



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

"SINTESIS SOLVOTÉRMICA Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOALAMBRES DE WO_x"

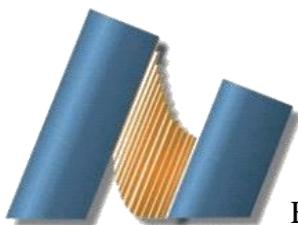
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERIA DE MATERIALES

P R E S E N T A

IBO. MARLENE NOHEMÍ CARDOZA CONTRERAS

Tutor: Dra. Amelia Olivas Sarabia





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA



*A mis padres, Martina Contreras Olivas y
Juan Francisco Cardoza Gallardo*

A mis hermanos, Dulce y Juan Francisco

A mi familia y amigos

Marlene

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesora la Dra. Amelia Olivas Sarabia tutor principal de esta tesis por guiarme, apoyarme a lo largo del desarrollo de este trabajo, así como también por brindarme la oportunidad de iniciarme en el campo de la investigación científica.

A mi comité tutor, al Dr. Leonel Cota Araiza y muy especialmente a la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán por su gran ayuda, empeño y dedicación en la realización de este trabajo, sobre todo, ¡gracias por su amistad!

A los miembros del jurado evaluador de tesis, la Dra. Margarita López Martínez, Dra. Guadalupe Moreno Armenta, Dr. Oscar Edel Contreras López y al Dr. José Manuel Cornejo, por su disposición y empeño en la evaluación de esta tesis.

A los técnicos del centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM: a Francisco Ruíz, Jesús Antonio Díaz Hernández, Israel Gradilla, Eloísa Aparicio Ceja y Margot Sainz Romero. Por su asistencia técnica en la caracterización de las muestras involucradas en la elaboración de este trabajo.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM por brindarme las instalaciones y servicios necesarios para mi formación académica.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por la disposición de sus instalaciones para realizar parte de la estancia de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico recibido durante este tiempo.

A mis padres y hermanos, gracias por el cariño, apoyo y comprensión que me han dado desde siempre, ¡los amo!

A mis amigos, Mayra, Evelyn, Priscy y en especial a Ely, por su amistad y apoyo incondicional a lo largo de estos dos años. ¡Los quiero mucho!

A mis tíos Patricia Contreras y Andrés Carvajal gracias por su ayuda y apoyo, por darme ese calor familiar que hizo más agradable mi estancia aquí en Ensenada.

Finalmente, agradezco infinitamente a Dios por estar conmigo siempre para guiarme, cuidarme y brindarme el amor y la fuerza para cumplir mis metas y sueños.

A todos ustedes ¡Gracias!

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. ANTECEDENTES	
1.1 Generalidades de los nanomateriales	3
1.2 Nanoestructuras unidimensionales	5
1.3 Estructura y propiedades del óxido de tungsteno	8
1.3.1 Propiedades del tungsteno	8
1.3.2 La estructura del óxido de tungsteno	9
1.3.3 Propiedades del óxido de tungsteno	11
1.3.3.1 Propiedades electro-ópticas y confinamiento cuántico del óxido de tungsteno	12
1.3.4 Oxidación y reducción del óxido de tungsteno	17
1.4 Óxido de tungsteno a nanoescala	19
1.4.1 Métodos de preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno	19
1.4.1.1 Sol-gel	19
1.4.1.2 Depósito Químico por Vapor (CVD)	21
1.4.1.3 Depósito Laser por Pulsado	22
1.4.1.4 Síntesis Solvotérmica	24
1.4.2 Aplicaciones de Nanoalambres y nanobarras óxido de tungsteno	29
1.4.2.1 Sensor de Gas	29
1.4.2.2 Emisor de Campo	31
1.4.2.3 Catalizador	33
1.4.2.4 Ánodo de Batería de Litio	34
II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Síntesis solvotérmica de nanoalambres de óxido de tungsteno	35
2.2 Caracterización de nanoalambres de óxido de tungsteno	37
2.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	38
2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	40
2.2.3 Difracción de rayos-X (XRD)	43
2.2.4 Espectroscopia de fotoemisión de rayos-X (XPS)	46
2.2.5 Espectroscopia UV-vis	49
2.2.6 Fotoluminiscencia (PL)	52
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
IV. CONCLUSIONES	78
REFERENCIAS	81
ANEXOS	88

PRÓLOGO

El presente trabajo muestra los resultados más importantes del desarrollo de la tesis titulada: *Síntesis solvotérmica y caracterización de nanoalambres de óxido de tungsteno*, desarrollada en el Centro de Nanociencias y nanotecnología de la UNAM, bajo la dirección de la Dra. Amelia Olivas Sarabia y asesoramiento de la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, además se realizó una estancia corta, en Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la UANL bajo la responsabilidad de la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán. Este tema se eligió debido al gran auge y aplicaciones que tienen en la actualidad las nanoestructuras. Se optó por trabajar con el óxido de tungsteno debido a que se tiene experiencia en el estudio de tungsteno y son pocos los trabajos reportados de síntesis de este tipo de nanoestructuras que de otros materiales. Esto, por la dificultad de controlar el crecimiento y propiedades de sus nanoestructuras.

En esta tesis se presenta una revisión de los avances y aplicaciones actuales de las nanoestructuras del óxido de tungsteno, así mismo, se presenta el método solvotérmico de síntesis y los resultados experimentales de la misma, que incluyen los aspectos de síntesis y caracterización de nanoalambres de óxido de tungsteno. Esta tesis está compuesta primeramente de una introducción, posteriormente, en el **capítulo 1** se presentan los antecedentes, donde se hace una revisión de las propiedades y aplicaciones de las nanoestructuras de óxido tungsteno; en el **capítulo 2** se describen el método de síntesis y las técnicas empleadas para la caracterización de los nanoalambres; en el **capítulo 3** se presentan los resultados más significativos del proceso de síntesis y caracterización, así como su discusión; por último, en el **capítulo 4** se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de metales de transición exhiben el más amplio e interesante rango de propiedades físicas dentro de las que destacan las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas. En particular, los óxidos de tungsteno son de gran interés y han sido investigados extensivamente debido a sus prometedoras propiedades químicas y optoelectrónicas (electrocromáticas, optocromáticas y gasocromáticas) [1–4]. Dadas sus excelentes propiedades, en los últimos años, han sido utilizados para la construcción de dispositivos en pantalla plana de televisión, ventanas gasocromáticas inteligentes, dispositivos de modulación óptica, dispositivos ópticos de escritura–lectura–borrado, sensores (gas, humedad y temperatura) y emisión de campo [4–9].

Debido a que el desarrollo tecnológico se ha orientado cada vez más hacia la miniaturización de los sistemas, muchas de estas aplicaciones requieren la preparación de dispositivos más pequeños. Esto ha conducido la búsqueda en la preparación de nanoestructuras, las cuales es bien sabido que exhiben novedosas propiedades químicas y físicas óptimas para su uso como unidades elementales de dispositivos electrónicos [9, 10]. La síntesis de nanoestructuras unidimensionales y su ensamblado en superestructuras ordenadas o en arquitecturas funcionales complejas ofrecen grandes oportunidades para explorar sus propiedades y para la fabricación de micro dispositivos [10–13]. De esta forma, en años recientes se han desarrollado varios métodos para preparar nanoestructuras unidimensionales de óxido de tungsteno entre las que destacan: síntesis hidrotérmica [14, 15], síntesis solvotérmica [16] y el depósito químico por vapor (CVD) [17] (Figura 1).

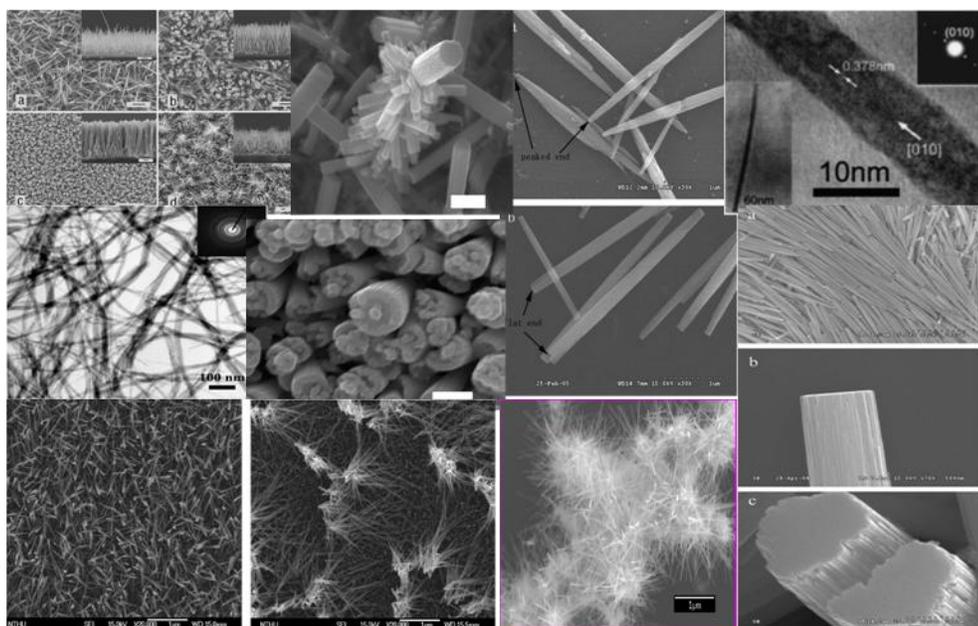


Figura 1. Imágenes de SEM y TEM de diversas nanoestructuras de WO_x obtenidas por distintos métodos resultado de la investigación científica de este tipo de nanoestructuras en los últimos años.

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanoestructuras de óxido de tungsteno utilizando el método solvotérmico ya que de los métodos de síntesis es uno de los más sencillos y efectivos. Se desarrolló la síntesis utilizando como precursor WCl_6 variando parámetros importantes como el tiempo de reacción y la adición de ácido acético como agente estabilizador. Así mismo, también se realizó la caracterización de las muestras de nanoestructuras de óxido de tungsteno obtenidas utilizando diversas técnicas de análisis: microscopía electrónica de barrido (SEM), para analizar la morfología; microscopía electrónica de transmisión (TEM), para analizar la morfología y determinar el tamaño de las nanoestructuras; difracción de rayos X (XRD) para verificar la existencia de cambios en la estructura cristalina, espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) para el análisis químico, espectroscopía UV-VIS y fotoluminiscencia para estudiar sus propiedades ópticas.

I. ANTECEDENTES

1.1 Generalidades de los Nanomateriales

Desde hace unas cuantas décadas, las nanoestructuras o materiales nanoestructurados han recibido gran atención debido a sus propiedades únicas y a sus potenciales aplicaciones. Las nanoestructuras son materiales que tienen una dimensión medible en nanómetros y usualmente se encuentran en un intervalo no mayor a los 100 nm. Una clasificación general de los nanomateriales es la que está en función del número de dimensiones de crecimiento (o formación). De ahí encontramos materiales denominados cero dimensionales (0D), referentes a las nanopartículas, que no crecen en ninguna dirección; unidimensionales (1D) que son los nanoalambres o nanobarras y por último los bidimensionales (2D) refiriéndose a las películas delgadas [18]. El interés en estos materiales es consecuencia de características tales como su elevada área superficial, su efecto de confinamiento cuántico y a la posibilidad de generar dispositivos muy pequeños [19–22].

Mucho se ha hablado de que los materiales a escala nanométrica, a diferencia de los materiales en escala micrométrica, pueden exhibir propiedades físicas diferentes a las del bulto. Por ejemplo, los cristales en escala nanométrica tienen un menor punto de fusión (la diferencia puede ser hasta de 1000°C) y valores más pequeños en los parámetros de red. Estos cambios se deben principalmente a que la fracción de átomos o de iones en la superficie es significativamente mayor en los nanomateriales y la energía superficial juega un rol importante en la estabilidad térmica. Las estructuras cristalinas estables a elevadas temperaturas se vuelven estables a temperaturas más bajas en las nanoestructuras, por lo que materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos pueden perder sus propiedades. Los semiconductores se vuelven aislantes cuando sus dimensiones son lo suficientemente pequeñas (unos cuantos nanómetros). También se ha observado que las propiedades químicas de los nanomateriales son diferentes a las de sus análogos microscópicos. Un ejemplo bastante

estudiado es el caso del Au, el cual no exhibe propiedades catalíticas, sin embargo, en forma de nanocristal es un excelente catalizador a baja temperatura de reacciones de oxidación de hidrocarburos, hidrogenación de hidrocarburos insaturados y reducción de óxidos de nitrógeno. La nanotecnología es un área emergente, que abarca la tecnología de diseño, de fabricación y de búsqueda de aplicaciones de las nanoestructuras y los nanomateriales, así como el entendimiento de sus propiedades físicas y químicas.

Recientemente se han desarrollado varios avances en el estudio de las propiedades y las aplicaciones de las nanoestructuras. Un ejemplo típico de la ley de Moore, es el tamaño del chip, donde la unidad central de proceso (CPU) es reducida a la mitad cada 18 meses. Actualmente se hacen de 0.065 μm (65 nm), lo cual cae dentro del área de la nanotecnología. De esta forma, es necesaria la nano-fabricación si se requiere reducir el tamaño de los chips en la siguiente generación. Otro ejemplo es la densidad de grabación de un disco duro, ésta es principalmente determinada por el tamaño y la sensibilidad de la cabeza del lector. La densidad de grabación del disco duro es incrementada grandemente usando una cabeza de disco nanoestructurado de magnetorresistencia gigante. En el año 2005 la densidad de almacenamiento alcanzó los 120 Gbit/in² y el tamaño de bit estaba alrededor de 40 por 200 nm [23, 24].

El uso de los nanomateriales como sensores se ha incrementado, debido a que la eficiencia de los sensores ha sido ampliamente mejorada como resultado de la gran área superficial que exhiben los nanomateriales. Sin embargo, todo esto ha sido posible debido a la disposición de estos nanomateriales. Por lo que la preparación de nanoestructuras con morfologías novedosas que permitan el estudio del efecto del confinamiento así como la obtención de ensamblajes para la fabricación de microdispositivos es de gran interés actualmente.

1.2 Nanoestructuras unidimensionales

Se les denomina nanoestructuras unidimensionales (1D) a aquellas estructuras que tienen una dirección preferencial de crecimiento y entre ellas encontramos estructuras con morfologías como nanofibras, nanoalambres y nanobarras. En la mayoría de los casos los nanotubos y nanocables también son considerados nanoestructuras unidimensionales. Varios tipos de nanoestructuras unidimensionales juegan un rol importante como interconexiones y como componentes en la fabricación de dispositivos electrónicos a escala nanométrica [25]. Por ejemplo, el ZnO dada su geometría cilíndrica y amplio índice de refracción (2.0) es una buena opción como guía de ondas ópticas, en la figura 2 se muestran resultados de Yang *et al.* donde se puede observar claramente la emisión de luz guiada por un nanoalambre de ZnO acoplado en una nanocinta de SnO_2 [26].

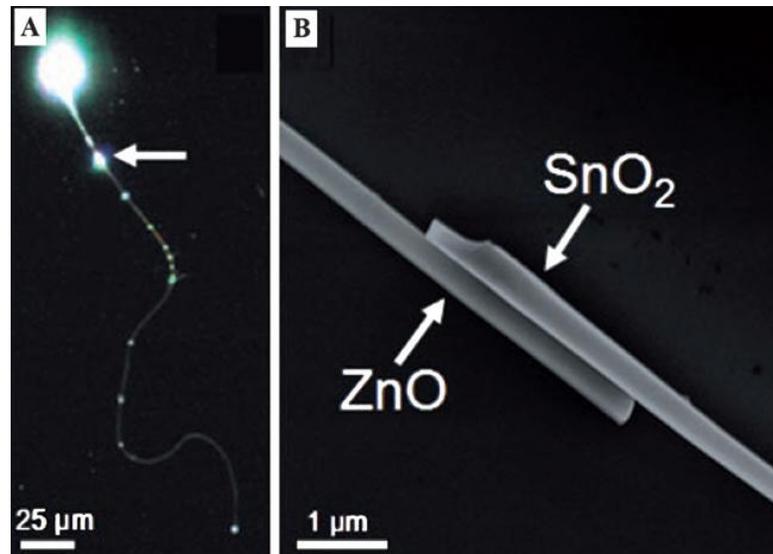


Figura 2. (a) Imagen de nanoalambre de ZnO guiando la luz hacia un nanocinta de SnO_2 , (b) Imagen de SEM donde se muestra la conexión nanoalambre–nanocinta.

Las nanoestructuras unidimensionales también son un buen sistema para el estudio del como las propiedades físicas dependen del tamaño y la dimensión, por ejemplo, el efecto cuántico en el tamaño, la eficiencia de transporte, la cuantización de la conductancia [27] y la superconductividad (mecánica, electrónica y magnética) [28–30]. Recientemente, ha causado gran interés las propiedades de transporte electrónico de los nanoalambres de Bi debido a sus potenciales aplicaciones en termoelectricidad. Uno de los trabajos más recientes relacionado a estas propiedades es el realizado por Zuxin *et al.* [31], en el cual, nanoalambres de Bi fueron fabricados por depósito electroquímico dentro de los poros de membranas de policarbonato. Los resultados muestran que obtuvieron nanoalambres de Bi con estructura cristalina correspondiente a la celda romboédrica de Bi del bulto a presión ambiente (figura 3).

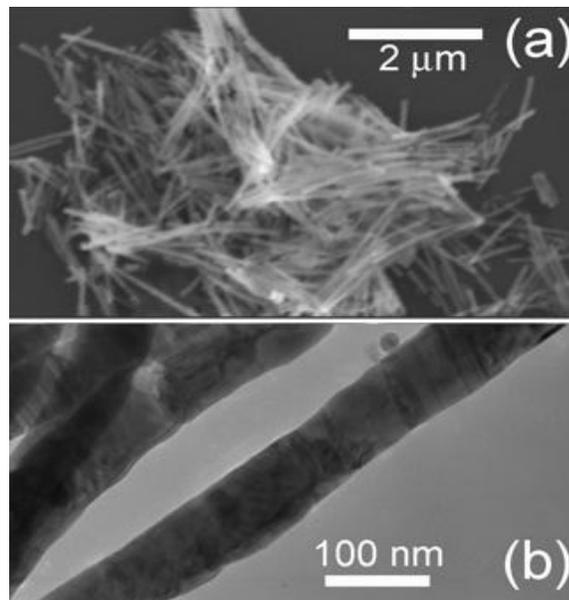


Figura 3. Imágenes de SEM y TEM de nanoalambres de Bi.

En este trabajo a los nanoalambres se les midió la dependencia de la resistencia con temperatura y las curvas I-V características de varios campos magnéticos, dichas mediciones mostraron clara evidencia de superconductividad por debajo de 0.64 K (figura 4). Los autores sugirieron

que la superconductividad de los nanoalambres de Bi resultantes es originada por un efecto en la superficie y no por cambios de fase estructural a altas presiones, ya que no se presentaron otras fases.

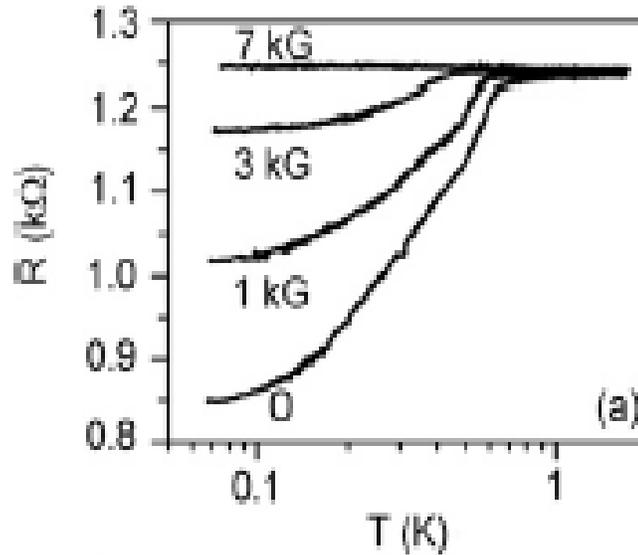


Figura 4. a) Resistencia Vs. Temperatura donde se muestra la transición a superconductividad a $0.64 K$ en el campo cero.

Las nanoestructuras unidimensionales también suelen generar grandes beneficios en aplicaciones como en composites de alta resistencia mecánica [32], así como en la fabricación de puntas para microscopía de fuerza atómica [33,34]. La habilidad para generar y controlar las nanoestructuras unidimensionales es la base para su uso y aplicaciones, lo cual a su vez, es la base de muchos campos avanzados de la ciencia moderna y la tecnología. Actualmente, los mayores esfuerzos se enfocan en controlar el tamaño, la pureza de la fase, la cristalinidad y la composición química de estas nanoestructuras [35, 36]. Se han desarrollado muchas técnicas en la síntesis y fabricación de nanoestructuras unidimensionales, de manera general se pueden agrupar en cuatro categorías [18]:

- a) *Crecimiento espontáneo*
 - . Evaporación– condensación
 - . Vapor–Líquido–Sólido (VLS)
 - . Recristalización por estrés inducido
- b) *Síntesis basadas en el uso de plantillas*
 - . Deposición electroforética
 - . Dispersión coloidal, fusión.
 - . Conversión con reacción química
- c) *Electrohilado (electrospinning)*
- d) *Litografía*

La síntesis por crecimiento espontáneo generalmente resulta en la formación de nanoalambres de monocristales o de nanobarras con crecimiento preferencial del cristal a lo largo de una dirección. Esto dependiendo de la estructura cristalina y de las propiedades de la superficie del material. La síntesis basada en el uso de plantillas en la mayoría de los casos genera productos policristalinos e incluso amorfos [18].

1.3 Estructura y propiedades del óxido de tungsteno

1.3.1 Propiedades del tungsteno [37, 38]

El tungsteno es un metal de transición muy importante que ha atraído gran atención tanto en la investigación como en la industria. El símbolo de este elemento es “W” que proviene de la palabra wolframita. La tabla de datos del tungsteno es presentada en la tabla 1.

Nombre, símbolo y número	Tungsteno, W, 74	Radio atómico	135 pm
Serie química	Metal de transición	Radio covalente	146 pm
Grupo, período, bloque	6, 6, d	Masa atómica	183.84 g/mol
Configuración electrónica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	Densidad (RT)	19.25 g/cm ³
Electrones por capa	2, 8, 18, 32, 12, 2	Estructura cristalina	bcc
Estados de oxidación	6, 5, 4, 3, 2	Punto de fusión	3422 °C
Resistividad eléctrica	(RT) 52.8 nΩ.m	Punto de ebullición	5555 °C
Energías de ionización	1ra. 770 kJ/mol 2da. 1700 kJ/mol	Modulo de Young	411 GPa

Tabla 1. Tabla de datos del tungsteno [37, 38].

La configuración del átomo de tungsteno en el estado basal es [Xe] 4f¹⁴5d⁴6s². Esto significa que las capas K, L, M y N están completas, mientras que las capas O y P están incompletas. Los electrones 5d⁴ son los responsables de las propiedades físicas y químicas del tungsteno. El estado de oxidación más común del tungsteno es +6. El tungsteno puro es color gris acero, es un metal duro con una dureza mineral de 7.5. Posee el punto de fusión más alto de todos los metales (3422°C). Incluso a alta temperatura por encima de los 1700 °C, el tungsteno tiene una presión de vapor muy baja y una fuerza de tensión muy alta. Así mismo, posee una excelente resistencia a la mayoría de los ácidos minerales.

1.3.2 La estructura del óxido de tungsteno [38–40]

El sistema tungsteno-oxígeno (figura 5) es uno de los más complejos. Además de la estequiometría estable de los óxidos binarios, como el de WO₃ (α-óxido de tungsteno), W₂₀O₅₈ (β-óxido de tungsteno), W₁₈O₄₉ (γ-óxido de tungsteno, WO_{2.72}) y el dióxido de tungsteno (WO₂), existen una gran variedad de óxidos de tungsteno no estequiométricos. También

existen una gran cantidad de compuestos de óxidos de tungsteno ternarios, tales como lo son el tungstato y los ácidos túngsticos.

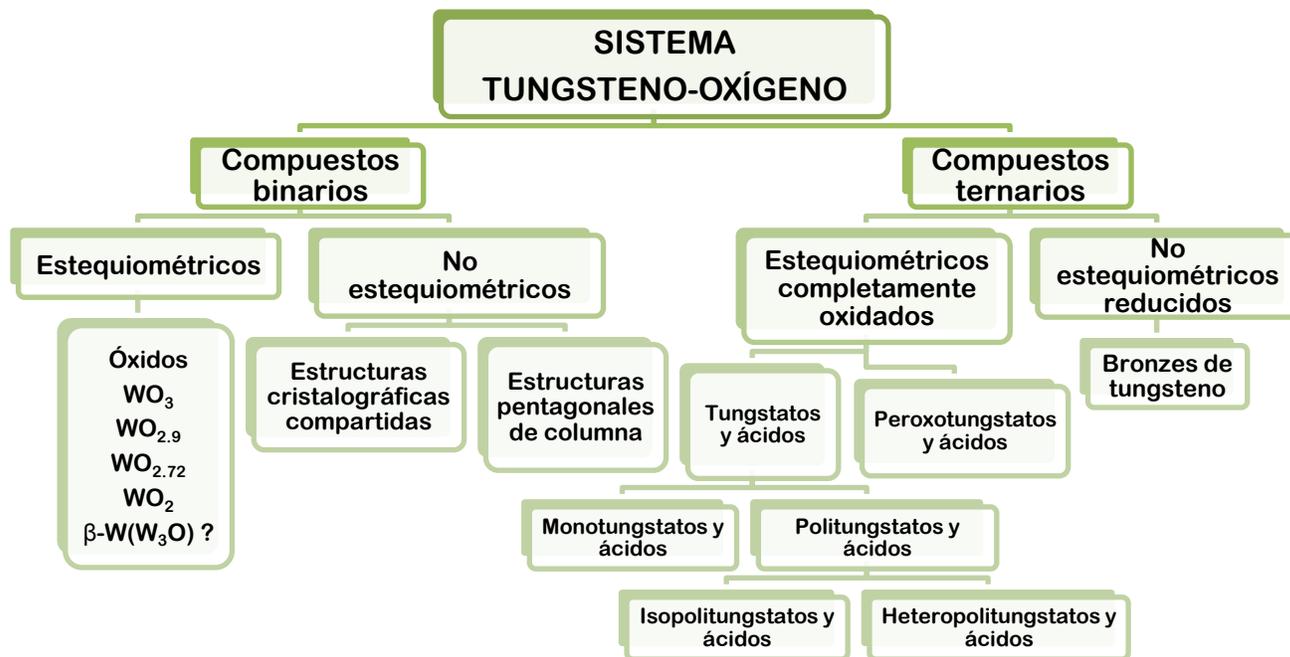


Figura 5. Sistema Tungsteno-oxígeno [40].

En la mayoría de los óxidos predomina el estado de oxidación +6, con 6 átomos de oxígeno enlazados a cada átomo de tungsteno en una configuración octaédrica. En el estado completamente oxidado (WO_3), el trióxido de tungsteno exhibe una estructura cúbica con octaedros WO_6 arreglados en una configuración donde se comparten esquinas (figura 6). En óxidos reducidos (WO_x , $2 < x < 3$), se presentan combinaciones intercaladas de esquina, borde y compartimientos de las caras y donde arreglos de octaedros de WO_6 comúnmente están presentes. Una mayor complicación de la estructura cristalográfica de estos compuestos son los tetraedros de WO_4 y bipirámides pentagonales de WO_7 que son frecuentemente encontrados en óxidos completamente oxidados y en óxidos parcialmente reducidos respectivamente. Con tantos arreglos de configuraciones no es difícil imaginar que se han descubierto cientos o miles de especies de óxidos de tungsteno [40]. Es por esta razón que

muchos productos intermediarios que son sensibles a las condiciones de crecimiento son producidos en el proceso experimental al sintetizar nanoestructuras de óxidos de tungsteno. Por todo esto, es muy difícil controlar el crecimiento de nanoestructuras de óxido de tungsteno, de tal forma que hay menos trabajos reportados de síntesis de este tipo de nanoestructuras que de otros materiales.

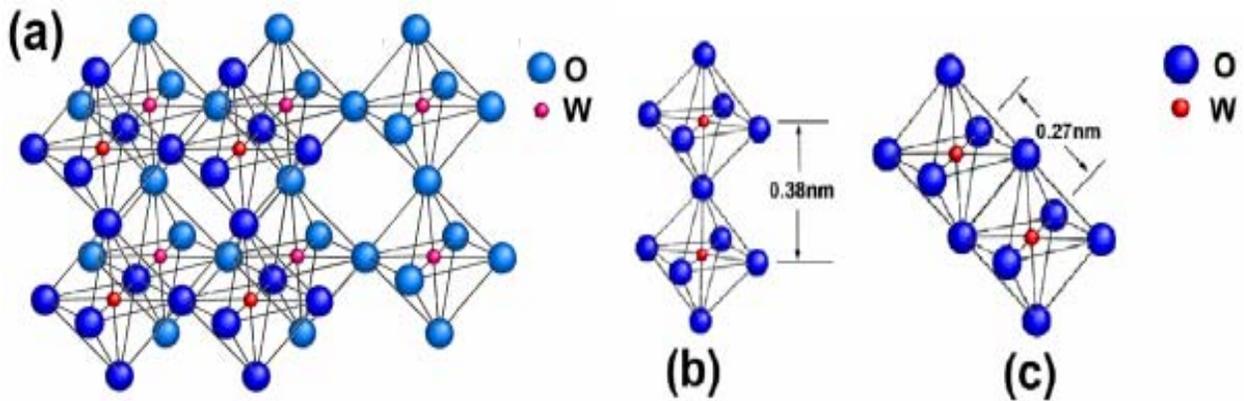


Figura 6. (a) Estructura cristalina de WO_3 en la fase cúbica. (b) Dos unidades de octaedros de WO_6 comparten esquinas. (c) Dos unidades de octaedros de WO_6 comparten bordes [40].

1.3.3 Propiedades del óxido de tungsteno

La resistividad eléctrica del trióxido de tungsteno (α -óxido de tungsteno) está entre 0.14 y 0.18 $\Omega \cdot \text{cm}$, lo cual muestra que el óxido de tungsteno completamente oxidado tiene una baja conductividad (típicamente la resistividad para de un material conductor esta alrededor de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$). Sin embargo, en la estructura del trióxido de tungsteno están presentes vacancias de oxígeno, las cuales incrementan la formación de estados donadores de electrones, lo cual hace al óxido de tungsteno un material semiconductor [41]. Reduciendo el estado de oxidación W^{+6} a menores estados de oxidación se producen más transportadores donadores, los cuales cambian las propiedades de transporte de carga del óxido de

tungsteno. Por ejemplo, la resistividad eléctrica del (β -óxido de tungsteno WO_{2.9}) y W₁₈O₄₉ (γ -óxido de tungsteno WO_{2.72}) son $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y $(2-3) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ respectivamente [38], las cuales son muy cercanas a las de los materiales conductores. Las vacancias de oxígeno pueden ser generadas por varios métodos, tales como gases, voltaje, luz, etc. Esto resalta las propiedades electrocrómicas, optocrómicas y gasocrómicas del óxido de tungsteno y responde el porqué es ampliamente usado en sensores y dispositivos ópticos. Por ejemplo, cuando el óxido de tungsteno se usa como sensor de gas, este detecta el hidrógeno, ya que algunos átomos de oxígeno son liberados del óxido de tungsteno para combinarse con hidrógeno, lo cual incrementa la conductividad del óxido de tungsteno. Cuando el hidrógeno es removido, el óxido de tungsteno absorbe oxígeno del aire a altas temperaturas (200–400 °C) y entonces la conductividad decrece y el hidrógeno puede ser detectado y medido mediante el cambio de conductancia del material.

1.3.3.1 Propiedades electro-ópticas y confinamiento cuántico del óxido de tungsteno

Sobre las propiedades electro-ópticas del óxido de tungsteno Park *et al.* realizaron una investigación sobre la fotoluminiscencia de óxidos de tungsteno nanoestructurados [42]. Ellos encontraron que los picos más fuertes ocurren a longitudes de onda ligeramente diferentes para diferentes longitudes de nanobarras, las nanobarras más cortas emiten a longitudes de onda más cortas (figura 7).

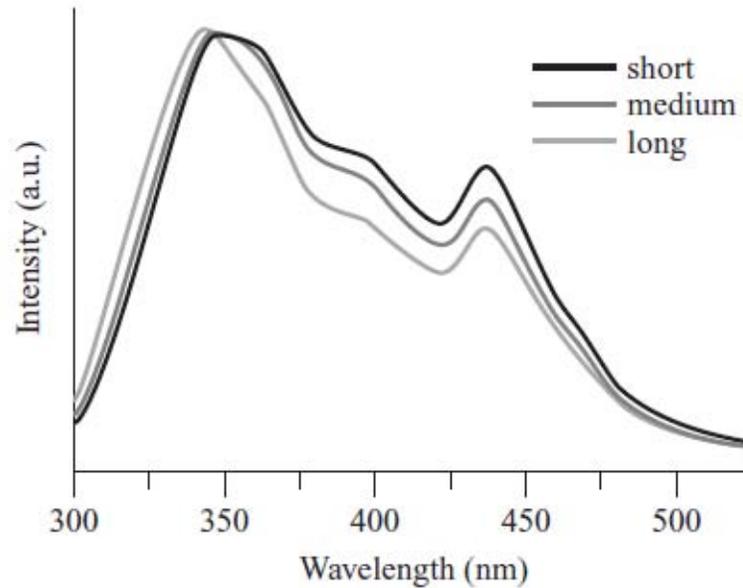


Figura 7. Espectro de fotoluminiscencia de nanobarras cortas (25 nm), medias (75 nm) y largas (130 nm). Los picos principales están a 345 nm y 437 nm. El pico a 345 nm es probablemente resultado de la banda prohibida, mientras que el pico a 437 nm se puede deber a vacancias de oxígeno.

El grupo de Park concluyó que este efecto era resultado del confinamiento cuántico, el cual es una transición banda-banda. Lou y Zeng también llegaron a la misma conclusión [43]. De forma esencial esto indica que las dimensiones del material no permiten interacciones orbital-orbital para formar de manera continua las bandas de valencia y de conducción. Por tanto, los electrones pueden sólo existir a niveles discretos de energía. El cambio en la longitud de onda ocurre cuando los electrones caen del nivel de energía más cercano al nivel de energía del bulbo normalmente excitado por esta longitud de onda [44].

Además, estudiando la física del confinamiento cuántico, esto tiene aplicaciones importantes en el campo de láseres y otros dispositivos electrónicos. Los láseres en estado sólido están basados en un confinamiento de dos dimensiones (los electrones son libres de moverse en dos dimensiones, un plano), lo cual resulta altamente funcional, pero

bastante ineficiente como pieza de un equipo. Los láseres basados en el confinamiento en una dimensión (permite a los electrones moverse sólo en una dimensión) son más eficientes y poderosos [44].

El pico de mayor energía también fue investigado por Park *et al.* La longitud de onda de este pico, 437 nm, no resultó dependiente del tamaño de las nanobarras como se puede observar en la figura 7, en lugar de eso, la intensidad del pico fue notablemente afectada. Basados en otras conclusiones hechas previamente por otros grupos mientras investigaban la emisión de películas de WO₃, el grupo de Park sospechó que este pico pudiera ser originado por la presencia de vacancias de oxígeno o defectos [42]. Debido a que las nanobarras más largas fueron resultado de un crecimiento más rápido (el tiempo de reacción para todas las nanobarras fue el mismo), puede ser razonable que estas nanobarras hayan incorporado más defectos en su estructura resultando en una mayor intensidad el pico a 437 nm. Esta justificación podría explicar el porqué este pico no es afectado por las dimensiones de las nanobarras, esto dado que las estructuras de banda del sistema son irrelevantes a la emisión [42].

Gillet *et al.* [46] examinaron la conductividad eléctrica de películas de WO₃. Ellos encontraron que la energía de activación de la conductividad de la superficie en las películas varía por un factor de más de dos cambiando la presión parcial del oxígeno en el sistema de 0.2 mbar a 1 bar. Este cambio en la energía de activación es manifestado en un cambio en la conductividad de alrededor de tres órdenes de magnitud. La resistividad de estas películas con respecto al inverso de la temperatura es mostrada en la figura 8.

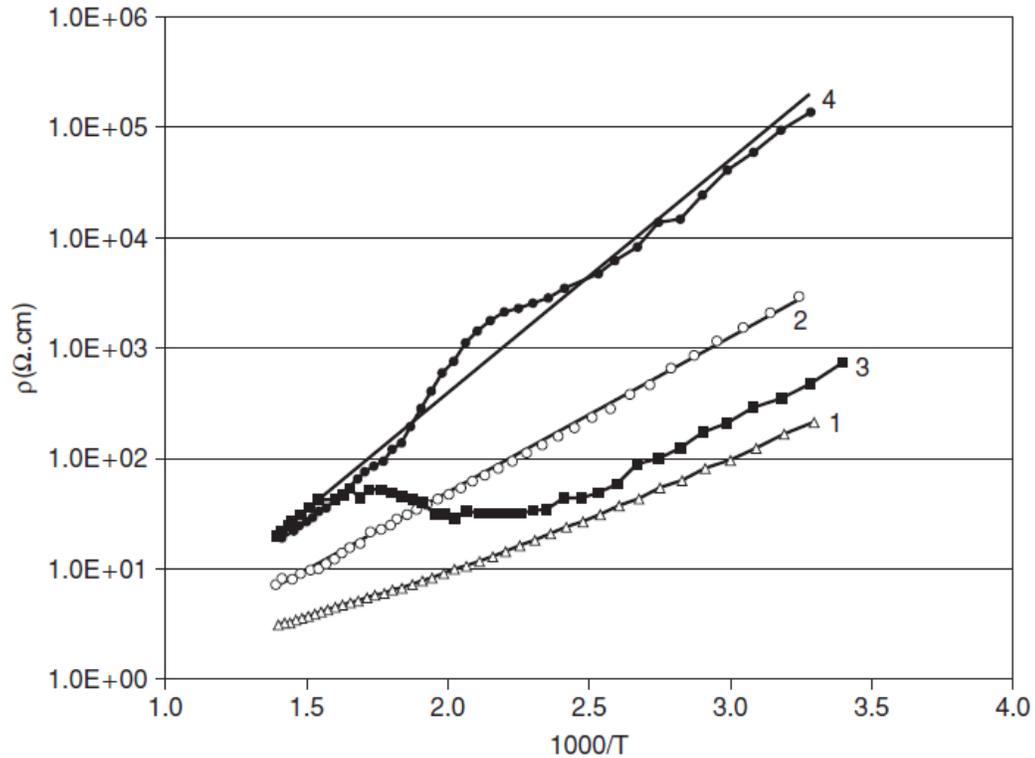


Figura 8. Resistividad de películas de WO_3 bajo varias presiones parciales de oxígeno Vs. el inverso de la temperatura. La curva 1 es en aire, $P= 10$ mbar; la curva 2 es en aire, $P= 1$ bar; las curvas 3 y 4 son en oxígeno, $P = 1$ bar. La curva 3 fue graficada mientras se incrementaba la temperatura, en cambio la curva 4 fue graficada durante el decremento de la temperatura.

El incremento en las vacancias de oxígeno disminuye la energía de activación de la conductividad eléctrica, que en este caso se refiere a la energía de ionización de las vacancias de oxígeno, porque a mayores concentraciones los orbitales de las vacancias empiezan a superponerse. Esto crea una banda de defecto reduciendo la energía necesaria para ionizar estos transportadores. Conforme se incrementa la concentración de defectos la banda de defecto se va ensanchando hasta eliminar por completo la banda prohibida [47].

Los resultados de Gillet *et al.* y Park *et al.* sugieren que es necesario tener algo de conocimiento de estructura de banda del óxido de tungsteno. Afortunadamente, durante el curso de su investigación sobre heterocatálisis de óxido de tungsteno-óxido de titanio, He *et al.* resumieron la estructura electrónica conocida del WO_3 [48]. La estructura está representada gráficamente en la figura 9 con la banda de conducción formando orbitales de tungsteno en el lado izquierdo de la figura y en el lado derecho formando orbitales de oxígeno. Debido a la geometría de octaedro WO_6 , el orbital 5d del tungsteno se divide en un nivel de baja energía t_{2g} que apunta hacia un espacio vacío y un nivel de alta energía e_g que apunta directamente al electronegativo ion de oxígeno. De forma similar, el orbital 2p del oxígeno se divide en un orbital $2p_{\pi}$ de alta energía que apunta hacia un espacio vacío y uno de menor energía $2p_{\sigma}$ que apunta hacia el electropositivo ion de tungsteno.

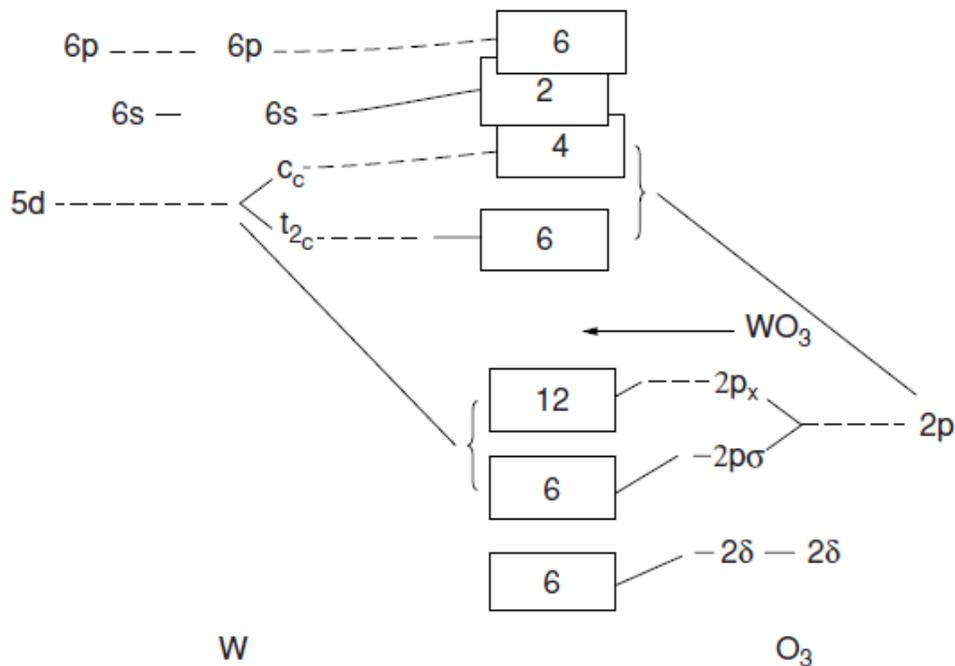


Figura 9. Representación de la estructura de banda del WO_3 . Los orbitales W_{5d} y O_{2p} están muy hibridados y relacionados entre sí, conduciendo a la deslocalización de los niveles e_g y t_{2g}

Los orbitales 5d del tungsteno y 2p del oxígeno están muy hibridizados. Para un WO₃ perfecto, sin defectos, estos niveles de energía resultan en una energía de banda prohibida de 2.6 eV, pero distorsiones en la red cristalina por defectos ensanchan esta banda [47]. De cualquier forma, mediante la adición de electrones a la estructura, ya sea por la aplicación de un campo eléctrico como en el caso de Gillet o mediante la exposición de la muestra a fotones lo suficientemente energéticos, las bandas de valencia y t_{2g} pueden ser llenadas, resultando en W⁺⁵ [48]. La energía de banda prohibida del estado W⁺⁵ es más pequeña que la del WO₃. Entonces, puede ser el hecho de la creación de estados W⁺⁵ los que afectan la estructura de banda del WO_{2.72} y causa la aparición del azul. Debido a la presencia de W⁺⁵ en WO₃ excitado, las películas de WO₃ pueden interactuar con la luz visible y también verse coloridas. Utilizando este efecto, los óxidos de tungsteno pueden ser usados como catalizadores [47].

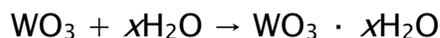
1.3.4 Oxidación y reducción del óxido de tungsteno

El tungsteno puede ser fácilmente oxidado al ser expuesto al aire u oxígeno. A temperatura ambiente de forma ordinaria existe una capa de óxido en una superficie de tungsteno aparentemente limpia. La tasa de oxidación es lenta a baja temperatura pero se incrementa al alcanzar la temperatura los 200 °C, en este momento el óxido está en la forma de trióxido de tungsteno (WO₃). Conforme la temperatura sube muy por encima de los 200 °C el proceso de oxidación se acelera. De 327–400 °C se forma una capa adherente de color azul, la cual corresponde a la forma WO_{2.72}. Esta capa adherente de WO_{2.75} protegerá al tungsteno de una oxidación posterior, entonces ocurre una conversión de trióxido de tungsteno a WO_{2.72}. De cualquier forma, la capa de óxido se rompe por encima de los 500 °C, por encima de los 600 °C se forma WO₃ sobre la capa azul [39]. El óxido de tungsteno parcialmente oxidado es comúnmente obtenido cuando se crecen nanoalambres de óxido de tungsteno usando

evaporación térmica de polvo de tungsteno o de metal de tungsteno en ausencia de oxígeno.

El tungsteno reacciona con agua a bajas proporciones y bajas temperaturas $3.8 \times 10^{-3} \text{mg.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ a 38 °C, [39]), para formar una capa de óxido no protectora. Las moléculas de agua absorbidas en la superficie del tungsteno se disociarán al principio y posteriormente los átomos de oxígeno se introducirán por difusión en el metal para formar el óxido mientras que el hidrógeno es liberado como elemento.

La oxidación del tungsteno con agua y la reducción de los óxidos de tungsteno con hidrógeno son muy similares, con la elevada presión parcial del agua o del hidrógeno manejando la reacción en una dirección en particular. La reacción de oxidación sigue la siguiente secuencia de reacciones [39]:



Esta reacción con el agua a 38 °C es muy lenta y se incrementa conforme se eleva la temperatura y la presión. La reacción con vapor de agua entre 20 y 500 °C conduce estrictamente a la formación de WO₃ ya que no se forman otros óxidos. Se ha encontrado que la proporción de esta reacción es dependiente de la temperatura y de la tasa de presión parcial del agua y del hidrógeno. Cuando ambas son bajas se forma WO₂. Conforme estas presiones se incrementan se producirán más formas oxidadas (WO_{2.72}, WO_{2.9} y finalmente WO₃) [39]. Adicionalmente, a mayores temperaturas se favorecen las formas más oxidadas. Cabe denotar que óxidos hidratados pueden ser fácilmente volatilizados por encima de los 900 °C, siendo la forma más volátil el WO₂(OH)_{2.15}. Este compuesto volátil puede jugar un rol crucial en la formación de nanobarras de óxido de tungsteno [43, 44]. Mediante la adición de hidrógeno al sistema las

reacciones se pueden revertir y el óxido de tungsteno se puede reducir en vez de oxidarse. Debido a la volatilidad descrita anteriormente las condiciones de reacción pueden cambiar de manera importante la morfología del producto final. Por ejemplo, cuando se reduce WO₃ a W, con cambios en las condiciones de reacción se pueden ajustar el promedio del tamaño del grano, la distribución del grano, la forma del grano, la aglomeración, etc. Con tal versatilidad es que la volatilidad del WO₂(OH)₂ ha sido utilizada para crear morfologías unidimensionales[39].

1.4 Óxido de tungsteno a nanoescala

1.4.1 Métodos de preparación de nanoestructuras de óxido de tungsteno

De forma general, los métodos de síntesis para la generación de nanoestructuras de óxidos metálicos requieren en la mayoría de los casos condiciones extremas de temperatura (1000–3000°C) y largos tiempos de reacción (desde una hora hasta un mes), así como el empleo de surfactantes, catalizadores, etc., lo cual genera altos costos y procesos de purificación complejos.

1.4.1.1 Sol-gel

La co-precipitación directa de los componentes del óxido a partir de una solución y la subsecuente calcinación es la secuencia que siguen procesos como sol-gel o microemulsión; utilizando este tipo de procesos es posible en algunos casos controlar la estequiometría de las nanoestructuras del óxido de una manera precisa. Estas técnicas son muy utilizadas en la síntesis de catalizadores y cerámicos. El proceso sol-gel aplicado para la síntesis de recubrimientos de óxidos es llevada a cabo típicamente vía hidrólisis y reacciones de condensación partiendo de compuestos órgano

metálicos o sales inorgánicas. En el caso de películas de óxido de tungsteno electrocrómicas, se han utilizado diversos precursores, los cuales consisten básicamente en alcóxidos de tungsteno [49], cloroalcóxidos [50], tungstato de sodio [51] y ácido peroxopolitúngstico [52]. Las propiedades de las películas elaboradas por este método pueden ser controladas variando los parámetros de la solución como viscosidad y pH, o modificando la temperatura de calentamiento [51]. Nilgün Özer realizó un trabajo utilizando el método sol-gel para depositar películas de WO_3 y poder determinar sus propiedades ópticas y electrocrómicas [53]. Özer hizo el experimento a partir de dos diferentes precursores, oxiclورو de tungsteno ($S WO_3$) y un complejo de tungsteno ($D WO_3$). Los estudios de difracción mostraron que ambas películas son amorfas. Encontró que el índice de refracción y la coloración electrocrómica dependían de la química de la solución (figura 10).

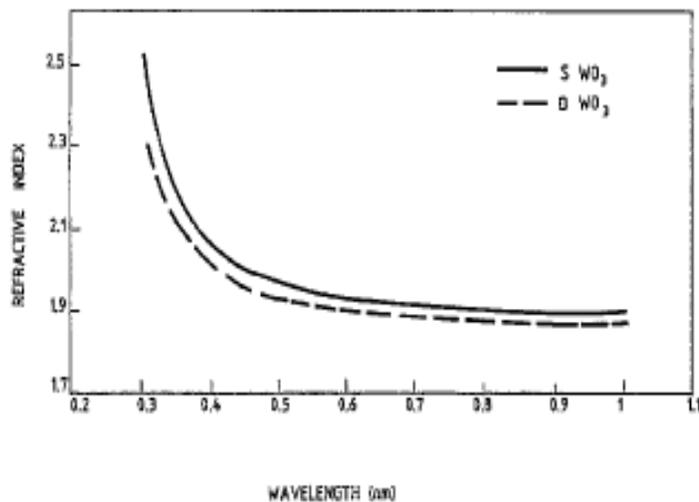


Figura 10. Índice de refracción Vs. longitud de onda de películas amorfas de $S WO_3$ y $D WO_3$.

Ambas películas mostraron baja absorción y alta transparencia en el rango del visible. Otro dato importante es que el valor del índice de refracción de las películas de $S WO_3$ fue mayor que el de la película de $D WO_3$. Las propiedades ópticas y electroquímicas indicaron que ambas películas muestran reversibilidad electroquímica por debajo de 1600 ciclos sin cambio en el funcionamiento.

1.4.1.2 Depósito Químico por Vapor (CVD)

Otra técnica muy utilizada en la actualidad para la generación de nanoestructuras en varias aplicaciones industriales y tecnológicas (por ejemplo, en la fabricación de sensores y dispositivos electrónicos) es el depósito químico por vapor, denominado CVD por sus siglas en inglés (chemical vapor deposition). Por ejemplo, Zhang *et al.* [54] llevaron a cabo la síntesis de nanoalambres y nanopartículas de óxido de tungsteno sobre nitruro de aluminio (AlN) mediante el depósito químico por vapor a partir del calentamiento de un filamento de tungsteno. Realizaron la deposición variando la temperatura del sustrato, a 400°C la película consistió en nanoalambres de WO_3 con diámetro promedio de aproximadamente 200nm y longitud de $1\mu\text{m}$, mientras que al incrementar más la temperatura obtenían partículas a escala submicrométrica (figura 11).

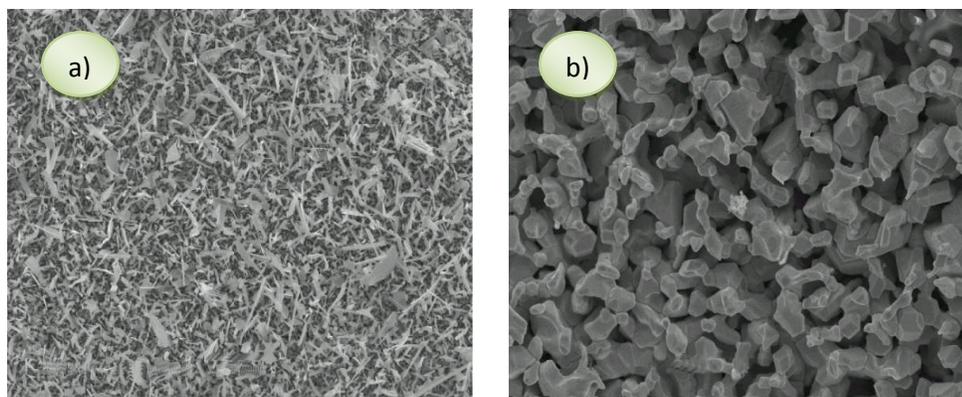


Figura 11. Imágenes de SEM de películas nanoestructuradas de óxido de tungsteno preparadas a una temperatura del sustrato de a) 400°C y b) 1000°C .

En este trabajo también realizaron mediciones de la conductividad eléctrica a las películas para analizar las variaciones de su efectividad como sensor a diferentes condiciones, y obtuvieron que la resistencia de los nanoalambres de WO_3 disminuye de $1.75\text{M}\Omega$ a $1.49\text{M}\Omega$ al incrementar la temperatura de 45°C a 80°C en condiciones atmosféricas. Otro resultado

interesante fue que después de rociar metano líquido sobre las películas de nanoalambres, el tiempo de respuesta de la señal fue de 90 milisegundos y el tiempo de recuperación de alrededor de 550 milisegundos (figura 12).

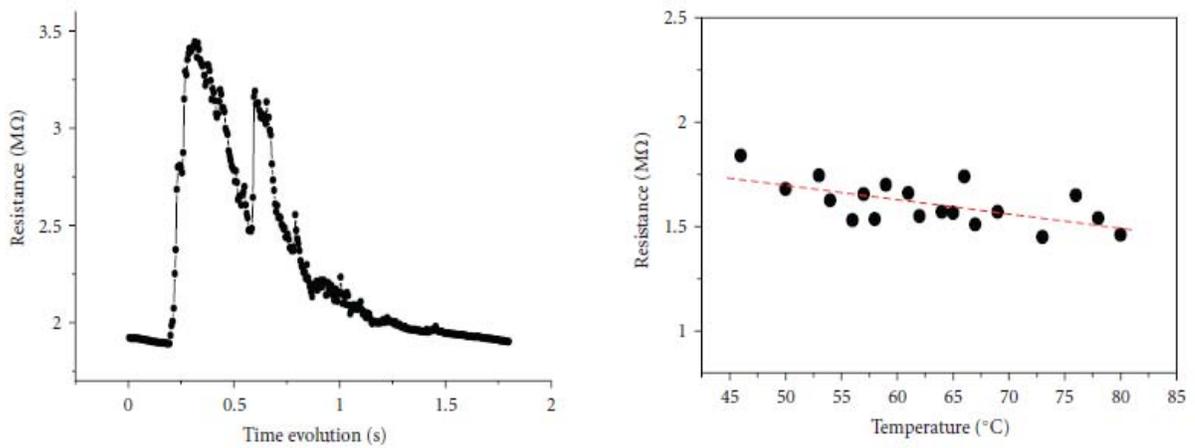


Figura 12. a) Evolución de la sensibilidad de los nanoalambres después de rociarlos con gas metano. b) Variación de la resistencia de los nanoalambres conforme se incrementa la temperatura.

1.4.1.3 Depósito por Laser Pulsado

Durante la última década el depósito por laser pulsado se ha establecido como una técnica muy versátil para la generación de nanopartículas y películas delgadas de óxidos, ya que es generalmente más fácil obtener la estequiometría deseada en la síntesis de materiales multielementos. Lethy et al. [55] llevo a cabo la investigación de nanoestructuras de WO₃ preparadas mediante depósito por láser pulsado sobre sustratos de cuarzo a una temperatura del sustrato de 600°C. Estudia además, el efecto de la presión de oxígeno en sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas. En su trabajo observaron que el control preciso de los parámetros de depósito pueden promover el crecimiento de películas de WO₃ estequiométricas con la estructura y propiedades ópticas deseadas. Dentro de los resultados que obtuvieron, el análisis de difracción de rayos x mostró la existencia de la fase monoclinica de W₁₈O₄₉ para las películas preparadas a bajas presiones de oxígeno

(0.006 y 0.033 mbar), mientras que para las películas depositadas a presiones de oxígeno más altas presentaron la fase ortorrómbica de WO_3 , aunado a esto, también hubo un cambio en la orientación preferencial de (010) a (001) con el aumento en la presión de oxígeno (figura 13).

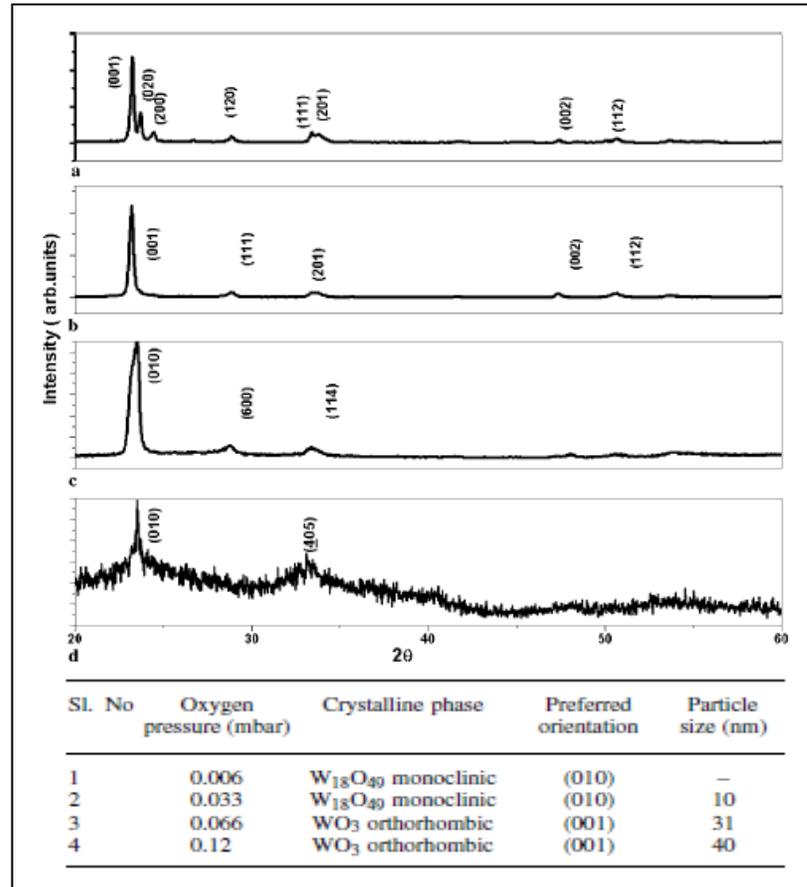


Figura 13. Patrones XRD de películas de óxido de tungsteno preparadas por ablación láser a una temperatura del sustrato de 600°C a diferentes presiones de oxígeno. (a) 0.12 mbar, (b) 0.066 mbar, (c) 0.033 mbar y (d) 0.006 mbar.

Los valores de energía de banda prohibida resultaron ser 2.65, 2.89, 3.13 y 3.24 eV para las películas depositadas a presiones de oxígeno de 0.006, 0.033, 0.066 y 0.12 mbar respectivamente (figura 14). Se observó un corrimiento hacia el azul de energía de banda prohibida de 2.65 a 3.24 eV para las películas donde la presión de oxígeno se incrementó de 0.006 a 0.12 mbar. Cálculos de la energía de banda prohibida de películas de óxido de tungsteno llevados a cabo por Wijs [56] revelan que la deficiencia de

oxígeno está correlacionada con la formación de estados muy localizados en la banda prohibida. Por lo que el ensanchamiento en la energía de banda prohibida puede atribuirse a la reducción de las vacancias de oxígeno al hacer crecer películas de óxido de tungsteno con incrementos en la presión de oxígeno.

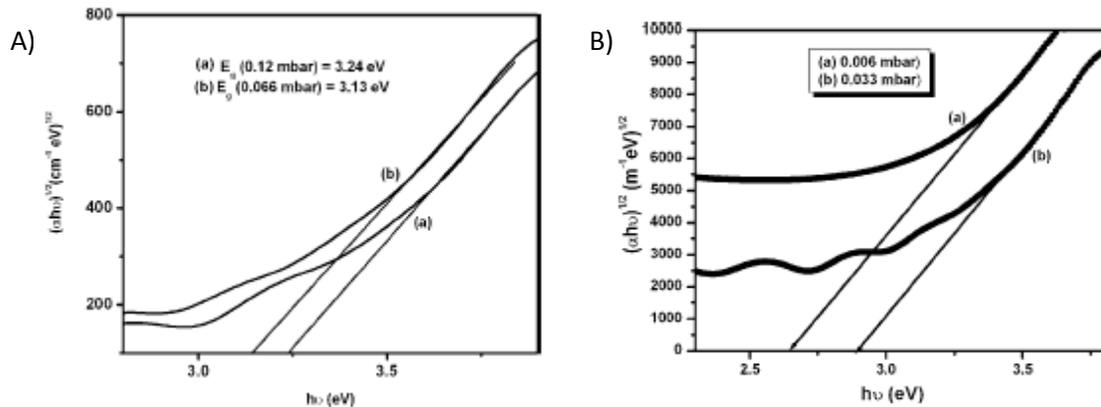


Figura 14. Gráficas $(\alpha hv)^{1/2}$ Vs. $h\nu$ de películas de óxido de tungsteno preparadas por ablación láser a presiones de oxígeno de: A) (a) 0.12 mbar y (b) 0.066 mbar; B) (a) 0.006 mbar y (b) 0.033 mbar.

1.4.1.4 Síntesis Solvotérmica

Otro de los métodos más empleados para la síntesis de óxidos metálicos es el método solvotérmico. El término solvotérmico se refiere a reacciones en líquido o un medio supercrítico a temperaturas mayores que el punto de ebullición del medio. Las reacciones hidrotérmicas son un tipo de reacción solvotérmica. Para llevar a cabo reacciones a temperaturas mayores que el punto de ebullición del medio se requiere del uso de autoclaves. Cabe denotar que la estructura del líquido empleado como solvente es prácticamente invariable tanto por debajo, como por encima de su punto de ebullición dado que la compresibilidad del líquido es muy pequeña (cerca de su punto crítico la estructura del solvente es drásticamente alterada por cambios en la densidad del solvente). Altas presiones pueden incrementar o disminuir la tasa de reacción, depende del volumen relativo del complejo activado en el estado de transición y el volumen de las moléculas iniciales. No obstante, es bien sabido que para

medir el efecto de la presión en la reacción es necesaria una escala-GPa de presión. Esto significa que la presión autógena creada por la presión de vapor del solvente tiene solo un efecto menor en la tasa de reacción. Entonces, no hay necesidad de diferenciar las reacciones a temperaturas por debajo o por encima de su punto de ebullición. Consecuentemente es mejor definir el proceso solvotérmico simplemente como la reacción en un medio líquido a altas temperaturas.

La mayoría de los productos obtenidos por el método solvotérmico son nano o micro partículas con morfologías bien definidas [57]. La distribución del tamaño de la partícula del producto es usualmente muy reducida y la formación de partículas nonodispersadas es reportada frecuentemente [58,59]. Cuando las moléculas del solvente o aditivos son preferencialmente adsorbidos sobre la superficie de los productos (o tienen una interacción específica), el crecimiento de la superficie de los mismos es improbable y por tanto, mediante este método se pueden ser obtenidos productos con morfologías únicas (60–62). En esta técnica, los complejos metálicos son descompuestos térmicamente, ya sea por calentamiento de los componentes hasta su punto de ebullición en una atmosfera inerte o utilizando una autoclave. Un agente estabilizador (capping agent) se añade a la reacción en un punto deseable para inhibir el crecimiento de las partículas proporcionando de esta manera una estabilización evitando la aglomeración de las mismas, ejemplos de estos agentes estabilizadores son: aminas de cadena larga, tioles u óxido trioctilfosfina [57].

La síntesis solvotérmica para la obtención de óxidos metálicos puede ser llevada a cabo de diversas formas: deshidratación solvotérmica de hidróxidos metálicos, descomposición solvotérmica de alcóxidos metálicos, síntesis solvotérmica de óxidos mixtos, cristalización solvotérmica de óxidos amorfos, intercambio iónico solvotérmico o también llamada intercalación solvotérmica y por oxidación solvotérmica de metales (ver figura 15).

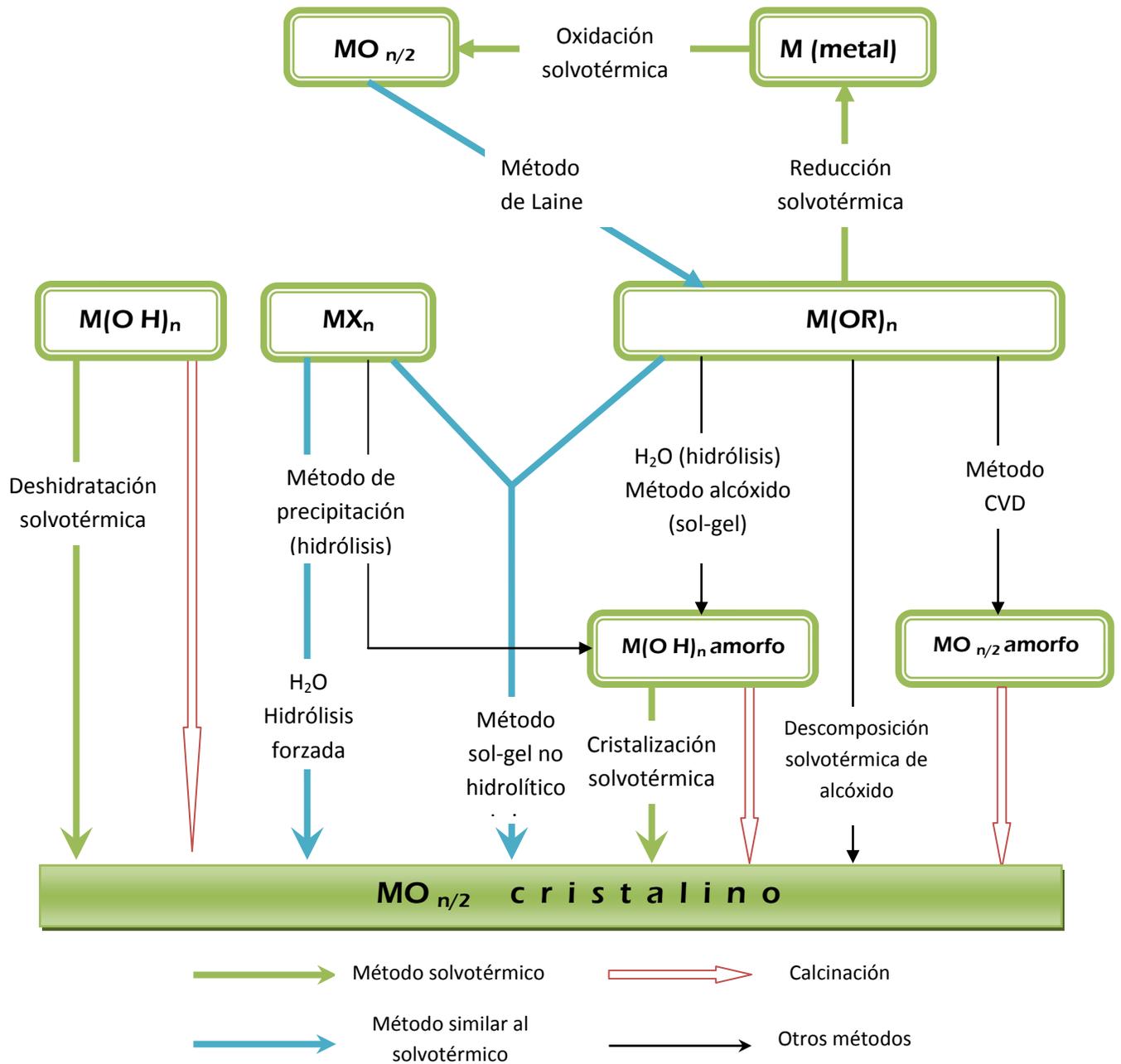


Figura 15. Rutas solvotérmicas para sintetizar partículas cristalinas de óxidos metálicos [57].

Las rutas solvotérmicas han sido empleadas recientemente por los investigadores para la generación de nanoestructuras de óxido de tungsteno, ejemplo de ello es la síntesis hidrotérmica de nanocintas de

óxido de tungsteno llevada a cabo por Xuchun Song et al. [63]. La síntesis fue realizada en una autoclave con un tiempo de reacción de 12 horas y una temperatura de 180°C, utilizando como precursor H₂WO₄ y la adición de cetiltrimetil-amonio (CTAB) como agente estabilizador, así como Na₂S y HCl. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el CTAB funcionó como un buen agente dispersor, ya que sin la adición del mismo, los nanocristales se aglomeraban y que conforme el contenido de HCl decrecía, la longitud de las nanocintas de WO₃ se incrementaba (figura 16).

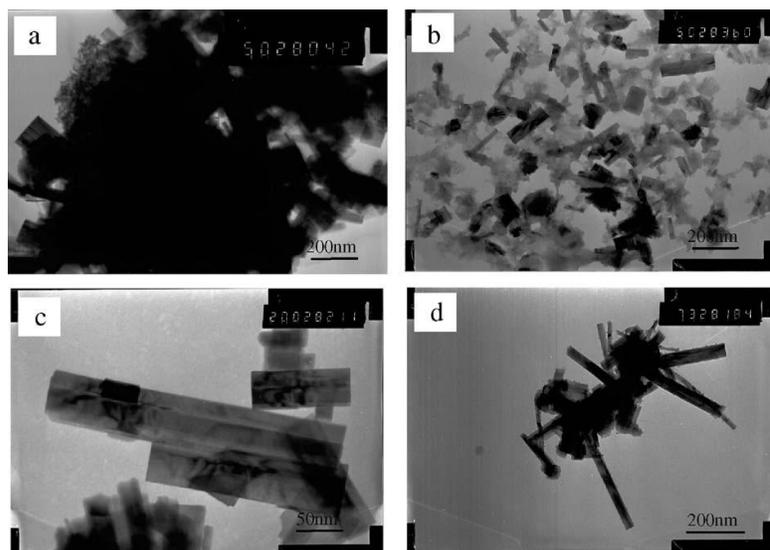


Figura 16. Imágenes de TEM de nanocristales de WO₃ en diferentes condiciones de reacción: a) (a) 1.2 g Na₂S y 5 ml HCl (3 M) sin CTAB, (b) CTAB sin Na₂S, (c) (d) 1.2 g Na₂S y 0.8 g CTAB con 10 ml y 7 ml HCl (3 M) respectivamente.

Mediante la síntesis solvotérmica es posible obtener nanoestructuras orientadas, tal es el caso del trabajo realizado por Zhanjun Gu *et al.* [64]. En esta síntesis se llevo a cabo la reacción solvotérmica a 180°C por 2–24 horas, utilizando ácido túngstico coloidal (WO₃.xH₂O) como precursor y la adición de ácido oxálico (H₂C₂O₄) y sulfato de litio (Li₂SO₄) como agente dispersor y direccionador estructural respectivamente. Se obtuvieron una especie de agregados en forma de barra (con diámetro de 200–400 nm y 5–10 μm de largo) [figura 17] compuestos a su vez de nanoalambres de h-WO₃.

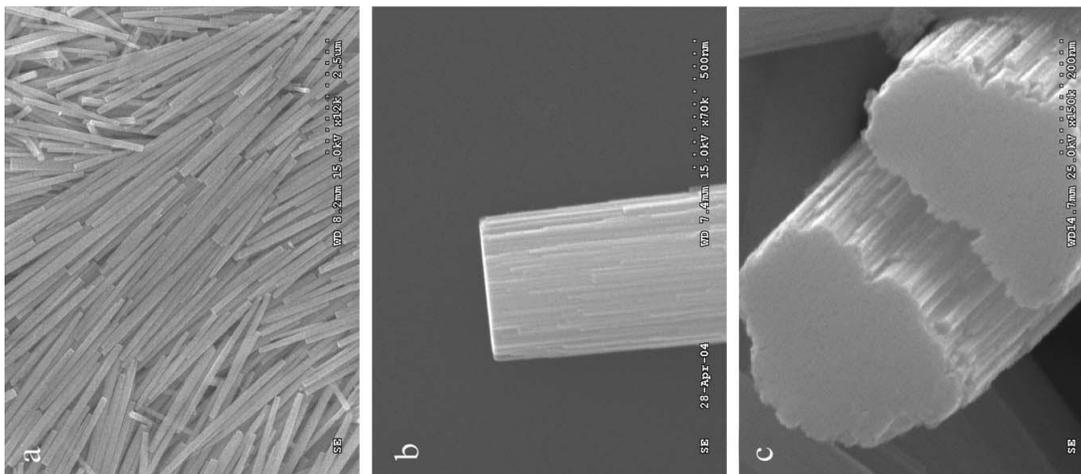


Figura 17. Imágenes de SEM de agregados tipo barras de nanoalambres de WO_3 .

Se observó que conforme se incrementaba el tiempo de reacción la longitud de los agregados de nanoalambres se incrementaba pero el diámetro de los nanoalambres no sufría grandes cambios. También se pudo determinar que a más de 24 horas de reacción la longitud de los agregados permanecía prácticamente invariable. Se pudo observar que sin la adición de $H_2C_2O_4$ sólo se forman agregados irregulares de nanobarras, lo cual significa que el $H_2C_2O_4$ juega un papel crucial en la formación de agregados regulares en forma de barra generando las suficientes cantidades y tamaños de partículas coloidales como núcleo de agregados de WO_3 para el subsecuente crecimiento hidrotérmico. El sulfato de litio también tiene un rol importante en la determinación de la estructura y morfología, ya que cuando el experimento fue llevado a cabo en ausencia de Li_2SO_4 sólo se obtuvieron nanopartículas irregulares de WO_3 . Se observó que variando la cantidad de Li_2SO_4 adicionada a la solución de ácido túngstico se pueden obtener nanopartículas hexagonales y/o ortorrómbicas de WO_3 .

1.4.2 Aplicaciones de nanoalambres y nanobarras de óxido de tungsteno

En años recientes las estructuras de metales de transición han ganado gran atención debido a sus propiedades únicas. Dentro de los óxidos de metales de transición, los óxidos de tungsteno han sido de gran interés, dadas sus características distintivas que conducen a un gran número de aplicaciones actuales y futuras. Dichas aplicaciones incluyen: sensores de gas y humedad, dispositivos ópticos y electrónicos, ventanas electrocrómicas, catalizadores y varias más (65–70). A continuación se mencionan algunos trabajos recientes que involucran aplicaciones importantes de nanoestructuras de óxido de tungsteno.

1.4.2.1 Sensor de Gas

La presencia o ausencia de oxígeno en la red cristalina de WO_x tiene un gran efecto en su conductividad, es por esto que este material puede tener muchos usos como sensor de oxígeno. También ha mostrado tener sensibilidad a H_2S , H_2 , CS_2 y numerosos hidrocarburos (71). Un buen sensor de gas tiene dos propiedades principales, un gran cambio en su conductividad en la presencia de un gas en particular, debido a altas tasas de adsorción, y que el gas se desorba rápidamente, para que el sensor responda también rápidamente a cambios en las concentraciones de gas. Chandra Sekhar Rout *et al.* [72] realizaron un trabajo para desarrollar sensores de H_2S utilizando nanoestructuras de óxidos metálicos, dado que el H_2S es un gas tóxico que se emplea de forma amplia en laboratorios y en la industria. En su trabajo investigaron las características sensitivas al H_2S en el rango de 1–1000 ppm y temperaturas de 40–250°C de nanopartículas y nanoplaquetas de WO_3 y de nanoalambres de $WO_{2.72}$ (figura 18).

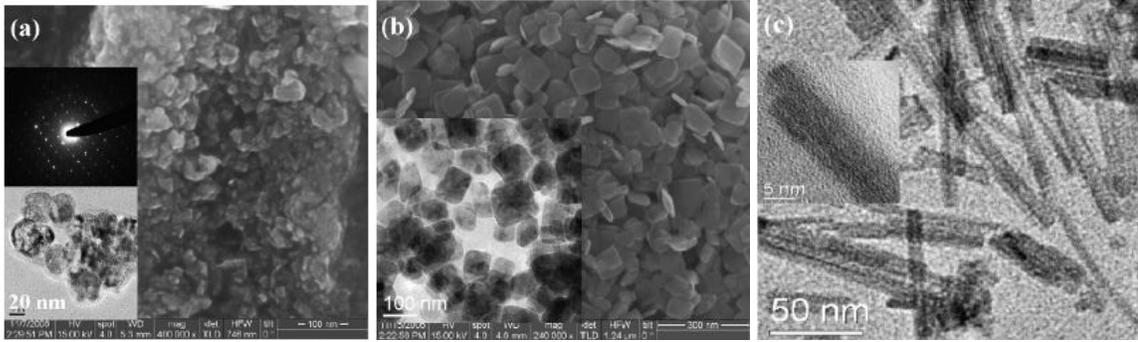


Figura 18. Imágenes de FESEM de (a) nanopartículas de WO_3 con imagen y patrón de difracción de TEM en recuadro; (b) nanoplaquetas de WO_3 con imagen de TEM en recuadro; (c) Imagen de TEM de nanoalambres de $WO_{2.72}$.

La investigación de Chandra Sekhar Rout *et al.* mostró que los mejores resultados fueron obtenidos por los nanoalambres de $WO_{2.72}$ a 250°C donde los tiempos de respuesta alcanzaron 3313 para una concentración de 1000 ppm de H_2S y 121 para 10 ppm (figura 19), mientras que las nanopartículas de WO_3 fueron las que tuvieron una respuesta menor donde la mayor respuesta encontrada fue de 757 para una concentración de 1000 ppm de H_2S a 250°C .

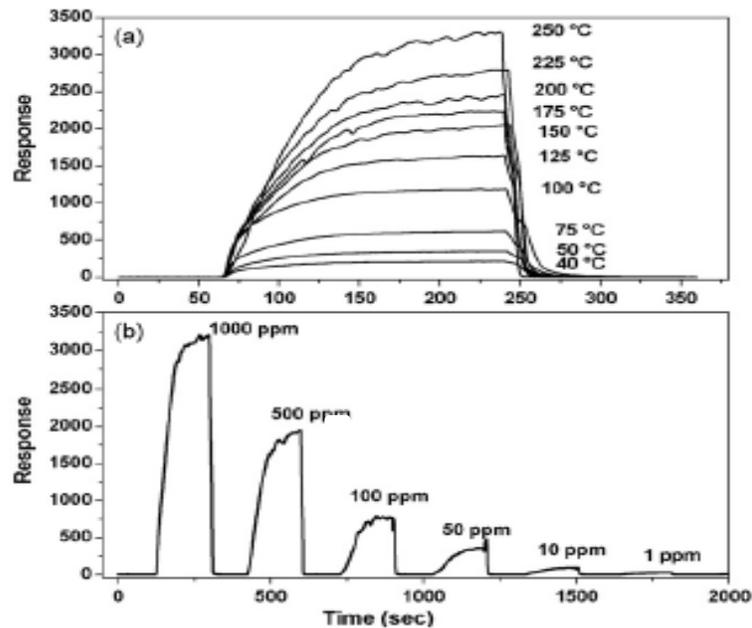


Figura 19. Características sensitivas de nanoalambres de $WO_{2.72}$ hasta 1000 ppm de H_2S y la variación de la respuesta con la concentración a temperaturas $40\text{--}250^\circ\text{C}$.

Los emisores de campo son componentes centrales de muchos dispositivos electrónicos. Estos incluyen, tubos de rayos catódicos, generadores de rayos-X, amplificadores de microondas, entre otros [73]. Estos dispositivos basan su funcionamiento en la emisión de electrones debido a la presencia de un campo eléctrico muy amplio. Las estructuras unidimensionales como los nanoalambres son ideales para esta aplicación, ya que pueden generar campos eléctricos muy grandes, los cuales son muy difíciles de generar por materiales no nanoestructurados. Los campos que generan las nanoestructuras llegan a ser mayores de $3 \text{ kV}/\mu\text{m}$ [74]. Zou *et al.* [75] realizaron la síntesis de una red tridimensional de nanoalambres de óxido de tungsteno por evaporación térmica (figura 20) y analizaron sus propiedades como emisores de campo.

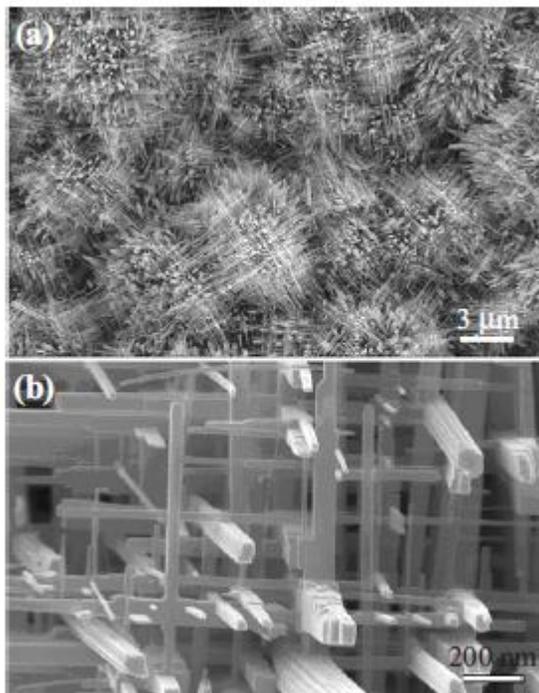


Figura 20. Imágenes de SEM de la red de nanoalambres de óxido de tungsteno, (a) baja magnificación, (b) alta magnificación.

Lo que encontraron fue que la red de nanoalambres de óxido de tungsteno tuvo una conexión de campo (turn-on field, se refiere a el campo eléctrico requerido para producir una densidad de corriente de $10\mu\text{A cm}^{-2}$) de 13.85 MVm^{-1} (figura 21), el cual es comparable con los valores reportados para nanoalambres de Co alineados verticalmente [76], nanoalambres de RuO_2 [77], nanoalambres de ZnO [78], entre otros.

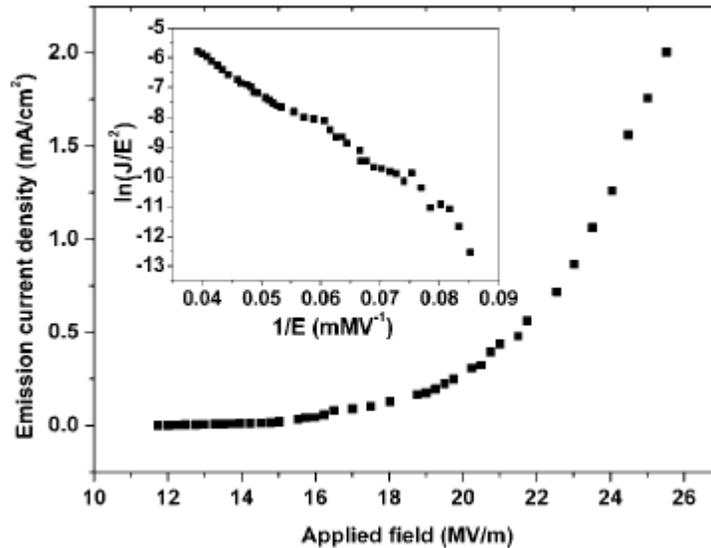


Figura 21. Gráfica de densidad de emisión de corriente (J) en función del campo eléctrico aplicado. En el recuadro se presenta su correspondiente gráfica de Fowler-Nordheim (FN).

Dado que los nanoalambres forman una red tridimensional que apunta a diferentes direcciones, los autores proponen la posibilidad de diseñar un nanodispositivo de emisión de campo que utilice esta característica y que la emisión de electrones de los nanoalambres ocurra en diferentes direcciones a diferencia de los emisores normales, los cuales emiten electrones en una sola dirección.

1.4.2.3 Catalizador

Dadas sus propiedades electrónicas, particularmente su banda prohibida en el ultravioleta-visible, los óxidos de tungsteno han sido objeto de varios estudios catalíticos. Kohler and Gopel examinaron las propiedades electrocatalíticas del WO_{2.72} utilizando técnicas espectroscópicas de análisis de superficies [79]. Ellos encontraron que los iones OH⁻ se adsorben en la superficie del material y donan su electrón a cationes de la superficie. Ellos observaron esto utilizando XPS UPS para revelar que los iones de tungsteno de la superficie habían sido reducidos al estado del electrón W_{5d1}, el cual argumentan es esencial para la formación de radicales de superóxido adsorbido [80, 81]. Finalmente, sus experimentos de fuerza electromotriz demostraron que la actividad del OH⁻ determina la actividad de los iones de superóxido adsorbidos, donde la superficie del tungsteno actúa para transferir un electrón del adsorbido OH⁻ a la adsorción de oxígeno. Esto es, los sitios parcialmente reducidos del electrodo de WO_{2.72} son los que facilitan estas reacciones.

Lindgren también investigó los efectos electrocatalíticos del óxido de tungsteno [82]. En su trabajo utilizó WO₃ para oxidar agua, poniendo particular atención en la naturaleza de fotoinducción del proceso. Encontró que el material tenía características favorables como una tasa baja de recombinación de los transportadores de carga. Estas propiedades resultan en una buena transferencia de electrones en el electrodo de WO₃. A pesar de esto, encontró un gran número de dificultades. Mientras que películas más delgadas tendían a tener un mejor comportamiento catalítico, también eran más susceptibles a romperse. Además, la banda prohibida sin defectos de WO₃ es alrededor de 2.6 eV, la cual es muy grande como para que el material sea eficiente bajo radiación solar (celdas solares de silicio tienen una banda prohibida de 1.1 eV). Lindgren menciona como posible solución a este problema el construir un heterocatalizador de óxido de tungsteno y otro óxido metálico semiconductor.

1.4.2.4 Ánodo de Batería de Litio

Kai Huang *et al.* llevaron a cabo la síntesis hidrotérmica de nanobarras de $h\text{-WO}_3$ añadiendo Na_2SO_4 y estudiaron el funcionamiento electroquímico de los nanoalambres como material para ánodo en baterías de litio [83]. Las nanobarras de $h\text{-WO}_3$ utilizadas como material para ánodo en baterías de litio resultaron tener una gran estabilización en la carga y descarga del ión litio. La figura 22 muestra las curvas de descarga (inserción de Li) y carga (extracción de Li) de una celda con un electrodo de nanobarras de $h\text{-WO}_3$ ciclado en una solución electrolito de 1 M LiPF_6 EC/DMC (carbonato etileno/ dimetil carbonato) a una tasa de C/5 (un Li por unidad de fórmula en 5 horas) entre 1.7 y 4.2 V contra Li/Li^+ .

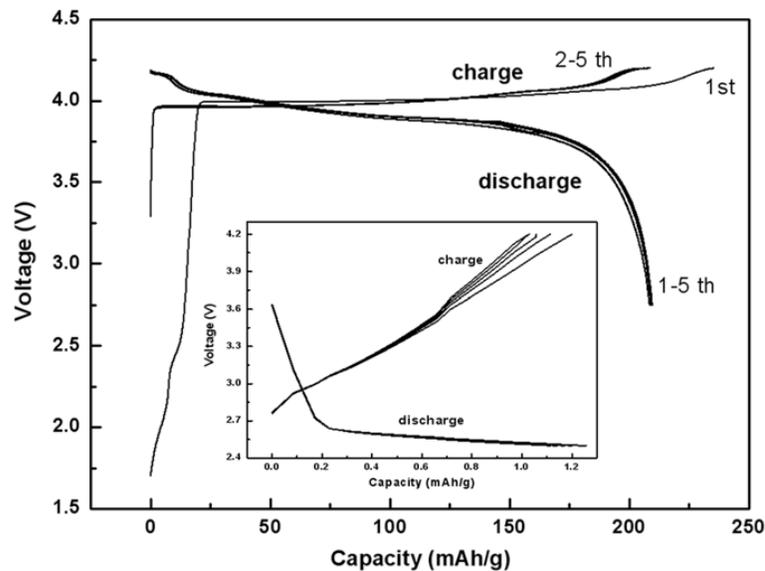


Figura 22. Curvas de descarga-carga galvanostática. El recuadro muestra las curvas para WO_3 no nanoestructurado.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los materiales reactivos, la descripción del procedimiento experimental y la aplicación de las técnicas de caracterización utilizadas.

El desarrollo experimental consistió en 2 etapas principales:



2.1 Síntesis solvotérmica de nanoalambres de WO_x

En este trabajo se llevo a cabo la síntesis de nanoestructuras de óxido de tungsteno utilizando WCl_6 como precursor y etanol como solvente. La síntesis se llevo a cabo por cuatro procedimientos muy similares, pero variando parámetros importantes como el tiempo de reacción y la adición de un aditivo a la solución precursora, en este caso ácido acético. Todo esto con el fin de observar variaciones en la morfología, cambios estructurales de la fase cristalina y en sus propiedades ópticas.

Se realizaron experimentos bajo diferentes procedimientos y se describen a continuación:

Procedimiento 1:

- Se preparó una solución 25 mM de WCl_6 en 38 mL de etanol. Se mezcló la solución hasta obtener una disolución completa del WCl_6 en el etanol (aproximadamente 10 minutos). La solución se traspasó a una autoclave con contenedor de teflón de 45 mL de capacidad.

- Se llevó a cabo la reacción solvotérmica en la autoclave a 200 °C por un tiempo de 10 horas.
- Se dejó enfriar a temperatura ambiente la autoclave. Ya fría se recolectó el precipitado (color azul oscuro), se lavó con metanol y se secó con aire a 80 °C.

Procedimiento 2:

- Se preparó una solución 25 mM de WCl₆ en 38 mL de etanol. Se mezcló la solución hasta obtener una disolución completa del WCl₆ en el etanol (aproximadamente 10 minutos). La solución se traspasó a una autoclave con contenedor de teflón de 45 mL de capacidad.
- Se llevó a cabo la reacción solvotérmica en la autoclave a 200 °C por un tiempo de 24 horas.
- Se dejó enfriar a temperatura ambiente la autoclave. Ya fría se recolectó el precipitado (color azul oscuro), se lavó con metanol y se secó con aire a 80 °C.

Procedimiento 3:

- Se preparó una solución 25 mM de WCl₆ en 38 mL de etanol. Se mezcló la solución hasta obtener una disolución completa del WCl₆ en el etanol (aproximadamente 10 minutos). Posteriormente se le añadieron 0.5 mL de ácido acético a la solución WCl₆/etanol y se mezcló por un minuto. La solución se traspasó a una autoclave con contenedor de teflón de 45 mL de capacidad.
- Se llevó a cabo la reacción solvotérmica en la autoclave a 200 °C por un tiempo de 10 horas.

- Se dejó enfriar a temperatura ambiente la autoclave. Ya fría se recolectó el precipitado (color azul oscuro), se lavó con metanol y se secó con aire a 80 °C.

Procedimiento 4:

- Se preparó una solución 25 mM de WCl₆ en 38 mL de etanol. Se mezcló la solución hasta obtener una disolución completa del WCl₆ en el etanol (aproximadamente 10 minutos). Posteriormente se le añadieron 0.5 mL de ácido acético a la solución WCl₆/etanol y se mezcló por un minuto. La solución se traspasó a una autoclave con contenedor de teflón de 45 mL de capacidad.
- Se llevó a cabo la reacción solvotérmica en la autoclave a 200 °C por un tiempo de 24 horas.
- Se dejó enfriar a temperatura ambiente la autoclave. Ya fría se recolectó el precipitado (color azul oscuro), se lavó con metanol y se secó con aire a 80 °C.

2.2 Caracterización de nanoalambres de WO_x

Después de haber realizado la síntesis solvotérmica, se procedió a caracterizar los nanoalambres de WO_x mediante varias técnicas de análisis: microscopía electrónica de barrido (SEM), para analizar la morfología; microscopía electrónica de transmisión (TEM), para determinar el tipo de nanoestructura obtenida así como su tamaño; difracción de rayos X (DRX) para verificar la existencia de cambios en la estructura cristalina, espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) para el análisis químico, espectroscopía UV-VIS y fotoluminiscencia para estudiar sus propiedades ópticas.

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas y equipos de caracterización de las muestras usadas para este proyecto, así como el manejo y preparación que se les dio a las mismas para su caracterización.

2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) [87]

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es la técnica más empleada de todos los instrumentos con haz de electrones. Su popularidad puede atribuirse a muchos factores: la versatilidad de sus distintos modos de imagen, la excelente resolución espacial, la facilidad en la preparación y condición de la muestra, la relativa simplicidad en la interpretación de las imágenes obtenidas, la accesibilidad de espectroscopia asociada y técnicas de difracción. Con la reciente generación de instrumentos de SEM, imágenes de la alta calidad pueden ser obtenidas con una magnificación de la imagen tan baja como 5x y tan alta como 1,000,000x, este es un rango muy amplio de magnificación que nos permite ver las dimensiones nanométricas. Resolución de la imagen de alrededor de 0.5 nm puede ser alcanzada por la más reciente generación de SEM con disparador de emisión de campo (FEGSEM). El tamaño de la muestra puede ser tan grande como la producción a escala de láminas de silicio.

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan una variedad de señales (electrón, fonón, fotón, etc.) [Figura 23]. Existen tres tipos de electrones que pueden ser emitidos: electrones secundarios con energías <50 eV, electrones Auger producidos por el decaimiento de los átomos excitados y electrones retrodispersados, los cuales tienen energías cercanas a las de los electrones incidentes.

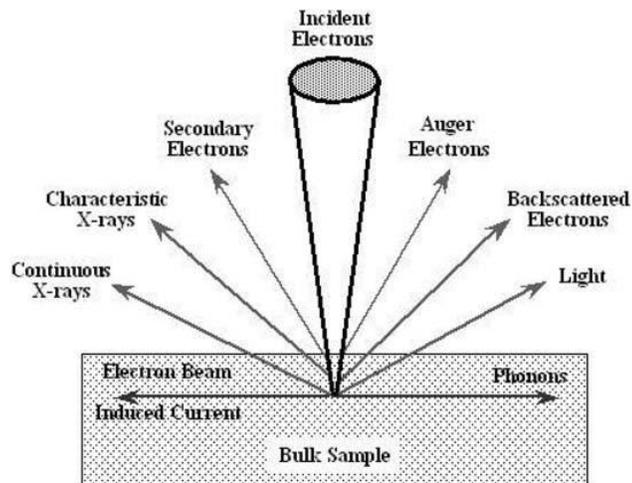


Figura 23. Dibujo esquemático de las señales generadas dentro del SEM cuando el haz de electrones interactúa con el espécimen.

Todas estas señales pueden ser usadas para formar imágenes o patrones de difracción del espécimen o puede ser analizada para proveer información espectroscópica. La relajación de los átomos excitados por electrones primarios produce rayos x continuos y característicos al igual que la luz visible. Estas señales pueden ser utilizadas para obtener información cualitativa, semi cuantitativa y cuantitativa de los elementos o fases presentes en las regiones de interés. Todas estas señales son producto de las fuertes interacciones entre el haz de electrones y la muestra, las cuales dependen de la energía de los electrones incidentes y de la naturaleza de la muestra.

En este trabajo se llevó a cabo el análisis de las muestras con el microscopio electrónico de barrido de alta resolución con el fin de observar su morfología y poder establecer características morfológicas distintivas de cada uno de los procedimientos. El equipo utilizado fue un microscopio FEI NOVA 200 NANOSEM (figura 24) de alta resolución. La preparación de la muestra consistió en disolver una pequeña cantidad de la muestra en etanol y depositar la cantidad necesaria de esta solución para cubrir la superficie de una lamina de silicio de 1 cm x 1 cm aproximadamente. Posteriormente se dejó secar la lámina de silicio con su superficie cubierta por la solución a temperatura ambiente. Todas las muestras fueron observadas

directamente sin la necesidad de un recubrimiento. Las muestras fueron observadas utilizando un voltaje de aceleración de 15 KV y una distancia de trabajo de 5 mm.



Figura 24. FEI NOVA 200 NANOSEM

2.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) [88]

En microscopio electrónico de transmisión, denominado TEM por sus siglas en inglés está constituido básicamente por una fuente de electrones y un conjunto ensamblado de lentes magnéticas. Su funcionamiento consiste en la irradiación de una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otros son dispersados y otros más dan lugar a interacciones que producen diversos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la

estructura cristalina y la emisión de rayos-X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen (se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen pero uno de ellos tiende a dominar. En las imágenes de contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente.

Dentro del contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones. En el primer caso el contraste se produce debido a la dispersión incoherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y depende fuertemente del número atómico y del grosor de la misma. Este contraste es el más importante en el caso de muestras no cristalinas, como polímeros, y es el contraste crítico de las muestras biológicas. El contraste de difracción se produce debido a la dispersión coherente y elástica de los electrones al atravesar la muestra y está controlado por la estructura cristalina y la orientación de la misma. Se da cuando la dispersión de los electrones se produce a un ángulo (de Bragg) determinado y por tanto sólo aparece en muestras cristalinas. Las imágenes de contraste de fase se forman seleccionando más de un haz de electrones y generalmente se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) aunque a bajos aumentos también se produce este tipo de contraste.

Esta técnica tiene aplicaciones muy amplias tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencia Biomédica:

- Determinación de la morfología (forma, dimensiones y posición de microcristales o partículas observadas en la muestra).
- Determinación de la cristalografía (posición de los planos cristalinos, estudio de los defectos, etc.).
- Determinación de la composición (composición química de fases o mezcla de fases).

El análisis de TEM de las muestras obtenidas en este proyecto de tesis se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo 2010 (figura 25), el cual cuenta con un equipo de análisis EELS integrado. Se utilizó un voltaje de aceleración de 200 kV, el haz de electrones fue generado desde un filamento de tungsteno. El cañón de electrones trabajo con un vacío de 10^{-9} Pa. Las muestras fueron dispersadas en etanol con ayuda de ultrasonido, posteriormente una alícuota fue tomada y se dejó secar sobre una rejilla de cobre con una película delgada de carbón.



Figura 25. Microscopio JEOL

2.2.3 Difracción de Rayos-X (XRD)

El fenómeno de la difracción de Rayos-X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos-X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

Los rayos-X son generados por una fuente compuesta de un ánodo, un cátodo y una ventana de salida. La fuente es polarizada con un potencial de decenas de kV que producen un haz de electrones energéticos que salen del cátodo e impactan en el ánodo, generando radiación en forma de rayos-X. El fenómeno de difracción está descrito por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$), la cual dice que al incidir un haz de electrones, neutrones o rayos-X sobre un cristal, forma un ángulo θ sobre la familia de planos atómicos del cristal, los cuales están definidos por los índices de Miller {h, k, l} separados una distancia d. La difracción ocurre cuando las reflexiones del haz en los sucesivos planos atómicos, paralelos entre sí, interfieren de manera constructiva, es decir, cuando la diferencia de las trayectorias de los rayos reflejados es un múltiplo entero de longitud de onda (λ).

La difracción de rayos-X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos. La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino. El registro del espectro difractado puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales con características bien diferenciadas:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye–Scherrer).
- Difractómetro de polvo.

La diferencia radica en el registro, en las cámaras de polvo el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación. El cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tuviese un cristal y en él se hiciera incidir un haz monocromático, el haz se difractaría a un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360° , el haz formará un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales. Normalmente el difractómetro posee una geometría de tipo Bragg–Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^\circ\text{--}110^\circ$) con el haz incidente de rayos-X. Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ , este movimiento es el que hace que el difractómetro se denomine Difractómetro de dos círculos (Figura 26). En un difractómetro comercial la muestra se sitúa en el centro de eje del goniómetro de precisión, cuya velocidad angular está sincronizada en la relación anterior 2:1 con el detector.

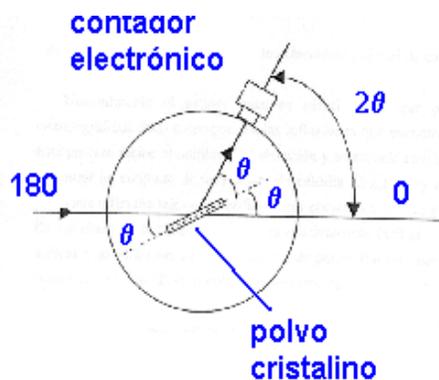


Figura 26. Esquema de difractómetro de dos círculos.

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares 2θ que corresponden a las de las reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad.

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados. También se realiza la identificación de las fases por la comparación de datos (picos y sus respectivas intensidades) de la muestra que se analizó con los datos provenientes de la ICDD.

La mayor aplicación de la difracción de rayos-X por el método de polvo es en la identificación de compuestos cristalinos mediante sus patrones de difracción. Los siguientes son los usos más comunes:

- Identificación de materiales-minerales de una fase, compuestos químicos, cerámicos y otros materiales.
- Identificación de fases múltiples en microcristales (por ejemplo: rocas).
- Determinación de la estructura cristalina de materiales ya identificados.
- Reconocimiento de materiales amorfos en muestras parcialmente cristalinas.

En este proyecto se realizaron análisis de difracción de rayos-X a las muestras con fin de poder identificar las fases cristalinas y observar en el caso de que existiesen, distintas fases para los diferentes procedimientos. Los datos fueron adquiridos a temperatura ambiente con un difractómetro de rayos X de polvos marca Rigaku, modelo Geigerflex D/Max, equipado con fuente de cobre (CuK α) y monocromador de grafito. Las condiciones de operación fueron las siguientes: intervalo de 5–80 grados (2 θ), tamaño por paso de 0.02 grados (en 2 θ), velocidad de 3 grados/min y 40kV.

2.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Es una técnica basada en el efecto fotoeléctrico y en el análisis de los fotoelectrones emitidos por la superficie irradiada con rayos-X. La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de amarre E_b , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética:

$$E_k = h\nu - E_b - e\phi \quad (1)$$

Donde: e es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante.

Obviamente $h\nu$ debe ser mayor que E_b . El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. En adición, la ecuación (1) indica que cualquier cambio en las energías de amarre se reflejará en las energías cinéticas, lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo

pueden seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, brindando información química.

Mediante la técnica de XPS se pueden analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio. Aunque el XPS se relaciona principalmente con fotoelectrones y sus energías cinéticas, la salida de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. Por ejemplo, el hueco se ha creado en la capa K, dando lugar a un fotoelectrón cuya energía cinética debe ser $(h\nu - E_K)$, y este hueco se ocupa mediante una transición electrónica desde la capa L2. La energía $E_K - E_{L2}$ asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos X característico o perdiendo un electrón de una tercera capa. La segunda de las posibilidades se denomina proceso Auger en honor de su descubridor. El electrón emitido resultante se le denomina electrón Auger y su energía viene dada por:

$$E_{KL2L3} = E_K - E_{L2} - E^*_{L3} \quad (2)$$

E^*_{L3} está con un asterisco porque es la energía de amarre del electrón en la capa L3 en presencia de un hueco en la capa L2, que no es lo mismo que E_{L3} .

La emisión de fotones de rayos-X (la fluorescencia de rayos-X) y la emisión de un electrón Auger son procesos que compiten entre sí, pero debido a la superficialidad de los niveles internos involucrados en los procesos XPS y Auger se favorece el proceso Auger. Así en todos los espectros fotoelectrónicos de rayos-X aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger. En XPS, las señales Auger pueden ser útiles pero no son básicas para la técnica, mientras que en AES, la ecuación (2) es la base de la técnica.

Las áreas de conocimiento donde de la técnica XPS encuentra aplicación son muy variadas y pueden citarse entre ellas:

- Análisis químico de superficies.
- Mapas químicos de composición de materiales.
- Análisis de aceros y otras aleaciones.
- Caracterización de láminas delgadas por ARXPS.
- Realización de perfiles de profundidad por XPS–AES.
- Caracterización de circuitos electrónicos.
- Estudio de soldaduras.
- Caracterización de polímeros.

En este trabajo se llevo a cabo el análisis químico de las muestras por espectroscopía de fotoelectrones de rayos–X para poder determinar los estados químicos del tungsteno presentes en las muestras. Se utilizó un equipo de ablación laser RIBER LDM–32 con análisis in–situ de espectroscopía de fotoelectrones de rayos–X (figura 27). Las condiciones de operación del equipo fueron las siguientes: cámara de análisis con un vacío de 2.8×10^{-9} Torr, equipada con un analizador de energía de electrones CAMECA MAC3© y una fuente de rayos X con ánodo de AlK α (1486.6 eV). Se adquirieron espectros de baja resolución a las siguientes condiciones: 5 ciclos, resolución de 3 eV, tamaño de paso de 1 eV. También se adquirieron espectros de alta resolución a 50 ciclos, resolución 0.8 eV y tamaño de paso de 0.2 eV. Los datos fueron adquiridos mediante el software CAMAC. Los espectros de alta resolución del tungsteno y el oxígeno fueron sometidos al método Tougaard con la finalidad de remover el background. Después, se exportaron los datos en ASCII para poder importarlos en Origin. En Origin se realizó la deconvolución gaussiana de los picos para poder determinar las energías de enlace, las concentraciones de los estados de oxidación del tungsteno y la concentración del oxígeno 1s. Se

calculó la concentración O/W mediante la relación de áreas de sus picos respectivos.



Figura 27. Equipo de XPS

2.2.5 Espectroscopia UV–VIS

La espectroscopia ultravioleta–visible es una técnica de análisis muy utilizada para la caracterización de materiales. Existe una concentración lineal entre la absorbancia y la concentración absorbida, lo cual permite que con esta técnica se puedan realizar análisis cuantitativos.

El principio de la espectroscopia ultravioleta–visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del β -caroteno.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utiliza la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Donde: ϵ : coeficiente de absortividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente.

El espectro se registra como absorbancia (A) Vs. longitud de onda (λ), las bandas del espectro UV son anchas por que incluyen la estructura fina de transiciones vibracionales y rotacionales de menor energía.

Transiciones electrónicas

En absorción UV-Visible, pueden observarse las distintas transiciones electrónicas (tabla 2). Las transiciones más favorecidas son entre el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital desocupado de energía más baja (LUMO). Las transiciones electrónicas posibles entre orbitales n son aquellas en las que el orbital que contiene un par de electrones no compartidos (ejemplo en: O, N, Cl).

Transición	Longitud de onda (λ)	Tipo de compuestos que las presentan
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$\lambda < 150 \text{ nm}$	Este tipo de transiciones se dan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces σ C-H o C-C. La energía requerida para que tenga lugar esta transición es relativamente grande, perteneciente a la región espectral denominada ultravioleta de vacío.
$n \rightarrow \sigma^*$	$\lambda = 150\text{--}200 \text{ nm}$	Correspondientes a hidrocarburos que poseen átomos con pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace). La energía necesaria para que se produzca esta transición sigue siendo alta (aunque menor que en las $\sigma \rightarrow \sigma^*$) perteneciendo éstas a la región espectral UV Lejano.
$\rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda = 200\text{--}700 \text{ nm.}$	La mayoría de las aplicaciones de espectroscopia UV-Visible están basadas en transiciones que ocurren en esta zona. Se requiere que las especies participantes aporten un sistema de electrones π (grupos cromóforos: compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos multicíclicos, etc.). Las energías de excitación en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son medianamente altas, correspondiendo a la región UV Lejano y Próximo, mientras que las $n \rightarrow \pi^*$ son considerablemente menores, correspondiendo a la región visible del espectro.

Tabla 2. Transiciones electrónicas en el espectro Ultravioleta-Visible.

Con el fin de determinar la absorción UV-Vis de las muestras y su energía de banda prohibida, se realizó el análisis de espectroscopia UV-Vis a las muestras, utilizando un espectrofotómetro UV-Vis VARIAN CARY 300 con lámpara de Xenón (figura 28). El análisis se llevo a cabo colocando la muestra sólida en una celda de cuarzo e irradiando la muestra de 190 a 850 nm.



Figura 28. Espectrofotómetro UV-vis Varian CARY-300.

2.2.6 Fotoluminiscencia (PL) [18]

La luminiscencia se refiere a la emisión de luz de un material a través de cualquier proceso que no sea la radiación de cuerpo negro []. La emisión de luz se puede presentar por una variedad de estimulaciones. Por ejemplo, cuando la emisión resulta debido a una estimulación electrónica, el proceso se denomina catodoluminiscencia (CL). Otro ejemplo, es la fluorescencia de rayos-X, que ocurre cuando fotones de alta energía (como rayos-X) son usados para excitar la muestra. En fotoluminiscencia se pueden medir las propiedades químicas de los materiales utilizando fotones para inducir la excitación de los estados electrónicos en el sistema del material y analizar la emisión óptica cuando estos estados se relajan. Típicamente, la luz es direccionada hacia la muestra para provocar su excitación y la luminiscencia emitida es colectada por unos lentes y pasada a través de un espectrómetro óptico y un detector de fotones. La dependencia de la distribución espectral y el tiempo de la emisión están relacionadas a las probabilidades de transiciones electrónicas en la muestra, y pueden ser usados para obtener información cualitativa y en ocasiones cuantitativa acerca de la composición química, estructura, impurezas, procesos cinéticos y transferencia de energía. La sensibilidad es una de las ventajas de fotoluminiscencia ya que se requiere sólo de una muy pequeña cantidad de muestra (nanogramos) o concentraciones muy pequeñas (partes por trillón).

En fotoluminiscencia un material gana energía mediante la absorción de un fotón a cierta longitud de onda provocando la promoción de un electrón de un nivel de baja energía a un nivel de alta energía. Esto puede ser descrito también, como la transición de un átomo o molécula del estado basal al estado excitado, o de la banda de valencia a la banda de conducción en un cristal semiconductor o polímero (creación de huecos electrónicos). Después, el sistema tiene una relajación interna que involucra la interacción con los modos vibracionales o rotacionales a nivel molecular o cristalino, y es entonces cuando el electrón excitado pasa a un nivel excitado más estable, como el fondo de la banda de conducción o el estado

vibracional molecular más bajo. Después de un tiempo característico en el estado excitado, el electrón regresa al estado basal. En materiales luminiscentes una parte o toda la energía liberada durante la transición final es en forma de luz, en este caso, la relajación es denominada radiación. La longitud de onda de la luz emitida es mayor que la de la luz incidente. Cabe denotar que dependiendo del tiempo característico de la emisión, la fotoluminiscencia puede ser denominada fluorescencia (tiempos cortos de emisión, submicrosegundos) o fosforescencia (tiempos largos de emisión, 10^{-4} –10 segundos).

Como parte de la caracterización óptica de las muestras obtenidas en este trabajo, se realizó el análisis de fotoluminiscencia. Se llevaron a cabo las mediciones de fotoluminiscencia de las muestras obtenidas en un espectrofotómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS 50 (figura 29) utilizando una lámpara de Xenón. Las muestras fueron dispersadas en etanol y puestas en un baño de ultrasonido para incrementar su dispersión. Posteriormente una muestra se colocó en una celda de cuarzo y se obtuvieron espectros de emisión excitando las muestras a 340 nm y 320 nm.



Figura 29. Espectrofotómetro Perkin Elmer LS-50

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Síntesis de nanoalambres de WO_x

En este trabajo se llevo a cabo la síntesis solvotérmica de nanoalambres de óxido de tungsteno a partir de WCl_6 utilizando etanol como solvente, con previo conocimiento de que el empleo del mismo como solvente conduce a la formación de nanoalambres de óxido de tungsteno. La síntesis se realizó a $200^\circ C$ con tiempos de reacción de 10 y 24 horas.

● EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN

a) Tratamiento solvotérmico a $200^\circ C$ por 10 horas de reacción del sistema WCl_6 /etanol

Las muestras obtenidas a una temperatura de $200^\circ C$ y un tiempo de reacción de 10 horas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) (figura 30).

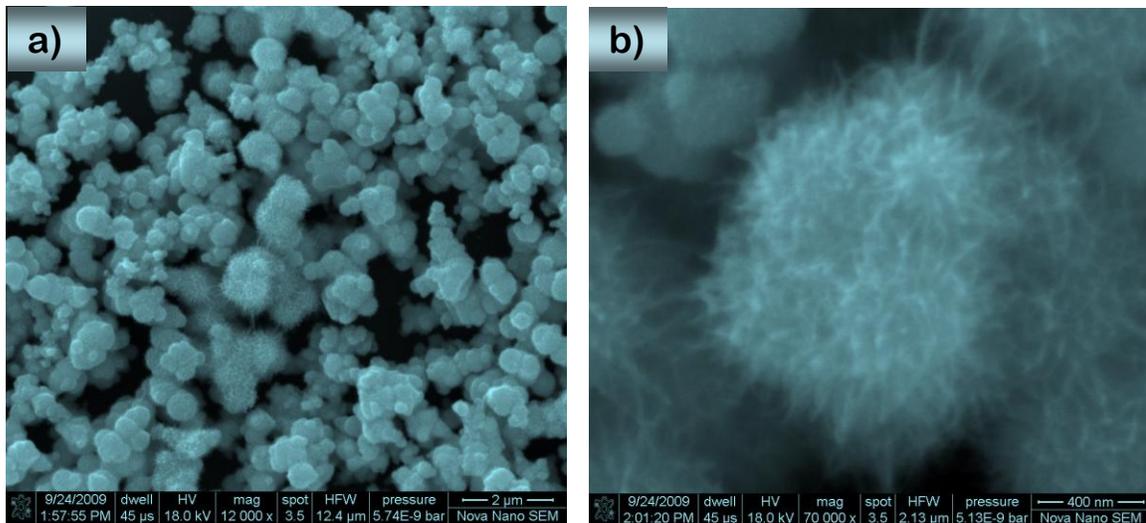


Figura 30. Imágenes de SEM de agregados esféricos de nanoalambres de $W_{18}O_{49}$ obtenidos a $200^\circ C$ y 10 horas de tiempo de reacción. (a) Baja magnificación, (b) alta magnificación.

En las imágenes de SEM podemos observar que la muestra en general está constituida por agregados esféricos y semiesféricos. Los diámetros las esferas varían de 500 nm–1.3 μ m. Algo que fue visible en este intervalo de observación fue que las partículas esféricas son arreglos micrométricos de nanoalambres ensamblados con esta morfología. La imagen a mayor magnificación muestra esta composición (figura 30 b).

Para poder obtener más información sobre la estructura del arreglo se realizó un estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes de TEM obtenidas de las muestras preparadas a un tiempo de reacción de 10 horas mostraron la presencia de nanoalambres de 10 ± 2 nm de diámetro promedio y varios micrómetros de largo (figura 31). En la figura 31 (a) se puede observar además, el ensamble de nanoalambres, lo cual coincide con los resultados observados en SEM de los agregados esféricos y semiesféricos formados por ensambles de nanoalambres.

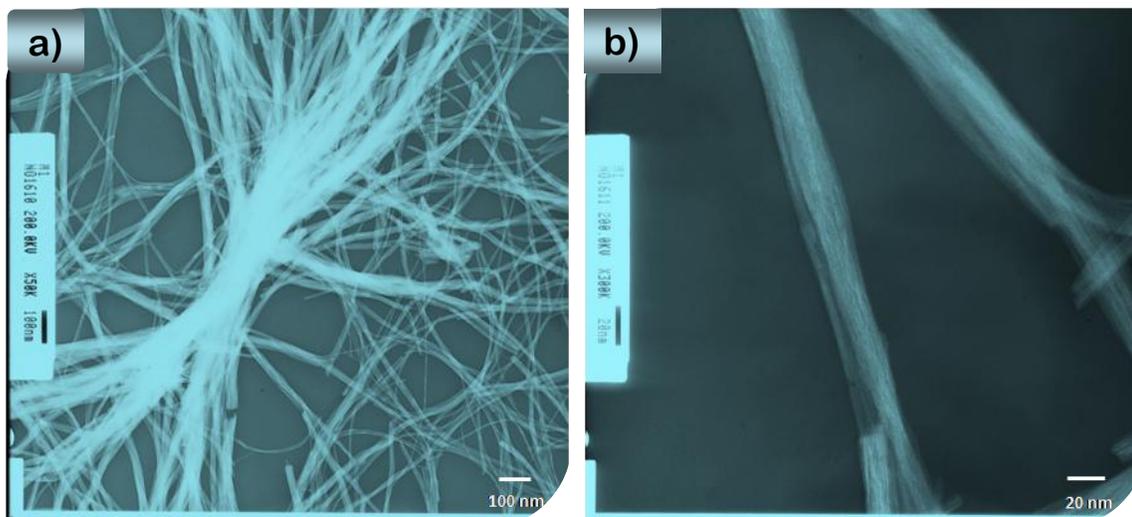


Figura 31. Imágenes de TEM de nanoalambres de $W_{18}O_{49}$ obtenidos a 200 °C y 10 horas de tiempo de reacción. (a) Baja magnificación, (b) alta magnificación.

La estructura cristalina de los nanoalambres fue estudiada mediante difracción de rayos-X. Los patrones de difracción mostraron que los nanoalambres de WO_x tienen una estructura monoclinica con composición $W_{18}O_{49}$. En la figura 32 se muestra el patrón de difracción correspondiente, así como el patrón de difracción de la referencia obtenido de la ficha de la ICDD, además de la indexación del sistema.

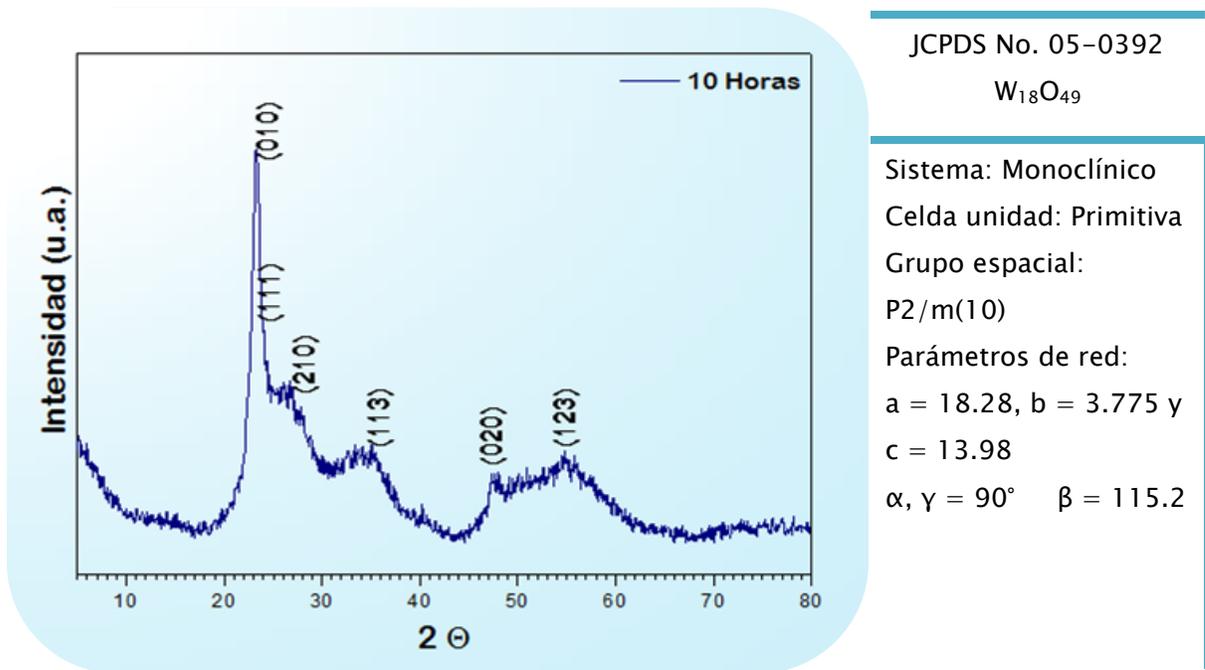


Figura 32. Patrón de difracción y ficha ICDD de referencia de nanoalambres de óxido de tungsteno obtenidos a 200°C y 10 horas de reacción.

Una observación importante es que la intensidad del pico correspondiente a la reflexión (010) es mucho mayor que las intensidades de las otras reflexiones. Esto sugiere que la dirección preferencial de crecimiento de los nanoalambres es a lo largo de la dirección [010].

b) Tratamiento solvotérmico a 200 °C por 24 horas de reacción del sistema WCl_6 /etanol

El incremento en el tiempo de reacción afectó considerablemente la morfología de las muestras obtenidas. De las imágenes de SEM (figura 33) podemos observar que prácticamente se pierden los arreglos esféricos de nanoalambres que se presentaban en el tratamiento solvotérmico a 10 horas de reacción, y se observa la presencia de nanobarras (de 55 ± 10 nm de diámetro) en lugar de nanoalambres.

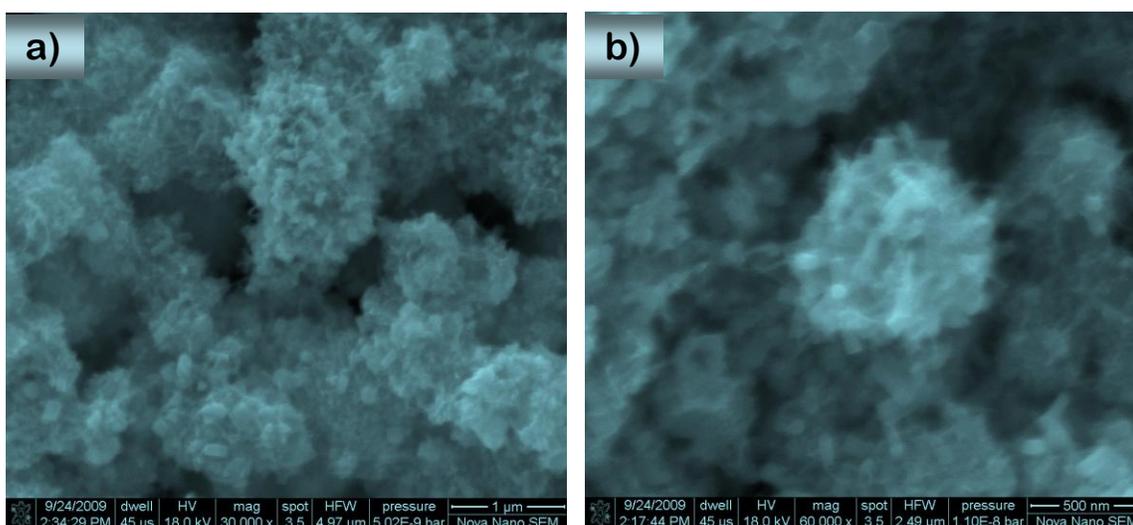


Figura 33. Imágenes de SEM de de agregados de nanobarras de WO_3 obtenidos 200°C y 24 horas de tiempo de reacción. (a) Baja magnificación, (b) alta magnificación.

Las muestras obtenidas a 24 horas de reacción fueron también analizadas por TEM y los resultados revelan que las barras observadas en las micrografías de SEM en realidad son arreglos de nanoalambres formando una especie de red de nanoestructuras (figura 34). El diámetro promedio de los nanoalambres fue de 8 ± 2 nm.

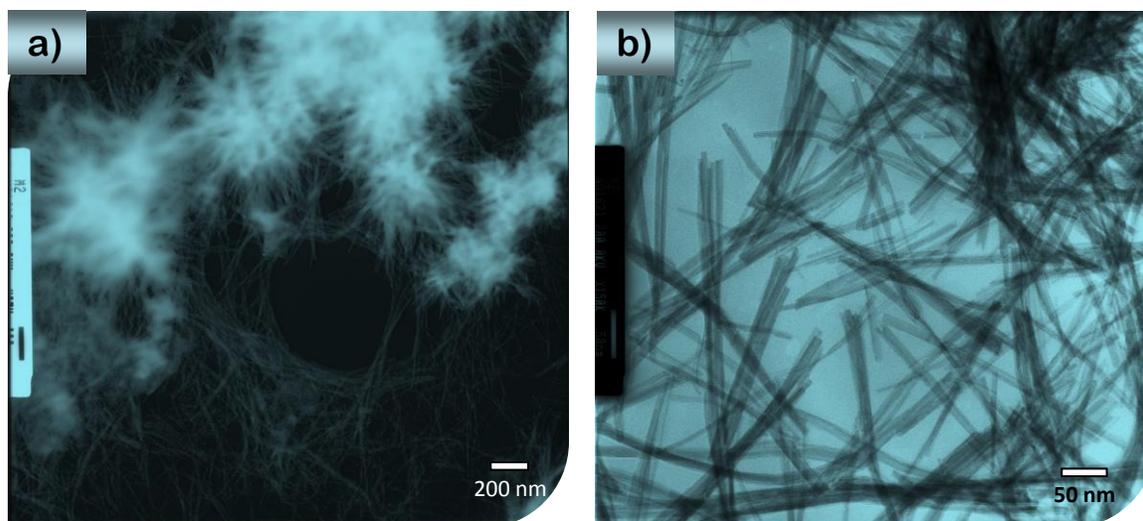


Figura 34. Imágenes de TEM de (a) red de agregados de nanoalambres y nanobarras de WO_3 , (b) nanobarras y nanoalambres de óxido de tungsteno, obtenidos 200°C y 24 horas de tiempo de reacción.

Como pudimos observar en el análisis de la morfología de las muestras, el diámetro promedio de los nanoalambres disminuyó ligeramente de 10 nm a 8 nm, al incrementar el tiempo de reacción de 10 a 24 horas.

El patrón de difracción de las muestras preparadas durante el tratamiento solvotérmico a 200 °C y 24 horas de reacción fueron analizadas mediante XRD para obtener información sobre su microestructura y se encontró la fase cristalina ortorrómbica de WO_3 (figura 35). Podemos observar que el patrón de difracción contiene tres reflexiones de mayor intensidad por lo cual los cristales muestran una marcada orientación en estas reflexiones, correspondientes a (020), (200) y (001), en orden decreciente de intensidad. También podemos ver que este patrón contiene prácticamente todas las reflexiones reportadas en la referencia para la fase ortorrómbica de WO_3 , además de ser picos más definidos y con un menor ruido, lo cual sugiere una mayor cristalinidad.

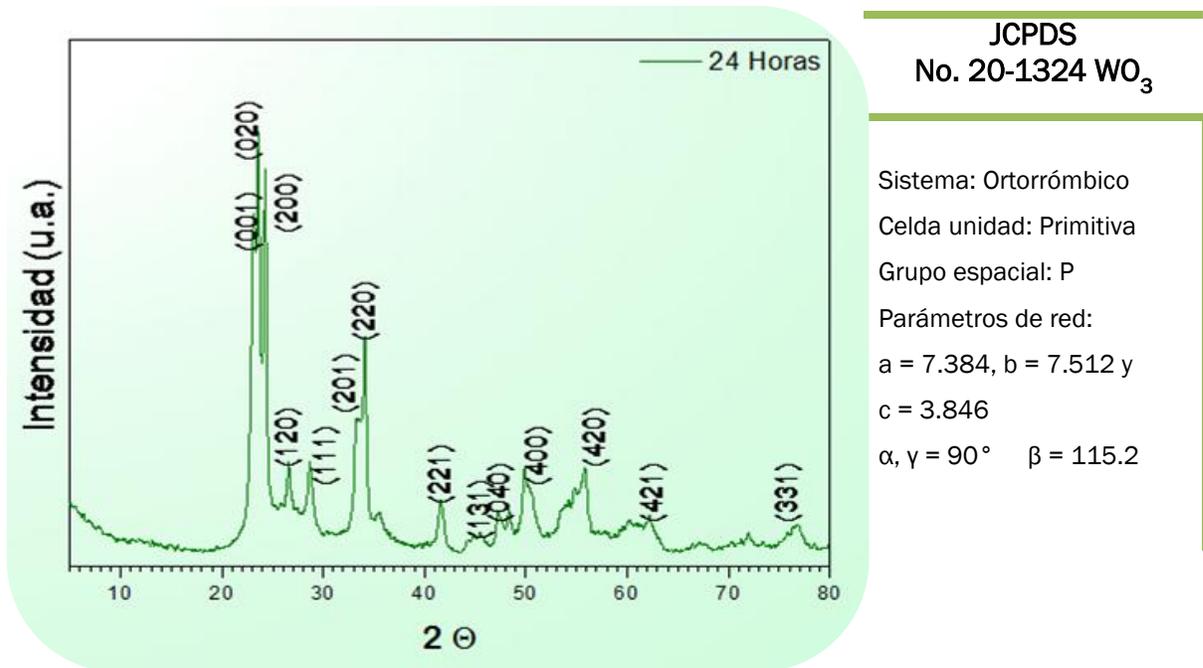


Figura 35. Patrón de difracción de rayos-X y ficha ICDD de nanoalambres de WO_3 obtenidos a $200^\circ C$ y 24 horas de tiempo de reacción.

El análisis de XRD nos mostró el cambio de fase ocurrido al incrementar el tiempo de reacción pasando de la fase monoclinica de $W_{18}O_{49}$ a la fase ortorrómbica de WO_3 , incluyendo el cambio en la orientación preferencial de los nanoalambres.

Mecanismo de formación de nanoesferas de WO_x

En base a los resultados experimentales es posible deducir un posible mecanismo de formación de las esferas de nanolambres de WO_x . La figura 36 muestra un esquema del mecanismo de crecimiento propuesto.

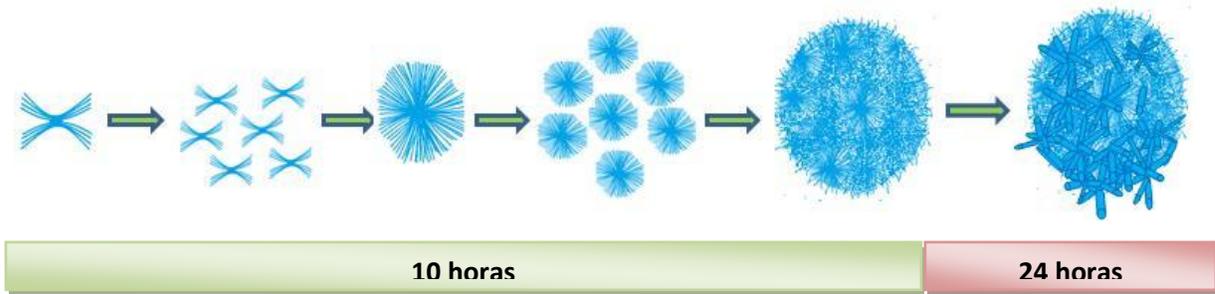


Figura 36. Posible mecanismo de formación de nanoesferas de WO_x .

A las condiciones de reacción (concentración de reactantes y temperatura) se da la formación del WO_x , a través del mecanismo convencional de nucleación y crecimiento. Una vez que se encuentra a la temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ y el núcleo ha alcanzado el tamaño suficiente para no disolverse, conforme prosigue el calentamiento y la producción de estas nanopartículas, éstas se aglomeran y se transforman en nanobarras por efecto de coalescencia. Estas pequeñas nanobarras se pueden desarrollar y crecer de forma epitaxial a lo largo de la dirección $[010]$ hasta convertirse en nanoalambres. Dado el rápido crecimiento por las condiciones solvotérmicas, los nanoalambres se tienden a ensamblar (en la figura 31 (a) se puede observar el ensamble) y tratar de tomar la forma esférica con el fin de minimizar la energía del sistema. Estos agregados de nanoalambres siguen creciendo, convirtiéndose en nanofibras. Cuando un agregado esférico está lo suficientemente cerca de otro agregado anteriormente preformado, se puede producir una limitación de su crecimiento debido al impedimento de difusión. Al ocurrir esto, las nanoesferas se pueden aglomerar en partículas más grandes y formar microesferas (figura 30).

Al incrementar el tiempo de reacción a 24 horas, la concentración de las especies en crecimiento se ve disminuida por lo que no se puede seguir satisfaciendo completamente el mismo mecanismo de crecimiento. Lo que

puede favorecerse en su lugar es la agregación y esto puede corroborarse por lo observado en las imágenes de SEM (figura 33). Las esferas tienden a deformarse por la incorporación de nanobarras sobre su superficie.

Recientemente, Hong Goo Choi *et al.* [16] también observaron la formación de nanoalambres de $WO_{2.72}$ por un método muy similar. Ellos llevaron a cabo la síntesis solvotérmica de nanoestructuras de óxido de tungsteno a 200°C y 10 horas de tiempo de reacción. La reacción la llevaron a cabo utilizando también WCl_6 como precursor y obtuvieron diferentes morfologías como efecto de la variación del solvente. Como solventes utilizaron etanol, etanol-agua y agua. Utilizando etanol como solvente obtuvieron la nanoalambres y nanobarras de fase monoclinica de $W_{18}O_{49}$, con agua-etanol (1:9) resultaron plaquetas hexagonales de WO_3 y con agua obtuvieron nanohojas de WO_3 . C. S. Rout *et al.* [72] también llevaron a cabo la síntesis de nanoestructuras de óxido de tungsteno empleando el proceso solvotérmico, la solución precursora consistió en 1 g de WCl_6 y 22.5 mL de etanol. La reacción solvotérmica fue llevada a cabo a 200°C por 24 horas, obteniendo como resultado nanoalambres monoclinicos de $WO_{2.72}$ de 5–15 nm de diámetro promedio.

⊙ EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO

Con la finalidad de inducir un cambio en la morfología y/o en la fase cristalina se recurrió a la adición de ácido acético a la solución precursora de WCl_6 -etanol. La mezcla etanol-ácido acético ha sido empleada anteriormente en la síntesis de nanoestructuras de óxidos metálicos, principalmente para favorecer la reacción de esterificación que en cierta forma influencia la formación de un óxido metálico específico modificando la reactividad del alcóxido. Ejemplos de lo anterior son los trabajos de Chen Wang *et al.* [89] y Marijan Gotic *et al.* [90]. Chen Wang llevó a cabo la síntesis de anatasa y titania de rutilo y sugirieron que la formación de

titania en esos sistemas estaba basado principalmente en el proceso hidrolítico generado como resultado del agua producida por la reacción de esterificación entre los alcoholes y el ácido acético. Así mismo, llegaron a la conclusión de que la fase, morfología y tamaño de las partículas generadas eran influenciadas por la elección del alcohol y la temperatura. Mientras que Marijan Gotic *et al.* llevaron a cabo la síntesis de partículas de óxido de hierro en el sistema acetato de hierro(III)/alcohol/ácido acético. Ellos también sugieren la reacción de esterificación del ácido acético y el etanol, generando moléculas de agua, las cuales hidrolizan los cationes metálicos y forman el óxido. Proponen que mediante este proceso es posible que la reactividad del alcóxido metálico y la tasa de hidrólisis sean controladas.

a) Tratamiento solvotérmico a 200 °C por 10 h de tiempo de reacción del sistema WCl_6 /etanol/ácido acético

Se siguieron los cambios en la morfología mediante SEM y en las imágenes se observan agregados esféricos y semiesféricos conformados por el ensamble de nanoalambres. Esta muestra luce muy similar a las partículas preparadas después de 10 h de reacción del sistema WCl_6 /etanol (figura 37). Por lo que se piensa que el tiempo de reacción no es determinante en la morfología.

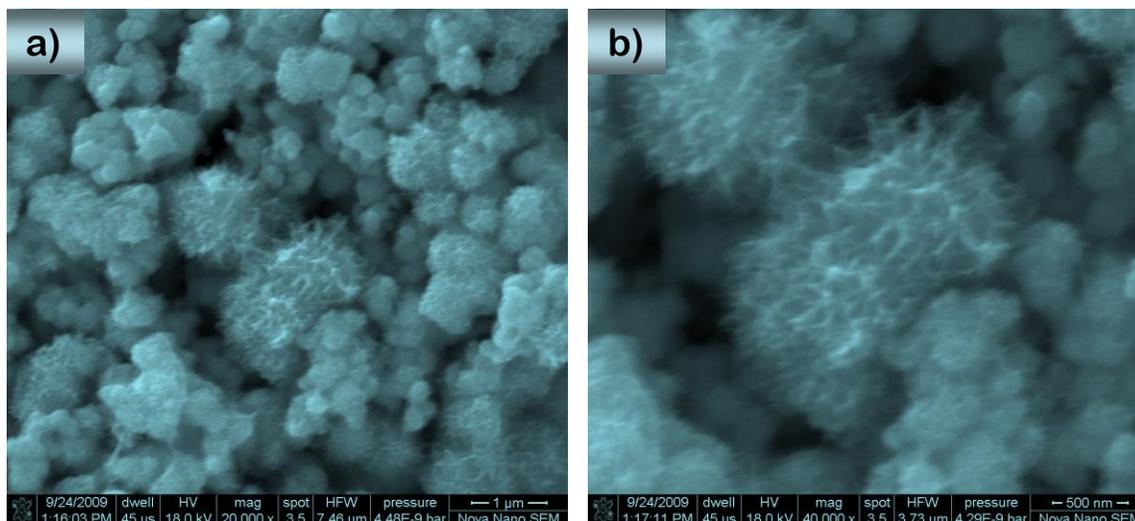


Figura 37. Imágenes de SEM de de agregados de nanoalambres de $WO_{2.72}$ obtenidos a $200^{\circ}C$ y 10 h de tiempo de reacción y ácido acético. (a) Baja magnificación, (b) alta magnificación.

Las imágenes de TEM (figura 38) nos muestran la presencia de agregados de 200–300 nm de diámetro. También se muestra de manera más clara que los agregados están conformados por el ensamble de nanoalambres, confirmando la morfología observada en las imágenes de SEM.

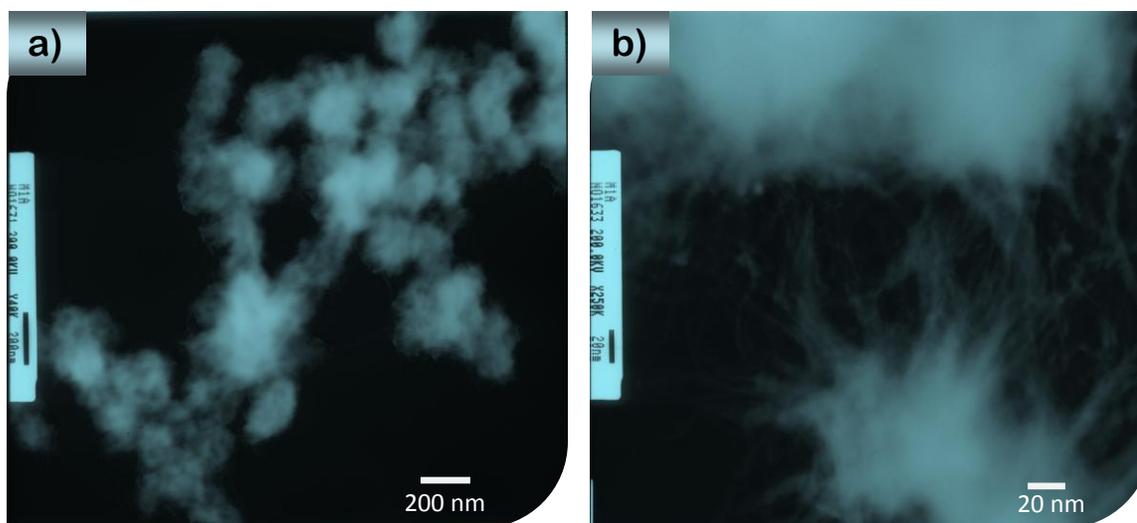


Figura 38. Imágenes de TEM de red de agregados de nanoalambres de $WO_{2.72}$ del sistema WCl_6 /etanol/ácido acético a $200^{\circ}C$ y 10 h de tiempo de reacción, (a) Baja magnificación, (b) alta magnificación.

El diámetro promedio de los nanoalambres fue de 4 ± 2 nm, más reducido que el procedimiento a 10 h sin ácido acético (figura 31). Lo que sugiere que el ácido acético trabaja como aditivo para el crecimiento de nanoalambres, debido a que induce el crecimiento en la dirección axial, limitando las otras direcciones del sistema.

El patrón de difracción de rayos-X mostró que los nanoalambres obtenidos a un tiempo de reacción de 24 horas del sistema WCl_6 /etanol/ácido acético pertenecen a la fase monoclinica $W_{18}O_{49}$ (figura 41). Es importante notar que el patrón de difracción es muy similar al obtenido de las muestras con un tiempo de reacción de 10 horas del sistema sin ácido acético. Una observación importante es la gran intensidad del pico correspondiente a la reflexión (010) con respecto a las intensidades de las otras reflexiones, lo que indica que los nanoalambres crecen a lo largo de la dirección [010].

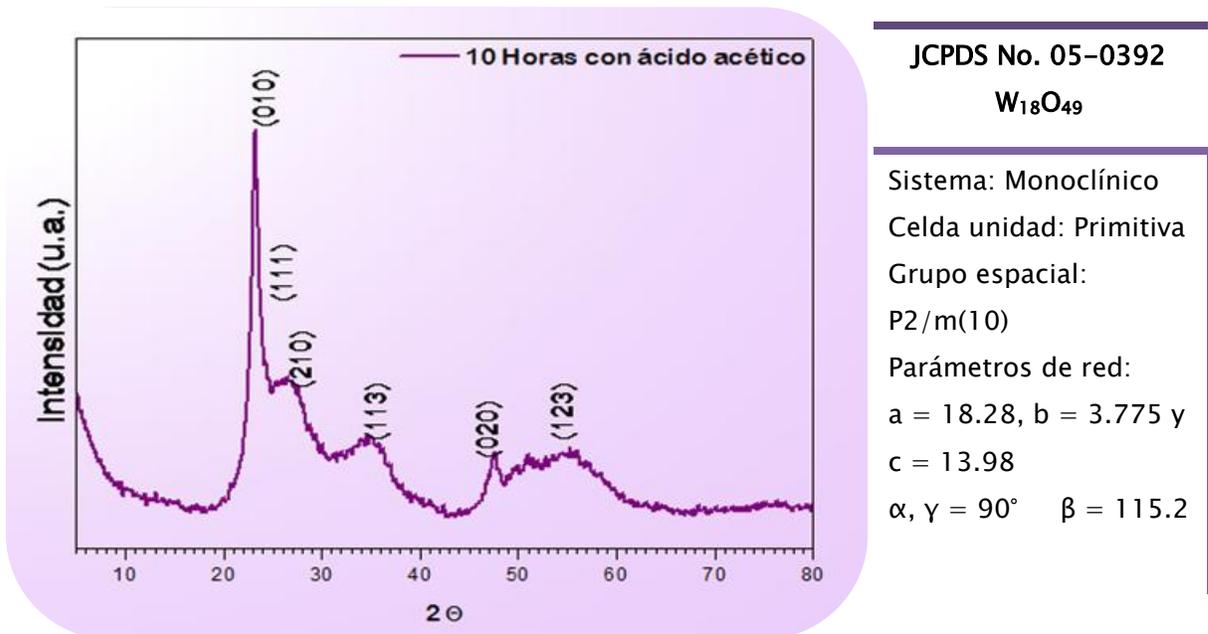


Figura 39. Patrón de difracción y ficha de la ICDD de referencia de los nanoalambres de óxido de tungsteno obtenidos a $200^\circ C$ y 10 horas de reacción.

b) Tratamiento solvotérmico a 200°C por 24 horas de tiempo de reacción del sistema WCl_6 /etanol/ácido acético.

Las imágenes de SEM muestran que a 24 horas de tiempo de reacción se sigue manteniendo la morfología de agregados que a 10 horas de reacción, sin embargo, también se observa que en ciertas zonas se van perdiendo los agregados esféricos ya que se empiezan a visualizar redes continuas con una densidad aún mayor de nanoalambres (figura 40).

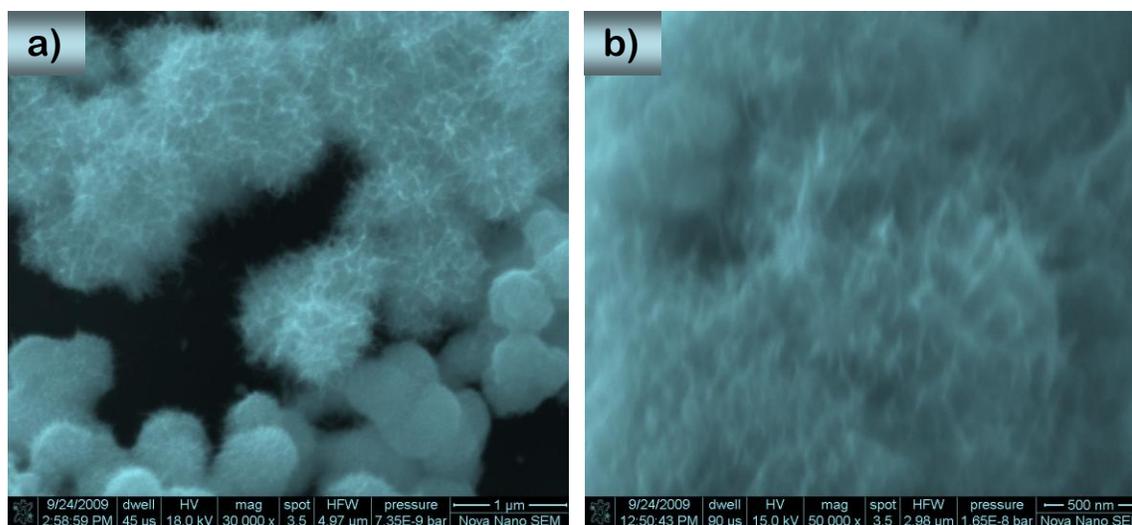


Figura 40. Imágenes de SEM de de agregados de nanoalambres de $WO_{2.72}$ obtenidos a 200°C, 10 horas de tiempo de reacción y ácido acético. (a) Baja magnificación, (b) alta magnificación.

En el análisis por TEM (figura 41) podemos observar una red de nanoalambres con un diámetro promedio de 7 ± 3 nm. De igual forma, podemos observar agregados con gran densidad de nanoalambres.

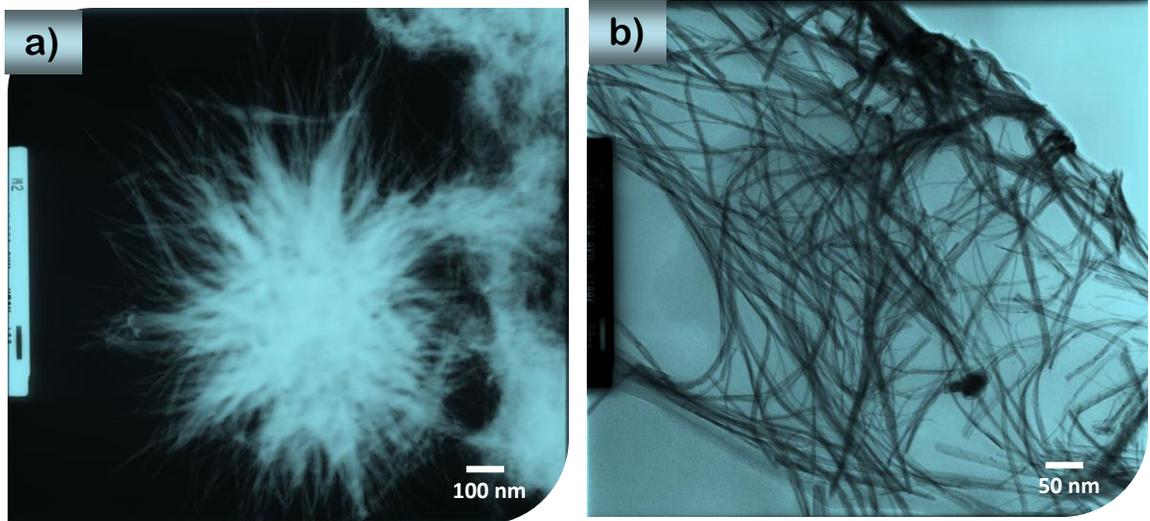


Figura 41. Imágenes de TEM de red de nanoalambres de $WO_{2.72}$ obtenidos a 200°C y 24 horas de tiempo de reacción del sistema WCl_6 /etanol/ácido acético.

En el patrón de difracción para este procedimiento se muestra la misma fase que a 10 horas con ácido y sin ácido, permanece prácticamente invariable. La dirección de crecimiento sigue siendo la $[001]$ (figura 42).

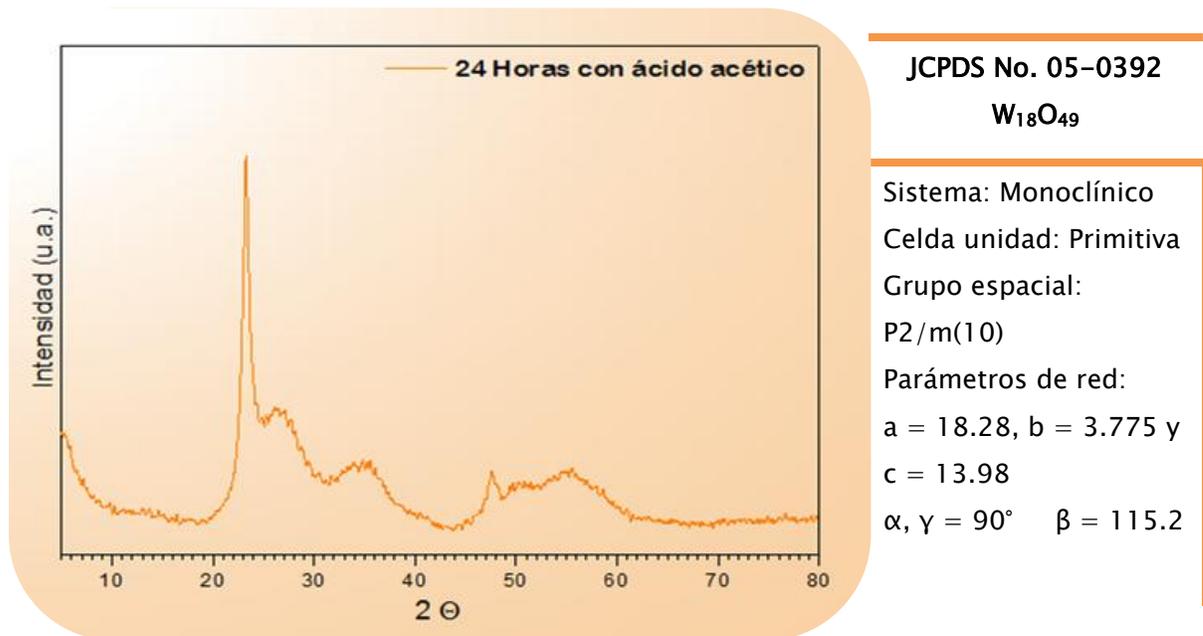
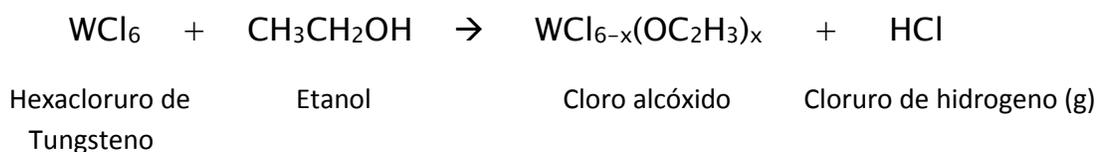


Figura 42. Patrón de difracción y ficha ICDD de referencia de nanoalambres de $W_{18}O_{49}$ obtenidos a 200°C y 24 horas de reacción del sistema WCl_6 /etanol/ácido acético.

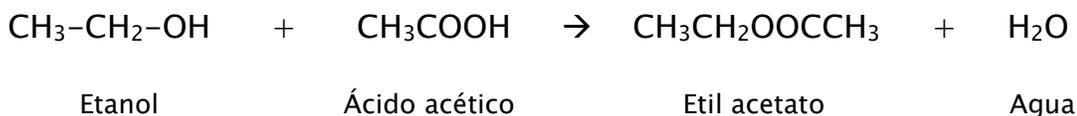
Mecanismo de reacción del sistema WCl₆/etanol/ácido acético

La presencia de WCl₆, etanol y ácido acético puede activar varios procesos catalíticos como deshidrogenación por oxidación del etanol a acetaldehído, acetona o etil acetato. En condiciones solvotérmicas el etanol es una molécula polar muy pequeña y reactiva que puede fácilmente atacar y competir con los grupos acetato por los sitios del tungsteno.

Cuando WCl₆ es añadido a alcoholes en condiciones ambientales de presión y temperatura, este reacciona con el alcohol para producir cloroalcóxido [WCl_{6-x}(OR)_x]. En esta síntesis donde se tuvo como solvente etanol, la reacción es la siguiente:



Debido a que en esta reacción se produce HCl el ambiente en el que se realiza la síntesis es muy ácido, y es especialmente favorable para la reacción de esterificación, ya que el cloruro de hidrógeno pudiera favorecer esta reacción actuando como catalizador. Ahora bien, al añadir ácido acético al sistema se hace que prevalezcan condiciones oxidativas, esto debido a que el ácido acético participa en la esterificación con etanol:



Las moléculas de agua generadas en esta reacción de esterificación hidrolizan el $WCl_{6-x}(OC_2H_3)_x$. En la esterificación oxidativa de etanol en etil acetato el W^{+6} puede funcionar como aceptor de electrones y reducirse a W^{+5} . De tal forma que se esperaría que con la adición de ácido acético se obtuviera una mayor concentración del estado de oxidación +5.

Efecto de la adición de ácido acético en la morfología y fase cristalina

En las micrografías obtenidas por TEM se pudo observar que la adición de ácido acético al sistema WCl_6 /etanol a 10 horas de reacción, conduce a una reducción importante en el diámetro promedio de los nanoalambres, de 14 ± 4 nm a 4 ± 2 nm (figura 43). Mientras que a 24 horas de tiempo de reacción no se observa cambio significativo en el diámetro de los nanoalambres. Mediante XRD se pudo determinar que al adicionar ácido acético a la reacción no ocurrió un cambio de fase cuando el tiempo de reacción fue de 10 horas. Mientras que cuando el tiempo de reacción fue de 24 horas con la adición de ácido se conservó la fase monoclinica de $WO_{2.72}$, en lugar de la fase ortorrómbica de WO_3 esperada. Esto podría atribuirse al efecto de reducción de W^{+6} a W^{+5} como efecto de la reacción de esterificación oxidativa del etanol en etil acetato.



Figura 43. Imágenes de TEM a un tiempo de reacción de 10 horas, de los sistemas: (a) WCl_6 /etanol, (b) WCl_6 /etanol/ácido acético.

◉ DETERMINACIÓN DE LOS ESTADOS DE OXIDACIÓN

Se realizó la caracterización de los estados de oxidación de los nanoalambres de óxido de tungsteno obtenidos por los cuatro procedimientos, así como la relación de O/W. En la figura 44 se muestra el espectro deconvolucionado correspondiente al nivel 4f del tungsteno, se puede observar que se encuentran presentes los estados de oxidación W^{+6} , W^{+5} y W^{+4} , usualmente encontrados en la estructura $WO_{2.72}$ ($W_{18}O_{49}$) [91].

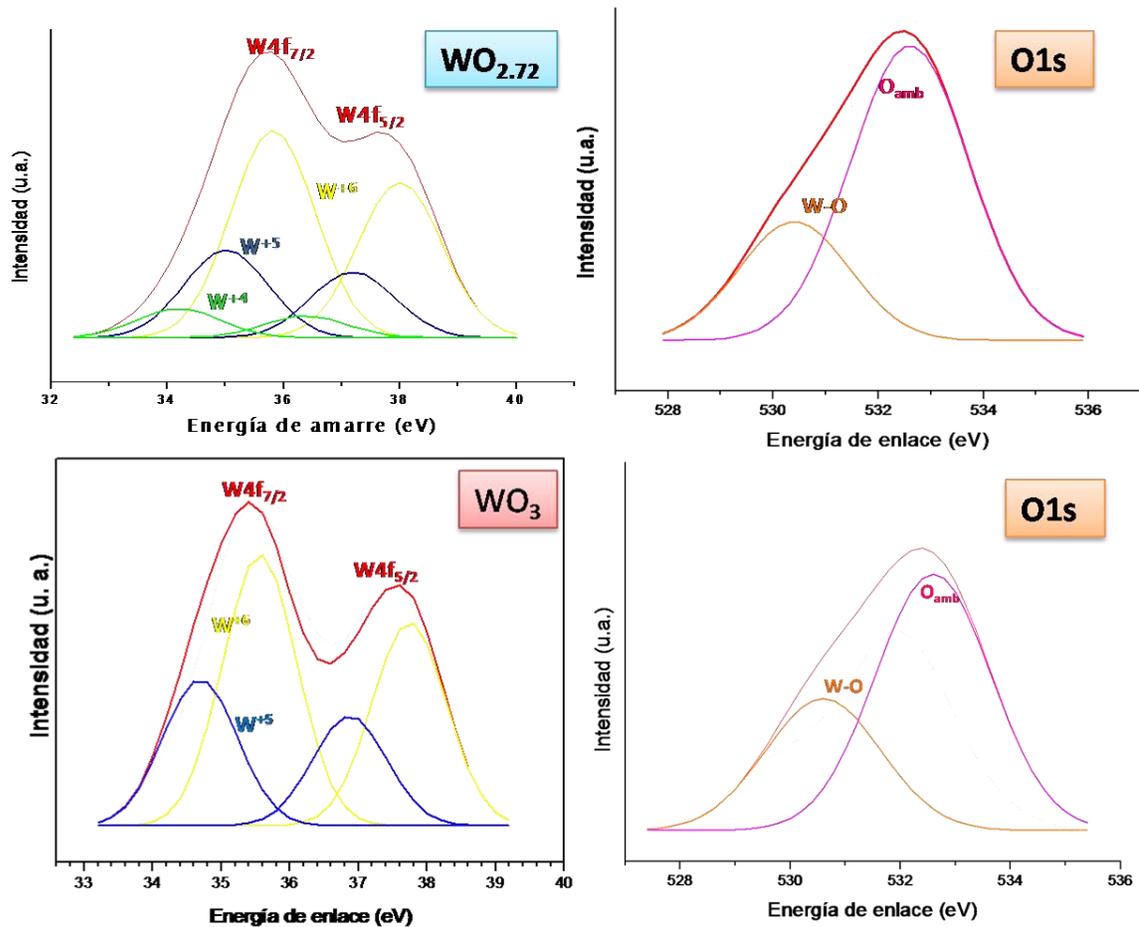


Figura 44. Espectros XPS deconvolucionados de W4f y O1s, de las muestra correspondientes a los sistemas WCl_6 /etanol-10 horas y WCl_6 /etanol-24 horas.

En la siguiente tabla se presentan las energías de amarre, concentraciones de estados de oxidación y relaciones O/W obtenidos para los cuatro procedimientos. La separación spin-orbita ΔE es de 2.18 eV y la relación de intensidades es 0.75 (relación para nivel f) para todos los casos.

Sistema	W ⁺⁶			W ⁺⁵			W ⁺⁴			W/O
	4f _{7/2}	4f _{5/2}	%	4f _{7/2}	4f _{5/2}	%	4f _{7/2}	4f _{5/2}	%	
WCl ₆ /etanol-10 horas (WO _{2.72})	35.82	38	63.93	35.01	37.19	27.1	34.2	36.38	8.97	2.66
WCl ₆ /etanol-24 horas (WO ₃)	35.65	37.83	71	34.55	36.73	29	-	-	-	2.1
WCl ₆ /etanol/ácido acético-10 horas (WO _{2.72})	36.2	38.38	63.3	35.55	37.73	28.35	34.8	36.98	8.32	1.03
WCl ₆ /etanol/ácido acético-24 horas (WO _{2.72})	35.65	37.8	48.48	34.82	36.97	40.02	34.02	36.17	11.5	0.7

Tabla 3. Resultados de XPS, las posiciones de los niveles están en el rango reportado en la literatura [91, 92].

Sistema	A _o	A _w	A _{o/w} XPS	A _{o/w} DRX
WCl ₆ /etanol-10 h	622500	234062	2.66	2.72
WCl ₆ /etanol-24 horas	389742	184750	2.1	3
WCl ₆ /etanol/ácido acético-10	299250	289550	1.03	2.72
WCl ₆ /etanol/ácido acético-24 h	235050	320500	0.7	2.72

Tabla 4. Relación de áreas de O/W por XPS para todos los procedimientos donde se muestra la deficiencia de oxígeno en todas las muestras.

Como podemos observar en la tabla 4 las relaciones W/O no cumplen con la estequiometría identificada por DRX, esto es muy probablemente a la existencia de vacancias de oxígeno, las cuales son comunes en las estructuras WO_x.

ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

→ UV-vis

En la figura 45 se muestran los espectros de absorción UV-vis para los 4 procedimientos. Podemos observar un corrimiento en el máximo de absorción lo cual sugiere el efecto del confinamiento cuántico atribuido a la presencia de partículas de tamaño nanométrico. De tal forma, que cuanto menor sea el tamaño del cristal, la absorción se dará a mayores longitudes de onda, y se traducirá en un decremento de la cantidad de portadores de electrones entre las bandas de valencia y de conducción, y por tanto, se provoca un aumento en la energía requerida para iniciar el flujo de electrones entre las bandas, es decir aumenta la energía de banda prohibida (energy band gap).

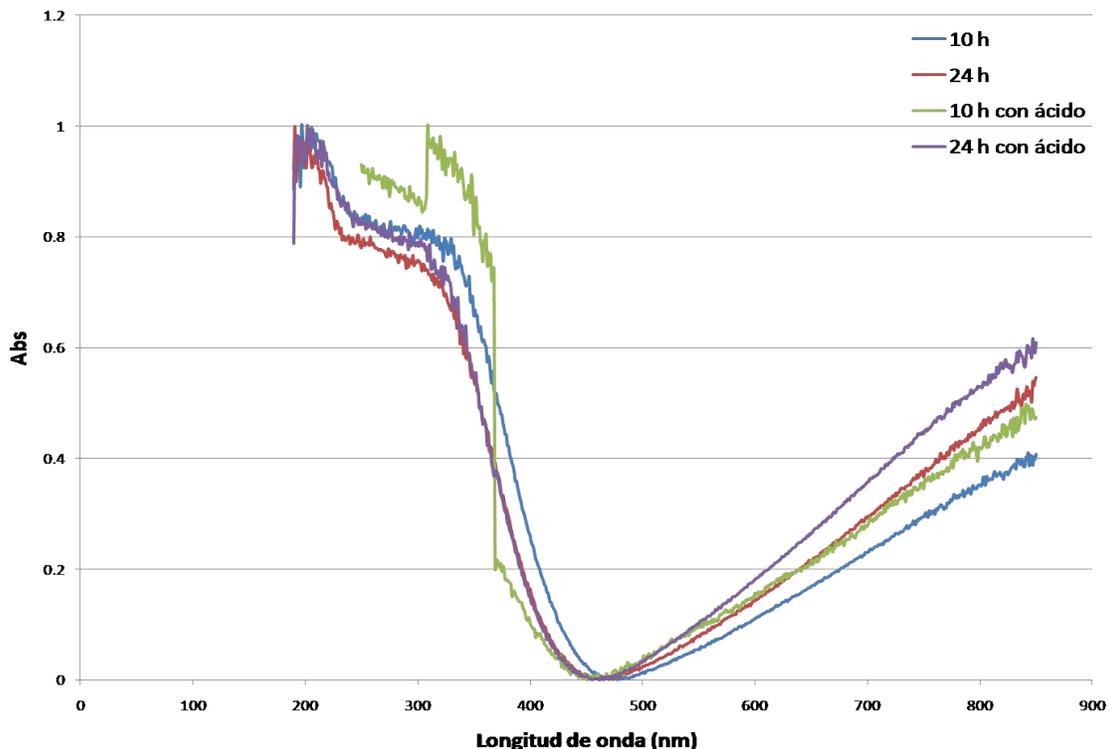


Figura 45. Espectros UV-vis normalizados de las muestras obtenidas por los cuatro procedimientos.

A partir de los espectros de UV-Vis se determinaron los valores de energía de banda prohibida para cada uno de los procedimientos. En el anexo dos se presentan los procedimientos y las gráficas empleados para la determinación de la banda de energía prohibida de los nanoalambres, así como un poco de teoría sobre energía banda prohibida en semiconductores. En la tabla 5 se presentan los valores de E_g obtenidos, así como el tamaño de partícula para cada procedimiento.

Sistema	E _g (eV)	Tamaño de nanopartícula
WCl ₆ /etanol-10 h de reacción	2.56 (484 nm)	10±2
WCl ₆ /etanol-24 h de reacción	2.68 (463 nm)	8±2
WCl ₆ /etanol/ácido acético-10 h de reacción	3.28 (378 nm)	4±2
WCl ₆ /etanol/ácido acético-24 h de reacción	2.60 (477 nm)	7±2

Tabla 5. Valores de energía de banda prohibida (E_g) obtenidos para cada uno de los procedimientos y su relación con el tamaño de partícula obtenido.

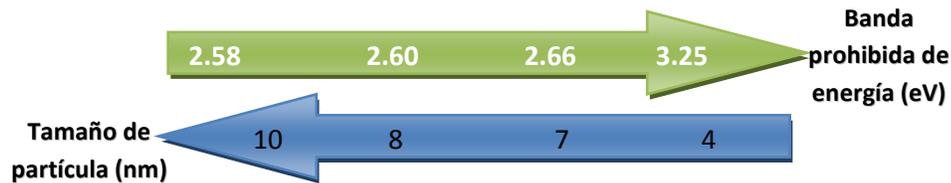


Figura 46. Esquema mostrando el efecto de confinamiento cuántico de la partícula.

Como podemos observar en la tabla 5 se cumple el efecto cuántico en el tamaño de la partícula, ya que el valor mayor de energía de banda prohibida fue el del sistema WCl₆/etanol/ácido acético a 10 horas de reacción (3.28 eV) y los resultados de tamaño de partícula obtenidos por TEM para este sistema corresponden a 4±2 que fue el menor tamaño de partícula obtenido (figura 46).

→ FOTOLUMINISCENCIA

En las figuras 47 y 48 se muestran los espectros de emisión de fotoluminiscencia a 320 y 340 nm de longitud de onda de excitación de los nanoalambres de óxido de tungsteno obtenidos en este trabajo.

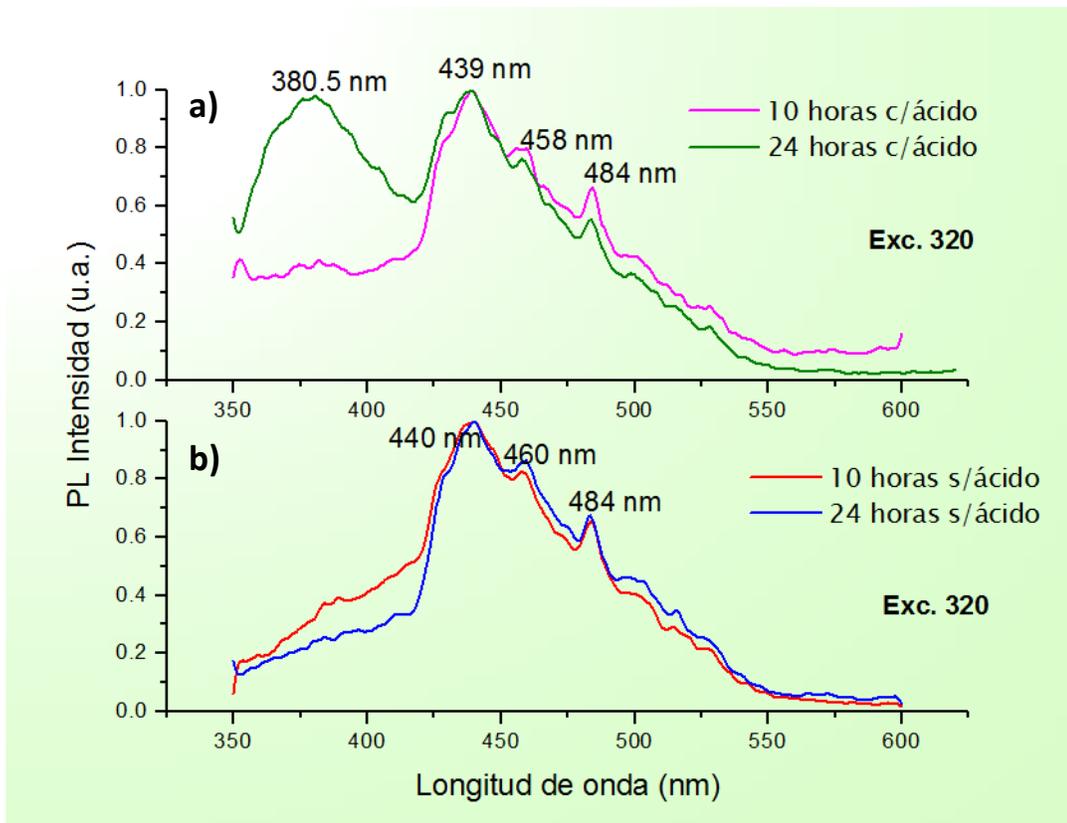


Figura 47. Espectro de PL a una excitación de 340 nm de los nanoalambres obtenidos por cada uno de los cuatro procedimientos.

Con la finalidad de estudiar el efecto del tiempo de reacción sobre las propiedades ópticas se obtuvieron los espectros de emisión de las muestras de óxido de tungsteno obtenidos a 10 y 24 horas de reacción (Figura 47b). En el espectro de la muestra obtenida a 10 hrs de reacción se observan 3 hombros de emisión en la región azul a 440 nm, 460 nm, y 484 nm respectivamente. Cuando se analiza el espectro del óxido de tungsteno

obtenido después de 24 horas de reacción se observa la presencia de los 3 hombros de emisión presentes (440 nm, 460 nm, y 484 nm). Estos resultados sugieren que a pesar del cambio en la fase cristalina resultado del cambio en el estado de oxidación, no se percibe una variación en la fotoluminiscencia del material. Este comportamiento es muy similar cuando la muestra fue excitada a otra longitud de onda (figura 48b).

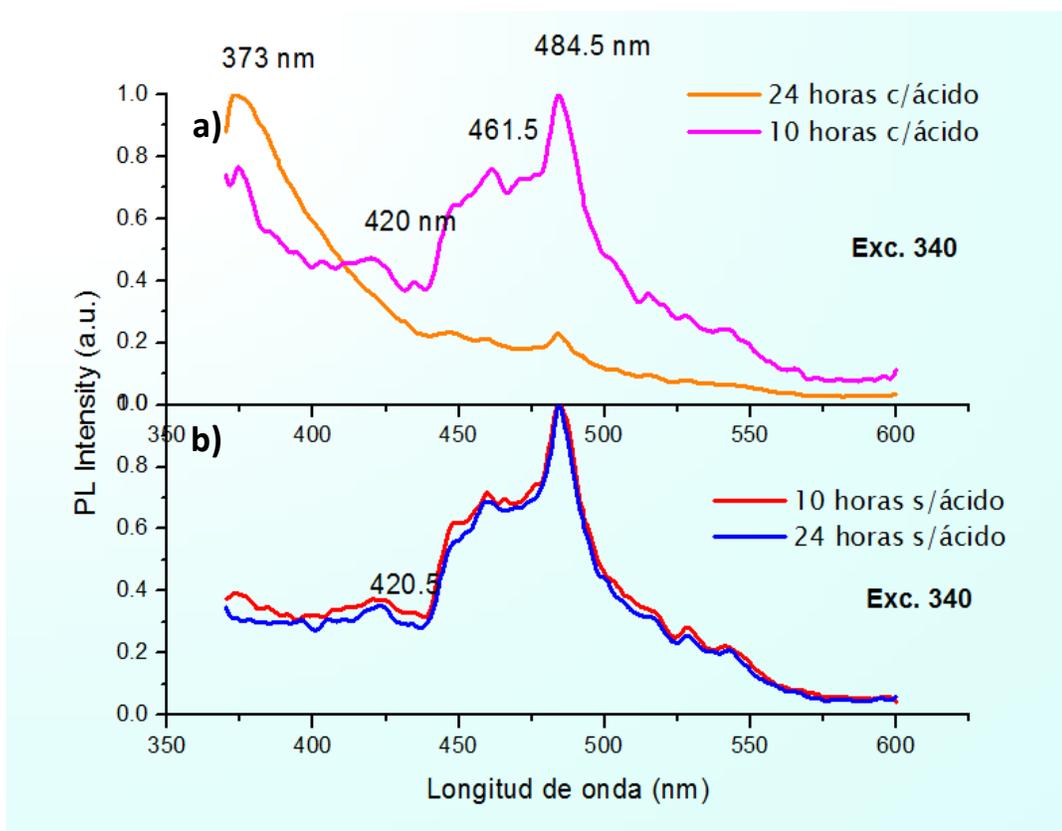


Figura 48. Espectro de PL a una excitación de 340 nm de los nanoalambres obtenidos por cada uno de los cuatro procedimientos.

Se observó que la muestra emita en la región azul y que no hay cambios en la emisión del material asociados al tiempo de reacción. Las emisiones en la región visible observadas para WO_{3-x} no han sido completamente esclarecidas, pero varios trabajos se han enfocado en su estudio. Las emisiones a 484 nm y 460 nm en los espectros

correspondientes a 10 y 24 horas de reacción se asocian a la transición indirecta banda-banda del óxido de tungsteno, esto, según los valores de banda prohibida para los nanoalambres de WO_{2.72} y WO₃ de 2.56 eV y 2.68 eV para las muestras con 10 y 24 horas de reacción respectivamente. Las transiciones en la región azul, por otro lado, se han atribuido a vacancias de oxígeno presentes en la estructura de los nanoalambres WO_{3-x} según estudios efectuados por Yian Yi *et al.* [93] sobre la emisión de redes tridimensionales de nanoalambres de óxido de tungsteno no estequiométrico (WO_{3-x}).

Además para estudiar el efecto de la adición del ácido acético sobre las propiedades luminiscentes las muestras fueron excitadas a 320 nm y se adquirió el espectro de emisión. Los espectros para las muestras preparadas a 10 y 24 h de reacción con ácido acético se presentan en la figura 47a. Para la muestra preparada en 10 h de reacción presenta un espectro muy similar a la muestra que no contiene ácido acético con 3 hombros de emisión a 439, 458 y 484 nm. Sin embargo, la muestra que fue tratada por 24 h de reacción en presencia de ácido acético además de las emisiones en la región visible presenta una emisión intensa en el UV a 380.5 nm. Esta emisión en el UV, no es típica, sin embargo ya ha sido observada previamente por Jinmin Wang *et al.* [94]. Ellos estudiaron la luminiscencia de nanohojas de WO₃ y obtuvieron dos emisiones en el UV las cuales atribuyeron a vacancias de oxígeno.

En el caso del espectro de fotoluminiscencia con una excitación de 340 nm (figura 48) podemos visualizar la presencia de las emisiones en el azul a 484.5, 461.5 y 420 nm para los nanoalambres de óxido de tungsteno obtenidos por todos los procedimientos exceptuando los nanoalambres obtenidos a 24 horas de reacción con la adición de ácido acético, el cual presenta una pequeña emisión en el azul a 484.5 nm y otra

en la región del UV a 373 nm. Analizando estas emisiones y comparándolas con las emisiones a una excitación de 320 (figura 47), podemos observar que se presentan emisiones dependiendo de la excitación, como son el caso de la emisión del azul a 420 nm que solo está presente en la excitación a 340 nm y la emisión a 440 nm que aparece solo con una excitación de 320 nm. Las emisiones en el UV a 373 y 380.5 nm también aparecen dependiendo de la excitación. De tal manera, que todas estas emisiones pueden atribuirse a estados localizados inducidos por la presencia de vacancias de oxígeno en las nanoestructuras de los nanoalambres.

⊙ ANÁLISIS DE LOS DEFECTOS ENCONTRADOS EN LOS NANOALAMBRES DE WO_{2.72} Y WO₃.

El análisis de los defectos en las nanoestructuras obtenidas se puede realizar considerando los resultados obtenidos por XPS, absorción UV-vis y fotoluminiscencia, ya que los defectos están implícitos en su interpretación. Primeramente, los resultados de XPS mostraron que la relación O/W era menor en todos los casos a la relación O/W=2.72, o en su caso O/W = 3, que serían las que coincidirían con los resultados obtenidos por XRD. Este resultado fue el primer indicio de la presencia de las vacancias de oxígeno en las estructuras de los nanoalambres obtenidos. Por otro lado, el incremento en las vacancias de oxígeno disminuye la energía de activación de la conductividad eléctrica, es decir, la energía de ionización de las vacancias de oxígeno. Si hay altas concentraciones de vacancias de oxígeno los orbitales de las vacancias se empiezan a traslapar, esto crea una banda de defectos reduciendo la energía necesaria para ionizar estos transportadores. Conforme la concentración de las vacancias de oxígeno se incrementa, esta banda de defectos se incrementa hasta el punto de

eliminar por completo la banda de energía prohibida. De tal manera, que los valores de la energía de banda prohibida calculados nos pueden dar una aproximación de la concentración de vacancias de oxígeno presentes en los nanoalambres. Además, los resultados de fotoluminiscencia obtenidos también muestran la presencia de vacancias de oxígeno en los nanoalambres generados por los cuatro procesos.

IV. CONCLUSIONES

- **Variación del tiempo de reacción:** la variación del tiempo de reacción de 10 a 24 horas conduce a una ligera disminución del diámetro promedio de los nanoalambres, de 10 a 8 nm, así mismo, también favorece una mayor cristalinidad y el subsecuente cambio de fase de $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2.72}$) monoclinica a WO_3 ortorrómbica.
- **Adición de ácido acético:** la adición de ácido acético a la solución precursora a un tiempo de reacción de 10 horas produce una reducción importante en el diámetro promedio de los nanoalambres de 10 a 4 nm, mientras que a un tiempo de reacción de 24 horas no se produce un cambio significativo, además de que no se presenta el cambio de fase producido en el tratamiento solvotérmico a 24 horas de reacción sin la adición de ácido. Lo que sugiere que el ácido acético trabaja como aditivo para el crecimiento de nanoalambres, debido a que induce el crecimiento en la dirección axial, limitando las otras direcciones del sistema y por tanto el diámetro de los nanoalambres.
- Las energías de banda prohibida calculadas confirman el efecto de confinamiento cuántico y están en un intervalo de 2.56 a 3.28 eV.
- Las emisiones de fotoluminiscencia observadas mostraron que la muestra emita en la región azul y que no hay cambios en la emisión del material asociados al tiempo de reacción. La emisión más intensa y presente en todos los procedimientos fue a 484 nm. Las emisiones a 484 nm y 460 nm en los espectros correspondientes a 10 y 24 horas de reacción se asocian a la transición indirecta banda-banda del óxido de tungsteno, lo cual se puede apreciar según los valores

de banda prohibida determinados para los nanoalambres de WO_{2.72} y WO₃ de 2.56 (484 nm) eV y 2.68 (463 nm) eV. Así mismo, contiene emisiones que varían dependiendo de la excitación, consideradas como emisiones debidas a vacancias de oxígeno presentes en la estructura de los nanoalambres, estas son, las emisiones en el azul a 420 nm (excitación de 340 nm) y 440 nm (excitación de 320 nm). También dentro de estas emisiones generadas por vacancias de oxígeno, se encuentran emisiones en el UV que sólo se presentan en los nanoalambres preparados con la adición de ácido acético en la solución precursora, estas son las emisiones en 373 nm (excitación de 340 nm) y 380.5 nm (excitación de 320 nm).

- ⊙ Como conclusión final, el método solvotérmico para la generación de nanoestructuras de óxido de tungsteno a partir de las soluciones precursoras (WCl₆/etanol) y (WCl₆/etanol/ácido acético) conducen a la formación de nanoalambres de óxido de tungsteno, con diámetros de 14 a 4 nm y varios micrómetros de longitud. La variación en los parámetros de síntesis como el tiempo de reacción y la adición de acético en la solución precursora, genera cambios en la morfología y estructura cristalina de los nanoalambres, así como también en sus propiedades ópticas. Se considera que utilizando este simple proceso de síntesis es posible controlar la fase cristalina y el diámetro promedio del sistema de nanoalambres de óxido de tungsteno.

ANEXOS

ANEXO 1

Fichas técnicas del International Centre for Diffraction Data® (ICDD®)

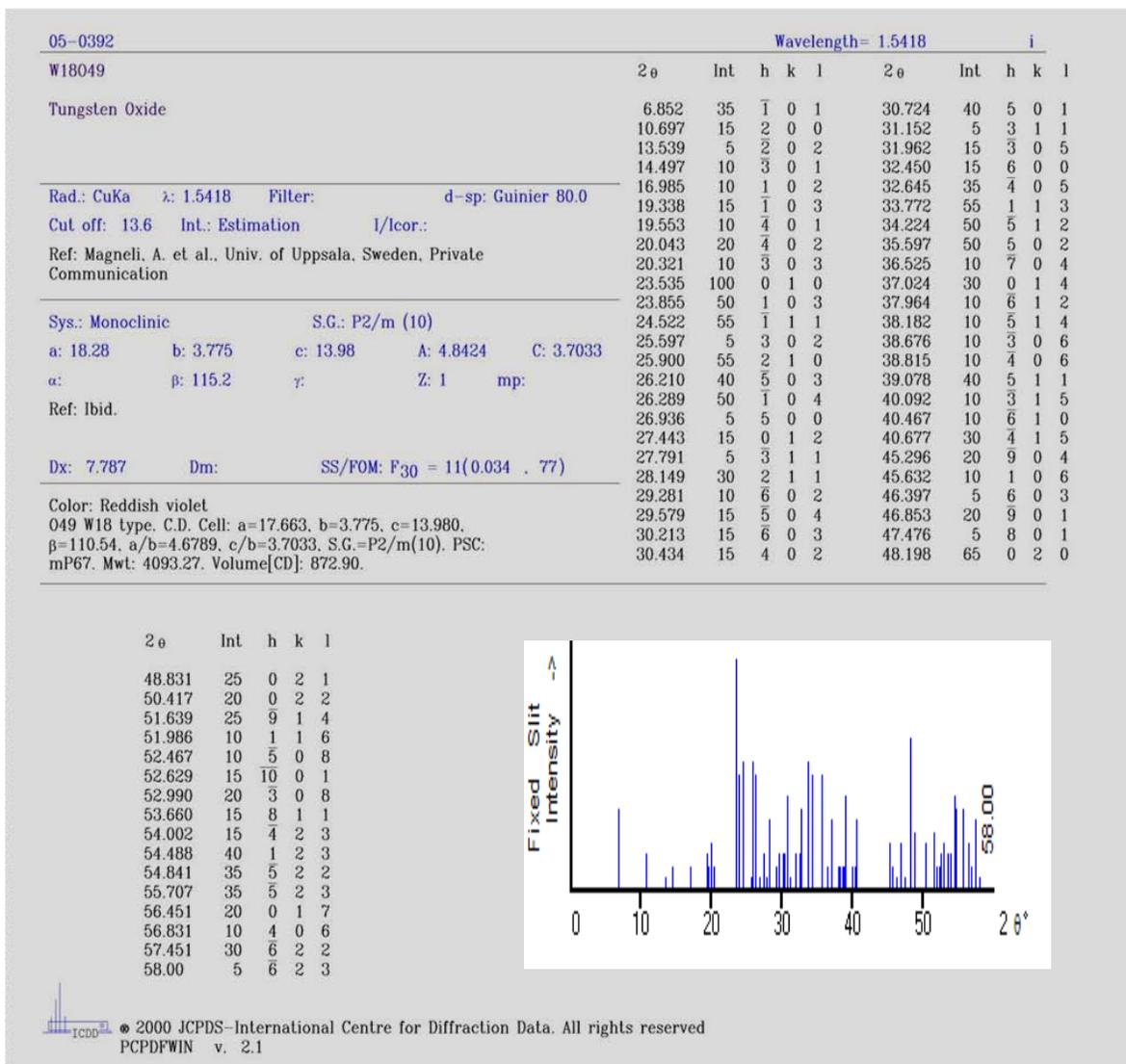


Figura A1-1. Ficha técnica ICDD de referencia W₁₈O₄₉ (WO_{2.72})

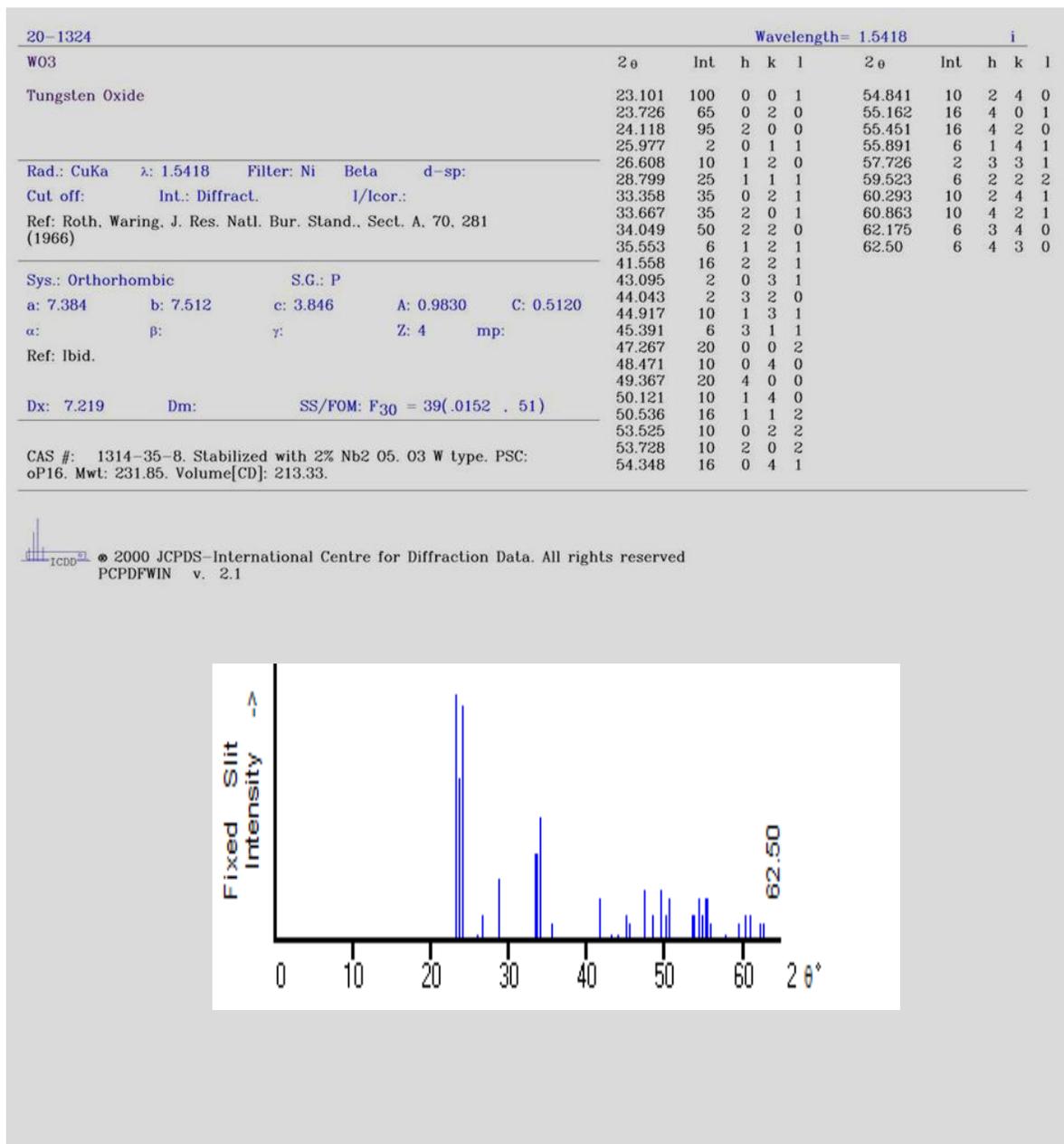


Figura A1-2. Ficha técnica ICDD de referencia WO₃.

ANEXO 2

La muestra para el análisis UV-vis fue en estado sólido (polvos), por tanto, el coeficiente de absorción molar fue determinado mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{Abs}{l}$$

Donde: l es el ancho de la celda (cm) y Abs es la absorbancia.

El óxido de tungsteno es un semiconductor con energía de banda prohibida indirecta el cálculo se llevo a cabo graficando $(\alpha hv)^{0.5}$ vs. hv , resultando una línea recta regida por la siguiente ecuación:

$$\sqrt{\alpha (hv)} = hv - E_g$$

Donde: α es el coeficiente de absorción molar, hv es la energía del fotón, E_g es la energía de banda prohibida.

De tal manera que E_g es el intercepto de esta recta con el eje hv . Por tanto, se extrapolo una línea recta hacía el eje de la abscisa para determinar E_g . En la figura A2 se presentan las rectas graficadas de $(\alpha hv)^{0.5}$ vs. hv para cada uno de los procedimientos y se muestra el valor de la energía de banda prohibida obtenido.

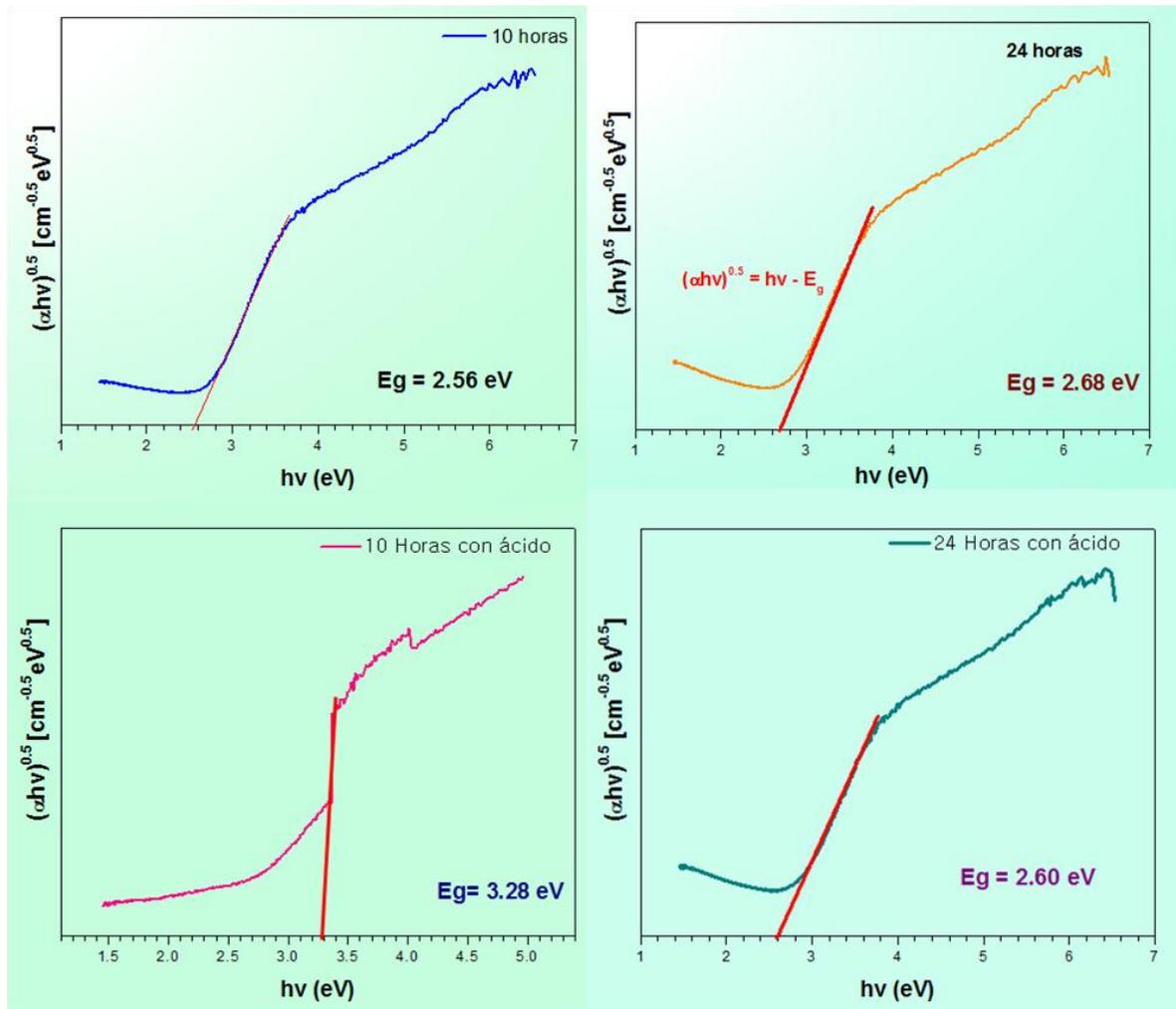


Figura A2. Gráficas $h\nu$ vs. $(\alpha h\nu)^{0.5}$ de nanoalambres de óxido de tungsteno.

REFERENCIAS

1. Sanrato C, Odziemkowski M, Ulmann M and Augustynski J, 2001 J. Am. Chem. Soc. 123 10639.
2. Li Y B, Bando Y S and Golberg D, 2003 Adv. Mater. 15 1294.
3. Solis J L, Saukko S, Kish L, Granqvist C G and Lantto V 2001, Thin Solid Films 391 255.
4. Baeck S H, Choi K S, Jaramillo T F, Stucky G D and McFarland E W 2003 Adv. Mater. 15 1269.
5. Sanrato C, Odziemkowski M, Ulmann M and Augustynski J, 2001 J. Am. Chem. Soc. 123 10639.
6. Huang K, Jia J F, Pan Q T, Yang F and He D Y, 2007 Physica B 396 164.
7. Papaefthimiou S, Syrrakou E and Yianoulis P, 2006 Thin Solid Films 502 257.
8. Huang K, Jia J F, Pan Q T, Yang F and He D Y, 2007 Appl. Surf. Sci. 253 8923.
9. Xia Y N, Yang P Y, Sun Y G, Wu Y Y, Mayer B, Gates B, Yin Y D, Kim F and Yan H 2003 Adv. Mater. 15 353.
10. Patzke G R, Krumeich F and Nesper R, 2002 Angew. Chem. Int. Edn Engl. 41 2446.
11. Gao P X and Wang Z L 2002 J. Phys. Chem. B 106 12653.
12. Wang D L, Qian F, Yang C, Zhong Z H and Lieber C M 2004, Nano Lett. 4 871.
13. Dick K A, Deoort K, Larsson M W, Martensson T, Seifert W, Wallenberg L R and Samuelson L 2004 Nat. Mater. 3 380.

14. Xuchun Song, Yang Zhao, Yifan Zheng 2006, *Materials Letters* 60 3405–3408.
15. Kai Huang, Qingtao Pan, Feng Yang, Shibing Ni, Xiucheng Wei and Deyan He 2008, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 155417.
16. Hong Goo Choi, Young Hwa Jung, and Do Kyung Kim 2005, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 1684–1686.
17. H. X. Zhang, B. Q. Yang, and P. X. Feng, 2008, *Journal of Nanomaterials* 957935, 5.
18. Guozhong Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, London, 2004.
19. P. D. Yang, C. M. Lieber, *Science*, 273(1996)1836.
20. M. Yazawa, M. Koguchi, K. Hiruma, *Appl. Phys. Lett.*, 58(1991)1080.
21. M. Yazawa, M. Koguchi, K. Hiruma, *Adv. Mater.*, 5(1993)577.
22. P. V. Braum, P. Osenar, S. I. Stupp, *Nature*, 380(1996)325.
23. R. C. Davis et. al., *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003)808.
24. R. Sanz et al., *Nano Lett.*, 6 (2006)1065.
25. J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, 32(1999)435.
26. M. Law, D. Sirbuly, J. Johnson, J. Goldberger, R. Saykally and P. Yang, *Science*, 2004, 305, 1269.
27. S. J. Tans et al., *Nature*, 386(1997)474.
28. J. H. Hafner et al., *Nature*, 384(1996) 147.

29. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, 1(1992) 1.
30. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.*, 6(1995) 3.
31. Zuxin Ye, Hong Zhang, Haidong Liu, Wenhao Wu¹ and Zhiping Luo, *Nanotechnology* 19 (2008) 085709 (5pp).
32. T. Kuzumaki et al., *J. Mater. Res.*, 13(1998)2445.
33. H. Dai et al., *Nature*, 384(1996) 147.
34. S. S. Wong et al., *Nature*, 394(1998) 52.
35. A. P. Alivisatos, *Science*, 271 (1996) 933.
36. C. M. Lieber, *Solid State Commun.*, 107(1998) 607.
37. P.A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford (1995).
38. E. Lassner, W.D. Schubert, *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, p.153.
39. E. Lassner and W.D. Schubert, *Tungsten – Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, Norwich, NY, 2004), pp. 133–177.
40. *Nanostructure Science & Technology*, editado por Bing Zhou, Scott Han, Robert Raja Gabor A. Somorjai, volumen 3, *Nanotechnology in Catalysis*, Springer, 2007.
41. J. Nowotny, L. Dufour, *Surface and near surfaces chemistry of oxides materials*, Elsevier, Amsterdam (1988).

42. K. Lee, W. S. Seo, and J. T. Park, Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3408–3409 (2003).
43. X. W. Lou and H. C. Zeng, An inorganic route for controlled synthesis of W₁₈O₄₉ nanorods and nanofibers in solution, *Inorganic Chem.* 42(20), 6169–6171 (2003).
44. G. F. Strauss, *The Basics of Quantum Dots*. (2002) [Available from: http://www.chem.ucsb.edu/~strouse_group/learning.html].
45. C. Paracchini and G. Schianchi, Luminescence of WO₃, *Physica Status Solidi A—Appl. Res.* 72(2), K129–K132 (1982).
46. M. Gillet, C. Lemire, E. Gillet and K. Aguir, The role of surface oxygen vacancies upon WO₃ conductivity, *Surf. Sci.* 532–535, 519–525 (2003).
47. Erik H. Williamson and Nan Yao, Nanostructure Science & Technology, volumen 3, Nanotechnology in Catalysis, Tungsten Oxide Nanorods: Synthesis, Characterization, and Application.
48. Y. He, Z. Wu, L. Fu, C. Li, Y. Miao, L. Cao, H. Fan, and B. Zou, Photochromism and size effect of WO₃ and WO₃–TiO₂ aqueous sol, *Chem. Mater.* 15, 4039–4045 (2003).
49. H. Unuma, K. Tonooka, Y. Fumsaki, K. Kodaira, T. Matsushita, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 1248.
50. M. Habib, D. Glueck, *Solar Energy Mater.* 184 (1989) 127.
51. A. Cbemseddine, M. Henry, J. Livage, *Rev. Chim. Miner.* 21 (1984) 487.
52. K. Itoh, T. Okamoto, S. Wakita, H. Nikura, M. Murabayashi, *Appl. Organomet. Chem.* 5 (1991) 295.
53. Nilgün Özer, *Thin Solid Films* 304 (1997) 310–314.

54. H. X. Zhang, B. Q. Yang, P. X. Feng, *J. of Nanomat.* 957935, 5 (2008).
55. K. J. Lethy, D. Beena, R. Vinod Kumar, V. P. Mahadevan pillai, V. Ganesan, V. Sathe, D. M. Phase. *Appl. Phys. A* 91, 637–649 (2008).
56. G.A. de Wijs, R.A. de Groot, *Electrochim. Acta* 46, 1989 (2001)
57. Burtrand Lee, Sridhar Komarneni, *Chemical processing of ceramics*, segunda edición, Taylor & Francis group, 2005.
58. Inoue, M., Nishikawa, T., Otsu, H., Kominami, H., and Inui, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 1173, 1998.
59. Chen, S.-J., Chen, X.-T., Xue, Z., Li, L.-H., and You, X.-Z., *J. Cryst. Growth*, 246, 169, 2002.
60. Yu, S.-H., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 109, S65, 2001.
61. Stupp, S.I., and Braun, P.V., *Science*, 277, 1242, 1997.
62. Patzke, G.R., Krumeich, F., and Nesper, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2446, 2002.
63. Xuchun Song, Yang Zhao, Yifan Zheng, *Materials Letters*, 60 (2006) 3405–3408.
64. Zhanjun Gu, Ying Ma, Wensheng Yang, { Guangjin Zhang and Jiannian Yao, *Chem. Commun.*, 2005, 3597–3599.
65. M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, C. Bittencourt, J. J. Pireaux, and X. Correig, Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO₃ thin-film sensors, *Sensors Actuators B* 105(2), 271–277 (2005).

66. S. Sekimoto, H. Nakagawa, S. Okazaki, K. Fukuda, S. Asakura, T Shigemori, and S. Takahashi, A fiber-optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide, *Sensors Actuators B* 66(1-3), 142-145 (2000).
67. C. Paracchini and G. Schianchi, Luminescence of WO₃, *Physica Status Solidi A—Appl. Res.* 72(2), K129-K132 (1982).
68. Y. He, Z. Wu, L. Fu, C. Li, Y. Miao, L. Cao, H. Fan, and B. Zou, Photochromism and size effect of WO₃ and WO₃-TiO₂ aqueous sol, *Chem. Mater.* 15, 4039-4045 (2003).
69. M. A. Gondal, A. Hameed, and A. Suwaiyan, Photo-catalytic conversion of methane into methanol using visible laser, *Appl. Catal. A* 243(1), 165-174 (2003).
70. C. Martín, G. Solana, V. Rives, G. Marci, L. Palmisano, and A. Sclafani, Physico-chemical properties of WO₃/TiO₂ systems employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium, *Catal. Lett.* 49, 235-243 (1997).
71. X. L. Li, T. J. Lou, X. M. Sun, and Y. D. Li, Highly sensitive WO₃ hollow-sphere gas sensors, *Inorganic Chem.* 43, 5442-5449 (2004).
72. Chandra Sekhar Rout, Manu Hegde, C.N.R. Rao, *Sensors and Actuators B* 128 (2008) 488-493.
73. P. Groning, P. Ruffieux, L. Schlapbach, and O. Groning, Carbon nanotubes for cold electron sources, *Adv. Eng. Mater.* 5(8), 541-550 (2003).
74. J. Liu, Z. Zhang, Y. Zhao, X. Su, S. Liu, and E. Wang, Tuning the field-emission properties of tungsten oxide nanorods, *Small* 1(3), 310-313 (2005).
75. Jun Zhou, Yong Ding, Shao Z. Deng, Li Gong, Ning S. Xu y Zhong L. Wang, *Adv. Mater.*, 2005, 2107-2110.

76. L. Vila, P. Vincent, L. D. De Pra, G. Pirio, E. Minoux, L. Gangloff, S. D. Champagne, N. Sarazin, E. Ferain, R. Lefras, L. Piraux, P. Leganeux, *Nano Lett.* 2004, 4, 521.
77. C. L. Cheng, Y. F. Chen, R. S. Chen, Y. S. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 103–104.
78. Y. K. Tseng, C. J. Huang, H. M. Cheng, I. N. Lin, K. S. Liu, I. C. Chen. *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 811.
79. H. Kohler and W. Gopel, Catalysis of the oxygen reduction on W₁₈O₄₉ electrodes by OH⁻-induced surface-states—A study based on XPS UPS and electromotive-force measurements, *J. Electrochem. Soc.* 139(11), 3035–3042 (1992).
80. K. Lee, W. S. Seo, and J. T. Park, Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3408–3409 (2003).
81. M. Gillet, C. Lemire, E. Gillet and K. Aguir, The role of surface oxygen vacancies upon WO₃ conductivity, *Surf. Sci.* 532–535, 519–525 (2003).
82. T. Lindgren, *Photo Induced Oxidation of Water at Thin Film Electrodes: A study of Tungsten Oxide, Hematite, Indium Nitride and Tin Nitride, in Department of Physical Chemistry.* 2001, Uppsala University. p. 80.
83. Kai Huang, Qingtao Pan, Feng Yang, Shibing Ni, Xiucheng Wei and Deyan He, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 155417 (6pp).
84. Handbook of Sol–Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volume I, Sol–Gel Processing, editado por Hiromitsu Kozuka, Kluwer Academic Publisher (2005).
85. Klejnot O.J. Chloride alkoxides of pentavalent tungsten. *Inorg. Chem.* 1965; 4: 1668–1670.

86. Höcker H., Jones F.R. Some aspects of the metathesis catalyst. *Makromol. Chem.* 1972; 161: 251–266.
87. Handbook of Microscopy for Nanotechnology, editado por Nan Yao y Zhong Lin Wang, Kluwer Academic Publishers, 2005.
88. Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures. Carlo Lamberti, Elsevier, 2008.
89. Cheng Wang, Zhao-Xiang Deng, and Yadong Li, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5210–5214.
90. Marijan Gotic´ y Svetozar Music´ , *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 966–973.
91. De Angelis B A and Schiavello M, 1977 *J. Solid State Chem* 21 67.
92. Karuppanan Senthil y Kijung Yong, *Nanotechnology* 18 (2007) 395604 (7pp).
93. Jian Yi Luo, Fu Li Zhao, Li Gong, Huan Jun Chen, Jun Zhou, Zheng Lin Li, Shao Zhi Deng, and Ning Sheng Xu, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91, 093124 (2007).
94. Jinmin Wang, Pooi See Lee, JanMa, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 316–319.
95. C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
96. B. Yang, Y. Zhang, E. Drabarek, P.R.F. Barnes, V. Luca, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5664.