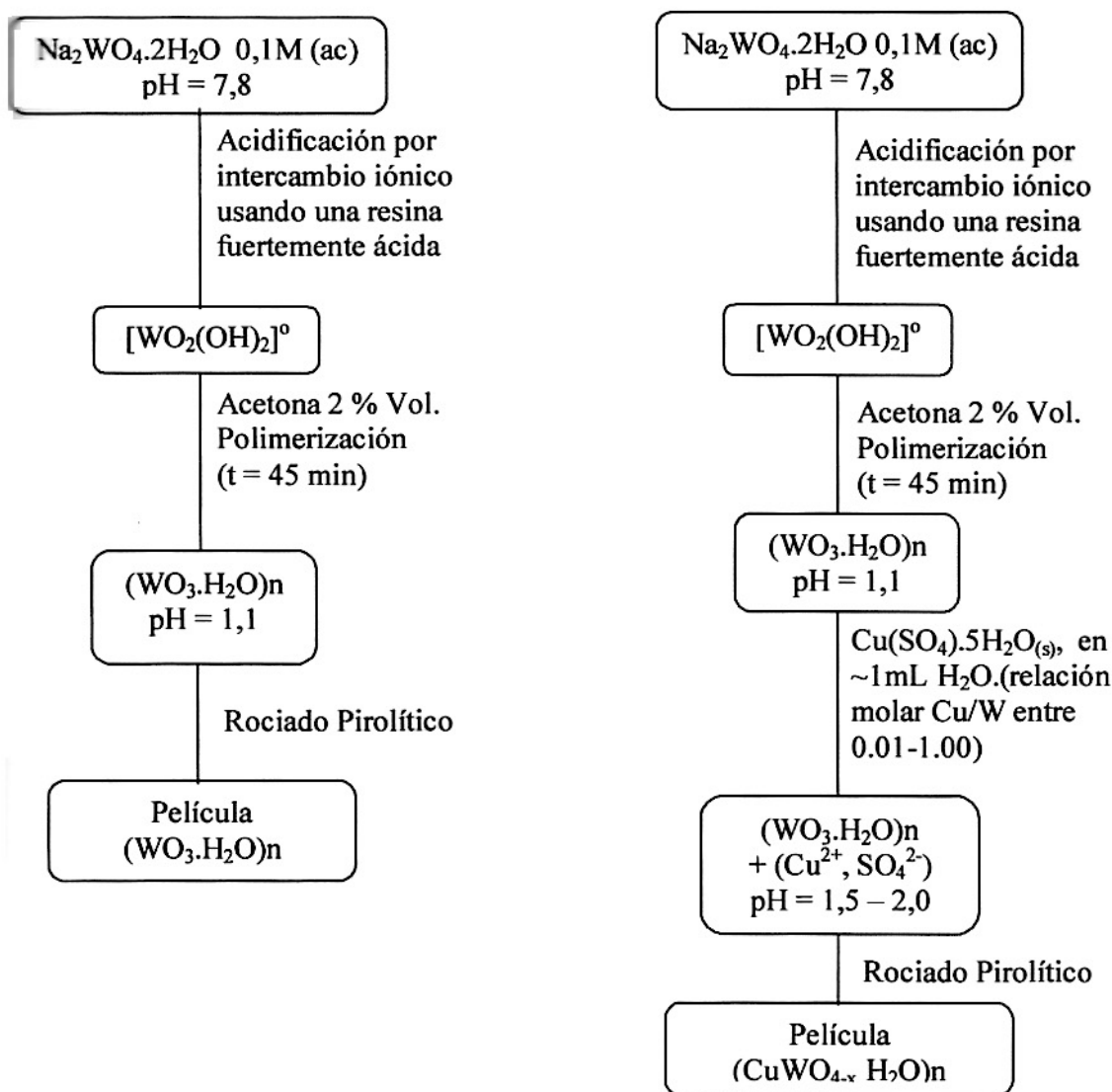


Figura 20. Diagrama esquemático de la obtención de películas de óxido tungsteno WO_3 y óxidos mixtos de Cu y W por Sol gel – rociado pirolítico.

Para la obtención de las películas de WO_3 y óxidos mixtos de Cu y W se debe tener en cuenta los parámetros de pulverización descrita en la tabla 5.

Para iniciar el rociado (Figura 12) se debe esperar que la temperatura del sustrato se estabilice en 220 °C; luego simultáneamente se hace circular el aire en forma controlada (manómetro) y el gel isopolitúngstico (con una bomba peristáltica) para iniciar la pulverización de la solución. Las gotas pequeñas llegan al sustrato y forman la película mientras que las otras serán nuevamente recolectadas y pulverizadas; este proceso se repite durante todo el tiempo del rociado (45 min).

Tabla 5. Condiciones en que se realizó la pulverización del sol para la obtención de las películas^{8, 39}.

Parámetro	Condición
Temperatura del sustrato (°C)	220
Flujo de aire (L/ min)	9
Tiempo de pulverización (min)	45
Presión de aire (kg / cm ²)	2
Distancia tobera -sustrato (cm)	0.5
Temperatura de la solución (°C)	~ 25

Una vez obtenidas las películas estas se sometieron a un tratamiento térmico durante 3 horas a 600 °C, con una razón de calentamiento de 4 °C/min.

Para el estudio de las propiedades como sensor de vapores se utilizó sustratos de alúmina. Este sustrato tiene impreso en una cara dos electrodos de

oro sobre el cual se obtiene la película delgada (a) y en el reverso (b), una resistencia de platino utilizado como calentador (Figura 21)^{34,35}.

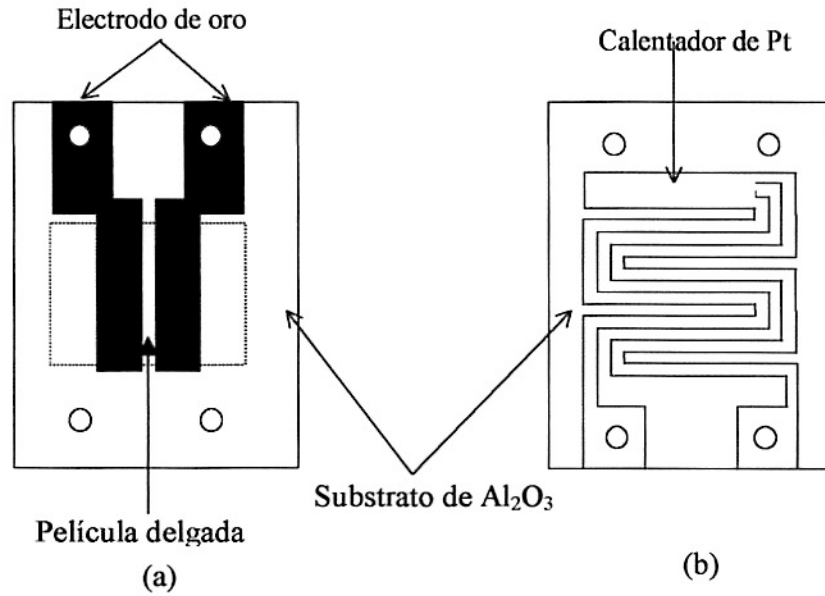


Figura 21. Ambos lados del sustrato de alúmina con los electrodos de oro donde se deposita la película (a) y el lado reverso con una resistencia de platino que sirve de calentador (b)³⁵.

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES

7.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de rayos X, fueron obtenidos en un difractómetro Philips X Pert, con una radiación monocromática de Cu-K α ($\lambda= 1.5405 \text{ \AA}$).

El difractograma de la película delgada de óxido de tungsteno se muestra en la Figura 22 La película delgada obtenida a 220 °C no presenta picos de difracción solo se observa los que corresponden al sustrato (Al $_2$ O $_3$). Luego del tratamiento térmico sometido a 300, 500 y 600 °C por 3 horas, el óxido de tungsteno presenta picos característicos a la fase monoclinica⁴⁰, los cuales están

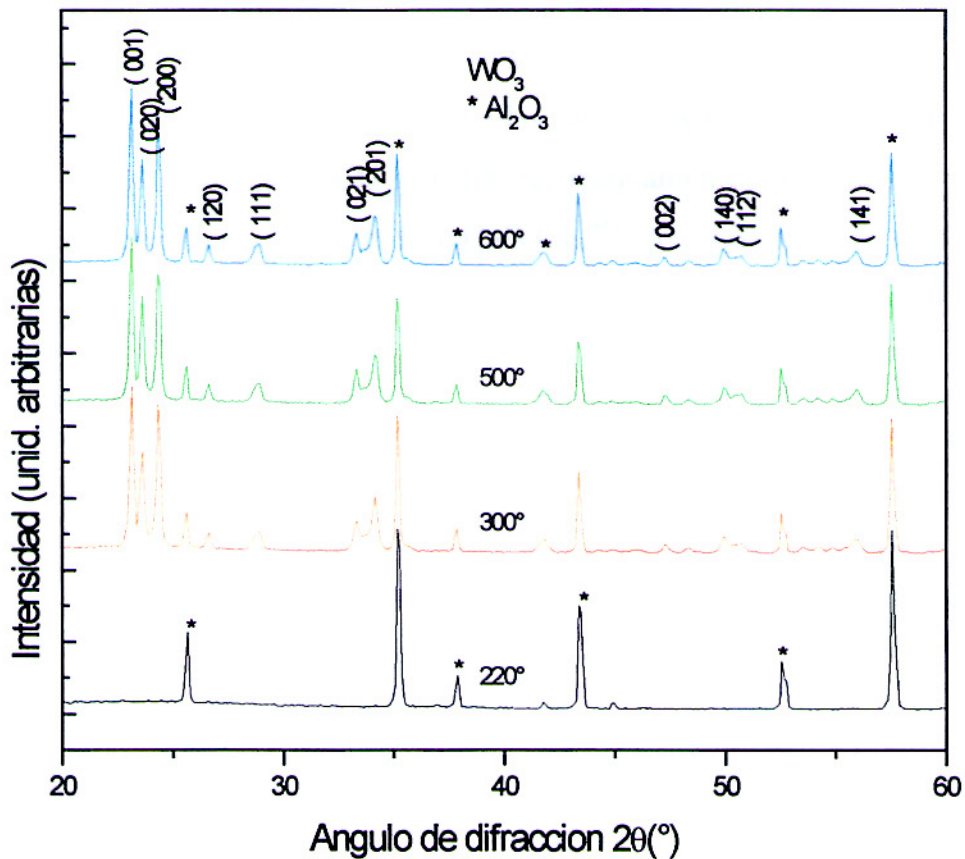


Figura 22. Difractograma de rayos X de la película de WO $_3$ obtenida a 220°C y con un posterior tratamiento térmico a 300, 500 y 600 °C por 3 h.

señalados por sus respectivos planos cristalográficos, los de mayor intensidad corresponden a los planos: (001), (020), (200), los tamaños de granos¹⁴ varían entre 42 nm a 46 nm. Los picos marcados con asterisco (*) corresponden al sustrato de alúmina (Al_2O_3).

En la Figura 23 se muestran los difractogramas de las películas de WO_3 con adición de cobre (II) para las relaciones molares Cu/W en solución de 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 y 0.10. Los picos de difracción de la película sin dopar corresponden al WO_3 policristalino (46 nm), las líneas trazadas en el gráfico corresponden a los planos de mayor intensidad del WO_3 . Se observa que la intensidad de los planos (001) y (002), disminuyen para dopajes mayores de 0.01(Cu/W), mientras que la intensidad del plano (200) aumenta. El tamaño de grano varía para las películas de WO_3 con adición de cobre(II), 32 nm, 29 nm, 32 nm, 36 nm y 35 nm, para las películas obtenidas con una relación molar Cu/W de 0.01, 0.03, 0.05, 0.07 y 0.10, respectivamente. Además se forman nuevos picos característicos de la fase CuWO_{4-x} ³⁸, en la Figura 23 se denota por 'o'.

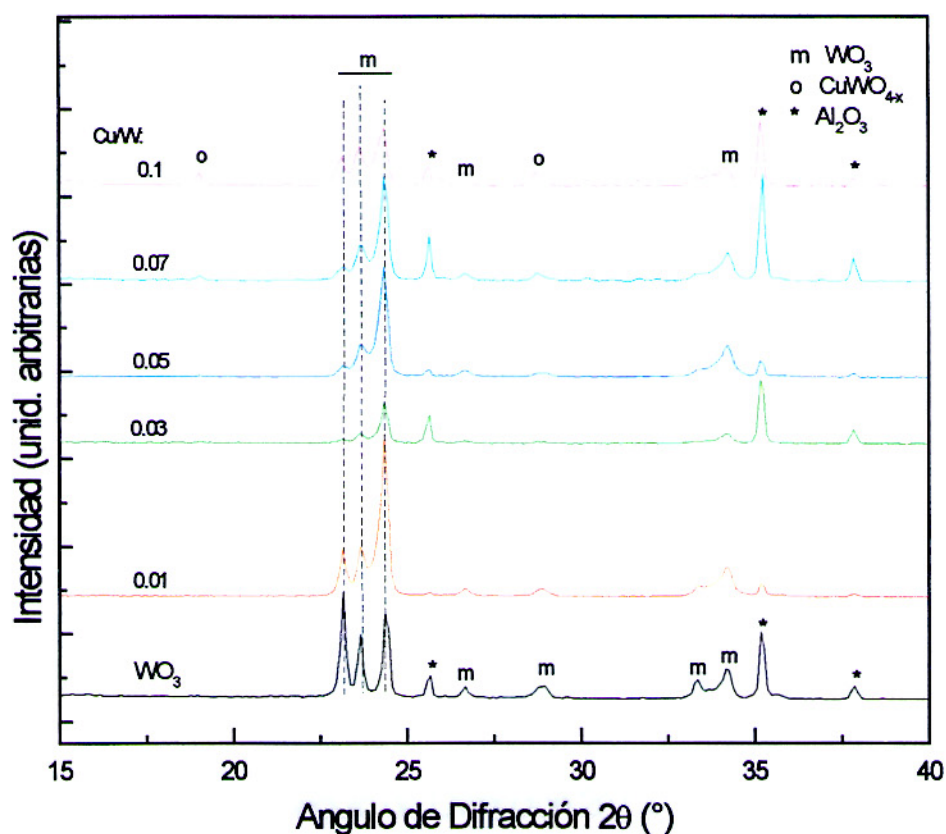


Figura 23. Difractograma de rayos X de la película del WO_3 puro y con adición de Cu(II) con relaciones molares Cu/W entre 0 y 0.10, obtenidas a 220 °C y con un posterior tratamiento térmico a 600 °C

La Figura 24 muestra los difractogramas del WO_3 puro y con adición de Cu(II) con relaciones molares Cu/W entre 0.10 y 1.00, obtenidas a 220 °C y con un posterior tratamiento térmico a 600 °C. Para relaciones molares de Cu(II) mayores a 0.10 se observa la aparición de una nueva fase CuWO_{4-x} . El ensanchamiento de los tres planos de mayor intensidad del WO_3 monoclinico, se debe a que hay un solapamiento con los picos de difracción correspondientes a la fase CuWO_{4-x} que se encuentran muy cerca de esos tres planos característicos del WO_3 . Esto se puede apreciar al comparar el difractograma del WO_3 puro y el que corresponde al obtenido con una relación molar Cu/W igual a 1.00 (Fig. 24). Las líneas trazadas en el gráfico corresponden a los tres planos característicos del WO_3 , se puede observar que los tres planos correspondientes al CuWO_{4-x} están ligeramente desplazados.

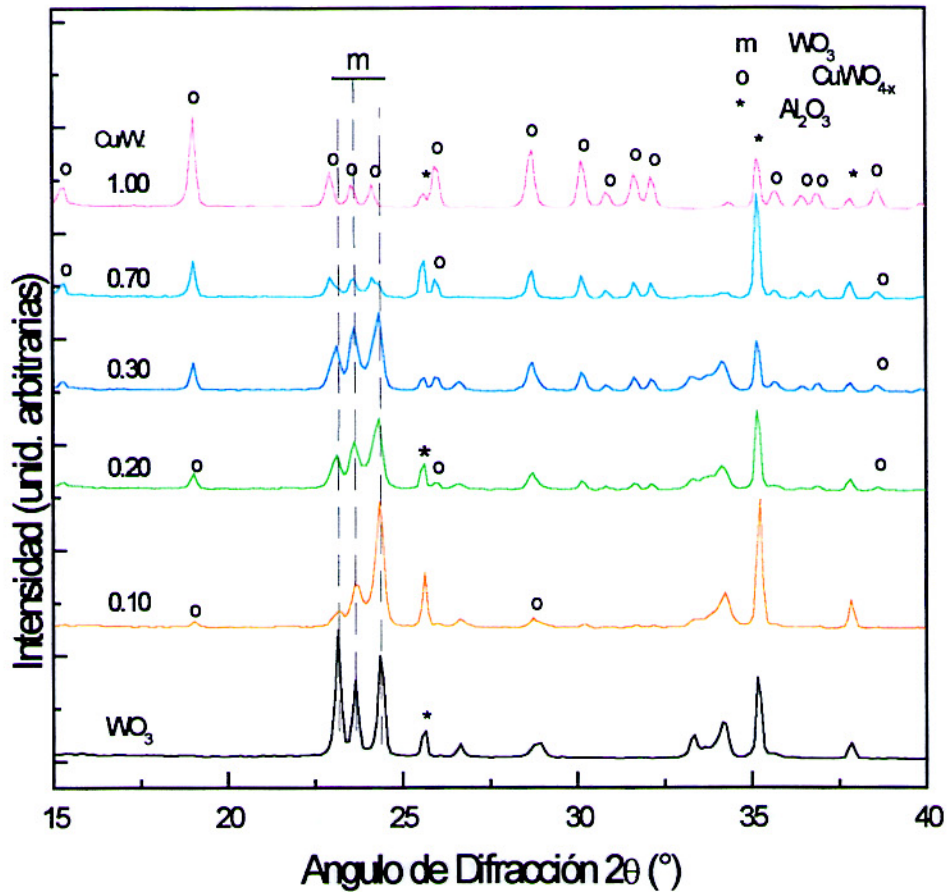


Figura 24. Difractograma de rayos X de la película de WO₃ puro y con adición de Cu(II) con relaciones molares Cu/W entre 0.10 y 1.00, obtenidas a 220 °C y con un posterior tratamiento térmico a 600 °C.

Los planos de mayor intensidad de la fase CuWO_{4-x} se ubican en los ángulos 19,05°, 28,75° y 30,15° (Figura 24), los cuales van aumentando su intensidad en forma ligera pero sistemática con el ingreso de cobre (II) en el gel, como se muestra en la Figura 24.

Al añadir Cu (II) con una relación molar de uno a uno con el tungsteno (Cu/W igual a 1), se obtienen los picos correspondientes únicamente a la fase CuWO_{4-x}, como se muestra en la Figura 24 donde ya no aparecen picos de WO₃.

7.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de absorbancias, fueron obtenidos con un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Shimadzu modelo 8300.

Todas las películas analizadas fueron depositadas sobre sustrato de alúmina, luego se obtuvo una cantidad de polvo de la película y se mezcló con KBr en polvo (grado espectroscópico, Riedel de Haën) para preparar una pastilla de 40 mg al 0,1% w/w de polvo de película y KBr.

En las Figuras 25, 26 y 27 se muestran los espectros de absorbancia de las películas usando la técnica de espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa.

En la Figura 25 se muestran los espectros para el WO_3 obtenida a $220\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una banda ancha en la región de $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ y otra de menor intensidad en la región de $1610\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ del que bandan centradas aproximadamente en 3500 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} son típicos del agua⁴¹, se observa además otra banda localizada aproximadamente en 1440 cm^{-1} atribuible a la vibración del grupo hidroxilo (O-H) enlazado al tungsteno⁴¹, los modos de vibración del W-O-W ocurre en $720, 820\text{ cm}^{-1}$ y el pico localizado en 914 cm^{-1} es asignado al modo torsión del enlace $\text{W}=\text{O}$ ⁴¹, estas tres bandas señaladas no son muy definidas.

En las películas con tratamiento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$ ya no se observan las bandas de H_2O , solo se observan los picos bien definidos en aproximadamente $660, 771$ y 845 cm^{-1} que son atribuible a las vibraciones W-O-W del WO_3 de la estructura monoclínica^{41, 42}.

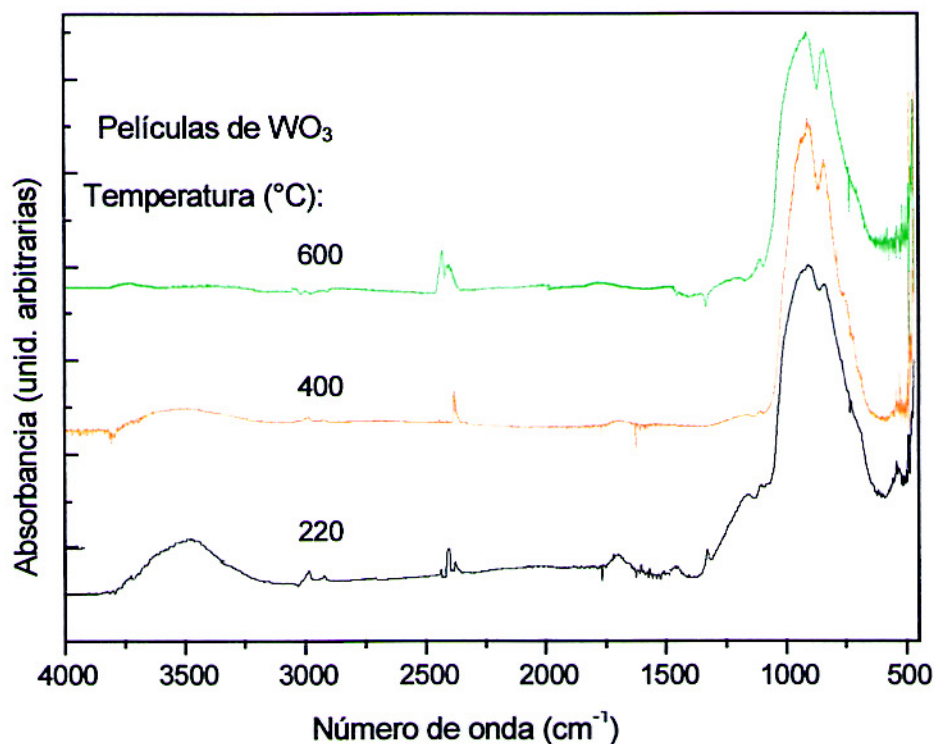


Figura 25. Espectroscopía infrarroja para el WO_3 ; obtenida a 220 °C y un posterior tratamiento a 400 y 600 °C.

En la Figura 26 se pueden observar seis espectros de absorbancia infrarroja. Los dos primeros corresponden al CuO (99,8 %, Riedel de Haën) y WO_3 (99,8 %, Riedel de Haën) los cuales son usados como patrón. Es el WO_3 la película fabricada con tratamiento a 600°C, observándose que se producen cambios cuando se ingresa Cu(II) en relaciones molares de Cu/W : 0.01, 0.03 y 0.10; estos cambios son las bandas ligeramente intensas en la región de 600-950 cm^{-1} , cuyos picos se centran en aproximadamente 655, 771, 847 cm^{-1} , las cuales se le atribuyen a las modificaciones en las vibraciones del W-O-W y el pico en 920 cm^{-1} a la modificación de la vibración del enlace terminal W=O respectivamente^{41, 43}, se observa además que para el espectro cuya relación molar es 0.10 (Cu/W) existen otros ligeros hombros, en aproximadamente 420, 484, 618 cm^{-1} que se le puede atribuir a la nueva fase CuWO_{4-x} .

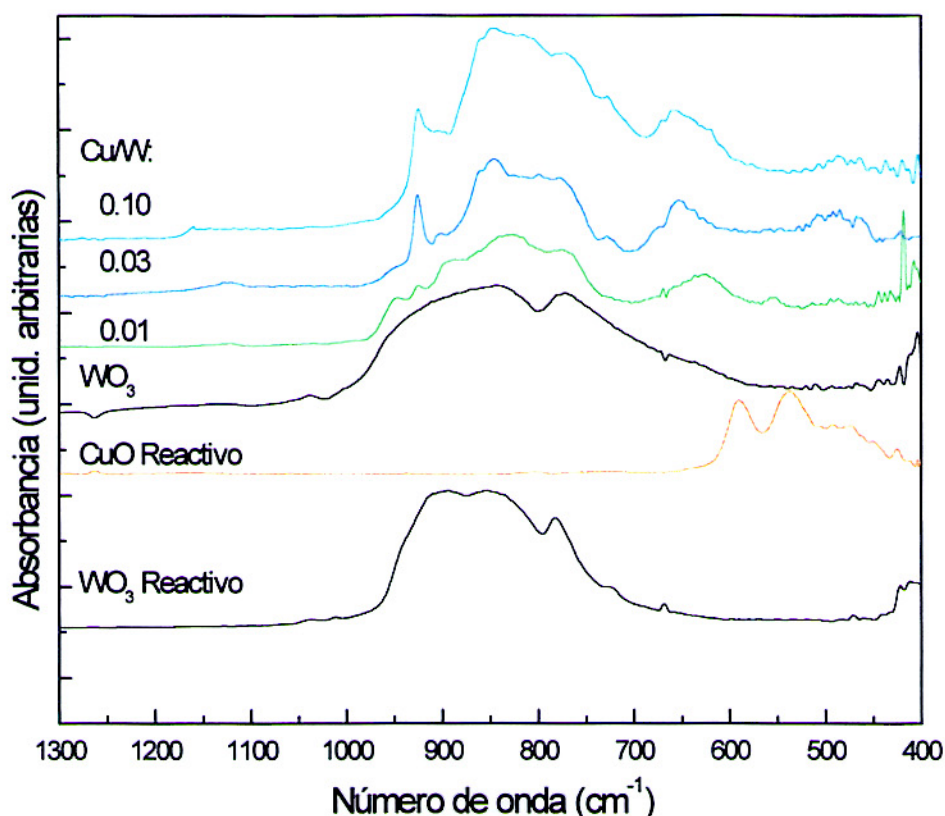


Figura 26. Espectroscopía infrarroja para el WO_3 y CuO (99,8 % Riedel de Haën), el WO_3 y WO_3 con adición de cobre (II) en la relación molar de 0.01 hasta 0.10 (Cu/W), obtenidas a 220 °C y un posterior tratamiento térmico a 600 °C.

En la Figura 27 se muestran 5 espectros de absorbancia infrarroja. Los dos primeros corresponden al CuO y WO_3 (patrones), el tercero la película fabricada de WO_3 señalada anteriormente, los dos últimos espectros corresponden a películas cuyas relaciones molares de Cu/W son 0.50 y 1.00.

Para las relaciones molares señalados se pueden apreciar mejor la aparición de las nuevas bandas, atribuibles a las vibraciones de la nueva fase Cu-O-W (CuWO_{4-x}), cuyas bandas centradas aproximadamente están en 420, 478, 620 cm^{-1} , una banda en aproximadamente 565 cm^{-1} puede atribuírsele a la modificación de la vibración del enlace Cu-O de acuerdo al espectro del CuO reactivo (patrón), también se puede apreciar las bandas intensas centradas

aproximadamente en 660, 750, 810, 912 cm^{-1} , atribuibles a las modificaciones en las vibraciones del W-O-W y W=O respectivamente.

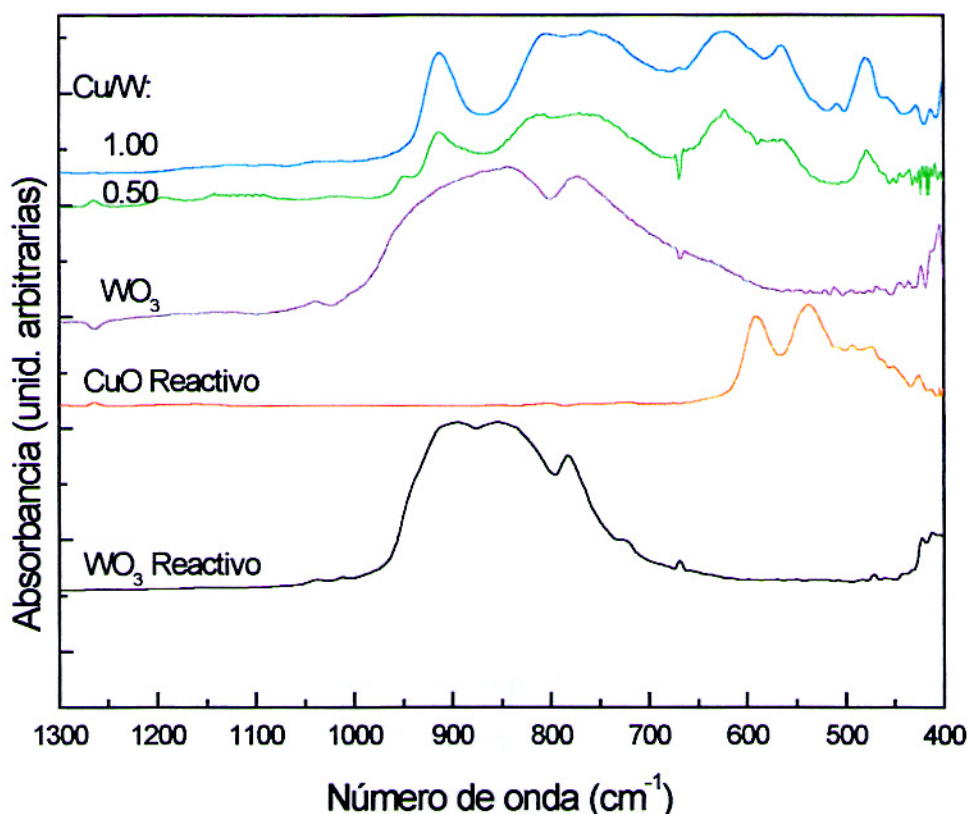


Figura 27. Espectroscopía infrarroja para el WO_3 y CuO (99,8 % Riedel de Haën), WO_3 y WO_3 con adición de cobre (II) en la relación molar de 0.50 y 1.00 (Cu/W), obtenidas a 220 $^{\circ}\text{C}$ y un posterior tratamiento térmico a 600 $^{\circ}\text{C}$.

7.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Figura 28 (a) y (b) se observan las micrografías de las películas de WO_3 obtenidas a 220 $^{\circ}\text{C}$, las cuales están compuestas por hilos que se extienden en todas direcciones uniéndose sin formar ninguna forma definida.

El ancho de estos hilos es aproximadamente 1100 nm, las paredes tienen apariencia lisa⁴⁴. Posteriormente del tratamiento térmico a 600 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 28 (c) y (d)) se observa que la morfología de la película cambia y que tienden a formar argollas semi-redondeadas con un diámetro aproximado de 400 nm. En

las paredes se presentan grumos que han coalescido entre sí⁴². El ancho de los hilos es similar al ancho de los hilos antes del tratamiento térmico.

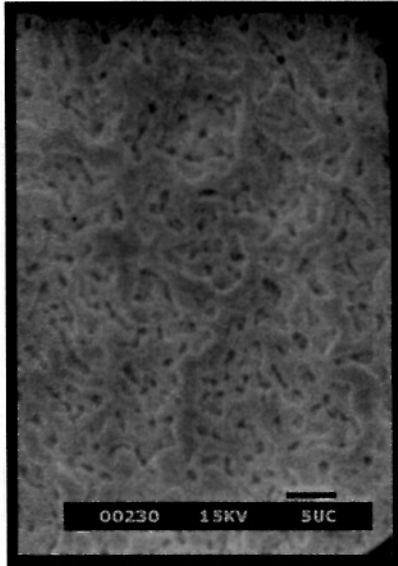
En las Figuras 29 y 30 se muestran las micrografías con baja y alta magnificación de las películas de WO_3 con adición de Cu(II) en la relación molar Cu/W de 0.03, 0.07, 0.10, 0.20, 0.30 y 1.00. Se observa que existe un cambio morfológico conforme se incrementa la relación molar de Cu/W en solución acuosa, hasta 0.10 (Figs. 29 (a), 29 (b) y 29 (c)) el ancho de los hilos disminuye considerablemente de 1100nm a 700nm, los diámetros de los grumos coalescentes disminuyen desde 400nm a aproximadamente de 120 nm.

Para películas obtenidas con relaciones molares Cu/W de 0.20 y 0.30 (Figs. 29 (d) y 29 (e)), se observa que los poros tienden a aglomerarse, volviéndose más compactas. Esto se puede observar mejor en las Figs. 30 (d) y 30 (e). El ancho de sus hilos está alrededor de 890 – 1500 nm, los diámetros de grumos coalescentes aumentan de 120 a 155 nm. Además se observa la aparición de conglomerados sobre la superficie, son de forma esférica cuyo diámetro es aproximadamente de 1500 nm. La cantidad de estos conglomerados es mayor conforme se incrementa la relación molar Cu/W de 0.20 a 0.30.

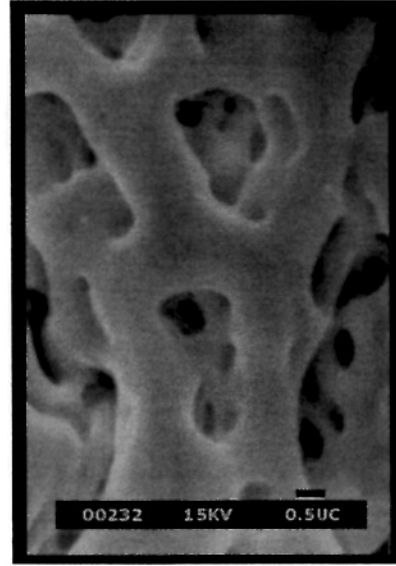
La micrografía de la película obtenida con una relación molar Cu/W de 1.00, que presenta una sola fase correspondiente al CuWO_{4-x} se muestra en la Figuras 29 (f) y 30 (f). Esta película presenta una morfología muy accidentada, muy diferente a la observada en la Figuras 29 (a) y 29 (b), presenta grumos coalescentes cuyo diámetro es aproximadamente de 300 nm y las regiones de grumos coalescidos tienen un diámetro de aproximadamente 5000 nm.

Baja magnificación — 5 μ m

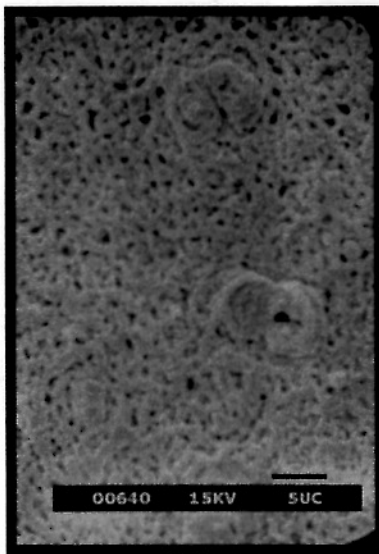
Alta magnificación — 0,5 μ m



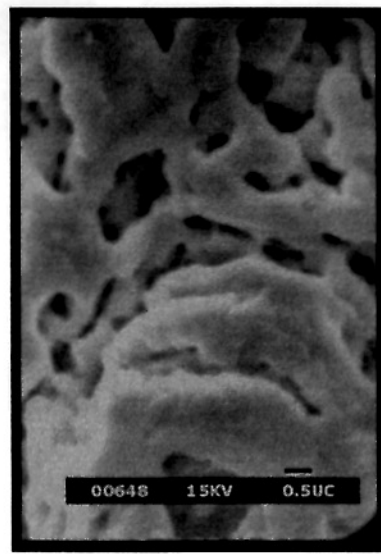
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 28. Micrografías MEB de las películas de óxido de tungsteno obtenidas a 220 $^{\circ}$ C (a) y (b), y después del tratamiento térmico a 600 $^{\circ}$ C (c) y (d).

Baja Magnificación : — 5 μ m

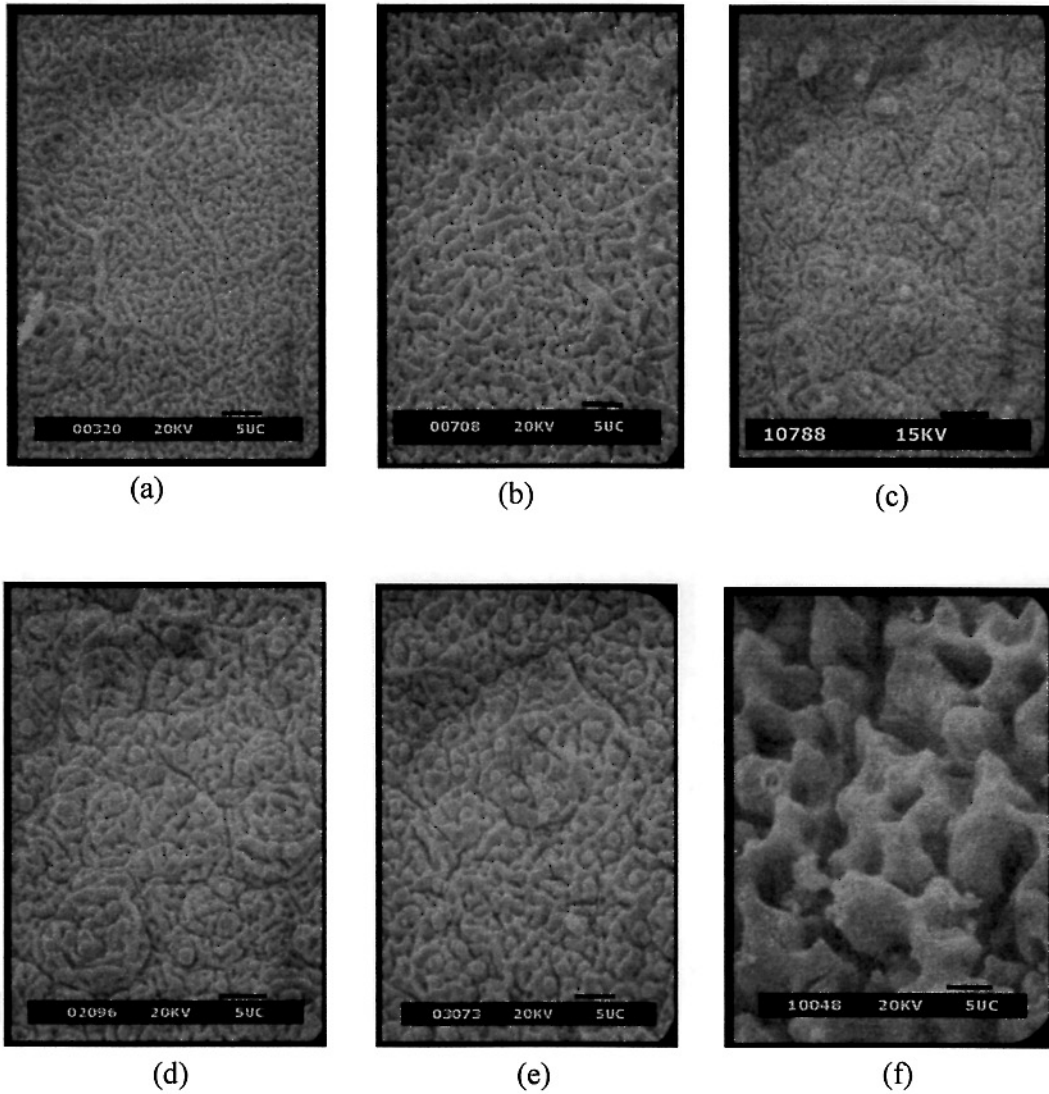
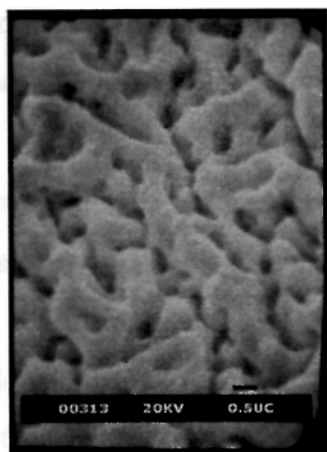


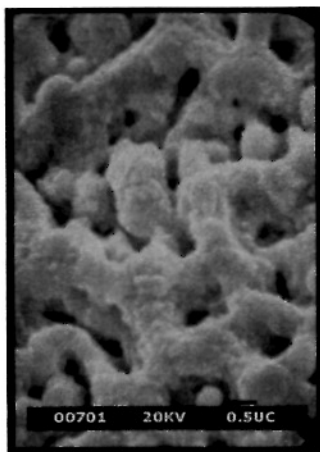
Figura 29. Micrografías MEB de baja magnificación de las películas de óxido de tungsteno con adición de cobre(II) obtenidas a 220 °C, y con tratamiento térmico a 600 °C en relación molar Cu/W: 0.03 (a), 0.07 (b), 0.10 (c), 0.20 (d), 0.30 (e), 1.00 (f).

Alta Magnificación :

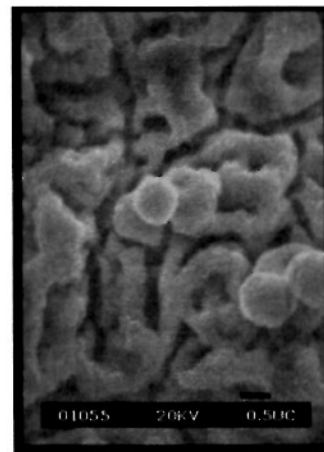
— 0,5 μ m



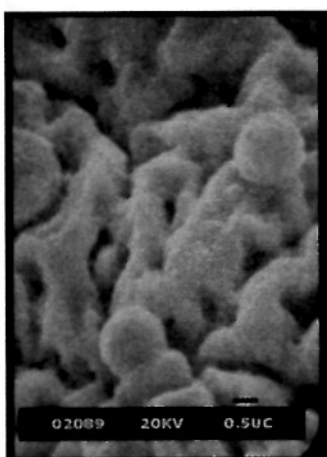
(a)



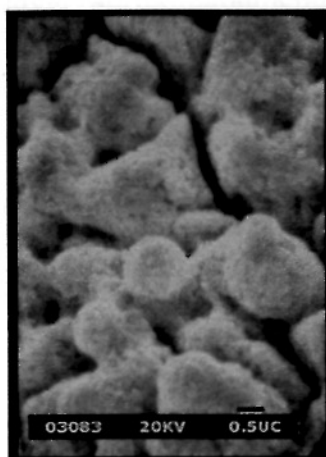
(b)



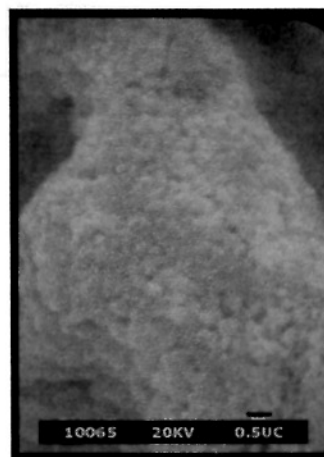
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 30. Micrografías MEB de alta magnificación de las películas de óxido de tungsteno con adición de cobre(II) obtenidas a 220 °C y con tratamiento térmico a 600 °C en relación molar Cu/W: 0.03 (a), 0.07 (b), 0.10 (c), 0.20 (d), 0.30 (e), 1.00 (f).

7.4. EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS COMO SENSOR DE VAPOR DE ALCOHOLES

La evaluación de películas como detectores de vapor de etanol y butanol se realizó para el WO_3 y WO_3 con adición de Cu(II) para diferentes relaciones molares de Cu/W , todas las películas delgadas se obtuvieron bajo las mismas condiciones utilizando la técnica Sol gel- rociado pirolítico.

Las pruebas de las películas como sensor de vapor se hizo utilizando el circuito mostrado en la Figura 19 del capítulo 5.4. Un parámetro importante en la operación de los sensores semiconductores es **la temperatura de operación**.

En la Figura 32 se muestra el cambio de conductancia de la película delgada de WO_3 para una temperatura de operación variable entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$, en aire, se observa que a bajas temperaturas la conductancia se mantiene casi constante igual a cero, pero partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$ la conductancia de la película empieza a aumentar y en el rango de $270\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ se mantiene casi constante en valores máximos de conductancia (aproximadamente $4 \times 10^{-5}\text{ S}$).

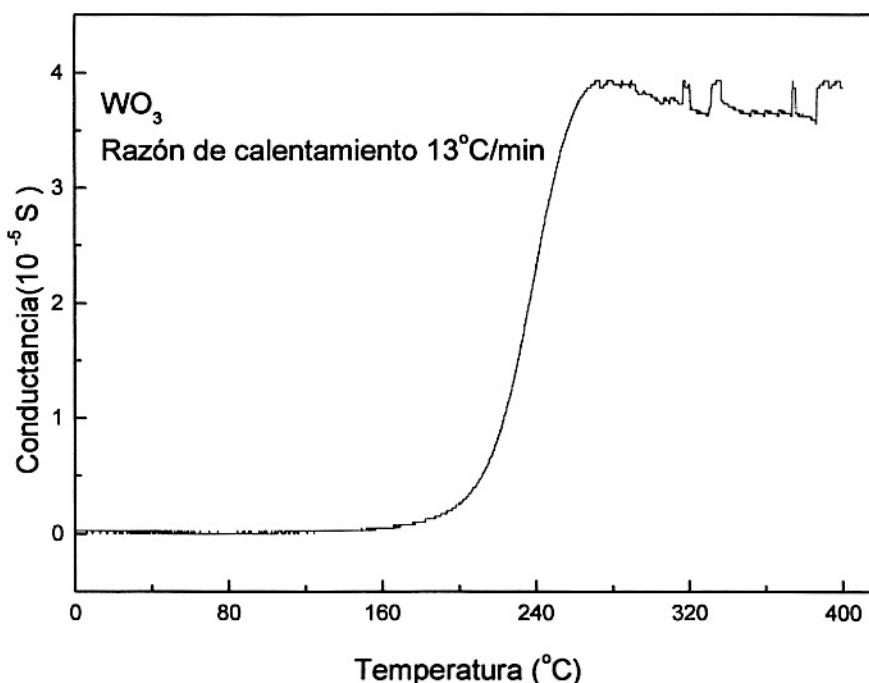


Figura 31. Conductancia de la película del WO_3 a temperaturas de $25\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ medido en aire a condiciones normales.

En la Figura 32 se observa la variación de la conductancia normalizada, $G(t)/G_0$. Se tiene que la temperatura donde la película tiene una mejor respuesta ocurre cuando la temperatura de operación del sensor es 400 °C.

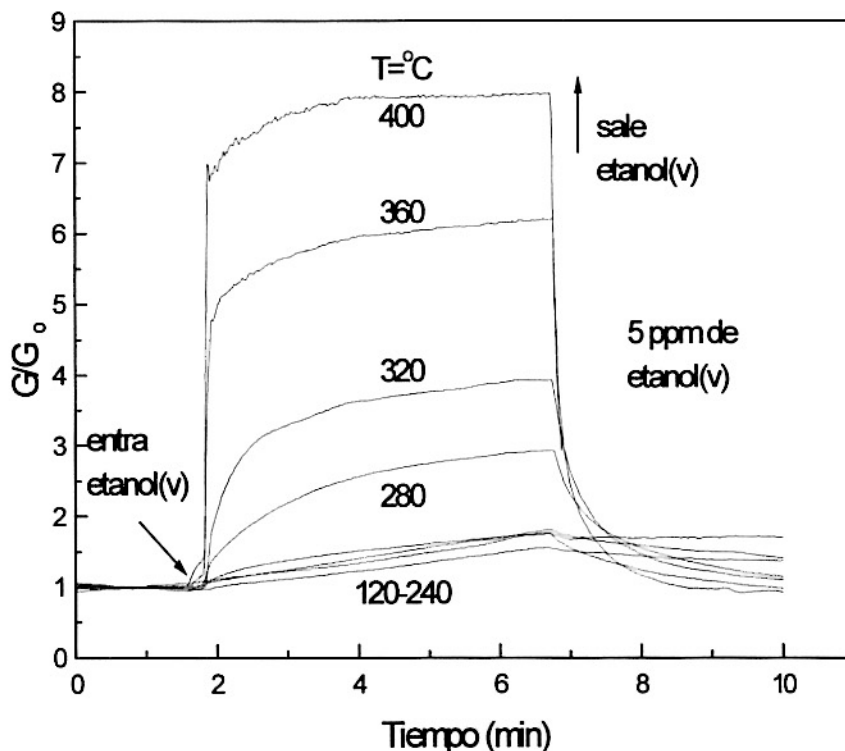


Figura 32. Respuesta de la conductancia normalizada $G(t)/G_0$ del WO_3 a 5 ppm de vapor de etanol en aire a temperaturas entre 120 °C y 400 °C.

Como se encontró que la temperatura en el cual se tiene las mejores respuestas es de 400 °C, se fijó esta temperatura como la temperatura de operación del sensor. Se realizaron pruebas para dos vapores etanol y butanol en los cuales se observa que las respuestas de sensibilidad son de 8 y 12 respectivamente.

Con la adición de Cu(II) al WO_3 aumenta la sensibilidad del etanol y del butanol para bajas relaciones molares (Figura 33). Para el caso del etanol es de 35 para películas obtenidas con una relación molar Cu/W entre 0.05 y 0.07, para películas obtenidas con mayores relaciones molares Cu/W decrece la sensibilidad al etanol. Para el butanol se observa una sensibilidad de 50 con películas obtenidas con una relación molar de Cu/W de 0.10, luego la

sensibilidad decrece para películas obtenidas con mayores relaciones molares Cu/W. En ambos casos la sensibilidad disminuye para altas proporciones hasta inclusive alcanzar valores menores que las mostradas para el WO₃ están alrededor de 4 y 4,5 de sensibilidad.

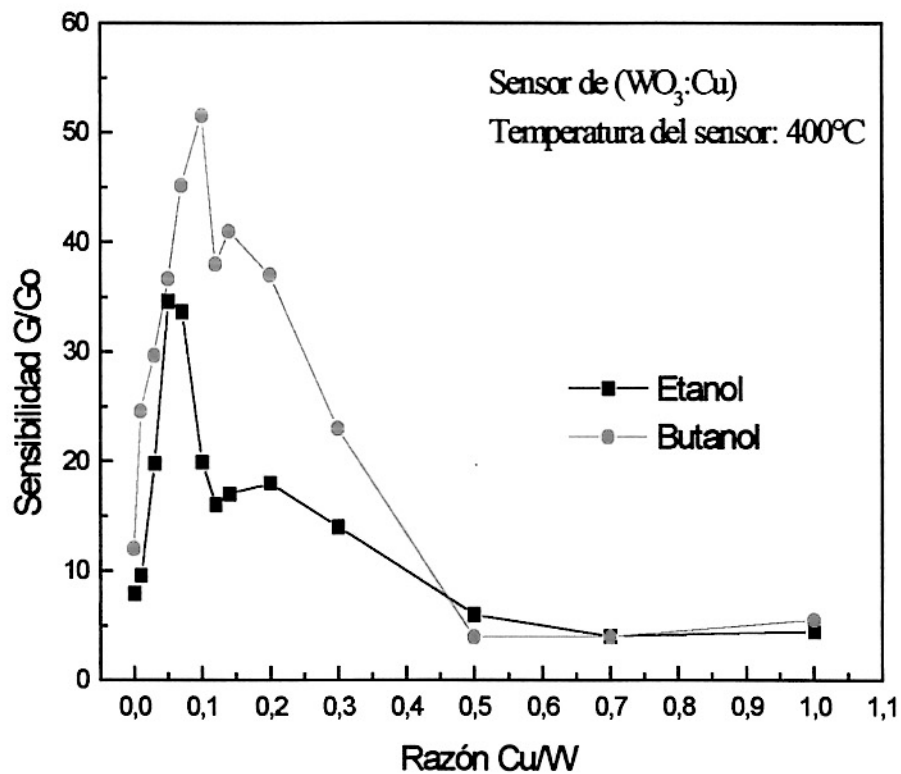
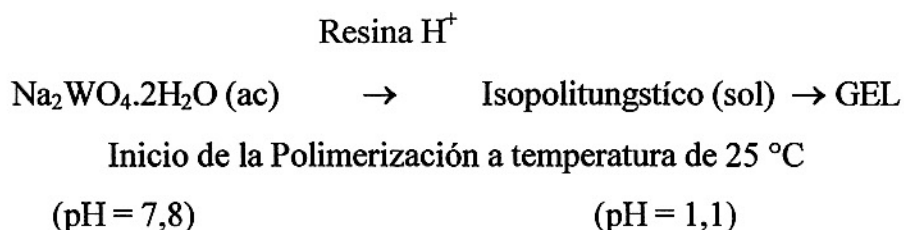


Figura 33. Sensibilidad de las películas con diferentes razones molares Cu/W, entre 0.0 y 1.0 para una concentración de 5 ppm de vapor de etanol y butanol, a una temperatura de operación de 400 °C.

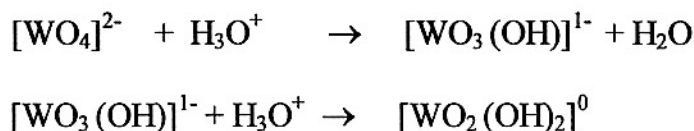
8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1. Obtención de los geles isopolitungstato y cobretungstato

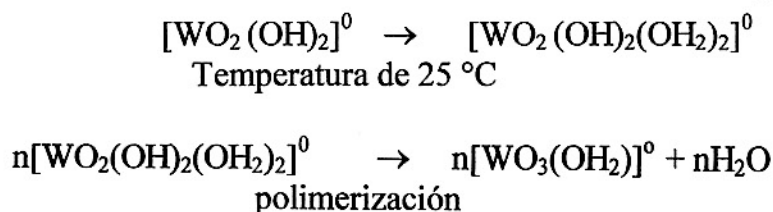
La técnica Sol gel es un método alternativo para fabricación de películas cuya morfología y estructura puede ser controlada. La técnica de rociado se realiza cuando la polimerización de la solución empieza, acelerando la gelificación cuando llega al substrato caliente. El proceso de polimerización puede ser representado por:



Livage¹⁶ en su diagrama de carga-pH, nos indica que para $z = 6$ (carga del catión), que es caso del tungsteno en el anión WO_4^{2-} , produce como precursor un hidroxocatiión $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-h}]^{(6-h)+}$, h es la razón de hidrólisis molar y N es la coordinación del metal (M). La hidrólisis se puede resumir por:



En el proceso de inicio de la polimerización vía los mecanismos de oxolación se resume de la siguiente manera:



En términos de describir lo que ocurre durante la hidrólisis y condensación se procede de la siguiente manera: durante el proceso de hidrólisis, el anión tungstato en medio ácido se protona dando lugar a las

especies $[\text{HWO}_4]^{-1}$ ($[\text{WO}_3(\text{OH})]^{-1}$) y H_2WO_4 ($[\text{WO}_2(\text{OH})_2]^0$), en este caso, la formación de isopolianiones involucró una expansión en la coordinación del metal de 4 a 6.

Este cambio ocurre debido a que la protonación incremento el carácter (fuerza) electrofílica del W como se muestra en la tabla 6. A medida que el W se hace mayor que +0,5, se prefiere la coordinación octaédrica debido a que permite una mayor transferencia de carga hacia el metal en las cuales la carga parcial del átomo de tungsteno se ha incrementado desde +0.28 hasta +0.66 como se indico en la tabla 6.

Tabla 6. Especies formadas durante la hidrólisis y el inicio de polimerización del gel ácido politúngstico, indicándose la electronegatividad promedio \bar{X} , y las cargas parciales de las especies intermedias (δ).

Especies	\bar{X}	$\delta(\text{W})$	$\delta(\text{O})$	$\delta(\text{H})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
H_2O	2,50	-	-0,39	+0,20		
WO_4^{2-}	2,07	+0,28	-0,56	-	-	-
HWO_4^-	2,45	+0,50	-0,41	+0,18	-0,23	-0,05
H_2WO_4	2,71	+0,66	-0,31	+0,31	-	+0,31
$[\text{WO}_6\text{H}_6]^0$	2,61	+0,60	-0,35	+0,26	-0,09	+0,17

En la condensación, dos moléculas de agua ingresan a la esfera de coordinación con cargas parciales respectivas de $\delta(\text{O}) = -0.39$ y $\delta(\text{H}) = +0.20$, produciendo la especie $[\text{WO}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2]^0$, la cual da inicio a la polimerización en la cual la carga parcial del átomo de tungsteno disminuye a +0.60 como era de esperarse.

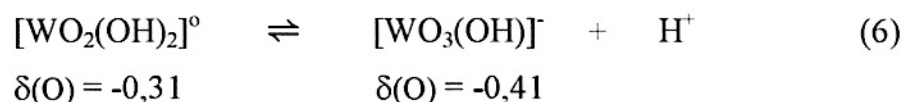
Para la fabricación películas de óxido de tungsteno con adición de cobre (II) se tuvieron soluciones en relación atómica de Cu/W 1:14, 1:10, 1:5, al medir el pH de la solución, este resultó ser aproximadamente entre 1,5 - 2,0 lo cual nos

indicaría que de acuerdo a la tabla 3 (Sección 2.3) la existencia de otras especies condensadas y una de ellas es él α -metatungstos $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

El mecanismo planteado es el siguiente:

Mecanismo¹⁶:

El precursor $h = 6$ formado por acidificación alrededor de $\text{pH} = 2$ $[\text{WO}_2(\text{OH})_2]^0$ es capaz de cambiar su número de coordinación de 4 (tetraédrico) a 6 (octaédrico), debido a la alta carga parcial del átomo de tungsteno ($\delta(\text{W}) = +0,66$). La adición de ligandos nucleófilos puede ocurrir de la siguiente forma:



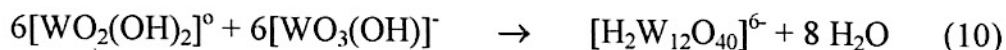
La adición y condensación de estos precursores tetraédricos vía mecanismo de oxolación dan lugar a diferentes isopolianiones de la siguiente manera, en la cual no hay una estequiometría en la formación de los isopolianiones (tabla 4, capítulo 2) :



Para el isopolianión $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ se plantea el siguiente mecanismo:

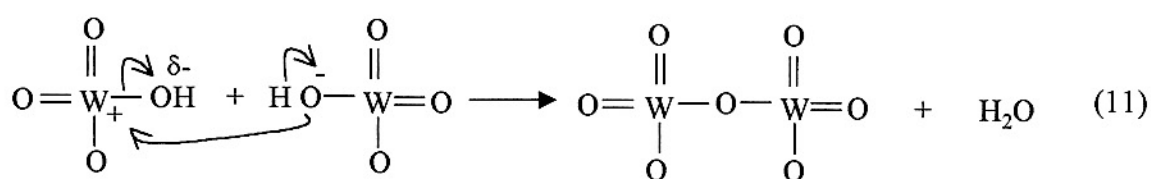


para $x = 6$ se forma la siguiente especie condensada:



De acuerdo al mecanismo propuesto para la formación de los isopolianiones esta se explica desde un punto de vista del proceso de hidrólisis en solución acuosa, la cinética es lenta y los mecanismos de reacción confusos: aunque las soluciones de tungsteno(VI) son relativamente bien caracterizadas, hay sin embargo dudas respecto a las especies en transición que dan lugar a la polimerización.

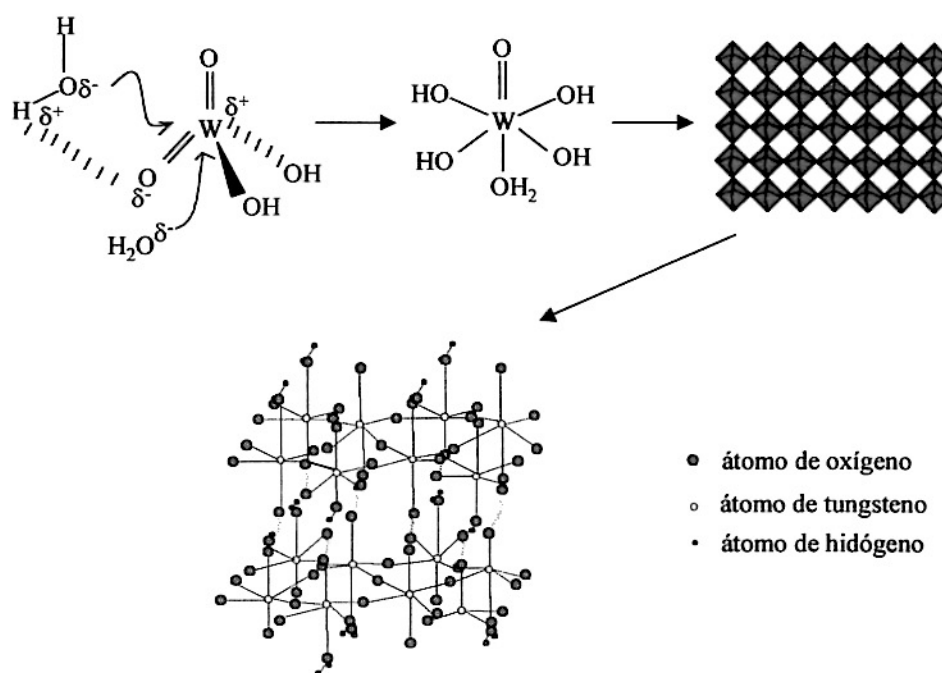
La polimerización de los iones tungstatos por acidificación ocurren a través de un proceso de policondensación con una molécula de agua removida dando lugar a la formación de un puente oxo; es un mecanismo de oxolación:



La no precipitación ocurre por el bajo peso molecular del ciclo que es fácilmente formado. No obstante otra posibilidad de mecanismo planteado (ecuación 5) sugeriría que el enlace de metal con una molécula de agua se disociaría rápidamente, permitiendo la precipitación, pero el otro ligando oxo queda estable y la molécula de agua en posición trans juega un papel importante antes.

Como otro posible mecanismo en la polimerización de los iones tungstatos es debido a que se produce un aumento en el número de su coordinación, la molécula tetraédrica $[\text{WO}_2(\text{OH})_2]^\ominus$ reacciona con dos moléculas de H_2O , formándose un nuevo precursor octaédrico $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^\ominus$, con $h=6$ (vista bidimensional en la ecuación 12), mediante un mecanismo de oxolación.

Las características del polímero formado es que tiene una capa primeramente formada de los enlaces de hidrógeno (líneas punteadas en la ecuación 12), antes de la capa de la estructura del hidrato tungstico $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, permitiendo la baja reactividad del tungsteno en solución acuosa¹⁶.



(12)

Tabla 7. Especies presentes en el proceso de formación del anión cobretungstato. Se indican la electronegatividad promedio \bar{X} y las cargas parciales de los átomos δ .

Especies	\bar{X}	$\delta(\text{Cu})$	$\delta(\text{W})$	$\delta(\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2,69	+0,42	-	-0,32	-0,02	+0,28
$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	2,64	-	+0,61	-0,34	-0,07	+0,20
$[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$	2,65	+0,40	+0,62	-0,33	-0,05	+0,23

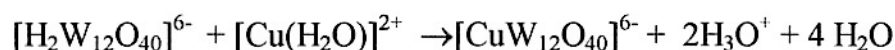
Estos aniones metatungstatos interactuarían a su vez con los cationes cobre(II) dando lugar a la formación del heteropolianión cobretungstato $[\text{CuW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

En la tabla 7 se resume las especies en discusión, los cuales indica que en el anión metatungstato $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ hay una alta carga parcial negativa de sus átomos de oxígeno ($\delta(\text{O}) = -0,34$) lo que da un indicativo de ser bastante nucleofílico, la cual da como resultado un ataque nucleofílico de los oxígenos

del anión $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ hacia los átomos de cobre del complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ el cual tiene una carga parcial de +0,42.

Además podemos afirmar que en el proceso de la estabilización del cobre en el metatungstato (tabla 6) se observa que hay un ligero aumento de la carga parcial de la molécula de H_2O ($\delta(\text{H}_2\text{O}) = +0,23$) con respecto a la molécula de H_2O en el anión metatungstato ($\delta(\text{H}_2\text{O}) = +0,20$) la cual produce una repulsión con las cargas parciales de los metales de Cu y W favoreciendo la liberación de moléculas de H_2O .

La reacción de formación del anión cobretungstato es la siguiente:



Al producirse la reacción entre el cobre y el metatungstato, éste último se reacomoda alrededor del cobre manteniendo la estructura esquelética α -Keggin (metatungstato) como se muestra en la Figura 7 de la sección 2.3.

8.2. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

De los difractogramas mostrado en la Figura 22 para la película de WO_3 obtenida a 220 °C y con posteriores tratamientos térmicos a 300, 500 y 600 °C por 3 h, nos indican que el WO_3 a 220 °C tiene una estructura amorfa, debido a que no se observó ningún pico en el difractograma, solamente hay presencia de picos característicos del substrato alúmina usado.

Las películas sometidas a diferentes tratamientos térmicos entre 300 °C y 600 °C muestran la cristalización, los cuales muestran los planos correspondientes a la fase monoclinica del WO_3 , de acuerdo con los estándares³⁸. Estas películas son policristalinas. El aumento del tamaño de grano para las películas a esas temperaturas no es muy notorio ya que el tiempo de

tratamiento térmico realizado a 3 horas es el mismo para todos permitiendo tener la misma fase monoclinica.

Lo observado por difracción de rayos X, concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopia IR. En los cuales se observa al WO_3 obtenida a $220\text{ }^\circ\text{C}$ y con su posterior tratamiento térmico bandas bien definidas en 3500 y 1640 cm^{-1} nos indican la presencia de H_2O en la especie fabricada $(\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O}))_n$, en la región entre 700 cm^{-1} - 920 cm^{-1} se observan dos bandas anchas y no muy resueltas, esto puede deberse a que a esa temperatura de fabricación el WO_3 ($220\text{ }^\circ\text{C}$) es aun amorfo, la banda observada en 1440 cm^{-1} (H-O-W) nos indica que la moléculas de H_2O están incorporadas dentro de la estructura octaédrica del WO_3 ⁹. En las películas con tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ los picos localizados en aproximadamente 1440 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} tienden a desaparecer, indicando que se ha logrado una total deshidratación de la película, favoreciendo las vibraciones del enlace W-O-W, cuyas bandas se definen mejor en la región 650 cm^{-1} - 850 cm^{-1}

Debido a que los sensores semiconductores operan a temperaturas entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ – $500\text{ }^\circ\text{C}$ y su estructura cambia, es necesario que todas las películas obtenidas a $220\text{ }^\circ\text{C}$ sean sometidas a un tratamiento térmico de $600\text{ }^\circ\text{C}$, para sus posteriores mediciones de sus conductancias al exponerlas a vapores de etanol y butanol.

Las variaciones en las intensidades de los tres planos de mayor intensidad del WO_3 , al adicionar cobre (II) son posibles que se crean diferentes sitios de nucleación, y el cobre ingresa en forma intersticial produciendo modificaciones de la red cristalina del WO_3 . Esto origina cambios en el factor de estructura del cristal en la película delgada⁴⁵, esto produce modificaciones de las intensidades de los picos de difracción^{46, 47, 48}. Además el crecimiento preferencial observado se ve favorecido por el ingreso de Cu en la estructura cristalina del WO_3 .

Las condiciones de preparación que involucran la obtención de una nueva composición química al aumentar la cantidad de Cu(II) es posible ser

manipulada por la ruta sol-gel²⁸, obteniéndose películas de las que su fórmula general es CuWO_{4-x} ^{28,40}.

Para los espectros de absorbancia del WO_3 con adición de Cu(II) , las absorbancias mantienen la misma intensidad debido a que ingresa el Cu(II) d^9 , la cual no es un buen aceptor de electrones libres de la red del WO_3 y de los electrones atrapados en las vacancias de oxígeno⁴⁹, lo que sí se tiene como evidencia es que ingresa en forma intersticial enlazándose tetraédricamente a cuatro oxígenos de la estructura octaédrica del WO_3 , formando una nueva especie poliatómica CuWO_{4-x} ^{28,40} con diferente estructura cristalina (celda unitaria triclinico) cuyas otras bandas resultan de la suma de las vibraciones internas de la otra sustancias(Cu) en el compuesto inorgánico poliatómico; las nuevas bandas se pueden apreciar mejor para las películas con relación molar en solución de Cu/W mayores que 0.10 (Figura 27, Capítulo 7.2.), lo que se corrobora con la formación del compuesto CuWO_{4-x} ^{28,40} indicada en los difractogramas de rayos X.

8.3. ANÁLISIS MORFOLÓGICO Y RESPUESTA COMO SENSOR DE VAPOR

Las micrografías de las películas fabricadas están en relación con los difractogramas obtenidos así como con la respuesta como sensor de vapores.

La sensibilidad de un sensor de gas se define como el cociente entre la conductancia G del sensor expuesto al vapor medidas después de 2 min que el gas este en la cámara de prueba y la conductancia del sensor expuesto solo al aire G_0 .

Los geles isopolitungstatos antes de ser rociados pirolíticamente para obtener las respectivas películas presentan una apariencia de una solución amarillenta, las películas de óxido de tungsteno fabricadas presentan una alta rugosidad. El tratamiento térmico a 600 °C, nos indica la formación de la estructura cristalina monoclinica, los valores de sensibilidad del semiconductor

WO₃ son debido a la apreciable rugosidad⁸, la respuesta como sensor a los vapores de etanol y butanol son 8 y 12 respectivamente.

Cuando se empieza adicionar Cu(II) en relaciones molares de Cu/W menores de 0.10 al gel isopolitungstato, se mantienen la misma apariencia de una solución pero de color celeste por la presencia de cobre, las películas muestran una variación en la morfología, las cuales producen un aumento considerable en la respuesta como sensor a los vapores etanol y butanol, (sensibilidad de 35 y 50 respectivamente) esto nos indica que a relaciones molares menores de 0.10 probablemente se produzcan una mayor cantidad de defectos superficiales³⁵, los cuales actúan como centros activos para la adsorción de oxígeno. La influencia del oxígeno en el proceso de la conducción en películas ha sido estudiada por Sanjines³⁵, demostrando que el aumento de la resistencia se debe al incremento del oxígeno quimiadsorbido. Madou³⁵ encuentra que la heterogeneidad de la superficie favorece a la quimisorción del oxígeno y es probable que al adicionar cobre(II) en proporciones menores de 0.10 producimos superficies heterogéneas.

Cuando se adicionan Cu(II) en relaciones molares de Cu/W mayores de 0.10 (Cu/W: 0.20, 0.30, 1.00) al gel isopolitúngstico el cambio observado es notorio debido a la formación del precipitado (ligera desestabilización del gel isopolitúngstico) en la solución celeste, las películas presentan también cambios en su morfología, observándose formación de conglomerados en la superficie (precipitado en la solución), además se sabe por los difractogramas presentados a partir de esa relación molar Cu/W 0.10 se empieza a formar una nueva CuWO_{4-x} estos dos factores podrían ser los causantes de la disminución gradual de su respuesta como sensor de vapor (capítulo 7.4 Figura 33).

La película obtenida con una relación molar en solución de Cu/W 1.00 produce solo la fase CuWO_{4-x}, cuya morfología es bastante accidentada, pudiendo ser un factor causante en la disminución considerable de la sensibilidad a los vapores etanol y butanol, en comparación de la película de WO₃ puro.

9. CONCLUSIONES.

- La combinación apropiada de la técnica del sol-gel y la de rociado pirolítico (spray pyrolysis o pulverización) ha permitido obtener películas rugosas (eventualmente porosas) de mezclas de óxidos de tungsteno y cobre con propiedades adecuadas para ser utilizadas como sensores de gas. La caracterización estructural, morfológica y eléctrica de las películas ha permitido establecer cierto nivel de correlación entre ellas a fin de optimizar los parámetros que permitan obtener, para un trabajo futuro siguiente, un sensor optimizado que posea buena sensibilidad y respuesta a baja temperatura. Propiedades que al momento se han logrado sólo parcialmente.
- Se han encontrado los parámetros óptimos para la fabricación de películas de WO_3 y $\text{WO}_3:\text{Cu}$ sobre alúmina con el procedimiento antes mencionado. La temperatura apropiada para una buena adhesión de las películas sobre el substrato se encontró estar alrededor de $220\text{ }^\circ\text{C}$.
- Mediante la difracción de rayos X se ha encontrado que la película depositada sin el añadido de Cu corresponde al óxido de tungsteno en fase monoclinica, y por medio del análisis de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se encuentra que las películas obtenidas de óxido de tungsteno contienen moléculas de agua (enlaces H-O) y a medida que se aumenta el tratamiento térmico se elimina el agua.
- Con la adición de cobre (II) al gel isopolitúngstato en la razón molar Cu/W de 0.01 a 1.00 nos permite formar el gel ión cobretungstato. La formación de la fase CuWO_{4-x} , solo se obtiene cuando se tiene una relación atómica uno a uno de cobre y tungsteno, es decir Cu/W de 1.00, en solución. Para las películas de óxido de tungsteno con adición de cobre(II), los análisis de FTIR nos indican las modificaciones de las vibraciones de W=O, W-O-W

y la aparición de nuevos picos debidos a las vibraciones del enlace Cu - O - W de la nueva fase.

- Con respecto a las propiedades de las películas como sensor, la adición de cobre(II) al óxido de tungsteno permite mejorar su sensibilidad al vapor de etanol y butanol debido a los cambios favorables producidos en la morfología con respecto al óxido de tungsteno puro, permitiendo posiblemente que el vapor tenga una mayor superficie de contacto. Mientras que para relaciones molares altas es posible que los cambios morfológicos favorables sean sensiblemente afectados con la formación de la nueva fase CuWO_{4-x} , la cual disminuye la sensibilidad sensora del material. En general las películas estudiadas muestran mayor sensibilidad al butanol en comparación al etanol.

10. SUGERENCIAS.

- Realizar estudios detallados de la estructura cristalina de los compuestos WO_3 y la adición de $Cu(II)$ así mismo como afecta en la sensibilidad a los vapores de alcoholes.
- Realizar pruebas de determinación del área superficial, porosidad, número de portadores y energía de activación en las películas, que nos permitirán entender su respuesta como sensor.
- Desarrollar técnicas experimentales que permitan el estudio de los mecanismos de sensado del WO_3 u otros semiconductores frente a diversos vapores y gases.
- Realizar pruebas de sensado de las películas de WO_3 al gas H_2S que de acuerdo a referencias bibliográficas es muy sensible.

11. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. A. Gutarra, Obtención de películas delgadas de dióxido de estaño y su caracterización óptica, eléctrica y estructural, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1990.
2. P. Cañote, Caracterización estructural y electrocrómica del V_2O_5 obtenida por rociado pirolítico, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1995.
3. E. Montoya, Estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del $SnO_2:F$ obtenido de soluciones pirolíticas con alto contenido de fluór, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1996.
4. J. Solis, Investigación de películas delgadas de SnO_x como Sensores de Gas, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1992.
5. M. Castillejo, Detección Cualitativa de CO_2 y O_2 con películas delgadas de SnO_2 , Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1994.
6. Huamán F. “Detección de vapor de etanol mediante recubrimiento poroso de dióxido de estaño”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1992.
7. G. Zelayarán, Obtención de películas delgadas de óxido de titanio por Sol-gel, Proyecto de tsesi II, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1995.
8. A. Medina, Síntesis y Caracterización de películas de Óxido de Tungsteno con adición de Fósforo y Estaño. Aplicaciones como Materiales Electrocrómicos. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, 1998.
9. H. Alarcón, Obtención de películas delgadas de óxido de tungsteno vía proceso sol-gel”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1998.

10. Y . Zenitagoya, Síntesis de soles de Hierro(III) vía sol-gel para la fabricación de películas delgadas electrocrómicas de óxido de hierro, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2001.
11. J.L. Solis, Estudio de las propiedades como sensor de gas del α -SnWO₄, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 1995.
12. P.J. Shaver, *Appl. Phys. Lett.* **11** (1967) 255.
13. N. Nguyen, T. Nguyen, H. Nguyen, *Thin Solid Films*, **334** (1998) 113-116.
14. J.L. Solis, S. Saukko, L.B. Kish, C.G. Granqvist, and V. Lantto, *Sensors and Actuators B* **77** (2001) 316.
15. C. Cantalini, M.Z. Atashbar, Y. Li, M.K. Ghantasala, S. Santucci, W. Wlodarski, and M. Passacatando, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**(4) (1999) 1873.
16. J. Livage, M. Henry, and C. Sánchez, *Prog. Solid. St. Chem*, **18** (1988) 259.
17. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1983).
18. J.C. Brinker and G.W. Scherer, *Sol – Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).
19. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst*, B **25** (1969) 925.
20. F. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa S.A., México (1993).
21. L. Baker, L. Lebioda, J. Grochowski, and H. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3274.
22. A. Bjornberg, Ph. D. Thesis, Umea University, Suecia, 1980.
23. S. Berndt, D. Herein, F. Zemlin, E. Beckmann, G. Weinberg, J. Schütze, G. Mestl, R. Schlögl *Ber. Bunsens. Phys. Chem.* **102** (1998) 1-12.
24. J.C.A. Boeyens, Gloria J. McDougal, J. Van R. Smit *J. Solid State Chem.* **18** (1976) 191-199.
25. H.N.Jonson, G.F.Kirkbright and R.J. Whitehouse, *Anal.Chem.* **45** (1973) 1603.