



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales

**FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CERÁMICAS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ CON Y SIN
DOPAJE DE NIQUEL, PLATINO Y ANTIMONIO PARA SER APLICADAS COMO SENSORES DE
GASES**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN
QUÍMICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

JOSEFA MARGOT CAAMAÑO SÁEZ

PROFESOR GUÍA:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FRANCISCO GRACIA CAROCA
MÓNICA SOLER JAUMA

Este trabajo ha sido financiado por ANID a través del programa Fondecyt 1191779, Anillo
ACT210059 y por el Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales.

SANTIAGO DE CHILE

2023

FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CERÁMICAS PARA SU APLICACIÓN COMO SENSORES DE GASES

La contaminación ambiental es una gran preocupación hoy en día para la sociedad. Dentro de los gases más preocupantes están los nitratos de oxígeno, específicamente el NO_2 , que proviene de las emisiones generadas por los vehículos y de las industrias. Las consecuencias son de efectos negativos tanto para la salud como para el medio ambiente.

Ante esto, es de gran importancia la detección de los gases contaminantes. Para esto es importante la preparación de materiales que puedan modificar sus características y propiedades solo en presencia de un gas de interés, es decir, que sean reversibles.

Uno de los materiales de interés es el $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), el cual se obtiene mediante la técnica sol-gel, que permite obtener el material con la menor cantidad de impurezas.

El estudio se llevó a cabo con doce muestras, dos de ellas obtenidas en 2021 mediante el uso de nitratos, y las siguientes diez muestras fueron obtenidas en 2023, donde cinco de ellas se obtienen a base de carbonatos y las otras cinco a base de nitratos. La preparación del material se hizo puro y dopado con níquel, antimonio y platino, por separado, para de esta forma buscar mejoras en la respuesta sensora.

Las pruebas fueron realizadas ante distintos gases (NO_2 , H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4), a distintas temperaturas (100, 150, 200, 250 y 300°C) y a distintas concentraciones (2, 5, 10, 25, 50 y 100 ppm). Obteniendo que la mejor respuesta es ante NO_2 , siendo el gas de interés a estudiar y a 250°C respondiendo ante todas las concentraciones estudiadas.

Las respuestas sensoras fueron reproducibles, y en general se observa que el CCTO puro presenta las mejores medidas, los dopantes utilizados no provocaron las mejoras esperadas.

Una vez conocida la mejor respuesta del material, es de interés estudiar el por qué ocurre en esas condiciones. Para eso, mediante la técnica DRIFTS se realiza el estudio del mecanismo de reacción del CCTO ante la mezcla de NO_2 diluido con oxígeno y diluido con helio. El mecanismo demuestra que la interacción genera el nitrato NO_2^- y es de alta señal ante el gas diluido con oxígeno.

En general se concluye que la mejor forma de obtener el CCTO es mediante la técnica sol-gel con uso de nitratos, tiene respuesta como sensor de gas ante el NO_2 y dando la mejor respuesta a 250°C . El CCTO dopado presenta respuestas bastante similares que el puro, pero no presenta mejoras visibles, solo al 3% de platino, presenta una mejora en la temperatura de estudio, siendo de 200°C .

AGRADECIMIENTOS

Este momento, tan lejano al fin está llegando y que difícil es hacer una recopilación de todo lo vivido y con quienes vivido a lo largo de estos años.

Primeramente, agradezco a Dios por permitirme llegar hasta acá, por ver su amor en medio de todo el proceso, por colocar a personas y lugares en los momentos precisos, no me deja de sorprender como ha abierto y cerrado puertas y confío en que lo que venga será porque Él lo preparó para mí.

El Señor es mi fuerza y mi escudo; mi corazón en él confía; de él recibo ayuda.

Mi corazón salta de alegría, y con cánticos le daré gracias.

Salmo 28:7(NVI)

Agradezco a la gente que me ha apoyado y ha ayudado hasta acá, alentando, brindado su apoyo y cariño, sobre todo porque a pesar de estar lejos de casa nunca me sentí sola.

Gracias a cada una de las personas y amigos que la U me permitió conocer, con quienes lloramos y nos animamos a seguir adelante, no olvidaré lo infaltable que fue las idas a gorbeas a comer su buen completito luego de los controles.

A la gente del laboratorio Labmam, quien me ayudó y enseñó la importancia de seguir adelante en la ciencia, gracias a mi profesor guía, por creer en mí, por creer en mis capacidades y dando su confianza en ello, por ayudarme a perseverar en medio de la ciencia y alentarme a que si se puede. Gracias Caro, que me salvó en más de una ocasión, dando prioridad en muchas cosas de mi tesis, a Andrés por atender mis peticiones en DRX entregando los resultados lo más anticipado posible. Gracias Xime, quien me orientó desde un principio en cómo llevar el trabajo en laboratorio, las síntesis y dándose el tiempo de ayudarme aún en medio de la pandemia. Gracias a Carmen, por apoyarme y acompañarme en este último tiempo, por leer cada uno de los documentos que me ha tocado escribir y escuchar mis explicaciones.

Gracias a la gente de mi iglesia y a los amigos que el Señor me ha permitido tener, que amor me han dado a través de las oraciones, regalones en comida cuando estoy en casa y preguntando constantemente a mis papás sobre el cómo estoy y cómo me ha ido, gracias por preocuparse de mi vida espiritual y mi vida personal, los reencuentros con ustedes han fortalecido a seguir adelante.

Gracias a mis amigos que me hice a través del deporte, que distinto ha sido todo a través del basketball y handball, quienes me enseñaron la importancia del trabajo en equipo, de poder descansar en que el trabajo en equipo es mejor que el individual y de los lazos formados entre generaciones. Gracias a los entrenadores que tuve, Julio y Seba, gracias por escucharme cuando hubo momentos en que estuve más desanimada.

Gracias al GBU, sé que de acá pude obtener mis mejores amigos, los que me entregaron las risas y los abrazos más sinceros en los momentos difíciles. Denisse, Luz, Maglla y Feña las risas con ustedes tienen un exceso de decibeles jajaj

Gracias a las tías del aseo, los abrazos genuinos, el preguntarme siempre cómo voy y cómo estoy, por contarme de sus vidas y así escuchar de la mía.

Gracias a mis amigos de Brasil, quienes me acompañaron, ayudaron sin conocerme, sin esperar nada a cambio, quienes se preocuparon de esta chilena en hacerla sentir en casa a pesar de todo.

Gracias a la gente de casa esperanza, por ayudarme a salir de mi zona de confort, de ver la relevancia y la importancia que tiene una buena niñez.

Gracias casa esperanza, que importante ha sido el salir de mi zona de confort, ver la importancia de la niñez, de lo importante que es el dar confianza y prestar un oído en distintos momentos y del amor que se entrega y recibe al momento de enseñar.

Gracias a mi Vale, Karen y Neli, mis amigas que sé que me han soportado y alentado en varias de las situaciones difíciles, por darse el tiempo de escucharme, aunque nos vemos tarde mal y nunca, me escuchan y me animan.

Gracias a mi tia Marlene y tio Arturo, sé que su cariño, recibimiento en su hogar sin conocerme, fueron a una respuesta a mis oraciones, gracias por regalarme como su hija mayor y hacer que las chiquillas me vean y quieran como hermana mayor.

Gracias a mi tia Corali, por darme confianza en todo momento, por también hacerme sentir su hija y animarme a postular a distintos trabajos.

Gracias a mi familia, por apoyarme y dejarme volar, por permitir que cumpla mis sueños, por darme la confianza de tomar buenas decisiones, gracias a mi weli, mis tíos -primos por generar que nuestra familia sea tan genial, por orar por mí, por sus abrazos sinceros y las llamadas en todo momento, y enseñarme la prioridad de ese núcleo.

Gracias a mi hermano, por alentarme estando lejos, por quererme a su manera y reírse de las tonteras que digo, por desde chica enseñarme a estudiar y darme toda su sabiduría como dice él jeje.

Gracias a mis papás, que pilar fundamental han sido, no me imagino llegando acá sin su apoyo, sus oraciones, su cariño, sus abrazos, sus buenos deseos, sin sus oraciones y sus tirones de orejas, por escucharme en los momentos difíciles, animarse a que por mucho tiempo solo nos pudiésemos comunicar a través de las llamadas. Su confianza en mí ha hecho que sea todo más amigable.

Y como dice mi papá, Eben ezer hasta aquí nos ayudó Jehová.

TABLA DE CONTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xv
1. INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN	1
1.1 Información general de los gases contaminantes.....	1
1.1.1 Óxidos de nitrógeno	3
1.1.2 Efecto y estudio del dióxido de nitrógeno (NO ₂).....	4
1.2 Medidas a tomar ante la contaminación	6
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Materiales semiconductores.....	7
2.2 Sensores de gases basados en semiconductores metal-óxido	7
2.3 Clasificación de semiconductores de gases	8
2.3.1 Comportamiento de los semiconductores de óxido metal (SMO).....	9
2.4 Rendimiento del Sensor	10
2.5 Principio de Operación.....	12
2.5.1 Mecanismo de funcionamiento, explicado por agotamiento de electrones	12
2.5.2 Elementos de un sensor en estudio	14
2.5.3 Relación entre tamaño de grano y grosor de la capa de carga especial.....	16
2.5.4 Funcionalidad de receptor y transductor en un sensor.	16
2.6 Química de superficie y transferencia de carga	18
2.7 Temperatura de operación	21
2.8 Perovskita de Titanato de Calcio y Cobre, material de interés	22
2.9 Aplicación de películas delgadas de CCTO como sensor.....	24
2.10 Efecto de dopantes	24
2.10.1 Estudio de dopantes para CCTO.....	26
2.10.2 Estudio de níquel como dopante	26
2.10.3 Estudio de antimonio como dopante.....	27
2.10.4 Estudio de platino como dopante	27
2.11 DISPOSITIVO DE SENSADO	28
2.11.1 ESTADO DEL ARTE DEL CCTO COMO SENSOR DE GAS	28
2.12 RUTAS DE SÍNTESIS DE CCTO.....	29
2.12.1 Técnica Sol-Gel	30

2.12.2	Técnica Sol-Gel no hidrolítico.....	32
2.12.3	Pirólisis	32
3.	OBJETIVOS.....	33
3.1	Objetivo General	33
3.2	Objetivos específicos.....	33
4.	METODOLOGÍA.....	34
4.1	Síntesis de CCTO a través de distintos procedimientos	34
4.1.1	Preparación de CCTO, mediante método sol-gel con precursores de nitratos.....	34
4.1.2	Preparación de CCTO, mediante método de pirólisis	36
4.1.3	Preparación de CCTO, mediante método sol-gel no hidrolítico.....	37
4.1.4	Preparación de CCTO, mediante método sol-gel con uso de precursores de carbonatos.....	38
4.1.5	Preparación de CCTO dopado con platino y antimonio mediante técnica de impregnación	40
4.2	Técnicas de caracterización del CCTO.....	41
4.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	41
a.	Resultados esperados para el material CCTO en DRX.....	42
4.2.2	Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	44
a.	Resultados esperados para el material CCTO mediante SEM.....	45
4.2.3	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	45
a.	Resultados esperados para el material CCTO mediante EDS.....	45
4.3	Caracterización de respuesta al sensado de gases	45
4.3.1	Preparación de muestras	45
a.	Molienda de muestra	45
b.	Lavado de material utilizado	46
4.3.2	Preparación del electrodo	47
a.	Limpieza de sustratos.....	47
b.	Preparación de sustratos para montaje de muestra.....	47
4.3.3	Montaje de muestra.....	48
4.3.4	Medición de las muestras en cámara de gas	49
4.3.5	Análisis de mecanismo de reacción del CCTO ante los gases mediante Espectroscopía FT-IR	50
a.	Explicación de Espectroscopía.....	50
b.	Procedimiento DRIFTS para CCTO con flujo de NO ₂	51

i.	Procedimiento con flujo de NO ₂ /He.....	51
ii.	Procedimiento con flujo de NO ₂ / Aire.....	52
c.	Procedimiento DRIFTS para CCTO con flujo de NO ₂ para estudios de adsorción y desorción.....	52
5.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	54
5.1	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.....	54
5.1.1	Procedimiento sol-gel con uso de nitratos.....	54
a.	Patrón de Difracción para CCTO y CCTO dopado con níquel.....	54
b.	Resultados en SEM y EDS para CCTO y CCTO dopado con níquel.....	55
c.	Discusiones.....	56
5.1.2	Procedimiento sol-gel no hidrolítico y pirólisis.....	57
a.	Discusiones.....	58
5.1.3	Procedimiento sol-gel con uso de carbonatos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.....	58
a.	Técnica de Difracción de Rayos X.....	59
i.	Estudio CCTO.....	59
ii.	Estudio CCTO dopado con antimonio.....	60
iii.	Estudio CCTO dopado con platino.....	61
b.	Resultados en Microscopía y EDS.....	62
i.	Estudio CCTO.....	62
ii.	Estudio CCTO dopado con antimonio.....	63
iii.	Estudio CCTO dopado con platino.....	65
c.	Discusiones de los resultados.....	67
5.1.4	Procedimiento sol-gel con uso de nitratos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.....	68
a.	Técnica de Difracción de Rayos X.....	68
i.	Estudio CCTO.....	68
ii.	Estudio CCTO dopado con platino.....	69
iii.	Estudio CCTO dopado con antimonio.....	70
b.	Resultados en Microscopía y EDS.....	70
i.	Estudio CCTO.....	71
ii.	Estudio CCTO dopado con platino.....	73
iii.	Estudio CCTO dopado con antimonio.....	81
c.	Discusiones de la caracterización de materiales.....	84

5.2	Caracterización de Respuesta del Sensado de gases	85
5.2.1	Procedimiento sol-gel con uso de nitratos.....	85
a.	Exposición ante gas NO ₂	85
i.	Estudio de CCTO y CCTO dopado con níquel.....	85
➤	Variación de temperatura	86
ii.	Variación de Concentración	87
b.	Resultados de Selectividad.....	88
i.	Estudio de Mecanismo de CCTO ante flujo de NO ₂	91
5.2.2	Procedimiento sol-gel con uso de carbonatos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.....	95
a.	Aplicación como sensor de gas ante NO ₂ y ante H ₂	95
i.	Estudio de CCTO	95
➤	Variación de Temperatura.....	97
➤	Variación de Concentración	98
ii.	Estudio CCTO dopado con antimonio al 3%.....	100
➤	Variación de Temperatura.....	101
➤	Variación de Concentración	102
iii.	Estudio CCTO dopado con antimonio al 5%.....	104
➤	Variación de Temperatura.....	106
➤	Variación concentración.....	106
iv.	Estudio CCTO dopado con platino.....	107
➤	Variación de Concentración y Temperatura	109
b.	Resultados de Selectividad.....	109
i.	Estudio CCTO	109
ii.	Estudio CCTO dopado con antimonio al 3%.....	112
iii.	Estudio CCTO dopado con antimonio al 5%.....	114
iv.	Discusiones de los resultados de la señal sensora	117
c.	Tiempos de respuesta y recuperación	117
5.2.3	Procedimiento sol-gel con uso de nitratos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.....	119
a.	Aplicación como sensor de gas ante NO ₂ y ante H ₂	119
i.	Estudio CCTO	119
➤	Variación de Temperatura.....	121
➤	Variación de Concentración	122

ii.	Estudio CCTO dopado con platino al 3%	124
➤	Variación de Temperatura.....	126
➤	Variación de Concentración	126
iii.	Estudio CCTO dopado con platino al 5%	128
➤	Variación de Temperatura.....	130
➤	Variación de Concentración	130
iv.	Estudio CCTO dopado con antimonio al 3%.....	131
v.	Estudio CCTO dopado con antimonio al 5%.....	134
b.	Resultados de Selectividad.....	136
i.	Estudio CCTO	136
ii.	Estudio CCTO dopado con platino al 3%	138
iii.	Estudio CCTO dopado con platino al 5%	141
iv.	Discusiones.....	143
c.	Tiempo de respuesta y recuperación.....	143
6.	CONCLUSIONES	145
7.	Proyecciones a Futuro.....	147
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	148
	ANEXOS	154
ANEXO A:	Procesamiento de datos en Brasil.....	154
ANEXO A.1	Obtención de gráficos de Señal de Sensor	154
ANEXO A.2	Obtención de gráficos observando la variación de concentración y temperatura	158
ANEXO A.3	Obtención de gráficos de selectividad.....	159

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de las fuentes de contaminación y los tipos de contaminantes que se generan [6].	3
Figura 2: Esquema de producción de lluvia ácida a partir de NO ₂ y SO ₃ provenientes de fábricas y efecto que producen [16].	5
Figura 3: Semiconductores extrínseco, muestra tipo p(izquierda), de tipo n(derecha).	7
Figura 4: (a) Principio de funcionamiento de un sensor. (b) Evolución del estímulo (entrada del sensor) p a lo largo del tiempo. Se aplica un estímulo en t_1 y se retira en t_2 . (c) Evolución de la respuesta del sensor $x(t)$ a lo largo del tiempo. Los cambios en el estímulo determinan cambios correlacionados en la respuesta del sensor (salida del sensor).	8
Figura 5: El sensor de gas está constituida por un receptor y un transductor, pudiendo dar como respuesta R: Resistencia, E: Fuerza electromotriz, I: Corriente, V_{th} : Voltaje límite, C_p : capacitancia.	8
Figura 6: Caracterización de la detección de propiedades que detecta un sensor (a) Señal de sensor ante un estímulo, (b) Sensitividad ante un gas (c) Sensitividad analítica [22].	11
Figura 7: Variación en la resistencia ante la exposición de un determinado gas analito, mostrando el tiempo de respuesta y tiempo de recuperación[23].	11
Figura 8: Respuesta de un sensor, ante aire normal y la variación existente ante un gas oxidante o un gas reductor.	13
Figura 9: Cambio en la resistencia para SnO ₂ , en presencia de aire y en presencia de CO.	14
Figura 10: Sustrato de alúmina planar con electrodos y calentador de Pt [32].	15
Figura 11: Diseño esquemático de un sensor de gas resistivo típico.	15
Figura 12: Relación existente entre el tamaño de partícula y el grosor de la capa espacial.	16
Figura 14: Funciones del receptor y del transductor, así como sus propiedades fisicoquímicas y materiales del sensor de gas semiconductor de óxido metálico.	17
Figura 13: Funciones de receptor y transductor del sensor de gas del óxido metálico semiconductor.	18
Figura 15: Energía de banda del SnO ₂ en presencia de aire y en presencia de CO.	20
Figura 16: Modelo estructural y de bandas para el mecanismo conductor de un semiconductor de óxido de metal policristalino (a) estado inicial (b) efecto de CO.	20
Figura 17: Ejemplo de correlación entre sensibilidad al gas de una película delgada a 800 ppm H ₂ en correlación con la temperatura. Los círculos son datos reales para una película de SnO ₂ (grosor de partículas de 1000 nm) [35].	21
Figura 18: Dependencia de la sensibilidad del gas de la temperatura a varios espesores de película [36].	22

Figura 19: Estructura cristalina de CCTO	23
Figura 20: Representación esquemática sobre cómo funciona un sensor electroquímico basado en CCTO adecuado	24
Figura 21: Explicación de modelos de efecto de dopaje.....	26
Figura 22. Esquema general de dispositivo de sensado para CCTO [28].	28
Figura 23: Respuesta 300°C desde el CCTO ante NO ₂ y H ₂ [44].....	29
Figura 24: Esquema de proceso de síntesis Sol-gel [46].	30
Figura 25: Esquema general de síntesis de CCTO con precursores de nitratos	35
Figura 26: Esquema general de síntesis de CCTO con precursores de carbonatos.	39
Figura 27: Esquema de Procedimiento de decorado de Platino	40
Figura 28: Esquema de Procedimiento de decorado de Antimonio	41
Figura 29: Esquema de funcionamiento de Difractómetro de Rayos X [46].....	42
Figura 30: Patrón de difracción esperado para muestras CCTO	43
Figura 31: Layout de funcionamiento de SEM	44
Figura 32: Esquema de la configuración más básica para medir los espectros Infrarrojos en la transmisión o la reflexión [63].	51
Figura 33: Patrón de difracción de rayos X para CCTO	54
Figura 34: Resultados en SEM y EDS de CCTO	55
Figura 35: Resultados en SEM y EDS de CCTO dopado con níquel	56
Figura 36: Patrón de DRX para muestra CCTO realizado mediante sol-gel no hidrolítico	57
Figura 37: Patrón de DRX para CCTO realizado mediante pirólisis	57
Figura 38: Patrón de difracción de rayos X para CCTO	59
Figura 39: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado al 3% (al lado izquierdo) y al 5%(al lado derecho)	60
Figura 40: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado con platino al 3%Pt(al lado izquierdo) y al 5% (al lado derecho)	61
Figura 41: Resultados en SEM y EDS para CCTO	62
Figura 42: Resultados de SEM y EDS para CCTO-3%Sb	63
Figura 43: Resultados en SEM y EDS para CCTO-5%Sb	65
Figura 44: Resultados en SEM y EDS para CCTO-3%Pt.....	66
Figura 45: Resultados en SEM y EDS para CCTO-5%Pt.....	67
Figura 46: Patrón de difracción de rayos X para CCTO	68
Figura 47: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado con platino al 3% (al lado izquierdo) y al 5% (al lado derecho).....	69

Figura 48: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado con antimonio, al 3% (al lado izquierdo) y al 5% (al lado derecho).....	70
Figura 49: Resultados en TEM y EDS para CCTO	72
Figura 50: Resultados en TEM y EDS para CCTO-3%Pt.....	74
Figura 51: Resultados en TEM y EDS para CCTO-3%Pt. (a) Imagen obtenida en TEM, (b)EDS en punto 1 (c)EDS en punto 2 (d)EDS en punto 3	76
Figura 52: Resultados para TEM y EDS para CCTO-5%Pt	79
Figura 53: SEM y EDS en 3 puntos para CCTO-5%Pt	81
Figura 54: Resultados para SEM y EDS para CCTO-3%Sb	82
Figura 55: Resultados en SEM y EDS para CCTO-5%Sb	83
Figura 56: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas Temperaturas. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado por CCTO y (b) a la derecha, el resultado entregado por CCTO dopado con níquel.....	85
Figura 57: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO ₂ . (a) Al lado izquierdo, resultado entregado por CCTO y (b) a la derecha, el resultado entregado por CCTO dopado con níquel.....	87
Figura 58: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado por CCTO y (b) a la derecha, el resultado entregado por CCTO dopado con níquel.....	88
Figura 59: Selectividad a una temperatura de 250°C, exposición a gases de NO ₂ , H ₂ , CO, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ a distintas concentraciones. (a)Respuesta de señal por CCTO en gráfico araña, (b) Respuesta de señal por CCTO dopado con níquel en gráfico araña. (c)Gráfico de selectividad, comparando la respuesta de NO ₂ con los otros gases.....	90
Figura 60: Espectros DRIFT del (a) sensor pr-In ₂ O ₃ y (b) sensor Au/pr-In ₂ O ₃ en 5 ppm de NO ₂ en aire seco a 100 °C (referencia: en aire seco y N ₂ a 100 °C) junto con sus espectros en aire seco (referencia: en N ₂ seco a 100 °C). (c) Ilustración de (i) nitrito monodentado, (ii) nitrito bidentado quelante y (iii) nitro[68].	92
Figura 62: Espectros de polvos CCTO: a) a 250 °C en atmósferas de mezcla de NO ₂ /aire y NO ₂ /He; b) en la mezcla de NO ₂ /aire a diferentes temperaturas, absorbancia integrada diferencial.	93
Figura 63: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b)la respuesta de la segunda ronda.	96
Figura 64: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b)la respuesta de la segunda ronda.	97
Figura 65: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO ₂ por el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en la primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la 2da ronda.....	98

Figura 66: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis por el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en la primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la segunda ronda.	99
Figura 67: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	100
Figura 68: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	101
Figura 69: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO ₂ por el material CCTO dopado con antimonio al 3%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la 2da ronda.	102
Figura 70: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis por el material CCTO dopado con antimonio al 3%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la segunda ronda.	103
Figura 71: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda, (b) la respuesta de la segunda ronda y (c) la respuesta en la tercera ronda.	104
Figura 72: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	105
Figura 73: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO ₂ entregado por el material CCTO dopado con antimonio al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda (b) a la derecha, resultado entregado en la segunda ronda y en (c) parte inferior, resultado entregado en tercera ronda.	106
Figura 74: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis entregado por el material CCTO dopado con antimonio al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda (b) a la derecha, resultado entregado en la segunda ronda y en (c) parte inferior, resultado entregado en tercera ronda.	107
Figura 75: (a) Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas temperaturas y (b) Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas Temperaturas.	108
Figura 76: Selectividad de CCTO a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm	110
Figura 77: Selectividad de CCTO a 300°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm	111
Figura 78: Selectividad de CCTO-3%Sb a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm. ...	113
Figura 79: Selectividad de CCTO-3%Sb a 300°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm	114
Figura 80: Selectividad de CCTO-5%Sb a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm	115
Figura 81: Selectividad de CCTO-5%Sb a 300°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm	116

Figura 82: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	120
Figura 83: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	121
Figura 84: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO ₂ por el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, resultado entregado en segunda ronda.	122
Figura 85: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis ante el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.	123
Figura 86: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	124
Figura 87: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	125
Figura 88: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO ₂ ante el material CCTO dopado con platino. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.	126
Figura 89: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis ante el material CCTO dopado con platino al 3%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.	127
Figura 90: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	128
Figura 91: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	129
Figura 92: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO ₂ ante el material CCTO dopado con platino al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.	130
Figura 93: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis ante el material CCTO dopado con platino al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.	131
Figura 94: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	132

Figura 95: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	133
Figura 96: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	134
Figura 97: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H ₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.	135
Figura 98: Selectividad de CCTO a 200°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm	137
Figura 99: Selectividad de CCTO a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm	137
Figura 100: Selectividad de CCTO-3%Pt a 200°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm...	139
Figura 101: Selectividad de CCTO-3%Pt a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm...	140
Figura 102: Selectividad de CCTO-5%Pt a 200°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm...	141
Figura 103: Selectividad de CCTO-5%Pt a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm...	142

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Principales fuentes naturales de emisiones primarias.....	1
Tabla 2: Porcentaje de emisión de los gases contaminantes.....	2
Tabla 3: Principales fuentes antropogénicas de emisiones primarias	2
Tabla 4: Cambio de resistencia ante cambio de la atmósfera del gas.	9
Tabla 5: Reactivos a utilizar, con su fórmula presente y peso molar.....	34
Tabla 6: Cantidades de reactivo a disolver en disolvente	35
Tabla 7: Cantidades a utilizar cuando se usa el ión níquel como dopante	36
Tabla 8: Reactivos a utilizar, detallando la fórmula y el peso molar de cada uno.....	37
Tabla 9: Reactivos a utilizar, con su fórmula y peso molar	38
Tabla 10: Algunas ventajas y limitaciones de la Microscopía electrónica de Barrido.....	44
Tabla 11: Cronograma del análisis de CCTO ante distintos gases, a distintas temperaturas y a distintas concentraciones	49
Tabla 12: Etapas existente a cada Temperatura	50
Tabla 13: Relación de valor de peak más alto y de impurezas presentes en DRX.	67
Tabla 14: Relación de valor de pico más alto y de impurezas presentes en DRX	84
Tabla 15: Resumen de ubicación en el número de onda de nitrito y nitro.....	92
Tabla 16: Tiempo de respuesta en minutos a las distintas concentraciones a 300°C	117
Tabla 17: Tiempo de recuperación en minutos a las distintas concentraciones de estudio a 300°C.	118
Tabla 18: Tiempo de respuesta en minutos a 250°C a las distintas concentraciones estudiadas. .	143
Tabla 19: Tiempo de recuperación en minutos a 250°C a las distintas concentraciones estudiadas	144

1. INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN

Una de las grandes problemáticas existentes hoy en día es la contaminación medioambiental. De acuerdo a una de las definiciones de la RAE; contaminar es alterar nocivamente la pureza o las condiciones normales de una cosa o un medio por agentes químicos o físicos. Existen distintos tipos de contaminación según el medio en el que actúa el contaminante, pudiendo clasificarse en atmosférica, hídrica o del agua y del suelo [1].

La contaminación ambiental se produce como consecuencia de dos factores importantes: el aumento de la población humana y el incontrolable avance del desarrollo industrial. Ambos provocan un desequilibrio en el medio ambiente ante los diferentes contaminantes físicos, químicos o biológicos que alteran las características naturales de la atmósfera. Estos contaminantes son introducidos de manera directa o indirectamente por acción antropogénica, generando efectos nocivos sobre la salud humana y el medio ambiente [2].

El planeta nos recuerda continuamente, y, cada vez de forma más recurrente que, si se altera su equilibrio, las consecuencias son devastadoras a través de sequías, mega incendios, inundaciones, pérdida de la biodiversidad y desastres naturales cada vez más feroces [2].

La contaminación atmosférica, corresponde a una mezcla de partículas sólidas y gases en el aire que respiramos. Las principales causas de este tipo de contaminación se relacionan con la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas cuyo origen principal se encuentra en el sector industrial, la extracción de pozos petrolíferos y el transporte por carretera [2].

Los datos de la Organización Mundial de la Salud OMS muestran que casi toda la población mundial (el 99%) respira un aire que supera los límites recomendados y contiene altos niveles de contaminantes [3]. Por consiguiente, las políticas orientadas a reducir la contaminación del aire son una estrategia beneficiosa para el clima y la salud, pues reducen la carga de morbilidad y ayudan a mitigar el cambio climático a corto y largo plazo [4].

1.1 Información general de los gases contaminantes

Los gases contaminantes presentan dos tipos de origen: de forma natural o por actividades humanas. Las fuentes naturales y sus principales emisiones, se presentan en la Tabla 1 [5].

Tabla 1: Principales fuentes naturales de emisiones primarias

Fuentes Naturales	Contaminantes
Volcanes	SO _x , partículas
Incendios forestales	CO, CO ₂ , NO _x , partículas
Vegetación	Hidrocarburos
Vegetación en descomposición	CH ₄ , H ₂ S
Suelo	Polvo
Espuma de mar	Partículas de sal

Las proporciones con que estos gases se originan de acuerdo a la fuente en que se presenta, se da a conocer en la Tabla 2.

Tabla 2: Porcentaje de emisión de los gases contaminantes

Gas	Producción natural	Producción Antropogénica
NO _x	88,7%	11,3%
CO	90,6%	9,4%
SO ₂	55,6%	43,7%
HC	84,5%	15,5%

Se observa que las emisiones naturales se originan en cantidades mayores que las generadas por el hombre. Sin embargo, estas últimas presentan una mayor amenaza para los ecosistemas, ya que, en los lugares próximos a las fuentes de emisión, las concentraciones pueden llegar a ser muy altas. Esto ocurre por lo general en áreas urbanas e industriales [5].

Específicamente, las fuentes antropogénicas, se pueden clasificar según el foco de contaminación:

Tabla 3: Principales fuentes antropogénicas de emisiones primarias

Fuentes	Antropogénicas	Contaminantes
Fijas	Procesos industriales	dióxido de azufre, hidrocarburos volátiles, partículas carbonosas, Anhídrido sulfuroso, óxidos de nitrógeno (NO _x), dióxido de carbono (CO ₂) metales pesados.
Móviles	Quema de combustibles fósiles(vehículos)	monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO _x), hidrocarburos (HC), compuestos de plomo.

En función de su origen, los contaminantes pueden clasificarse en primarios y secundarios. Los primarios son sustancias vertidas directamente a la atmósfera por fuentes emisoras, tales como chimeneas, procesos industriales, quema de combustibles fósiles, etc. Y los contaminantes secundarios son los que se producen como consecuencia de las transformaciones por reacciones físicas y químicas que sufren los contaminantes primarios en la atmósfera [5].

Entre los principales contaminantes primarios se encuentran: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x) e hidrocarburos (HC). Existen otras sustancias en la atmósfera que también pueden producir efectos nocivos, ejemplos de ello son: dióxido de carbono (CO₂), halógenos y sus derivados, partículas de metales pesados y ligeros, y sustancias radiactivas. Todos estos, contaminantes primarios, representan más del 90% de la contaminación atmosférica [5].

En la Figura 1, se presenta un esquema representativo de las fuentes de contaminación y los contaminantes primarios y secundarios que se generan.

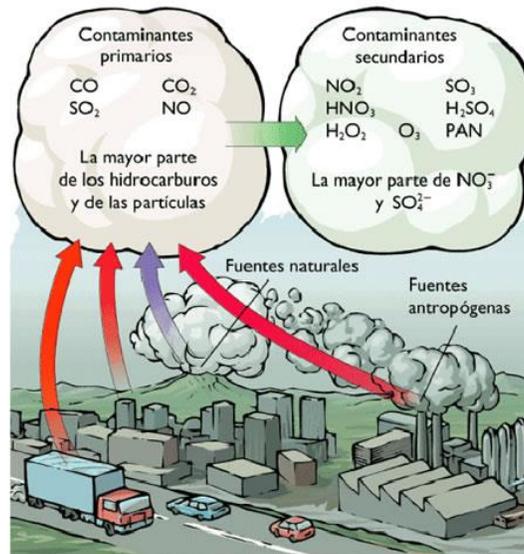


Figura 1: Esquema representativo de las fuentes de contaminación y los tipos de contaminantes que se generan [6].

A pesar de que cada contaminante, presenta efectos nocivos por su propia naturaleza química sobre el medio ambiente, también existen en la tierra una serie de problemas a escala global. Esto se produce por la acción combinada de contaminantes primarios y secundarios. Entre ellos se encuentra el efecto invernadero, la acidificación del medio, smog fotoquímico y la destrucción de la capa de ozono [5].

Dentro de los gases que contribuye bastante a los efectos de la contaminación atmosférica, son los óxidos de nitrógeno. Por lo que se profundiza en ellos, en el siguiente ítem.

1.1.1 Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno corresponden al grupo de gases formados por nitrógeno y oxígeno, dentro de los principales compuestos presentes en la atmósfera son N₂O, NO, NO₂, NH₃ y las sales de NO₂⁻, NO₃⁻ y NH₄⁺. La emisión natural de óxido de nitrógeno es casi 15 veces mayor que la realizada por el ser humano [7].

El primero de estos compuestos, el óxido nitroso (N₂O), es un gas incoloro emitido casi en su totalidad por fuentes naturales, principalmente por la acción bacteriana en el suelo y por reacción entre N₂ y O₂ con O₃ en la alta atmósfera. Es inerte químicamente bajo condiciones ordinarias de temperatura, y no está considerado como un contaminante atmosférico, sin embargo, es el tercer gas de efecto invernadero [7].

El óxido nítrico (NO), es emitido tanto por fuentes naturales como por acciones humanas. La principal fuente artificial, es la combustión de carburantes a elevadas temperaturas [8]. El dióxido de nitrógeno (NO₂), es emitido en pequeñas cantidades junto con el NO, pero fundamentalmente se origina por oxidación del NO en la atmósfera. Tanto NO como NO₂ están considerados como contaminantes del aire [7].

El amoníaco (NH_3), es emitido fundamentalmente por fuentes naturales, pero puede llegar a ser un contaminante atmosférico cuando se emite en cantidades lo suficientemente elevadas, produciendo concentraciones locales mayores que la concentración ambiental de fondo. Por último, las sales amónicas y los nitratos aparecen como contaminantes secundarios, resultado de la reacción y conversión en la atmósfera del NO , NO_2 y NH_3 [7].

Las principales fuentes de emisión de estos gases, son los procesos de combustión a elevadas temperaturas por la oxidación del nitrógeno del aire o presente en combustibles provenientes de motores de automóviles y por las centrales de energía; y de manera natural mediante la quema de biomasa, relámpagos y actividad microbiana del suelo. Las concentraciones de NO y NO_2 son habitualmente elevadas en áreas urbanas donde el tráfico es más intenso [9].

Los óxidos de nitrógeno, producen una enorme variedad de impactos sobre la salud y el medio ambiente. Es un irritante de las vías respiratorias, puede exacerbar el asma y es susceptible de provocar incrementos en las infecciones de las vías respiratorias. En presencia de la luz solar, reacciona con los hidrocarburos para originar contaminantes fotoquímicos como el ozono [7].

1.1.2 Efecto y estudio del dióxido de nitrógeno (NO_2)

Dentro de la familia de los gases de óxidos de nitrógeno, el dióxido de nitrógeno (NO_2), es uno de los gases que genera mayor preocupación, ya que es el principal contaminante entre los diversos óxidos de nitrógeno que se pueden encontrar. Este es un gas tóxico, de color amarillento, que impulsa la creación de ácidos y potencia los niveles de las partículas en suspensión menor a 2,5 micras $\text{PM}_{2.5}$ [10].

Es un contaminante primario, emitido en cantidades limitadas a través de los vehículos en el aire, pero también es un contaminante secundario, siendo este último, el más preocupante porque puede formarse a través de la oxidación del NO . Por regla general todos los óxidos de nitrógeno, se transforman en NO_2 en el aire [11].

Por sí mismo, no es un gas de efecto invernadero directo, sin embargo, cuando se combina con la luz solar y los compuestos orgánicos volátiles, COV, puede producir ozono a nivel del suelo. Esto afecta, directamente en la respiración de los seres vivos, ya que provoca el calentamiento de la atmósfera a través del forzamiento de la radiación, o la absorción de más luz solar de la que se refleja [12] [13].

A su vez, corresponde a uno de los principales componentes que contribuyen al deterioro general de la salud. Dentro de esto, provoca problemas cardíacos, enfermedades renales y casos de cáncer. Es un gas altamente tóxico y mortal, no puede ser inhalado por más de 15 minutos en concentraciones superiores a 4 partes por millón (ppm) [14].

Además de afectar a la salud, cuando entra en contacto con el agua, se disuelve en ácido nítrico (HNO_3) que deriva en lluvia ácida entrando al ambiente a través del suelo en forma

de gotas o partículas que contienen nitratos, generando daños en el agua, suelos, agricultura y ganadería, porque elimina microorganismos esenciales del ecosistema [11].

En la Figura 2, se presenta el esquema de producción de lluvia ácida. Estas precipitaciones, cuyo pH es inferior a 5, se dan por consecuencias de las emisiones de gases contaminantes, y en zonas altamente industrializadas donde hay un alto grado de contaminación. Sin embargo, también pueden caer en extensiones de la tierra, mares y/o lagos [15].

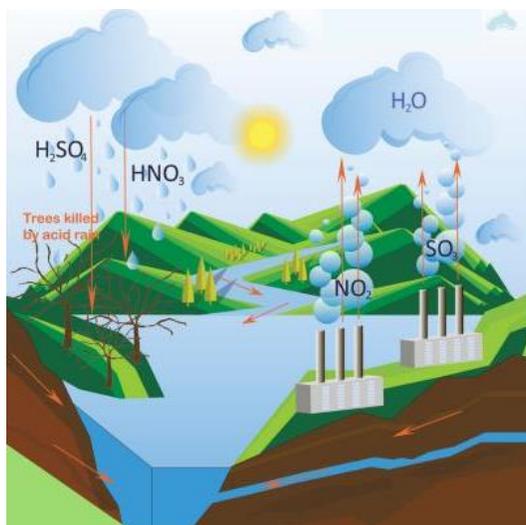


Figura 2: Esquema de producción de lluvia ácida a partir de NO_2 y SO_3 provenientes de fábricas y efecto que producen [16].

El fenómeno de la lluvia ácida esquematizado en la Figura 2, se puede resumir en cuatro etapas [15], [16]:

1. Compuestos como el dióxido de azufre (SO_2), trióxido de azufre (SO_3) y óxidos de nitrógenos (NO_x) son producidos por fuentes antrópicas (principalmente a partir de la quema de combustibles fósiles) o fuentes naturales (emisiones volcánicas).
2. Estos gases suben a la atmósfera, donde se mezclan y reaccionan con vapores de agua, oxígeno y otras sustancias químicas dando lugar a la formación de ácidos.
3. Los ácidos sulfúrico, sulfuroso y nítrico (H_2SO_4 , H_2SO_3 y HNO_3 respectivamente), se disuelven con facilidad en pequeñas partículas de agua. De esta manera, son acarreados por el viento a lugares muy lejanos.
4. La precipitación ácida (lluvia, niebla, nieve o sedimento), cae sobre vastas extensiones, afectando el entorno, deteriorando el medio ambiente.

Ante lo mencionado, es importante monitorear los niveles de gases que se generan. Específicamente, la presencia del de NO_2 en la atmósfera, para de esta manera proteger la salud pública y el medio ambiente.

1.2 Medidas a tomar ante la contaminación

La contaminación del aire, ha cobrado reconocimiento y prominencia en las agendas globales. En septiembre del 2015, la Asamblea General de las Naciones Unidas adoptó la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, recogiendo los 17 objetivos presentes establecidos por la ONU, cada uno de estos objetivos tiene metas específicas que deben alcanzarse en los próximos 10 años [17].

A nivel nacional, con el propósito de disminuir los episodios críticos de contaminación del aire, principalmente en la zona centro-sur del país, el Ministerio del Medio Ambiente y el Ministerio de Transportes desarrollaron las siguientes medidas [18]:

- Restricción vehicular y vías exclusivas en caso de preemergencia ambiental.
- Ejes ambientales en preemergencia y emergencia.
- Planes de Descontaminación Atmosférica (PDA).
- Guía de calefacción sustentable.
- Certificación de calefactores.
- Denuncias y fiscalización.

En sintonía con los cambios presentes en la política, dentro de las mayores motivaciones científicas existentes, se encuentra la investigación de cómo enfrentar de mejor manera estos impactos ambientales. En el área de materiales, existe una fuerte búsqueda de materiales que realicen la detección de gases de condiciones atmosféricas, de esta forma monitorear gases inflamables y tóxico.

Específicamente, se busca que los sensores de gases sean materiales de bajo costo, fiables, pequeños, de bajo consumo de energía, con una mayor selectividad y sensibilidad y así, ser usados en la amplia gama de aplicaciones. Los sensores de gas basados en semiconductores óxido-metal, son el grupo de sensores de gas más investigado, presentan su variación en las propiedades eléctricas y tienen un tamaño de rango de 1-100 nm. [19].

Precisamente, el monitoreo del gas NO_2 es de gran importancia, debido a los grandes efectos negativos que presentan y que fueron mencionados en el punto 1.1.2. Al medir los niveles de este gas en diferentes ubicaciones y momentos, los científicos pueden analizar los patrones de contaminación y evaluar la efectividad de las políticas y medidas de control de la contaminación, siendo importante para la investigación y el monitoreo de la calidad del aire.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales semiconductores

Los materiales de acuerdo a su conductividad, pueden clasificarse en tres categorías principales: conductores, semiconductores y aislantes [20].

- **Conductores:** permiten conducir la corriente eléctrica.
- **Aislantes:** materiales con una resistencia tan alta, que no es posible la conducción eléctrica a través de ellos.
- **Semiconductores:** elementos que se comportan como conductor o aislante dependiendo de diversos factores. Ejemplo de esto, es el silicio y el germanio son dos de los materiales de base más utilizados en la industria microelectrónica. Tienen una estructura cristalina y, poseen cuatro electrones de valencia.

Los materiales semiconductores, se clasifican a su vez en: intrínseco o puro y en extrínseco. Un semiconductor intrínseco, como el silicio, es formado por un solo tipo de átomo, donde el electrón adquiere energía para vencer la barrera potencial y podrá romper el enlace, moviéndose en la estructura, transportando corriente eléctrica, generando un par “electrón-hueco”.

El extrínseco, por su parte, se subdivide en dos tipos; el primero, tiene la presencia de impurezas aceptoras (elementos que pertenecen al grupo III de la tabla periódica), por lo que predomina la existencia de huecos, es material tipo p y el segundo, tiene la presencia de impurezas donadoras, (elementos que pertenecen al grupo V de la tabla periódica) donde hay un exceso de electrones, son material de tipo n [21].

En la Figura 3, se muestran los semiconductores extrínsecos, del tipo p y del tipo n.



Figura 3: Semiconductores extrínseco, muestra tipo p(izquierda), de tipo n(derecha).

2.2 Sensores de gases basados en semiconductores metal-óxido

El sensor de gas, es un dispositivo que informa sobre la composición de su atmósfera ambiental, es decir, responde ante un estímulo. En la Figura 4 se muestra el principio de funcionamiento, donde ante un estímulo, el sensor entrega una respuesta. Esto ocurre a través de la interacción con especies químicas (adsorción, interacción química con reacción y transferencia de carga), donde las propiedades fisicoquímicas de la capa sensible al óxido metálico cambian de forma reversible. Esto se traduce en una señal eléctrica como la frecuencia, corriente, voltaje, conductancia, entre otros [22].

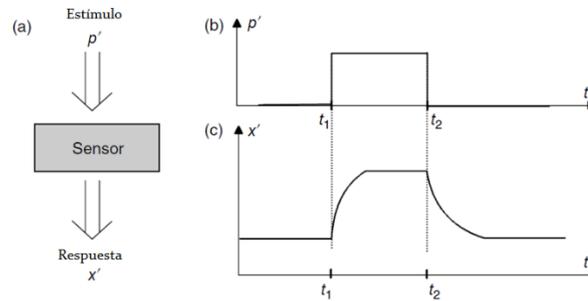


Figura 4: (a) Principio de funcionamiento de un sensor. (b) Evolución del estímulo (entrada del sensor) p a lo largo del tiempo. Se aplica un estímulo en t_1 y se retira en t_2 . (c) Evolución de la respuesta del sensor $x(t)$ a lo largo del tiempo. Los cambios en el estímulo determinan cambios correlacionados en la respuesta del sensor (salida del sensor).

2.3 Clasificación de semiconductores de gases

Un sensor de gas está compuesto por un receptor y un transductor, así como se muestra en la Figura 5. El receptor, está provisto de un material o sistema de materiales que, al interactuar con un gas objetivo, induce un cambio en sus propiedades (función de trabajo, constante dieléctrica, potencial de electrodo, masa, etc.) o emite calor o luz. El transductor, es un dispositivo para transformar dicho efecto en una señal eléctrica (respuesta del sensor).

La construcción de un sensor está determinada por el transductor utilizado y el receptor que se implementa. Ante esto, un sensor de gas semiconductor se puede definir como un sensor en el que se usa un material semiconductor como receptor y/o transductor, simultáneamente.

Hay dos grupos de semiconductores: óxido y no óxido (típicamente, silicio). Los semiconductores de no óxido no pueden funcionar como receptores porque están recubiertos con una capa aislante protectora. Por el contrario, los semiconductores de óxido pueden funcionar como receptor y transductor (principalmente en forma de resistencia) debido a su estabilidad química y física en entornos hostiles a temperaturas elevadas [23].

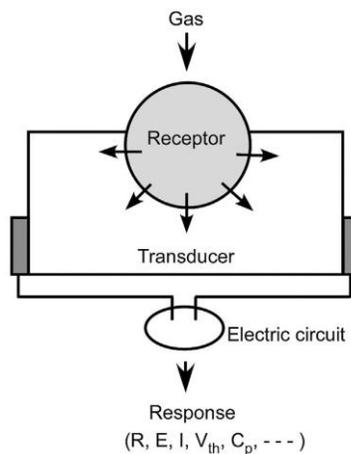


Figura 5: El sensor de gas está constituida por un receptor y un transductor, pudiendo dar como respuesta R: Resistencia, E: Fuerza electromotriz, I: Corriente, V_{th} : Voltaje limite, C_p : capacitancia.

Otra clasificación existente en los sensores de gas es según el tipo de variación que presenta el material ante la exposición de un gas. Se pueden distinguir tres tipos de sensores de gases de acuerdo a la respuesta que genera:

- i. Electroquímica, que presenta cambio en la Potencia/Resistencia [24].
- ii. Químio-mecánica, que presenta cambio en la sensibilidad de la masa [25].
- iii. Sensor térmico, que presenta cambio en la temperatura ante una interacción química [26].

Los sensores electroquímicos, son el grupo más grande de sensores químicos y se dividen según su medición: potenciométrico (cambia voltaje), amperométrico (cambio en corriente) y conductimétrico (cambio de conductividad) [27].

2.3.1 Comportamiento de los semiconductores de óxido metal (SMO)

Los sensores de gases basados en semiconductores de óxido metal (abreviado como SMO), es el grupo de materiales más investigado en la actualidad, por su bajo costo, disponibilidad, facilidad de integración y buena resistencia a la temperatura. En los SMO el mecanismo de interacción con el gas analito es por el intercambio de electrones con la superficie del SMO, lo que produce cambios en la resistividad del sensor, lo que se puede transformar en una señal [28]. Se puede monitorear una señal eléctrica, termovoltaje, e impedancia/capacitancia, sin embargo, en la mayoría de los casos, la resistencia del sensor R o la conductancia G normalmente se elige como respuesta del sensor [22].

De acuerdo al cambio presentado en la resistencia o conductancia ante la exposición de gases reductores, si la resistencia disminuye, se clasifica como tipo n (ej In_2O_3 , ZnO y SnO_2), si la resistencia aumentase clasifica como tipo p (Cr_2O_3), esto queda determinado por la naturaleza de los portadores de carga dominantes en la superficie, es decir, de la presencia de electrones o de huecos. Cabe destacar que la variación de conductancia es inversamente proporcional a la de la resistencia [22].

En la Tabla 4, se resume la clasificación de los sensores de gases semiconductores, de acuerdo a la variación de la resistencia ante los distintos cambios en la atmósfera del gas[19].

Tabla 4: Cambio de resistencia ante cambio de la atmósfera del gas.

Clasificación	Gas Reductor	Gas Oxidante	Disminución de la presión parcial del Oxígeno
Tipo n	Resistencia disminuye	Resistencia aumenta	Resistencia disminuye
Tipo p	Resistencia aumenta	Resistencia disminuye	Resistencia aumenta

2.4 Rendimiento del Sensor

La calidad del sensor depende de distintos parámetros a considerar, entre ellos la magnitud de la respuesta del sensor provocada por un determinado estímulo, la velocidad con la que se logra la respuesta del sensor en estado de equilibrio, el mínimo estímulo o cambio de estímulo que se puede detectar y la sensibilidad cruzada a otros estímulos [22].

Las medidas que califican la calidad de un sensor de gas según sus propiedades de detección son [22], [29]:

- Señal del sensor: Corresponde a la relación o cociente entre la resistencia de la respuesta del gas portador y la resistencia de la respuesta ante el ambiente en ausencia del estímulo, se representa en la Figura 6(a). La respuesta a obtener dependerá del gas portador expuesto.
- Sensibilidad: describe el cambio en la respuesta del sensor debido a un cambio en el estímulo (gas portador), Figura 6(b). A mayor sensibilidad, mayor será el cambio en la respuesta del sensor.
 - Los sensores de óxido metal, presentan cambios no lineales y el cambio depende de la concentración de gas.
- Sensibilidad analítica: permite medir la precisión con la que se puede detectar un estímulo, Figura 6(c). Es independiente del tipo de respuesta del sensor, se puede comparar cuantitativamente el rendimiento del sensor con la respuesta del sensor.
- Límite mínimo de concentración: cantidad mínima que puede detectar un sensor.
- Velocidad de respuesta: determinada por la progresión de la interacción del gas, en general depende de varios factores, Temperatura, humedad, concentración de gas, rendimiento de mezcla, entre otros.
- Selectividad: medida para evaluar la especificidad de un sensor comparando los efectos de diferentes gases en el sensor.
 - Se puede ajustar en un amplio rango variando la estructura y morfología del cristal de óxido, los dopantes, las geometrías de contacto, la temperatura de operación, el modo de operación, entre otras.
- Tiempo de respuesta: tiempo necesario para medir un estímulo de respuesta estable, este equivale al 90% del cambio en la señal del sensor. Se representa en la Figura 7.
- Tiempo de recuperación, tal como lo dice su nombre es el tiempo de recuperación del efecto del estímulo, también se considera el 90% con respecto al cambio de la señal. Se representa en la Figura 7.

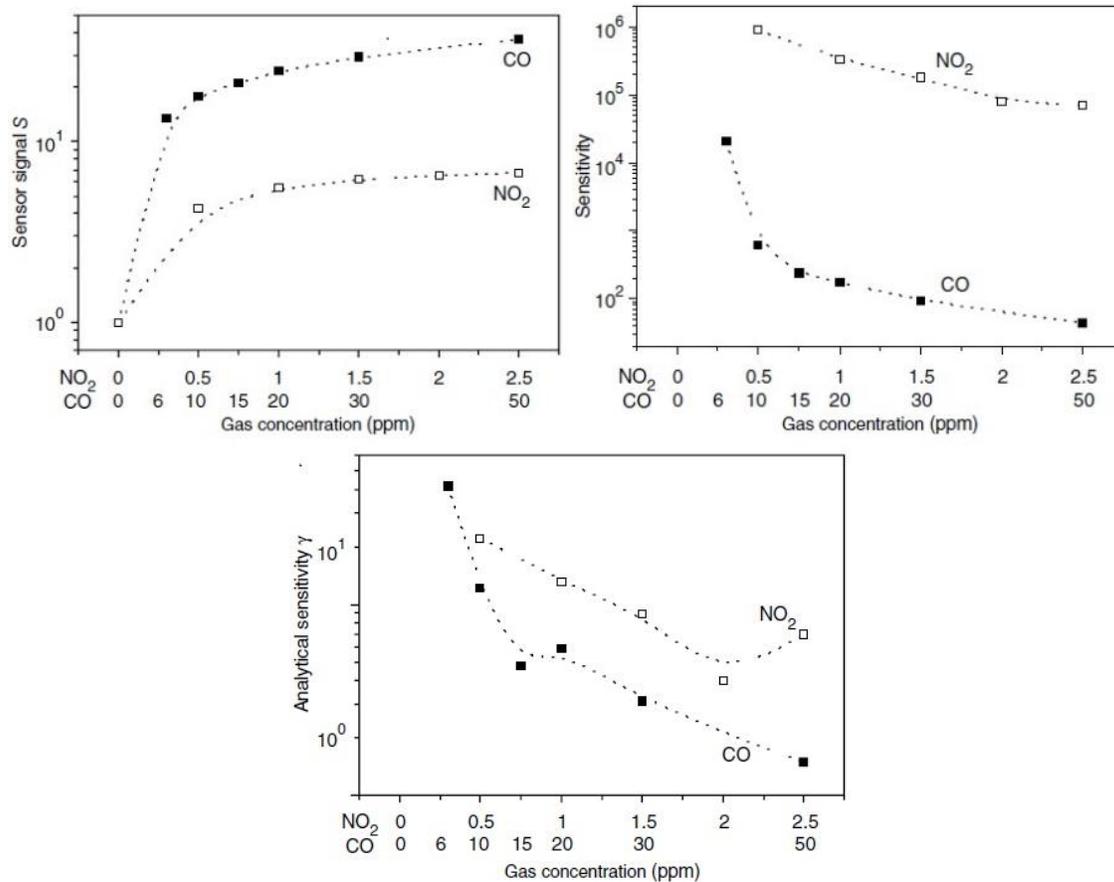


Figura 6: Caracterización de la detección de propiedades que detecta un sensor (a) Señal de sensor ante un estímulo, (b) Sensitividad ante un gas (c) Sensitividad analítica [22].

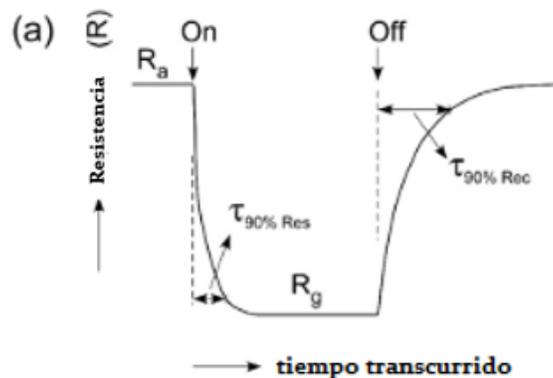


Figura 7: Variación en la resistencia ante la exposición de un determinado gas analito, mostrando el tiempo de respuesta y tiempo de recuperación[23].

Además de la capacidad de detectar un estímulo rápidamente y con alta precisión, la demanda clave adicional en un sensor son la estabilidad y la reproducibilidad. La estabilidad describe cuantitativamente la variación de la respuesta del sensor a lo largo del tiempo, analizando la confiabilidad de este; y la reproducibilidad mide la similitud de sensores individuales.

Un cambio presente en la respuesta del sensor, en ausencia de cambios en la atmósfera ambiental, se denomina drift. Este puede ser de corto tiempo, observado en el funcionamiento del sensor, y también de largo tiempo, relacionado a la inestabilidad que presenta el sensor [22].

2.5 Principio de Operación

La forma más sencilla de describir el funcionamiento de los sensores de gas, es a través de la medición de la resistencia (o conductividad) de los materiales semiconductores de óxido metálico. La variación de esta, es directamente proporcional al cambio que hay en la concentración de los gases. Esto es causado por la adsorción/desorción del oxígeno y la reacción entre el oxígeno superficial y los gases. La interacción entre estos materiales y gases, se especifica en la tabla 4 anteriormente expuesta.

2.5.1 Mecanismo de funcionamiento, explicado por agotamiento de electrones

Los SMO se encuentran entre los grupos de sensores de gas quimioresistivos más estudiados, son de naturaleza cristalina organizadas en partículas con tamaños normalmente en la escala submicrométrica. Dichas partículas poseen puntos de unión localizados y de menor tamaño dependiendo de la morfología. Estos sensores están diseñados para reaccionar con gases en que los SMO sufre reducción u oxidación superficial [28].

En la superficie de los granos, en la presencia de aire seco, las moléculas de oxígeno adsorbidas extraen electrones de la banda de conducción y atrapan electrones formando iones en la superficie. Esto produce una reducción superficial de electrones en lo que se denomina una capa de agotamiento y, se traduce en una deformación de las bandas superficiales de energía del SMO [19][22].

En la Figura 8, se observa cómo es el comportamiento de la respuesta de un sensor tipo n, donde ante aire seco se visualiza la presencia de oxígeno y el efecto que genera en las capas de agotamiento y del semiconductor. También se observa cómo, en la presencia de un gas oxidante o un gas reductor, se producen variaciones en la extensión de la capa de agotamiento según la interacción de las moléculas presentes con la superficie del SMO[30].

En presencia de un gas oxidante, la capa de agotamiento aumenta debido a la extracción adicional de electrones del semiconductor por parte del gas; mientras que, ante un gas reductor, la capa del semiconductor aumenta debido a que el semiconductor recibe electrones provenientes del oxígeno de la superficie [30].

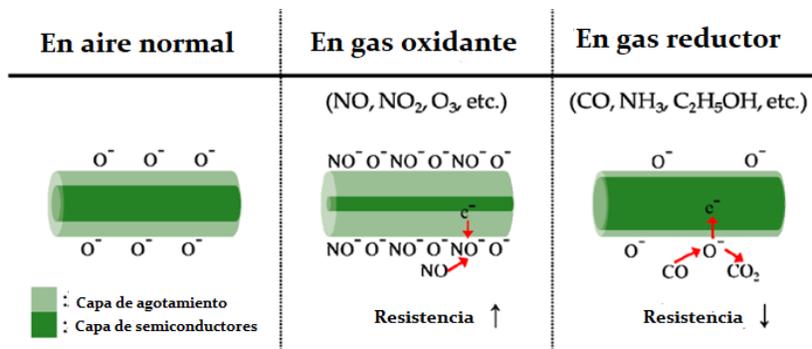


Figura 8: Respuesta de un sensor, ante aire normal y la variación existente ante un gas oxidante o un gas reductor.

Los electrones gaseosos donadores o aceptores son adsorbidos en la superficie del óxido metálico e intercambian electrones con los sensores SMO. Una molécula aceptora extraerá electrones de los sensores, lo que se traduce en un aumento global de la resistencia eléctrica, mientras que una molécula donante produce el efecto contrario de disminuir la resistencia. Esto depende del mecanismo de transferencia de carga entre gas-sensor y de la reacción superficial del gas analito. Con esto, es clave la interacción de la superficie del gas/semiconductor, la cual se da en los límites de las partículas o granos de los SMO policristalinos [19].

Existe una serie de procesos que tienen lugar en el óxido metálico durante la detección de gases: procesos de reducción/oxidación, adsorción de las especies químicas sobre el semiconductor, transferencia electrónica de electrones en la banda de conducción deslocalizados al estado superficial localizado y viceversa, efectos catalíticos y reacciones químicas adsorbidas [19][31].

En la Figura 9, se muestra un ejemplo de cómo es la interacción del CO y el efecto que tiene ante un SMO de tipo n. Cabe considerar que dentro de los SMO el más estudiado es el SnO₂, como se representa en la Figura 9.

Al lado izquierdo se muestra como en la superficie del SnO₂ expuesto a aire se forman iones O₂⁻ por el intercambio de electrones con la superficie. Esto produce una deformación de las bandas en las zonas cercanas a la superficie, aumentando la barrera de energía para el movimiento de electrones entre las partículas y se traduce entonces en una mayor resistencia. Al lado derecho, se presenta el SnO₂ expuesto a las partículas de aire y CO. Cuando esto ocurre, el CO se oxida transformándose a CO₂, tomando parte de los iones O₂⁻ que se encuentran en la superficie, lo que libera electrones ligados a los iones de oxígeno, los que regresan a la superficie del SnO₂ disminuyendo la extensión de la capa de agotamiento. Esto disminuye la deformación local de las bandas de energía en la superficie; disminuyendo entonces la resistencia del SMO.

La relación existente entre las resistencias ante la exposición del aire y del CO, se presenta en el gráfico de la parte inferior de la figura. Donde la resistencia obtenida ante el gas de CO es menor que la presentada ante el aire.

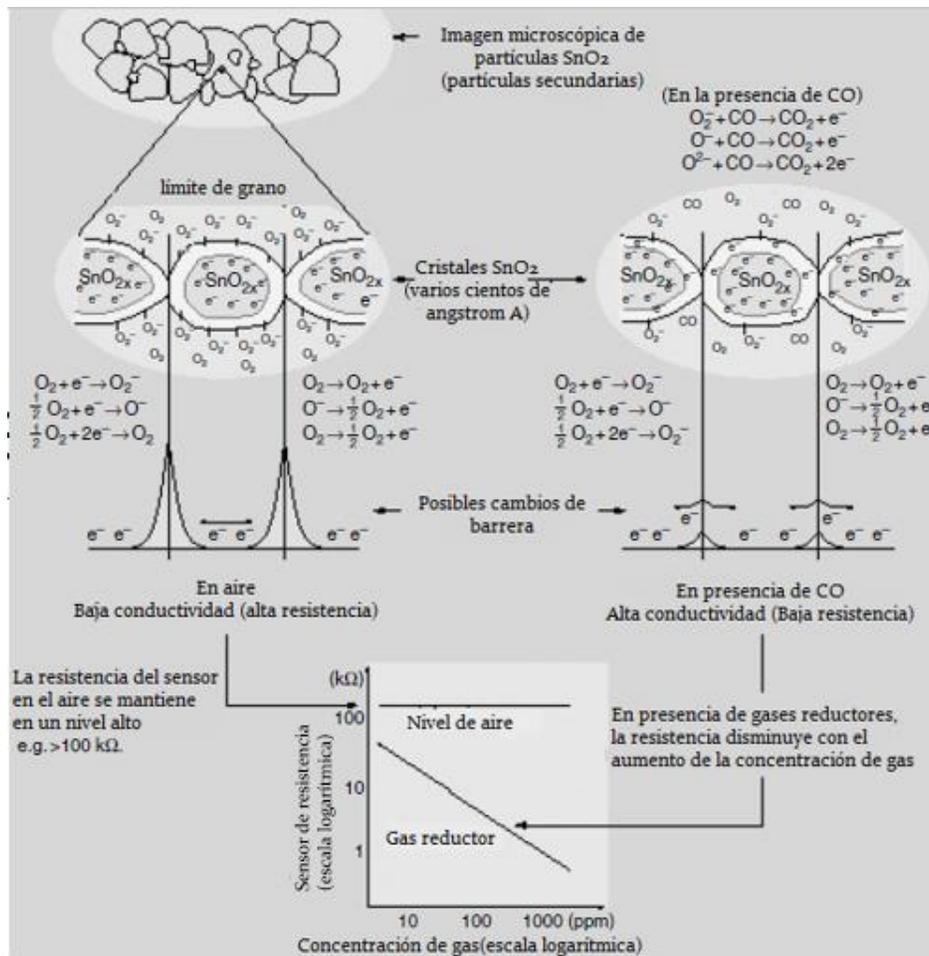


Figura 9: Cambio en la resistencia para SnO₂, en presencia de aire y en presencia de CO.

2.5.2 Elementos de un sensor en estudio

Para el estudio de materiales sensores de gas, normalmente se deposita una cantidad de material granular sobre un sustrato provisto de electrodos, los que se utilizan para la medida de variaciones de las propiedades eléctricas del material en estudio. Para las medidas con temperatura por sobre la temperatura ambiente, el dispositivo se puede calentar con un calefactor in situ, los que han demostrado la mayor eficacia en el control de la temperatura. Dicho calefactor se deposita en la cara posterior del sustrato, el que debe ser de un material eléctricamente aislante como la alúmina [22], [32].

Los pasos elementales de la detección de gases se traducen en señales eléctricas medidas por estructuras de electrodos apropiadas. La detección en sí puede tener lugar en diferentes sitios de la estructura del material correspondiente a la capa sensible. El rol que se desempeñe, dependerá de la morfología y microestructura, la que puede modificarse cuando la superficie del óxido este cargada con aditivos o dopantes (metal noble, óxido ácido y básico). En la Figura 10 se presenta un esquema de las partes indicadas para el estudio del sensor [22], [32].

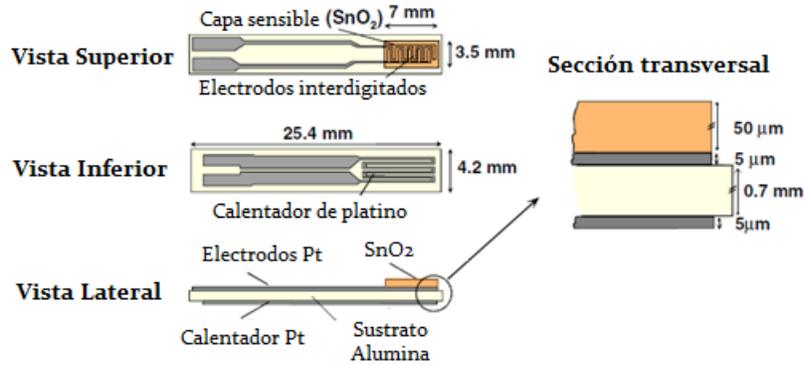


Figura 10: Sustrato de alúmina planar con electrodos y calentador de platino [32].

La capa sensible de óxido metálico es depositada sobre un sustrato provisto de electrodos para la medida de las características eléctricas; así como se observa en la Figura 11. Dependiendo del material original y tipo de depósito se pueden considerar dos morfologías para la capa de material: compacta y porosa.

Las capas compactas, solo tienen la interacción del gas en la superficie geométrica y el gas no puede penetrar en la capa sensible. Esto reduce la interacción del gas con el material dando como resultados cambios menores de resistencia. Por otro lado, en las capas porosas, el gas penetra en la capa sensible hasta el sustrato produciéndose una mayor interacción en la superficie de los granos, en los límites de grano a grano y en la interfaz entre granos-electrodos y granos-sustratos. Es de aquí la importancia de obtener partículas pequeñas en el proceso de síntesis que den como resultado una alta área superficial de interacción [33].

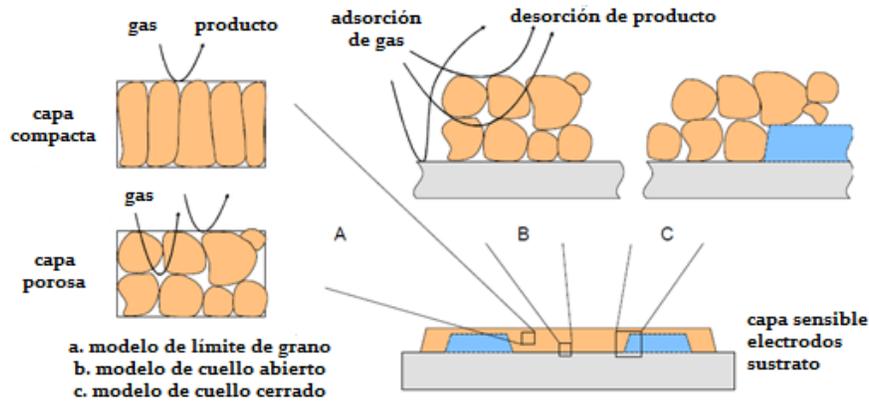


Figura 11: Diseño esquemático de un sensor de gas resistivo típico

Ante la importancia de las características que tiene la capa del material al momento de interactuar con el gas, se deben tener las siguientes consideraciones al momento de fabricar los dispositivos, siendo éstas [23]:

1. El tamaño de partícula de la capa sensible, correspondiente al material debe ser del menor tamaño posible.
2. Las partículas, deben dispersarse de forma homogénea en la capa sensible.

3. El grosor y porosidad de la capa sensible, mejora la selectividad y durabilidad.

2.5.3 Relación entre tamaño de grano y grosor de la capa de carga especial

Uno de los factores que influyen directamente en la respuesta del sensor es el tamaño de partícula. Específicamente, el comportamiento está determinado por la relación entre el tamaño (D) y el espesor de la capa de carga espacial ($2L$), como se muestra en la Figura 12. A partir de esto, pueden ocurrir tres tipos de interacciones [19]:

- $D \gg 2L$: conductancia limitada por el control de límite de grano.
- $D = 2L$: conductancia limitada por el cuello o punto de contacto entre partículas
- $D < 2L$: conductancia controlada por el tamaño de partícula.

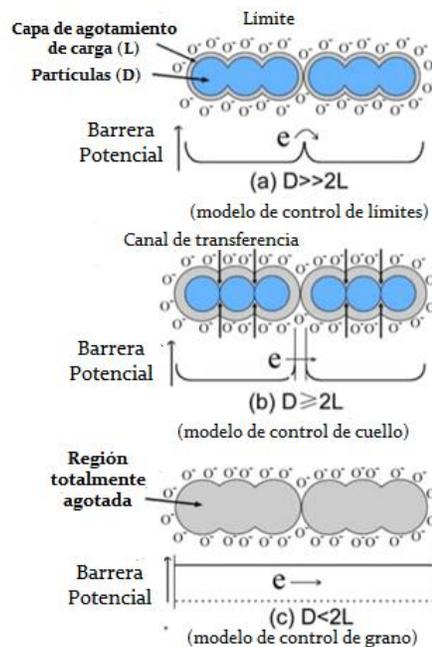


Figura 12: Relación existente entre el tamaño de partícula y el grosor de la capa espacial.

Para mejorar las características del sensor, es necesario que se cumpla $D < 2L$, de esta manera el tamaño de grano más pequeño es mejor para la sensibilidad, sin embargo, una disminución excesiva del tamaño de grano disminuye la estabilidad estructural. Un pequeño cristal finamente disperso tiene un efecto perjudicial sobre la estabilidad temporal del sensor [19].

2.5.4 Funcionalidad de receptor y transductor en un sensor.

Los rendimientos de detección, especialmente la sensibilidad, está controlada por factores independientes, siendo la función del receptor (reconocimiento) y la función del transductor como se ilustra en la Figura 14[34].

La función del receptor se refiere a la capacidad de la superficie del óxido para interactuar con el gas objetivo. El receptor al reconocer un gas objetivo en la interfaz gas-sólido, considera los cambios electrónicos presentes en la superficie de los óxidos metálicos, las propiedades químicas del oxígeno de superficie definen cómo sería la interacción [19], [34].

La función del transductor se refiere a la capacidad de convertir la señal causada por la interacción química de la superficie del óxido (cambio de la función de trabajo) en una señal eléctrica. Esta función la desempeña cada límite entre granos, a los que se les puede aplicar un modelo de doble barrera de Schottky. La resistencia depende de la altura de la barrera y luego de la concentración del gas objetivo [34].

El funcionamiento para el receptor depende de las propiedades redox, estequiometría, aditivos de superficie, parámetros de adsorción/desorción y dopantes; y para la función del transductor influye el tamaño de grano, movilidad y concentración de portadores y la estructura cristalina del material[19].

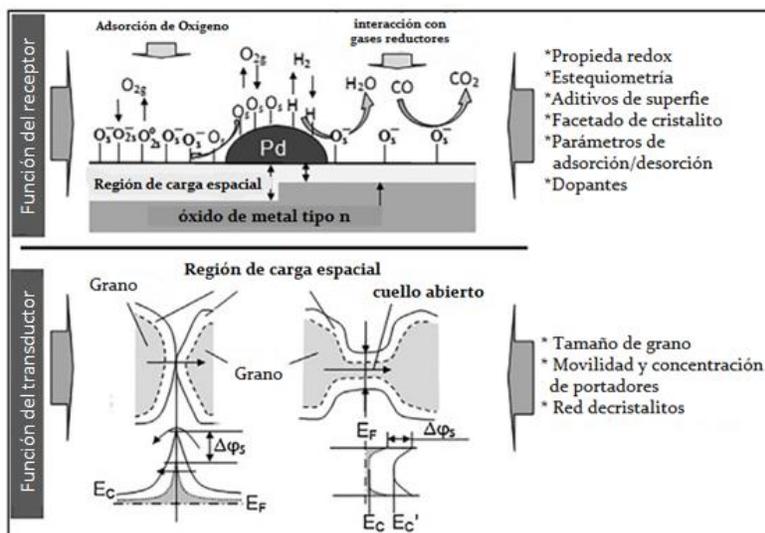


Figura 14: Funciones del receptor y del transductor, así como sus propiedades fisicoquímicas y materiales del sensor de gas semiconductor de óxido metálico.

En la Figura 13 se presenta un esquema que representa ambas funciones mencionadas con anterioridad, pero a nivel del elemento en estudio, en 13(a) está la interacción de la superficie de grano con el gas (Función de receptor), en 13(b) la microestructura que presenta el material (función del transductor) y en 13(c) en donde se deposita el material.

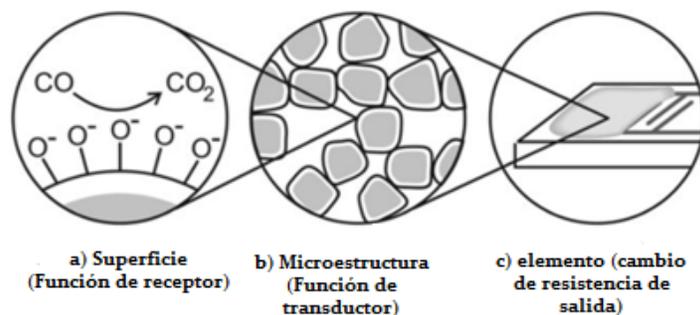


Figura 13: Funciones de receptor y transductor del sensor de gas del óxido metálico semiconductor.

Así, los fenómenos de interacción gas/sólido o líquido/sólido están involucrados en la función del receptor, mientras que la microestructura del óxido determina la transducción del estímulo químico en aire o líquido en una señal eléctrica [34].

2.6 Química de superficie y transferencia de carga

La interacción de tipo donante y aceptor de un gas y un sólido a menudo se describe mediante un modelo de transferencia de carga. Es importante señalar que lo que ocurre no es a temperatura ambiente, sino a altas temperaturas, donde los electrones libres fluyen fácilmente a través de los límites de granos de las películas SMO.

En una atmósfera de oxígeno, los electrones se adsorben en la superficie del óxido de metal semiconductor, tal como se muestra en la Figura 13 en la función del receptor, formando una barrera potencial en el límite de grano, lo que se refleja en la función del transductor. La interacción del oxígeno atmosférico con la superficie SMO forma una capa de especies de oxígeno cargadas, presentada como O_2^- , lo que evita que otros electrones interactúen con la mayor parte de las películas, creando una región sin electrones, denominada región de carga espacial, y aumentando la barrera potencial en los límites de los granos. Esto restringe el flujo de electrones y aumenta la resistencia [19].

Una vez que se genera tal interacción, se puede llevar a cabo la interacción con los gases de interés a estudiar, si la interacción es con un gas reductor, la resistencia generada en un ambiente con oxígeno la resistencia eléctrica disminuye, tal como se muestra en la figura 14, en la función de transductor, donde se demuestra la disminución de $E_{C,S(b)}$ = banda de conducción en la superficie, reflejada como $\Delta\phi_s$, siendo la variación de la función de trabajo.

Para esto, se debe hacer una distinción entre quimisorción localizada y quimisorción deslocalizada (ionosorción). La primera se debe a cambios localizados, que no son fáciles de leer porque no influyen en la resistencia de la capa de detección. En la ionosorción, la transferencia de carga implica identificación de portadores de carga libre en las propiedades

colectivas del sólido. Esto provoca una banda que se desdobra al cambiar esta resistencia superficial del material sensor [22].

La ionosorción del oxígeno dependerá de la temperatura de trabajo. Por debajo de una temperatura de 147°C, el oxígeno se ionosorbe como O_2^- ; entre 147°C y 397°C lo hace como O^- y sobre esa temperatura lo hace como O^{2-} . Al ser una molécula aceptora de electrones, un semiconductor de tipo n crea estados superficiales que se llenan con electrones que son extraídos de la banda de conducción, generando una capa sin electrones, llamada capa de carga espacial Λ_{Air} . La presencia de una carga negativa de la superficie, introduce un campo eléctrico que evita una carga adicional de la superficie y se produce una flexión de la banda, lo que genera una barrera potencial ($eV_{superficie}$) que conduce a un aumento de la resistencia [19], [22].

Específicamente, el oxígeno, se observa principalmente en forma de O^{2-} en aire extremadamente seco, mientras que en presencia de baja humedad (0.1% en volumen y más), la adsorción en esa forma es suprimida casi por completo por vapor de agua para ser reemplazada por la adsorción del ión O^- [23].

En la práctica, el O^- predomina sobre O^{2-} , en condiciones normales de funcionamiento del sensor. La capa de agotamiento, aumenta con la adsorción de oxígeno, donde aumenta O^- , mientras que debería disminuir a medida que el oxígeno adsorbido se consume con un gas reductor (H_2) [23].

La carga espacial y la barrera potencial dependen de la carga de la superficie, la que está en función de la cantidad y del tipo de oxígeno adsorbido. Los cambios en la función de trabajo pueden deberse a cambios en la flexión de la banda ($q\Delta V$) porque su magnitud bajo la exposición al gas es una medida de la reactividad superficial y también controla el transporte eléctrico de un electrodo al otro. La afinidad electrónica (Δx) o la posición general del nivel de Fermi ($\Delta(E_{C,B} - E_F)$) potencial electroquímico), como se muestra en la Figura 15 que describe la influencia de la reacción del CO en el aire sobre la función de trabajo del SnO_2 [30].

En la Figura 15, se representa la banda de energía de SnO_2 que muestra las diferentes contribuciones a la función de trabajo para la detección de CO en condiciones de aire seco. Los siguientes símbolos se utilizan para los diferentes parámetros: E_{vac} = nivel de vacío; $E_{C,S(b)}$ = banda de conducción en la superficie; $E_{D,S(b)}$ = niveles de donantes en la superficie (a granel); E_a = Niveles de aceptor de cada superficie; E_F = Nivel de Fermi; $E_{V,S(B)}$ = banda de valencia en la superficie (a granel); x = afinidad electrónica; $\Phi_{air(CO)}$ = función de trabajo en el aire (sobre exposición al CO); $qV_{air(CO)}$ = curvatura de la banda en el aire (con exposición al CO); $q\Delta V$ = cambio de flexión de la banda; $\Delta\Phi$ = cambio de función laboral; y x = distancia desde la superficie.[30].

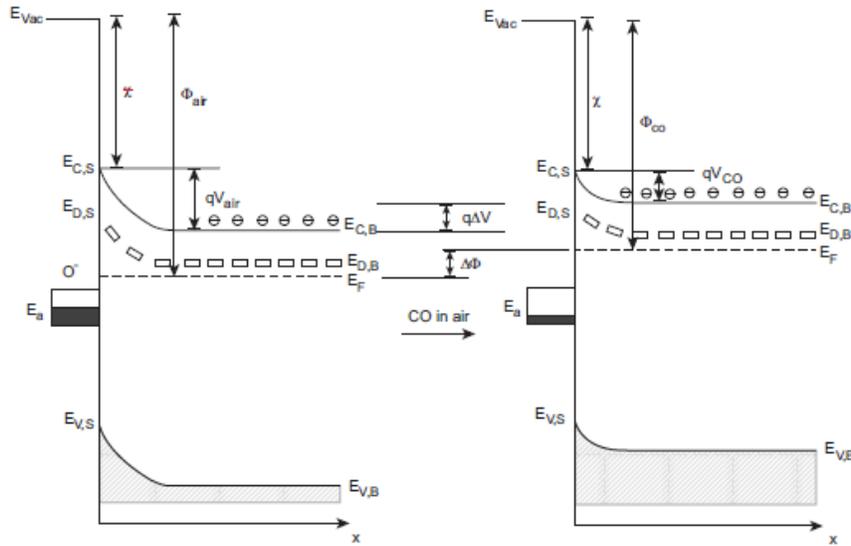


Figura 15: Energía de banda del SnO₂ en presencia de aire y en presencia de CO

En consecuencia, como está expuesto a un gas reductor, se producirá una transferencia de electrones desde el gas al material de detección, una carga parcial quedará atrapada en la superficie y se obtendrá una capa de agotamiento de menor tamaño. El ancho de esta capa depende de la carga de superficial y, por lo tanto, de la concentración de gas.

Por otro lado, en la Figura 16 se representa lo que ocurre en el material y el mecanismo de cómo ocurre se presenta, donde en la parte a donde se muestra el material ante oxígeno y en la parte b, el material es expuesto al gas CO. A su vez, se muestra el comportamiento de esto a través de dos modelos, el modelo estructural muestra la interacción que tiene el material con el gas que hay en el ambiente y el modelo de bandas, demuestra la variación en la energía de banda debido a la interacción que ocurre con el gas.

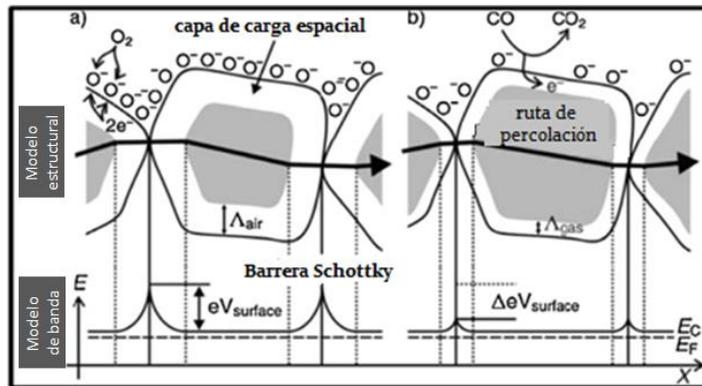


Figura 16: Modelo estructural y de bandas para el mecanismo conductor de un semiconductor de óxido de metal policristalino (a) estado inicial (b) efecto de CO.

Específicamente, se observa que, en presencia de oxígeno, se tiene la capa de agotamiento y del semiconductor con determinadas medidas generando así, un valor específico en la longitud de bandas. Una vez que el material es expuesto a un gas reductor, en este caso es

el CO, aumenta la capa del semiconductor y disminuye la capa de agotamiento, esto se debe a que uno de los electrones que era capturado por el oxígeno de la superficie ahora es devuelto al material, provocando de esta forma una disminución en la energía que se presenta en el modelo de banda.

2.7 Temperatura de operación

La detección de gases mediante SMO es un fenómeno sensible a la temperatura. La tasa de respuesta y recuperación aumentan naturalmente con el aumento de la temperatura. Por otro lado, la respuesta muestra un comportamiento diferente dependiendo de si el gas es reductor u oxidante. Para un gas reductor, la respuesta pasa por un máximo al aumentar la temperatura, resultando en una conocida correlación en forma de campana entre la respuesta y la temperatura [23].

Esta dependencia se produce porque la constante de velocidad de la reacción superficial entre el gas y el oxígeno adsorbido (k_R) aumenta exponencialmente con la temperatura, mientras que el coeficiente de difusión de Knudsen del gas (D_K) lo hace de forma sublineal. En la región de temperatura más baja, se mantiene $k_R < D_K$ de modo que k_R es un determinante exclusivo para la respuesta del gas. A temperaturas más altas, en cambio, la relación se invierte, $k_R > D_K$, y la respuesta se atenúa por la difusión del gas y el efecto de la reacción [23].

En la Figura 17 se muestra la clásica curva que se forma como respuesta ante la variación de temperatura, mostrando que hay una determinada temperatura que es la mejor para obtener los mejores resultados.

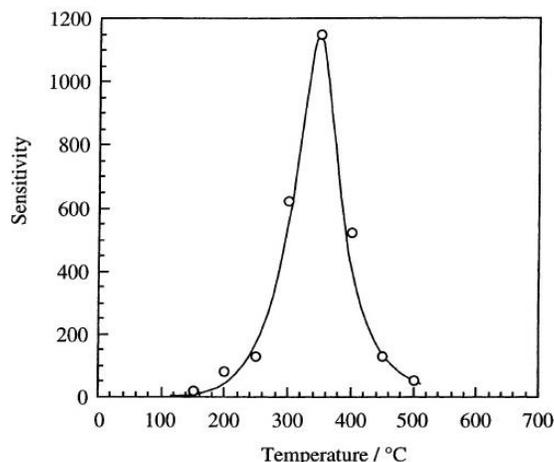


Figura 17: Ejemplo de correlación entre sensibilidad al gas de una película delgada a 800 ppm H_2 en correlación con la temperatura. Los círculos son datos reales para una película de SnO_2 (grosor de partículas de 1000 nm) [35].

En este rango de temperatura, el gas se consume significativamente por difusión desde la superficie hacia el interior de la capa de detección porosa. A su vez, se deduce que la respuesta máxima y la temperatura en ese punto varían no solo según los tipos de

semiconductores de gas y óxido, sino también según la estructura del dispositivo (en particular, el grosor de la capa) y los materiales de detección adoptados en el procesamiento[35][36].

En la Figura 18, se presenta la influencia del tamaño de partícula sobre la curva de temperatura. Se tiene que, mientras menor sea el tamaño de partícula mayor será la sensibilidad a una determinada temperatura.

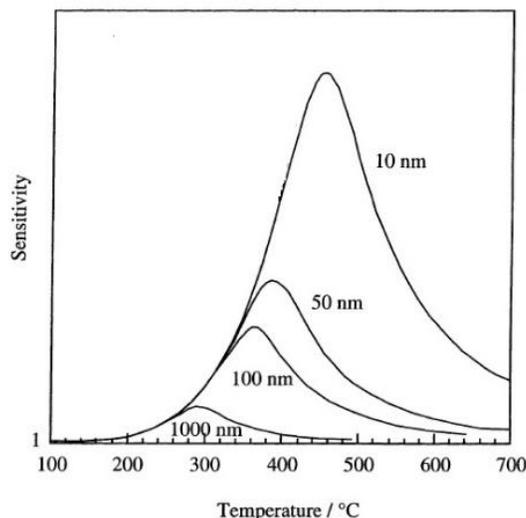


Figura 18: Dependencia de la sensibilidad del gas de la temperatura a varios espesores de película [36].

Estrictamente hablando, hay otra posible razón de la disminución de la respuesta del gas a alta temperatura: la adsorción de oxígeno disminuye al aumentar la temperatura. Por lo tanto, si la presión parcial del gas reductor es demasiado grande, el oxígeno adsorbido se consume (la resistencia alcanza el mínimo) de modo que la respuesta del gas disminuirá al aumentar la temperatura, lo que refleja la dependencia de la temperatura del oxígeno adsorbido. Esta discusión es válida para una pequeña presión parcial de gas [23].

Los gases oxidantes como el NO_2 , por otro lado, se adsorben en las partículas semiconductoras de óxido. La cantidad de adsorción y, por lo tanto, la respuesta del gas aumenta a medida que desciende la temperatura. Luego se determina la temperatura de operación como un compromiso entre la respuesta del gas y las tasas de respuesta y recuperación [23].

2.8 Perovskita de Titanato de Calcio y Cobre, material de interés

El titanato de cobre y calcio, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO), fue descubierto en el año 2000 y es un material de elección relativamente nuevo en el campo de la detección de gases, siendo conocido por su constante dieléctrica gigante. Perteneció a la familia de óxido de tipo $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Bi}_{\frac{2}{3}}, \text{Y}_{\frac{2}{3}}, \text{La}_{\frac{2}{3}}$), de estructura perovskita pseudo-cúbica (grupo

espacial: $Im\bar{3}$, no sufre ninguna transición de fase estructural en el rango de temperatura de 100–600 K.

Las películas delgadas de CCTO puras y dopadas con metal se pueden preparar mediante varios métodos que incluyen pulverización catódica con magnetrón de RF reactivo, sol-gel, deposición de láser pulsado (PLD) y deposición de vapor químico orgánico metálico (MOCVD). Entre estos, la deposición sol-gel es un proceso simple que utiliza equipos de bajo costo. Se han explorado los efectos del dopaje con metales en las cerámicas CCTO sobre sus propiedades eléctricas, incluidos La, Fe, Ag y Ni [37],[38].

En la Figura 19, se presenta la estructura cristalina de CCTO, ahí se grafica de la siguiente forma: esferas azules grandes corresponden al Calcio, esferas azules de tamaño mediano al Cobre, átomos rojos al Oxígeno y los átomos en los centros del octaedro son Titanio [28].

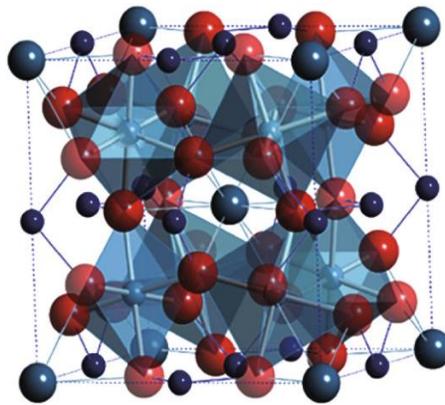


Figura 19: Estructura cristalina de CCTO

El estudio de CCTO ha estado atrayendo interés debido a su estructura molecular y amplias aplicaciones. Por ejemplo, se ha aplicado en condensadores, antenas, dispositivos de microondas y sensores. Esto último muestra beneficios desde el punto de vista de sus nanoestructuras porosas policristalinas. Una de las propiedades de interés en este estudio, es la detectar y monitorear gases y especies tóxicas sin descomposición o cambio en sus arreglos estructurales, es decir, su uso como sensor. Ante esto, se han llevado a cabo investigaciones para mejorar su sensibilidad y selectividad en la detección de gases, químicos y biosensores [28].

El CCTO como sensor, se considera un dispositivo no óhmico porque las propiedades eléctricas están dominadas en gran medida por los estados de la interface de los bordes de grano [39]. Estos dispositivos cerámicos no óhmicos también se conocen porque la respuesta viene de la variación de la resistencia, cuyas aplicaciones son tecnológicamente importantes debido a sus características eléctricas que les permiten ser utilizados como interruptores de estado sólido con gran capacidad de manejo de energía. También se conocen como resistencias dependientes del voltaje porque muestran una característica corriente-voltaje (I-V) altamente no lineal [28].

2.9 Aplicación de películas delgadas de CCTO como sensor

Las tecnologías de sensores de gas todavía están evolucionando y aún no han alcanzado su máximo potencial en términos de capacidades y uso; los sensores basados en películas como MgO , Cr_2O_3 , NiO , SrO , In_2O_3 , GeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 se usan en el monitoreo de humedad. Los gases se basan en el comportamiento electroquímico, la combustión catalítica o la modulación de resistencia de SMO, permitiendo proporcionar la sensibilidad y estabilidad que se requiere. Sin embargo, presenta dificultades en la medición de la conductividad eléctrica porque esos materiales tienen brechas de energía relativamente grandes, lo que facilita la formación de huecos y electrones, alterando el proceso de medición. Ante esto, el CCTO ofrece una buena alternativa para mejorar las propiedades del sensado ya que es un material dieléctrico, que presenta una respuesta no lineal ante la presencia de estímulos y como sensor puede comportarse como un semiconductor del tipo p o del tipo n [28].

Un sensor basado en CCTO, se puede definir como un dispositivo analítico, que es una capa en un soporte sólido. Si las estructuras y propiedades del CCTO se conservan después de la inmovilización, reconocerá al analito. La reacción química entre el CCTO inmovilizado y el analito se transformará en una señal eléctrica, que será amplificada y convertida por un equipo de procesamiento de señales en una pantalla, tal como se muestra en la Figura 20 [28].

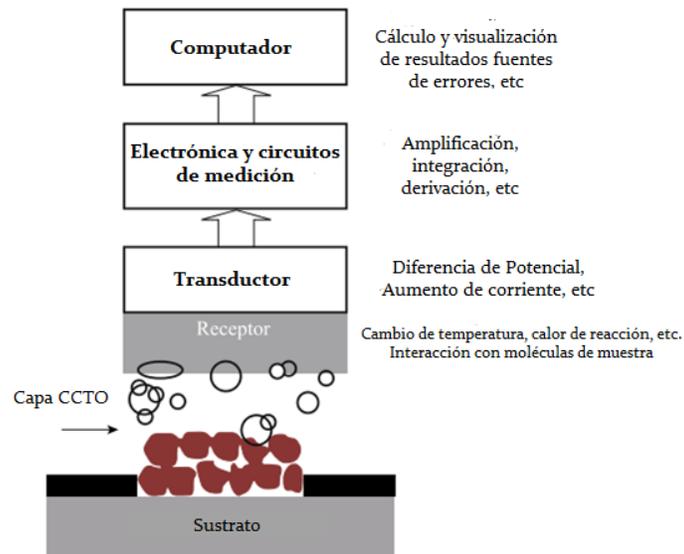


Figura 20: Representación esquemática sobre cómo funciona un sensor electroquímico basado en CCTO adecuado

2.10 Efecto de dopantes

En variados casos, las capas sensibles de los SMO se modifican agregando aditivos denominados dopantes (generalmente Pd, Pt, Au). Estos se utilizan con el fin de mejorar las propiedades de las nanopartículas como cambio en la microestructura y morfología,

formación de una solución sólida estequiométrica, cambio en la energía de activación, generación de vacantes de oxígeno y cambio en la estructura electrónica para así mejorar la detección de un sensor [19].

Dichos elementos agregados afectan las propiedades de los materiales, lo que en el caso de los SMO como sensores de gas puede significar tener tiempos de respuesta y recuperación menores, aumento en la sensibilidad o selectividad, *drift* más pequeño o mejorar la reproducibilidad. Todo dependerá de la aplicación que se tenga en mente, por eso el material y la cantidad del material dopante deben elegirse cuidadosamente [22].

Una buena mejora en las propiedades de los sensores se visualiza en la relación inversamente proporcional entre tamaño de grano y sensibilidad, a medida que menor es el tamaño de grano, aumenta la sensibilidad del sensor; ya que la adición de dopante puede inhibir el crecimiento de partículas. Por otro lado, el uso de catalizadores puede aumentar la concentración de reactivos en la superficie del óxido metálico y/o reduce la energía de activación de la reacción [19], [22].

La explicación del efecto de dopantes puede ser explicado mediante dos modelos. Ambos modelos asumen que pequeños grupos del aditivo están ubicados en la superficie de un grano más grande que es el material base del sensor. Se supone que la distribución de estas pequeñas partículas dopantes en la superficie es homogénea.

El primer modelo se denomina efecto de desbordamiento o catalítico (esquemático en la Figura 21 al lado izquierdo). En este caso el catalizador facilita la activación de determinadas partículas de gas, por ejemplo, la disociación del oxígeno o del hidrógeno. Luego, los reactivos activados llegan al semiconductor, donde tiene lugar la reacción final. Debido al desbordamiento, las reacciones pueden acelerarse, dar un tiempo de respuesta más corto y una mayor sensibilidad. Si un catalizador dado facilita la activación de solo unos pocos gases, se puede obtener una mayor selectividad.

- Ejemplo de esto, es el SnO_2 dopado con platino, la presencia de este dopante, genera una disminución de la energía de activación, cambia el proceso de disociación inicial con una energía de activación bastante alta en un proceso con dos barreras de energía más bajas, aumentando la probabilidad del proceso.

El segundo modelo es el llamado control de energía de Fermi (esquemático en la Figura 21 al lado derecho). En este caso, el estrecho contacto electrónico del semiconductor con el catalizador domina la señal del sensor. Las especies de oxígeno en la superficie del catalizador atrapan electrones, que se rellenan con electrones del semiconductor. Se produce una capa de agotamiento en el interior del semiconductor y una flexión de banda. Bajo la influencia de la atmósfera de gas ambiental, las partículas del catalizador se oxidan. La estequiometría del óxido del catalizador depende de la composición de la atmósfera del gas ambiental y también de la posición de su nivel de Fermi [22].

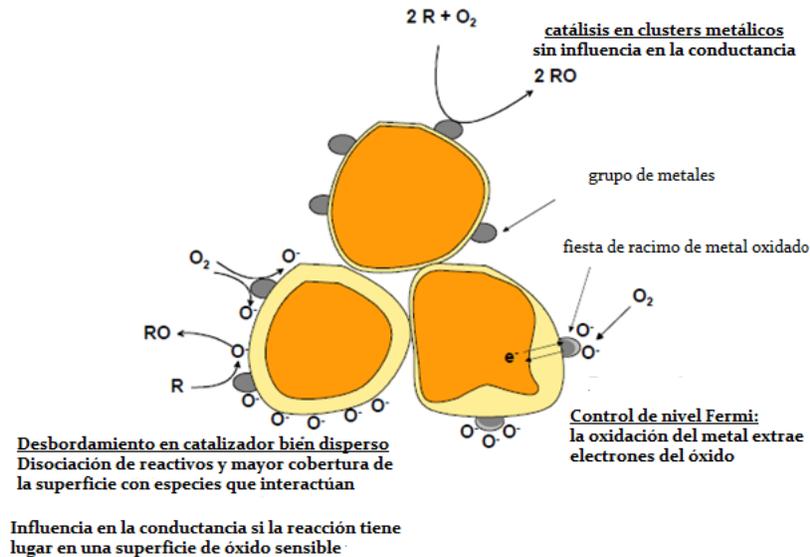


Figura 21: Explicación de modelos de efecto de dopaje

La Figura 21, presenta tres posibles efectos que puede generar el dopaje [40]:

- **Arriba:** Catálisis en clusters metálicos. La reacción del gas tiene lugar completamente en el racimo. Por lo tanto, la conductancia no se ve afectada.
- **Izquierda:** desbordamiento. los cúmulos metálicos promueven la disociación de ciertos gases ambientales. Las partículas reactivas alcanzan la superficie donde tiene lugar la reacción. La conductancia se ve afectada debido a esto.
- **Derecha:** control de nivel Fermi. los agregados metálicos se oxidan parcialmente en la atmósfera gaseosa. Los gases ambientales afectan la estequiometría. Los cambios en la posición del nivel de Fermi de los cúmulos cambian la capa de agotamiento y la banda se dobla dentro del dióxido de estaño.

2.10.1 Estudio de dopantes para CCTO

Específicamente para el CCTO, se han explorado los efectos de dopaje con metales sobre sus propiedades eléctricas, incluidos La, Fe, Ag, y Ni. La selección de un dopante adecuado para los sensores de gas semiconductores de óxido de metal generalmente implica una conjetura basada en una fuerte interacción conocida o una alta actividad catalítica hacia un gas objetivo de un elemento en particular[37].

Uno de los motivos por los que interesa el dopaje en este estudio es para mejorar las características que presenta las partículas de CCTO, esto es la disminución del tamaño de la partícula y la mejora en la detección de este material ante un gas altamente contaminante en la atmósfera que es el caso del NO_2 y, al mismo tiempo, el usar dopantes disponibles o asequibles.

2.10.2 Estudio de níquel como dopante

Estudios previos, demuestran que el NiO es un material altamente dieléctrico; el CCTO dopado con Ni tiene buenos resultados, muestra que el tamaño de grano se encuentra en

escala nanométrica y aumenta la porosidad con el aumento en la cantidad de concentración de níquel [35][39]. Otro estudio, demuestra que el dopaje con Ni es útil para aumentar la uniformidad de las muestras de CCTO, el tamaño del grano es más homogéneo que el de las muestras de CCTO puro, sin embargo, la cantidad a agregar debe ser controlada para así mejorar las propiedades dieléctricas, si es demasiado, las propiedades se ven afectadas negativamente [42].

Ejemplos exitosos de esta estrategia incluyen nanofibras de ZnO dopadas con Ni que responden a C_2H_2 , nanocables de SnO_2 dopados con Ni sensibles a butanol y formaldehído, nanofibras de SnO_2 dopadas con Ni altamente sensibles al NO_2 . Varios materiales con Ni incorporado mejoran las respuestas de detección de H_2S de varios sensores de gas de óxido metálico. Sin embargo, todavía sufren de una selectividad relativamente baja y un límite de detección de H_2S insatisfactorio de más de 2 ppm [37].

2.10.3 Estudio de antimonio como dopante

Otro elemento de interés a estudiar es el antimonio, Sb. La adición de antimonio a la red de SnO_2 altera significativamente sus características, como su resistencia eléctrica, transmitancia y rugosidad de la superficie [43].

Hay varias publicaciones sobre el dopaje de SnO_2 dopado con antimonio utilizado como sensores de gas. Por ejemplo, Joshi et al. estudió la capacidad de detección de oxígeno de las películas delgadas de SnO_2 cuando se incorporaron con antimonio a través de un método de recubrimiento por rotación sol-gel; una muestra dopada con 1,5 % de antimonio mostró un aumento en la conductividad y, por lo tanto, en las características de detección de gas a $100^\circ C$; las nano heterouniones de SnO_2/ZnO fueron estudiadas recientemente por Wang et al., y estos autores descubrieron una mejora en la detección de gas NO_2 cuando SnO_2 se dopa con antimonio debido a un aumento en el número de sitios activos superficiales, así como defectos. Marlianto et al. estudiaron películas delgadas de SnO_2 dopadas con antimonio utilizando la técnica de pirólisis por aspersión, el dispositivo mostró una buena respuesta hacia el oxígeno y el dióxido de carbono [43].

2.10.4 Estudio de platino como dopante

La decoración de la superficie de los óxidos semiconductores mediante el uso de nanopartículas de metales nobles (NP) como Pt y Pd es un método altamente eficiente para mejorar sus propiedades de detección de hidrógeno, que es un gas reductor. Con la presencia de Pd o Pt NP, las moléculas de hidrógeno se dividen en hidrógeno atómico, los que luego reaccionan con la superficie de los SMO por el efecto de desbordamiento, lo que aumenta la velocidad de reacción del hidrógeno con los materiales del huésped.

En comparación con el Pd, el Pt es más estable en hidrógeno debido a la menor solubilidad del hidrógeno, lo que es beneficioso para mejorar la estabilidad de los sensores de gas [16]. Por ejemplo, Huang et al. informó el sensor de gas basado en matrices de nano-varillas de SnO_2 decoradas con platino que se integraron en electrodos interdigitales. Las matrices de SnO_2 exhibieron un rendimiento de detección notablemente mejorado para H_2 y CO a $300-400^\circ C$ después de la decoración de la superficie de una capa de platino con 2 nm de

espesor. Sin embargo, el rendimiento de detección a baja temperatura de las matrices de nanovarillas decoradas aún no era satisfactorio para las aplicaciones prácticas.

2.11 DISPOSITIVO DE SENSADO

La Figura 22 muestra el funcionamiento que presenta el equipo para realizar las medidas sensoras. Se inicia de la siguiente forma: para el gas de prueba y el aire seco, se fijan las cantidades a usar según la concentración a interés a estudiar, esto se hace mediante el uso de unidad controladora de flujo másico (MFC), las que serán mezcladas con un mezclador de gases de múltiples componentes. Estos gases se ingresan a la cámara de prueba donde se encuentran los sustratos con el material de interés a analizar, acá se utiliza suministro de energía y de calentadores para determinar las condiciones eléctricas que se requieren para realizar las mediciones.[28], [37].

El estudio de las señales eléctricas obtenida, que en este caso es la variación de la resistencia se mide con un electrómetro. El software a utilizar tendrá como principal objetivo controlar todos los parámetros de prueba y las mediciones durante el experimento. Desde la cámara de prueba se tendrá una salida para los gases que serán analizados. La cámara de prueba consta de plataformas que tienen la capacidad de controlar y medir la temperatura y la resistencia de cada sensor.[28], [37].

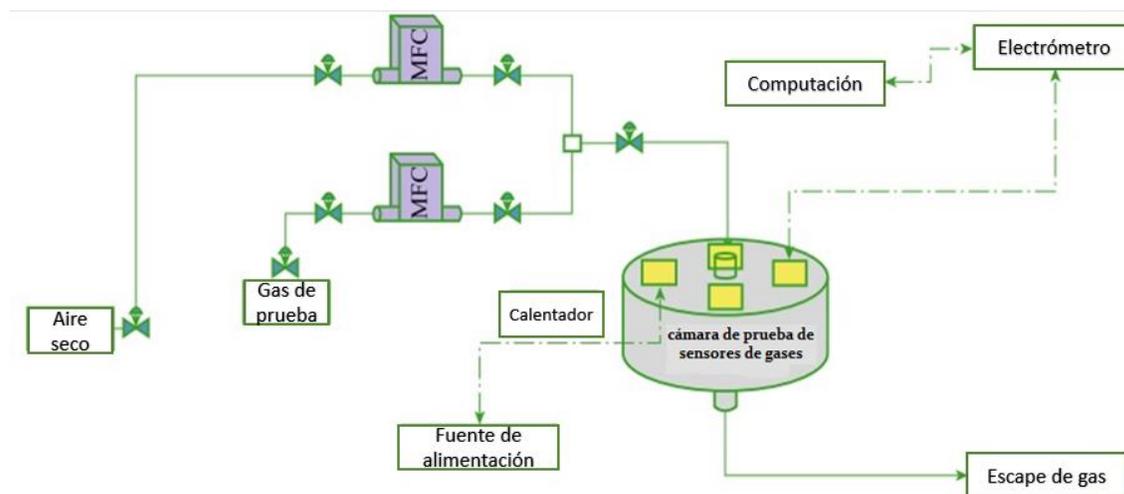


Figura 22.Esquema general de dispositivo de sensado para CCTO [28].

Las películas CCTO se depositan sobre el elemento sensor como sustratos de película delgada, tal como se muestran en la Figura 9. Donde se muestra el layout del sustrato de alúmina, una vez realizado esto se coloca en la cámara de prueba, se ajusta la temperatura de interés, la concentración a estudiar y el tiempo de interés que se tiene a esa determinada temperatura y concentración.[28], [37].

2.11.1 ESTADO DEL ARTE DEL CCTO COMO SENSOR DE GAS

El material CCTO ha sido investigado previamente como sensor de gas por el Laboratorio de Nanoestructura y Semiconductores (LINSE) de Brasil, específicamente por Anderson Félix, quién trabaja actualmente ahí, el artículo en el que se encuentra la información es “Gas sensing and conductivity relationship on nanoporous thin films: $ACaCu_3Ti_4O_{12}$ case study A.A.”. Específicamente se obtienen los siguientes gráficos, donde son respuestas ante el gas de Porcentaje de oxígeno, H_2 y NO_2 [44].

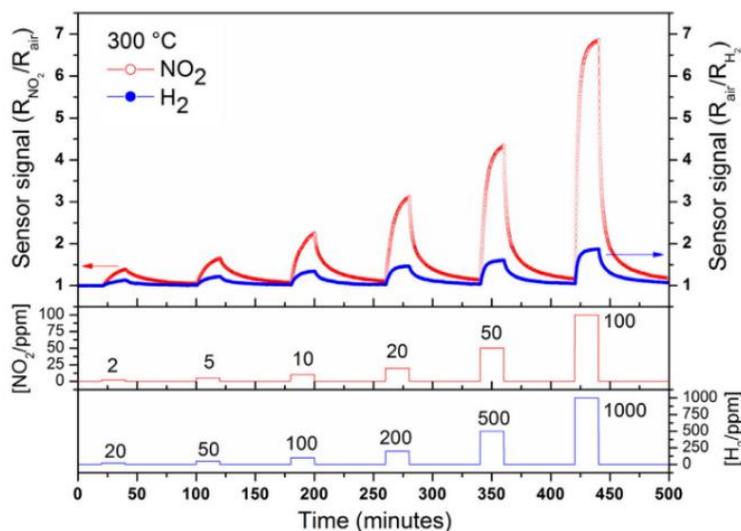


Figura 23: Respuesta 300°C desde el CCTO ante NO_2 y H_2 [44].

Específicamente, el gráfico de la Figura 23 muestra los resultados de las películas delgadas de CCTO sensibles tanto a los gases reductores (H_2) como a los oxidantes (NO_2), mostrando una respuesta reversible del sensor hasta los niveles más bajos de exposición al gas [44].

La respuesta de detección de gas CCTO para estas películas delgadas es típica de los semiconductores de tipo n, es decir, la resistencia aumentó cuando se expuso al gas oxidante y disminuyó al reducir el gas y, en ambos casos, la respuesta del sensor aumentó con el aumento de la concentración del gas. Además, hubo buena selectividad para los gases oxidantes con una respuesta del sensor de 100 ppm, más de 5 veces mayor para el NO_2 que para el H_2 [44].

En resumen, los resultados satisfacen las características de detección de gas, lo que indica que las películas delgadas de CCTO tienen una conductividad de tipo n predominante [44].

2.12 RUTAS DE SÍNTESIS DE CCTO

Tomando en cuenta, la importancia que presenta el tamaño de la partícula en la aplicación de sensor de gas, se han reportado las siguientes rutas de síntesis para el material CCTO que permitirían tener partículas en escala nanométrica.

2.12.1 Técnica Sol-Gel

El proceso sol-gel, es un método de fabricación de cerámicos y vidrios donde, en función de las condiciones de síntesis, se obtienen estos óxidos en diversas morfologías, tales como partículas pequeñas, fibras o películas delgadas [45].

Esta parte de una mezcla de precursores, agua, y disolventes a la que se agrega un catalizador, de esta forma se desencadenan las reacciones de hidrólisis y condensación, resultando en la suspensión de iones metálicos dentro de una fase líquida, llamada Sol. A medida que continúan las reacciones aumenta la viscosidad de la disolución hasta la formación de una matriz rígida y porosa, llamada Gel. En esta fase las interacciones son suficientemente fuertes, permitiendo la formación de una estructura rígida, formando sólido polimérico o coloidal. Después de un proceso de secado, se elimina la fase líquida, formando el xerogel, el cual es una red rígida de cadenas poliméricas, siendo una de las principales características de los geles, de esta forma con uso de un tratamiento térmico adecuado se obtiene el material cerámico policristalino [45].

En la Figura 24 se presenta un esquema de cómo es el proceso desde la mezcla de todos los reactivos hasta la formación de la red rígida.

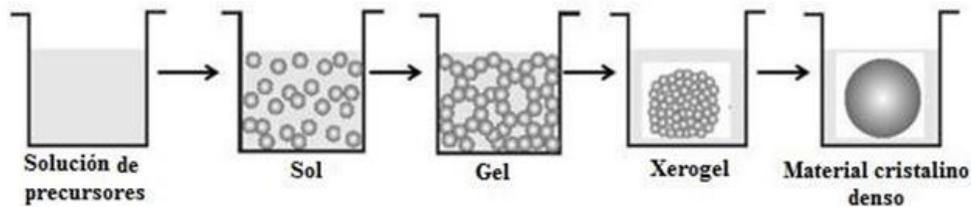


Figura 24: Esquema de proceso de síntesis Sol-gel [46].

- **Partes presentes en el proceso [47]**
 - **Precursor:** es sensible al agua, los más utilizados son un complejo metal-alcóxido $M(OR)_x$ con M = metal, OR = grupo alcóxido como $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ y x =valencia del metal. Otros precursores utilizados son las sales solubles en agua, como son nitratos, cloruros y sulfatos. Por consideraciones de costos, las sales se hacen más atractivas que los alcóxidos.[48]
 - **Solvente:** es polar y permite la miscibilidad entre el alcóxido y el agua (ejemplo: etanol, medio acuoso)
- **Etapas del Proceso Sol-Gel [47][45]:**

En esencia, se forma una red de $M-O-M$ (M representa el catión metálico)

 - **Hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos**

La química del proceso en general se divide en: la hidrólisis (reacción 1) en donde comienza a interactuar el precursor $[M(OR)]$ con el solvente (H_2O) para iniciar a la formación de la red y luego la condensación (reacción 2) en que la red se comienza a expandir. Ambas reacciones se presentan a continuación:



○ **Etapa de secado**

Consiste en la expulsión del agua y el disolvente del sistema. Siendo que la condensación de los precursores produce agua y en menor escala alcohol, el proceso de secado se extiende mientras el material continúe condensando.

- **Influencia del Precursor:** Es de gran importancia cuando se requiere un material para una aplicación específica. En formación de materiales multicomponentes, se debe tener en cuenta que hay distintas velocidades de hidrólisis en los precursores, debiendo controlar del más rápido, de lo contrario no se alcanza una condición homogénea y uniforme de los elementos [48].
- **Influencia del alcohol:** Precursores y agua no son miscibles en el medio de reacción, ante esto se requiere el uso de un solvente que permita la solubilidad del sistema. El alcohol aumenta la solubilidad del medio, permitiendo la homogeneidad en la solución. Es importante que el alcohol contenga radicales orgánicos similares a los del alcóxido, para evitar la reesterificación, (reacciones que provoquen cambios en los grupos orgánicos ligados al metal) y así no se modifique la velocidad de reacción.
Se debe tener cuidado, porque durante el proceso sol-gel se libera alcohol, si hay exceso de este, puede que la hidrólisis no se desarrolle [48].
- **Influencia de la cantidad de agua:** La cantidad de agua para la hidrólisis, depende de la cantidad de radicales alcóxidos que estén unidos al átomo metálico. Si la cantidad de agua es mayor a la estequiometría, se producen polímeros entrecruzados, dando lugar a redes tridimensionales. A bajas concentraciones de agua se favorece la formación de redes lineales [48].

Este es uno de los métodos más utilizados dado que presenta las siguientes ventajas [48][49]:

- Alta pureza de los materiales obtenidos.
- Alta homogeneidad de vidrios multicomponentes.
- Baja temperatura de preparación.
- Posibilidad de preparar productos especiales como polvos, películas o recubrimientos, microsferas, fibras.
- Ahorro energético durante el proceso
- Geles vítreos de alta porosidad controlable, por lo que tienen propiedades especiales como catalizadores, aislantes y para la impregnación de materiales porosos.
- Productos especiales como película delgada, partículas finas, compuestos y vidrios monolíticos.

2.12.2 Técnica Sol-Gel no hidrolítico

Los polvos de CCTO generalmente se preparan mediante síntesis de estado sólido y proceso sol-gel tradicional. Sin embargo, la existencia de desviación estequiométrica y uso de mayor temperatura de calcinación es el problema crucial que existe en el método de estado sólido.

El método sol gel convencional, es favorable para la síntesis a bajas temperaturas, generando alta pureza y homogeneidad. Sin embargo, la cantidad de agua utilizada durante los procesos de disolución e hidrólisis es crítica e incontrolable. El exceso de agua puede conducir a la deshidrolización y precipitación en la solución, generando la presencia de fases secundarias no deseadas. A su vez, la calidad del producto final depende de la cantidad de agua y del pH. Estas limitaciones restringen al método sol-gel tradicional. Ante esto, es que surge una metodología alternativa: el sol-gel no hidrolítico (NHSG), donde se utiliza acetil-acetona como gelificante y etilenglicol como solvente [50].

Los procesos NHSG en solventes orgánicos bajo exclusión de agua pueden superar algunas de las principales limitaciones de los sistemas acuosos. Las ventajas están estrechamente relacionadas con el papel múltiple de los componentes orgánicos en la mezcla de reacción. Dado que no solo actúan como el agente suministrador de oxígeno para el óxido metálico, sino que también influyen fuertemente en el tamaño de las partículas, la forma, la superficie y las propiedades de ensamblaje y, en casos seleccionados, incluso en la composición y la estructura cristalina [50].

2.12.3 Pirólisis

Pirólisis de polímeros es uno de los procesos químicos que generalmente se usa para preparar nanopartículas; corresponde a la degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno, dicha sustancia se descompone ante la presencia de calor, de esta forma no se produce las reacciones de combustión. La temperatura de trabajo es inferior a la gasificación, y se encuentra entre 300°C y 800°C [51].

Sus ventajas para la preparación de nanopartículas son las siguientes: (1) facilidad de operación, (2) facilidad de escalabilidad por lotes y (3) producir material nanocristalino altamente homogéneo [51].

El gran interés en estudio del uso de esta metodología es la formación de nanopartículas cuyo tamaño sea inferior a los 100 nm y que puedan prepararse a temperaturas de calcinación de 800°C-900°C [52].

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

Evaluar la aplicación del material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puro y con dopante de níquel, antimonio y platino, por separado, como sensor de gas para la detección de NO_2 .

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar películas cerámicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mediante métodos sol-gel y de pirólisis, a base de precursores de nitratos y de carbonatos.
- Aplicar el uso de las películas delgadas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ como sensor de gas y analizar el comportamiento de esta aplicación.
- Analizar el efecto que tienen los precursores de nitratos y carbonatos en la síntesis y aplicación del material.
- Sintetizar $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopado con níquel, antimonio y platino por separado; y aplicar el uso de estos como sensor de gas, analizando las diferencias existentes ante el $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puro.
- Caracterizar el mecanismo de reacción del $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ante Oxígeno y NO_2 a distintas temperaturas, mediante DRIFTS.

4. METODOLOGÍA.

4.1 Síntesis de CCTO a través de distintos procedimientos

La síntesis de CCTO se puede llevar a cabo a través de distintos procedimientos. En este caso los métodos escogidos se seleccionan con el fin de obtener CCTO en escala nanométrica, guiados a su vez con el equipamiento y precursores que se presenta en el laboratorio.

Dentro de ello se hace uso de los métodos sol-gel con uso de nitratos primeramente y luego con el uso de carbonatos, el procedimiento de pirólisis con uso de nitratos y sol-gel no hidrolítico con uso de acetatos.

4.1.1 Preparación de CCTO, mediante método sol-gel con precursores de nitratos

El procedimiento de preparación de las primeras muestras de CCTO, se basan en el artículo de P.Mao [53], en dónde los reactivos a usar son: nitrato de calcio, nitrato de cobre, isopropóxido de titanio, ácido cítrico, etanol y etilenglicol. En la Tabla 5 se presentan las características de los reactivos.

Tabla 5: Reactivos a utilizar, con su fórmula presente y peso molar.

Reactivos	Fórmula	Masa molecular [g/mol]
Nitrato de calcio	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236,15
Nitrato de cobre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241,6
Isopropóxido de titanio	$Ti(OC_3H_7)_4$	284,22
Ácido cítrico	$C_6H_8O_8 \cdot H_2O$	192,12
Etanol	C_2H_5OH	46,07
Etilenglicol	$C_2H_6O_2$	62,07

Consideraciones previas a la síntesis:

- La relación entre la cantidad de ácido cítrico y los iones metálicos es de 1.5 [38].
- Propanol mezclado con los iones genera CuO, material secundario que no se desea, por lo que se decide trabajar con etanol como solvente.
- Comprobación de cumplimiento de estequiometría en la reacción.
- Se utiliza isopropóxido de titanio, dado que es el reactivo presente en laboratorio, sin embargo, el butóxido de titanio, según la literatura, presenta una mayor estabilidad, en base a la forma de las cadenas, por lo que es de interés para futuros procedimientos[53].

En la Tabla 6, se muestra la cantidad de gramos del reactivo y la de etanol que se usará.

Tabla 6: Cantidades de reactivo a disolver en disolvente

Reactivo	Cantidad en gramos	Cantidad de etanol
Nitrato de calcio	1,859g	10 ml
Nitrato de cobre	5,704g	30 ml
Ácido cítrico	9,923g	20 ml
Isopropóxido de titanio	9,599 ml	30 ml

1. Masar iones de calcio, cobre y ácido cítrico, y cada uno disolver por separado en las respectivas cantidades de etanol. Tal como se presenta en la Tabla 6.
2. Una vez disueltos, mezclar todo lo disuelto anteriormente en el vaso que contiene el ión de calcio (este es el reactivo limitante). Para esto, utilizar como arrastre, 10 ml de etanol para no perder nada de las soluciones realizadas.
3. Agitar la solución obtenida por un tiempo de 1 hora.
4. Pasado 30 minutos de agitación de la solución, preparar en paralelo la hidrólisis. Donde se mezclan 9,599 ml isopropóxido de titanio en 30 ml de etanol y agitar por un tiempo de 30 min.
5. Transcurrido el tiempo de agitación de ambas soluciones, añadir la mezcla de hidrólisis en el vaso de los iones y agregar 1,98 ml de etilenglicol.
6. Agitar por un tiempo de 1 hora.
7. Secar la solución obtenida a 90°C por 12 horas, y luego secar a 120°C por 6 horas.
8. Lo obtenido se debe moler con uso de un mortero ágata.
9. Calcinar la muestra a 800°C por 3 horas, con tiempo de subida de 4 horas.

En la Figura 25 se muestra el esquema general del procedimiento detallado con anterioridad.

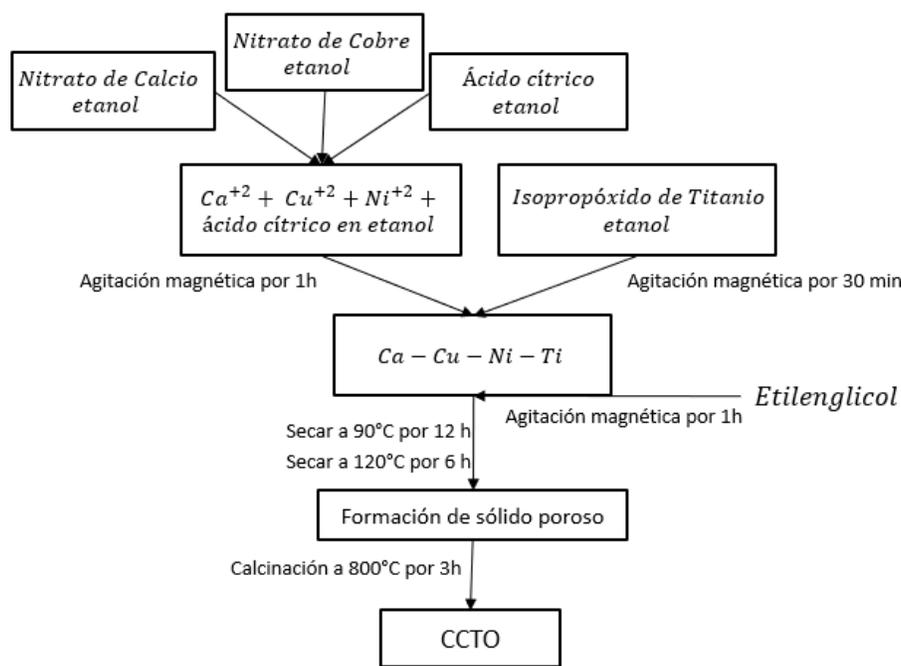


Figura 25: Esquema general de síntesis de CCTO con precursores de nitratos

Uno de los métodos de dopaje utilizado es añadir directamente el dopante de interés a la mezcla realizada con los precursores de calcio y cobre; en este caso el dopante utilizado es el nitrato de níquel, donde la masa molecular es de 290,81 g/mol, y las cantidades a usar corresponden al 10% de los moles de cobre, la tabla 7 queda de la siguiente forma:

Tabla 7: Cantidades a utilizar cuando se usa el ión níquel como dopante

Reactivo	Cantidad en gramos	Cantidad de etanol
Nitrato de calcio	1,859g	10 ml
Nitrato de cobre	5,137g	20 ml
Ácido cítrico	9,923g	20 ml
Nitrato de níquel	0,686g	20 ml
Isopropóxido de titanio	9,599 ml	20 ml

4.1.2 Preparación de CCTO, mediante método de pirólisis

- Un segundo procedimiento para preparar el material se basa en el artículo publicado por J.Liu,[54], en este, se menciona el uso de una solución de titanio. Dado que no se cuenta con ella en el laboratorio, se busca obtenerla con uso de butóxido de titanio y acetilacetona en un principio, luego se cambió el butóxido de titanio por isopropóxido de titanio generando mejoras, y luego se añade propanol como solvente.
- Lo primero que se dará a conocer son los cambios realizados y su por qué, esto se hará antes de mostrar el procedimiento definitivo, dado que se fueron realizando una gran cantidad de cambios hasta encontrar el mejor procedimiento hasta tener los mejores resultados en la síntesis.
 - Butóxido de titanio con acetilacetona en un vaso y en otro, la solución de ácido acrílico, ambos fueron mezclados muy fríos.
 - El pH previo a agregar el persulfato de amonio es bastante básico por lo que genera que se inicie antes la condensación.
 - Se regulan las revoluciones por minuto, tiempo de agitación y temperatura, pero no se logran cambios.
 - Cambiar Butóxido por Isopropóxido, mejora las condiciones de la síntesis.
 - Se cambia la estequiometría, dado que se aprecia el exceso de iones de Ti que se presentaba en la solución. Se presenta formación de Rutilo y Anatasa.
 - En vasos separados, se tiene en uno mezcla de Ti y en otro, la mezcla de ácido acrílico hasta que llegan a 30°C, logrado esto, se juntan.
 - Es relevante el análisis del pH, a un pH menor a 2.0 el persulfato no comienza la polimerización.
 - Al agregar los iones, el pH disminuye a la mitad, el por qué ocurre esto se averigua a futuro
 - Los iones son disueltos en propanol, esto no funciona, no se mezcla.
 - A la mezcla de Ti se le agrega propanol (de esta manera se parece cada vez más el reactivo original)

- Tiempo de secado, se probaron de dos formas, por separado 12 horas a 120°C y la otra a 200°C, genera mejoras.
- Disolver iones en etanol y mezclar los secados.
- Agregar mayor cantidad de ácido acrílico, dado que esto afecta en el trabajo del persulfato.
- Disminución de pH al momento de agregar iones, puede deberse a la generación de la formación de ácido nítrico.
- Mantener Temperatura de agitación en 80°C por 1 hora.

Una vez realizado todos los cambios mencionados, el procedimiento estipulado quedó de la siguiente manera:

1. Mezclar 0,929g de nitrato de calcio, 2,857g de nitrato de cobre en 10 ml de etanol y calentar para que alcance una temperatura cercana 30°C.
2. Mezclar 1,64 ml de ácido acrílico en 30 ml de agua destilada, agitar por un tiempo a una Temperatura de 30°C
3. Mezclar 4,283ml de isopropóxido de titanio, 1,427 ml de acetil-acetona y 1,427 ml de 2-propanol y agitar por un tiempo a una temperatura de 30°C.
4. Juntar ambas muestras en un vaso y mezclar hasta que llegue a 50°C.
5. Alcanzada esa temperatura, agregar mezcla de iones realizada en el punto 1.
6. Pasado un tiempo de 5 min, agregar 60 gotas de persulfato de amonio al 5% y dejar agitando a 80°C por 1 hora.
7. Transcurrido el tiempo, secar a 120°C por 12 horas y luego realizar tratamiento térmico a 300°C por 2 horas.
8. Calcinar a 800°C por 3horas con un tiempo de subida de 4 horas.
9. No se usan dopantes en esta muestra.

A pesar de todos los cambios realizados, el procedimiento final no genera el CCTO con la pureza que se requiere. Ante esto, se decide no seguir con el procedimiento y uso de este material y a su vez no analizarlo como sensor de gas.

4.1.3 Preparación de CCTO, mediante método sol-gel no hidrolítico.

Para llevar a cabo la síntesis sol-gel no hidrolítica basada en el artículo de M.H,Wang [50], los reactivos a usar son: Acetato de Calcio, Acetato de Cobre, Butóxido de Titanio y etilenglicol. En la Tabla 8 se presentan las características de los reactivos.

Tabla 8: Reactivos a utilizar, detallando la fórmula y el peso molar de cada uno.

Reactivos	Fórmula	Masa molecular [g/mol]
Acetato de calcio	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	176,18
Acetato de cobre	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	199,65
Butóxido de titanio	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	340,32
Etilenglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07

En este caso, el material a utilizar son 2 columnas de destilación unidas para que se realizara el reflujo de agua

1. Masar los iones a utilizar dentro del balón.
 - a. 1,401g de acetato de calcio y 4,346g de acetato de cobre
2. Agregar 31,4 ml de etilenglicol y con uso de agitador magnético, agitar hasta que quede todo disuelto (Demora aprox 1.30 hrs)
3. Una vez formada la solución, poner el balón en el sistema de doble reflujo y calentar a 120° C por 2 horas (uso de baño de glicerina, para que el calor no esté en contacto directo).
4. Cuando haya transcurrido 1 hora, en la otra columna conectar un balón con la siguiente solución de 10,71ml butóxido de titanio, 12,87 ml de acetil-acetona y 38,6 ml de etilenglicol y agitar por 1 hora a 120°C.
5. Finalizado el tiempo de agitación de ambos vasos, agregar esta segunda solución a la primera, usando alrededor de 20 ml de etilenglicol como arrastre (es importante que este se haya calentado previamente)
6. La nueva solución se deja agitando por un tiempo de 2 horas a 120°C.
7. Transcurrido el tiempo, secar muestra a 120°C por un tiempo de 62 horas en estufa
8. Obtenida la muestra, moler mediante uso de mortero ágata.
9. Calcinar a 800°C por 3 horas con un tiempo de subida de 4 horas.

Cabe señalar que, con esta síntesis, no se lleva a cabo más a fondo, ya que sucede lo mismo que con lo obtenido por el método de pirólisis; no se logró generar el producto de interés, por lo que no se continúa el procedimiento y no se analiza como sensor de gas.

4.1.4 Preparación de CCTO, mediante método sol-gel con uso de precursores de carbonatos.

El procedimiento se basa en artículos escritos por Anderson A. Felix,[44][55]. Los reactivos a usar son: carbonato de calcio, carbonato de cobre, ácido cítrico, isopropóxido de titanio, 2propanol, agua mili-q y etilenglicol. Las características se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Reactivos a utilizar, con su fórmula y peso molar

Reactivos	Fórmula	Masa molecular [g/mol]
Carbonato de calcio	CaCO ₃	100,09
Carbonato de cobre básico	CuCO ₃ Cu(OH) ₂	221
Isopropóxido de titanio	Ti(OC ₃ H ₇) ₄	284,22
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₈ ·H ₂ O	192,12
2-propanol	C ₃ H ₈ O	60,1
Agua mili-q	H ₂ O	18
Etilenglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07

El procedimiento a realizar queda de la siguiente forma:

1. Mezclar 1,91 ml de isopropóxido de titanio en 10 ml de 2 propanol.
2. Aumentar la temperatura hasta 50 °C, una vez alcanzada agregar 6,805g de ácido cítrico. (Tiempo de disolver es de aprox 30 min)
3. Agregar 15 ml de agua mili-q y esperar que quede un volumen entre 15-20 ml del vaso (de esta manera se asegura la evaporación del propanol, y el tiempo transcurrido es de aprox 2 horas)
4. Agregar 0,1629g de carbonato de calcio y esperar a que disuelva.
5. Agregar 0,540g de carbonato de cobre y esperar a que disuelva (ambos efervecen al momento de contactar)
6. Alcanzar una temperatura de 70°C y agitar por 30 min.
7. Pasado el tiempo, aumentar la temperatura a 95°C, alcanzada esa temperatura agregar 2 ml de etilenglicol.
8. Agitar por un tiempo de 5 min, y luego sin agitar, calentar por un tiempo de 30-40 min, hasta que se observe la presencia de gel
9. Realizar tratamiento término por 4 horas a 400°C, de esta manera se elimina el material orgánico presente.
10. Lo obtenido, se asemeja a ceniza, y se muele con uso de mortero ágata.
11. Calcinar a 900°C por 6 horas, el tiempo de subida no es relevante.

En la Figura 26 se muestra el esquema general del procedimiento detallado con anterioridad.

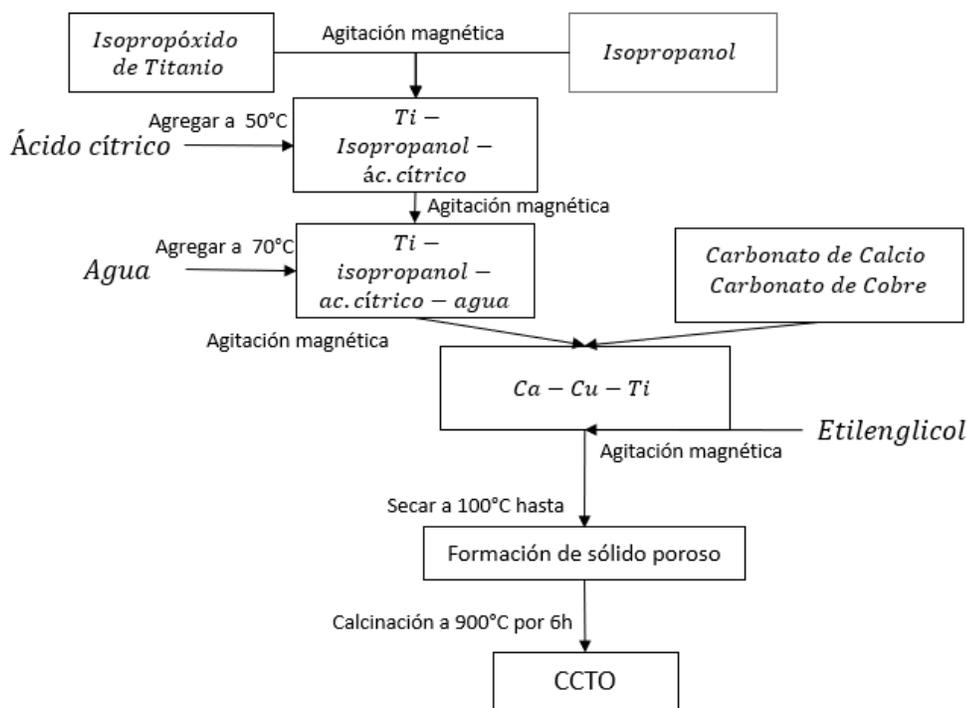


Figura 26: Esquema general de síntesis de CCTO con precursores de carbonatos.

4.1.5 Preparación de CCTO dopado con platino y antimonio mediante técnica de impregnación

Para la preparación del dopaje mediante la técnica de impregnación o de decorado, se utilizó como base el CCTO puro obtenido en el ítem 4.1.1 y en el 4.1.4. Como los precursores para obtener el CCTO es distinto, se analizan las diferencias que se generan en las medidas sensoras.

La preparación de impregnación de platino en CCTO, se basa en lo indicado en el artículo publicado por Zihui Chen [56]. Cabe destacar que el dopaje se hará al 3% y al 5% de la masa del CCTO.

1. Masar 1 gramo de CCTO
2. Masar la cantidad de platino a utilizar, desde el reactivo $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspondiente al dopaje de interés con respecto a masa de CCTO.
 - a. En este caso 0,026 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ corresponde a 1% de Pt
3. Lo masado de CCTO y de platino, se disuelve en 50 ml de agua mili-q.
4. En un sistema de fotoreactor, equipado con 14 lámparas de UVC que tienen una longitud de onda de 254 nm, se deja agitando la solución de CCTO con platino por un tiempo de 12 horas.
5. Transcurrido el tiempo, se traspasa toda la solución a un tubo eppendorf de 50 ml y luego se lleva a centrifugar por un tiempo de 10 min a 6000 rpm.
6. El sobrenadante es eliminado y se agrega 30 ml de etanol. De manera manual se agita la muestra con etanol para luego llevar a centrifugar por 10 min a 6000 rpm.
7. El paso 6, se repetí una vez con etanol y otra vez con agua.
8. Luego se lleva a secar a una estufa por 6 horas a 100°C , para eliminar por completo el líquido presente.

En la Figura 27 se muestra el esquema del procedimiento realizado.

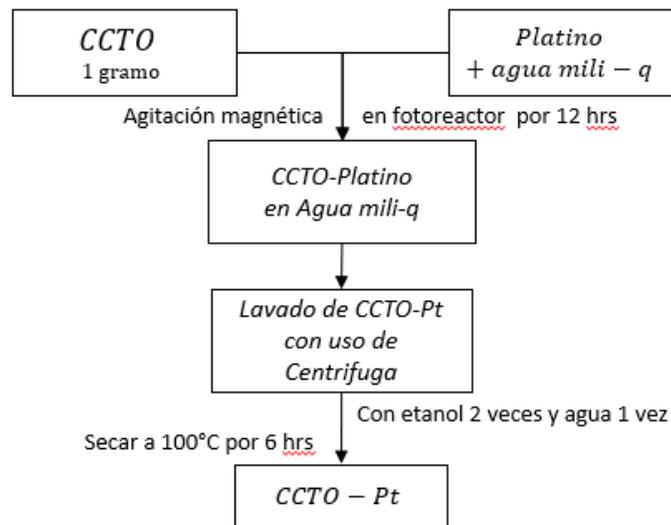


Figura 27: Esquema de Procedimiento de decorado de Platino

La preparación de impregnación con antimonio en CCTO, se basa en lo indicado en la publicación de M. Boomashri [43]. Cabe destacar que el dopaje se hará al 3% y al 5% de la masa del CCTO.

1. Lo primero a realizar es 100 ml de solvente; está en una proporción 1:3 de agua desionizada y alcohol isopropílico, respectivamente.
2. Obtenido el solvente, se mezclan 20 ml de este con la cantidad a masar de antimonio ($SbCl_3$) en el dopaje de interés.
 - a. En este caso, el 1% equivale a 0,018g de $SbCl_3$
3. Realizar solución 0,1 M de CCTO con la solución del punto 1. (específicamente en este caso; 1 gramo de CCTO en 17 ml de solución de solvente del punto 1)
4. A la solución obtenida en el punto 3, se añadieron lentamente gotas de la solución de antimonio realizada en el punto 2.
5. La mezcla se deja en un agitador magnético durante 1 hora.
6. Llevar a secar a una temperatura de $100^{\circ}C$ por un tiempo de 10 horas.

En la Figura 28 se presenta el esquema del procedimiento realizado para el decorado de antimonio.

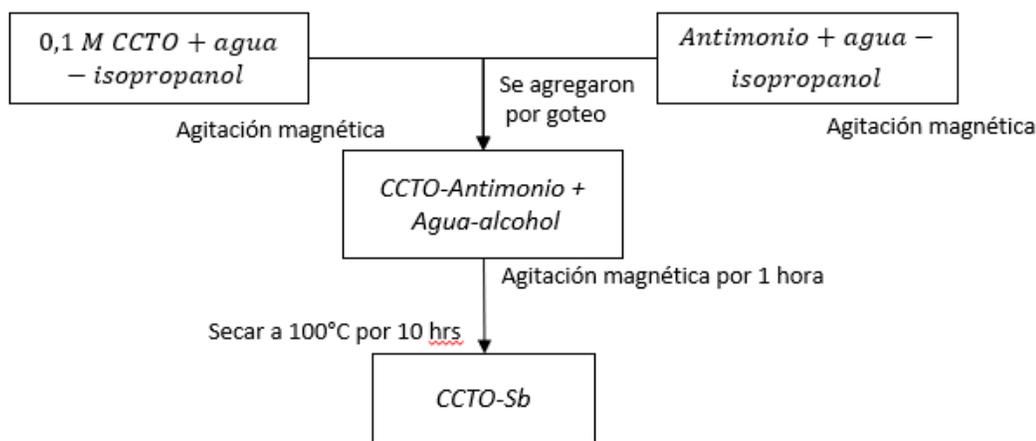


Figura 28: Esquema de Procedimiento de decorado de antimonio

4.2 Técnicas de caracterización del CCTO.

Para estudiar los materiales fabricados se utilizan diversas técnicas de caracterización, las cuales entregarán información relevante sobre su composición, morfología, y características en general; de esta forma se compara lo obtenido con los resultados esperados.

4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las técnicas de difracción de rayos X (DRX) sirven para determinar la estructura cristalina de un material, es decir, las posiciones que ocupan en el espacio los átomos, iones o moléculas que lo forman. Este ordenamiento, junto con las periodicidades y simetrías que implican, son los que determinan las propiedades físicas y químicas que presentan los materiales [57][58].

Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas [57][58].

Los materiales sólidos cristalinos presentan un ordenamiento periódico de los átomos, iones o moléculas, los cuales dan a patrones de rayos X reflejados muy característicos y con picos de intensidad dependiente de la longitud de onda y de la orientación del cristal con los rayos X. Esto cumple las condiciones dadas por W.L Bragg en 1913: 1) los rayos X deben reflejarse especularmente en cada plano de átomos y 2) los rayos reflejados por cada plano deben interferir constructivamente [45].

En la Figura 29 se presenta un esquema de las partes involucradas en un difractómetro de rayos X, donde desde el tubo de rayos X van los rayos a interactuar con la muestra para luego obtener señales en el detector las cuales serán estudiadas [58].

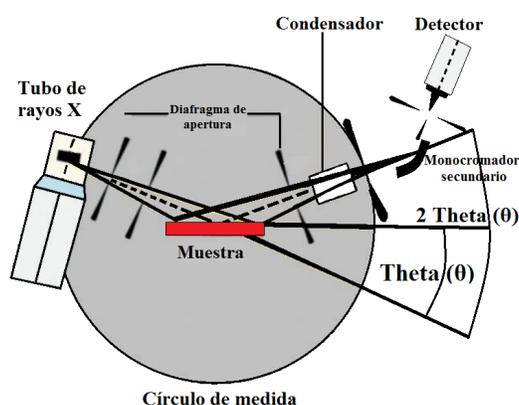


Figura 29: Esquema de funcionamiento de Difractómetro de Rayos X [46].

a. Resultados esperados para el material CCTO en DRX

El CCTO, posee un patrón característico único de difracción de rayos X, estos patrones se encuentran en la base de datos de “International Center For Diffraction Data”(ICDD)

El patrón de difracción esperado para el CCTO puro, se extrajo de la base de datos de “Inorganic Crystal Structure Database” (ICSD), mediante la búsqueda de los elementos presentes en el producto de interés, y se muestra en la Figura 30. Cabe destacar que, al momento de la obtención del material, puede aparecer en los resultados la presencia de sub-productos, los cuales pueden ser; óxido de cobre (CuO), rutilo (TiO₂) y carbonato de calcio (CaCO₃), los que se identifican por la presencia de otros picos de difracción.

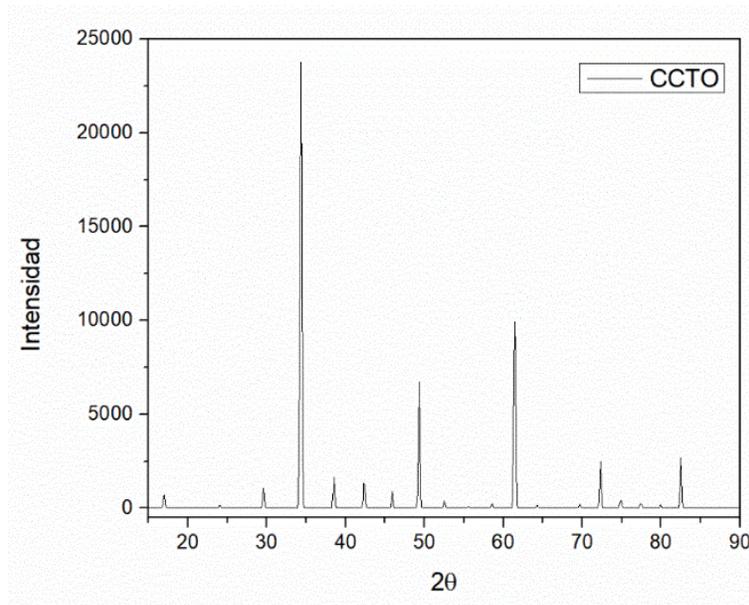


Figura 30: Patrón de difracción esperado para muestras CCTO

En presencia de dopante, el patrón de difracción para el CCTO presentará los mismos picos, en las mismas ubicaciones, sin embargo, estos tendrán una intensidad menor. Estudios donde utiliza el níquel como dopante, indican que esto se debe porque existe una correlación inversamente proporcional entre las concentraciones del dopante con la cantidad presente de Ti, es decir, a medida que aumenta la cantidad de dopante, disminuye la cantidad de Ti, esta correlación sugiere que los átomos de Ti fueron reemplazados por átomos de Ni al momento de usarse como dopante. La sustitución en los sitios de Ti puede ocurrir sin una distorsión significativa de la red, ya que el radio atómico de Ni(149pm) es más pequeño que el de Ti. (176 pm)[37].

En el caso del dopaje realizado por el método de decorado, para el caso del antimonio estudios previos demuestran que el dopaje de antimonio en SnO_2 presente los picos que coinciden con la tarjeta estándar JCPDS No. 41-1445 de óxido de estaño con estructura de rutilo tetragonal. La no aparición de picos para antimonio u óxidos basados en este, confirma la ausencia de fases secundarias de compuestos basados en antimonio. Cuando existe una variación en el dopaje de 0% a 2%, los difractogramas muestran un aumento en la intensidad de los picos. Este resultado confirma que los átomos de antimonio se incorporan a la red de óxido de estaño. Posteriormente, la intensidad del pico disminuye con un aumento en la concentración de los átomos dopantes y puede deberse a la ocupación intersticial de los átomos de antimonio [43].

En el caso de dopaje realizado también por el método de decorado con platino se tiene lo siguiente. En estudios previos se ha dopado el material de SnO_2 con platino, en este se muestra que los patrones XRD coinciden bien con la Tarjeta JCPDS No. 99e0024, lo que indica que los productos consisten en materiales de fase tetragonal de SnO_2 . No hay un pico de difracción que pertenezca a platino o compuestos relacionados, lo que puede

atribuirse al contenido muy bajo de la capa de decoración relacionada con platino en las muestras [56].

4.2.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

En el SEM (del inglés “Scanning electron microscope”) un haz de electrones viaja por el vacío, es deflektado y realiza un barrido sobre la superficie de la muestra y se forma una imagen. El layout del SEM se presenta en la Figura 31 [59].



Figura 31: Layout de funcionamiento de SEM

Esta técnica permite estudiar la directa relación de lo obtenido con las propiedades de los materiales, dentro de lo posible a estudiar se tiene [59]:

- **Topografía:** Características de la superficie de un objeto, su textura;
- **Morfología:** La forma y el tamaño de las partículas que conforman el objeto; directa relación entre estructuras y las propiedades del material
- **Composición:** los elementos y compuestos que conforman el objeto y la cantidad relativa de estos (uso de EDS).
- **Información cristalográfica:** cómo los átomos están ordenados en el objeto.

Algunas de las ventajas y limitaciones que presenta esta técnica están en la tabla 10 [45].

Tabla 10: Algunas ventajas y limitaciones de la Microscopía electrónica de Barrido

Ventajas	Limitaciones
<ul style="list-style-type: none"> • Facilidad de manejo • Elevada Resolución • Amplia profundidad de campo • Posibilidad de combinar microscopía con análisis espectroscópico 	<ul style="list-style-type: none"> • Muestras metálicas o recubiertas de oro • Posible daño en el material • Necesita vacío • Alto coste

a. Resultados esperados para el material CCTO mediante SEM

Lo esperado con esta característica, son imágenes que presenten partículas nanométricas, idealmente que no superen los 100 nm dado que como se mencionó con anterioridad es fundamental el tamaño de las partículas al momento de hacer las mediciones. A su vez, se espera que las partículas sean homogéneas. Aquellas donde las partículas son dopadas con decorada se espera que alrededor del CCTO se encuentre insertada el dopante utilizado.

4.2.3 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La técnica EDS, también abreviada EDX o XEDS, es una técnica analítica utilizada que permite el análisis de la composición de un volumen de muestra dado. Se basa en la interacción entre una muestra y una fuente excitada de Rayos X. Las caracterizaciones de muestra se deben al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única, permitiendo una distribución única de picos en las emisiones de su espectro electromagnético. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento. La información de composición, hasta el nivel atómico, se puede obtener con la adición de un detector EDS a un microscopio electrónica [60], [61].

a. Resultados esperados para el material CCTO mediante EDS

Para obtener la composición química del CCTO, los espectros EDS deben mostrar la presencia de calcio (Ca), cobre (Cu), titanio (Ti), oxígeno(O) y del respectivo dopante en las muestras que lo contenga, ya sea, níquel (Ni), antimonio (Sb) o platino (Pt) a determinadas energía (keV).

4.3 Caracterización de respuesta al sensado de gases

Para llevar a cabo el análisis como sensor de gas, se realizaron en el laboratorio de Nanoestructuras y Semiconductores (LINSE) de la Universidad del Estado de Sao Paulo (UNESP). Estos datos fueron procesados por la gente que trabaja en este laboratorio.

La preparación de muestras fue realizada de acuerdo a los estándares establecidos por el laboratorio y los cuales fueron escritos en este ítem.

4.3.1 Preparación de muestras

a. Molienda de muestra

Las muestras obtenidas en los procedimientos en su gran mayoría presentan un tamaño que no es nanométrico, de hecho, se encuentra en la escala micrométrica. Al ser de un tamaño tan elevado, no se permite formar una película que se adhiera de buena manera en el electrodo, ante esto se hace uso de un molino de bolas para que las partículas sean todas más pequeñas y homogéneas en ese tamaño.

El procedimiento para el uso de molino de bolas es el siguiente:

- En recipiente donde están las bolas, se agrega la muestra de interés y se agrega isopropanol de 99,5% de pureza, la cantidad a agregar debe sobrepasar en un dedo a la cantidad de bolas que hay.
- En el borde del envase, se coloca cinta de roscar/teflón, donde se dan alrededor de 8 vueltas, de esta manera al momento de cerrar el envase se asegura de que no haya pérdida de material.
- El envase, se pone en una estructura de soporte, la cual será colocada en el rotor para que gire por 24 horas.
 - Antes de dejar en rotor, es recomendable agitar un poco el envase, dado que, al momento de agregar isopropanol, la muestra de interés decanta.
- Pasado el tiempo, sacar de manera recta el soporte del rotor y se debe abrir con cuidado para no perder muestra, se debe tener la mayor cantidad posible.
- Con isopropanol, debe limpiarse la tapa del recipiente, las bolas (que se encuentran en un colador) y el recipiente. Todo el material recuperado, se deja secando en una bandeja de vidrio a 150°C, hasta que el isopropanol se evapore por completo (esto puede demorar entre 1 hora- 1:30 hrs)
- Pasado el tiempo de secado, con uso de una brocheta, se recopila toda la muestra de la bandeja, esto se hace de manera suave, desde los bordes al centro y luego a uno de los bordes para extraerlo.
- Una vez recolectado, se pasa por un tamiz (n° 200) donde cuidadosamente con la brocheta se esparce (habrá un momento en que el tamiz se tapaná, en ese momento la brocheta se pasa se manera perpendicular al movimiento anterior).
- Finalmente se recolecta todo el material que fue tamizado.

b. Lavado de material utilizado

Para reutilizar las bolas y el envase con muestras que presentan los mismos componentes, se deben lavar con agua y detergente, se secan con aire para sacar el exceso de agua, y las bolas se dejan a 80°C por 1 hora, así podrán volver a ser reutilizadas.

Al momento de lavar brocheta y tamiz, se debe tener cuidado, el detergente se aplica de manera directa y se limpia con el uso de los dedos, de esta manera se sacan los excesos, al tamiz se puede pasar esponja, una vez que se limpió con los dedos, luego son secados con aire para sacar el exceso de agua.

Cuando la nueva muestra a analizar presenta diferencia en los componentes, el lavado de las bolas es diferente, donde se hace uso del rotor.

- Lavar con agua desionizada y detergente por un tiempo de 3 horas en rotor.
 - Para retirar el detergente, las bolas se dejan en un colador y se lavan con agua.
- Lavar con agua desionizada por un tiempo de 3 horas con uso de rotor.
 - Finalizado este paso, puede que aún haya detergente, se vuelven a depositar las bolas en colador y se lava con agua
- Lavar con ácido acético, con uso de rotor, pero se deja lavando hasta el día siguiente.

- Pasado el tiempo, con uso de mascarilla, se debe lavar con agua corriendo de la llave, y se retira el ácido acético de las bolas.
- Recopilar las bolas y dejar en vaso precipitado, en el cual se dejarán secando a 80°C. Una vez secas, están listas para volver a ser usadas y/o guardadas.

4.3.2 Preparación del electrodo

El análisis del material CCTO como sensor de gas, es realizado en el laboratorio LINSE, donde lo primero a realizar es la preparación de los electrodos.

a. Limpieza de sustratos

Los sustratos, corresponden a láminas de alúmina, previo a su uso, estos deben ser limpiados.

- En un vaso precipitado grande, se debe preparar una solución con ácido clorhídrico y ácido nítrico en una proporción 3:1.
- Agregar sustratos a utilizar.
- Dejar en calor, a 130°C, el vaso precipitado debe estar tapado, sin embargo, debe tener una salida de los gases que se producen.
 - Con el tiempo, la solución cambia de color, pasa por rojo (formación de óxido nítrico) y las paredes toman un tono amarillo, finalmente la solución es amarilla-naranja.
- Pasada 6 horas, quitar fuente de calor, y quitar tapa.
- Con uso de pinzas plásticas, se deben sacar sustratos de la solución.
 - Pueden quedar los sustratos manchados, pero esto no afectará las medidas.
- Lavar con abundante agua y dejar secando en placas (deben estar separados, no uno sobre otro) a 80°C por un tiempo de 24 horas mínimo.

Finalizado el proceso de limpieza, con uso de sputtering, se dibuja el electrodo de platino que se utilizará.

b. Preparación de sustratos para montaje de muestra

Es importante conocer las limitaciones que existe en el equipo de trabajo que se esté usando, por eso, se debe considerar lo siguiente: el límite de voltaje del equipo, si se trabaja con Potencia fija o variable, el número de electrodos a utilizar, el valor de resistencia a tener, y con esto el valor de la temperatura máxima a la que se desea alcanzar.

Como el límite del equipo de los laboratorios de Brasil es de una potencia fija de 40 volts, la cantidad de sustratos a usar son 6, la temperatura máxima a la que se desea trabajar son 300°C, y ante esto el valor máximo que deben tener cada una de las resistencias es de 150 ohm.

Cunado las resistencias tienen valores superiores a este, no se logra llegar a la temperatura máxima de interés, es por esto, que aquellos sustratos que obtienen esos valores superiores

no son utilizados, sino que deben ser desechados, en específico, deben ser reutilizados, donde son lavados para posteriormente ser dibujado el electrodo.

La variación en los valores de resistencia se debe a las condiciones de trabajo del sputtering, donde no todas las alúminas recibieron el mismo material de platino depositado, aquellos que tienen un valor más alto, recibieron menos material depositado.

Es importante, en este caso, que todos los sustratos presenten un mismo valor en la resistencia, dado que se trabaja con potencia fija. Ante esto, aquellos que presenten un valor menor deberán tener una preparación previa.

- Con uso de una disolución de polímeros (en este caso de diamante) y de un paño de pulimento, (no se hace uso de lijas porque son muy ásperas, con el paño se logra un ajuste fino) se irá ajustando la resistencia. Menores valores se deben al grosor existente en el electrodo de platino.
- Sobre el sustrato y sobre el paño, se verterá un poco de la disolución de polímeros, y con la parte húmeda del paño se comenzará a lijar el sustrato.
- A medida que se va acercando al valor de interés, se irán haciendo menos pasadas del paño sobre el sustrato y se irán aumentando las mediciones en el valor de la resistencia obtenida.
 - El valor de las resistencias de los electrodos puede tener un rango de error entre ellas de +/- 0,3 ohm.
- Una vez que todos tengan un valor bastante similar en la resistencia, se procede a lavar los sustratos con acetona y se usa sonicador entre 5-10 min. El segundo lavado es con isopropanol y se hace uso de sonicador por un tiempo de entre 5-10 min. (Los líquidos deben cubrir por completo los sustratos que se encuentran posicionados de manera vertical, apoyadas en la pared)
- Secar en secadora a 80°C toda la noche.

4.3.3 Montaje de muestra

Con los electrodos listos, se comienza a realizar el montaje de la muestra, en general por cada muestra, se hacen los análisis con dos electrodos, de esta forma se tiene una réplica.

- En tubo eppendorf, hacer solución con 5 mg de la muestra de interés en 200µl de isopropanol y hacer uso de sonicador por alrededor de 30 segundos, se formará una solución parecida a “un caldo” dado que es bastante espesa.
- De manera paralela, el electrodo se cubre con cinta de vacío, donde solo queda expuesta la zona en que se depositará la solución que se está preparando.
- Se van agregando gotas de 10µl, en total serán entre 3-4 gotas. Cada vez que se añada una gota, se debe esperar a que esta se seque por completo para así luego ser añadida la siguiente gota.
 - Es importante tener presente que todas las muestras deben tener la misma cantidad de gotas añadidas, de esta forma todos tienen la misma concentración de muestra en la película.

- Cuando comience a decantar la solución, se debe volver a hacer uso del sonicador, para que haya homogeneidad.
- Una vez que se secan por completo las gotas, se retira la cinta de vacío y con uso de cotonito con isopropanol, se limpia el electrodo con cuidado de no pasar a llevar la parte de la película.
- Montadas las muestras en los electrodos, se realiza un tratamiento térmico donde se dejan a 400°C por un tiempo de 1 hora.
 - De esta manera, se elimina toda la materia orgánica que puede quedar y se garantiza que la película se encuentre del todo seca.

4.3.4 Medición de las muestras en cámara de gas

Una vez que los electrodos tienen la muestra, se procede a colocar en cámara de gas para realizar las pruebas. La exposición es a gases de dióxido de nitrógeno(NO_2), hidrógeno(H_2), oxígeno(O_2), monóxido de carbono (CO), acetileno(C_2H_2) y etileno(C_2H_4). En los primeros dos gases de análisis, la exposición de los gases se hace ante todas las temperaturas de estudio, esto es para comprobar si el material presenta comportamiento del tipo oxidante o reductor. Para realizar cada una de las medidas, se inicia exponiendo las muestras a la mayor temperatura a estudiar que en este caso es de 300°C, la que luego se va disminuyendo en 50°C hasta llegar a 100°C. En cada una de las temperaturas, se trabaja por un tiempo de 24 horas por muestra.

Una vez definida la temperatura en la que se tienen los mejores resultados, se procede a trabajar en esa temperatura exponiendo el material a los siguientes cuatro gases mencionados con anterioridad, a las distintas concentraciones de interés en estudio.

Ante esto los tiempos de medición obtenidos son los presentados en la Tabla 11, donde se observa que, el análisis tarda 5 días para los primeros dos gases y un día para los siguientes tres gases.

Tabla 11: Cronograma del análisis de CCTO ante distintos gases, a distintas temperaturas y a distintas concentraciones

Gas de interés Temperatura	NO_2	H_2	Con gas de interés	CO	C_2H_4	C_2H_2
300°C	20 hrs	20 hrs				
250°C	20 hrs	20 hrs	Temperatura de mejores resultados	20 hrs	20 hrs	20 hrs
200°C	20 hrs	20 hrs				
150°C	20 hrs	20 hrs				
100°C	20 hrs	20 hrs				

En cada temperatura fijada de los gases de interés, el análisis de 24 horas es el siguiente: estabilización del gas ante aire seco por un tiempo de 12 horas, mediciones a 6 concentraciones distintas desde 2ppm, 5ppm, 10ppm, 25ppm, 50ppm y 100 ppm, donde cada una tenía un tiempo de exposición al gas de 20 min seguido de 60 minutos

recuperación, seguido de 4 horas de finalización del proceso. Tal como se detalla en la Tabla 12.

Tabla 12: Etapas existente a cada Temperatura

	Tiempo de Estabilización del gas	Tiempo de exposición ante una determinada concentración	Tiempo total
Temperatura en estudio	720 min	80 min (x6)	1200 min (20 horas)

Cabe destacar que los tiempos están determinados y fijados de acuerdo al funcionamiento del equipo de trabajo, donde son los mejores parámetros de funcionamiento establecidos.

El análisis de las señales sensoras, se grafican como la relación entre las resistencias obtenidas en el valor del gas y la resistencia del aire para cuando el material tiene respuesta tipo n y viceversa cuando la respuesta es del tipo p.

4.3.5 Análisis de mecanismo de reacción del CCTO ante los gases mediante Espectroscopía FT-IR

a. Explicación de Espectroscopía

La espectroscopía FTIR, es uno de los métodos para la espectroscopía de infrarrojos y significa infrarrojos por transformada de Fourier. Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales, lo que genera una información estructural del material de interés [62][63].

Esta técnica hace uso de la interferometría para registrar información sobre el material al que se aplica el haz de infrarrojos. La transformada de Fourier tiene como resultado una serie de espectros que se puede usar para identificar o cuantificar el material.

En la Figura 32, se observa un esquema de la configuración de los Rayos infrarrojos, donde llegan a la muestra, y de esta manera es absorbida, donde se transmite lo obtenido al detector y otra parte se refleja como pérdida.

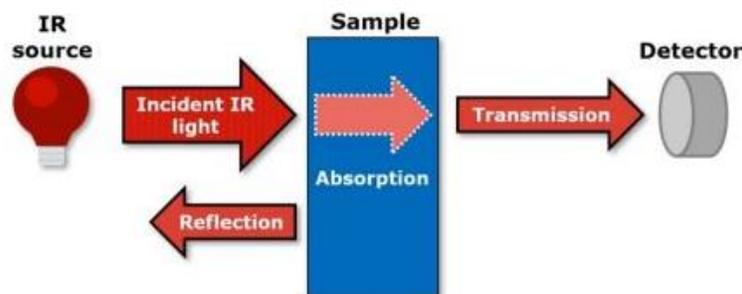


Figura 32: Esquema de la configuración más básica para medir los espectros Infrarrojos en la transmisión o la reflexión [63].

La medición de los espectros IR, dependen de la muestra que se debe analizar. Una muestra sólida se muele con Bromuro de Potasio (KBr) transparente al IR y se compacta en una pastilla, o bien se corta en rodajas muy finas; mientras que para muestras líquidas se miden o diluyen directamente con un disolvente transparente IR [62] [63].

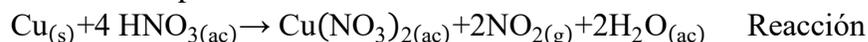
Otra técnica se basa en la reflexión. En este caso, la luz IR sólo interactúa con la superficie de un material para registrar información química. La espectroscopía de reflectancia difusa (DRIFTS) es una técnica especial de muestreo de reflexión que permite recoger espectros de gran calidad de muestras sólidas que son muy difíciles de analizar por transmisión, como el suelo o el hormigón [63].

b. Procedimiento DRIFTS para CCTO con flujo de NO₂

En el procedimiento realizado en DRIFTS se busca simular lo que se realiza en las medidas sensoras, para esto se hace uso del equipo DRIFT, de un reactor para formar el gas NO₂ que es el de interés a estudiar y de un equipo de espectrómetro de masas para observar los gases de salida que se obtienen. Este procedimiento se hizo dos veces, la primera de ellas se realizó con el flujo de NO₂ diluido en Helio, y la segunda vez con el flujo de NO₂ diluido en aire.

i. Procedimiento con flujo de NO₂/He

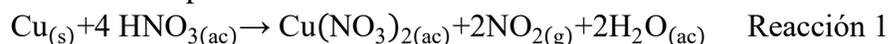
1. En la celda DRIFT se calienta el CCTO por 1h a 110°C para sacar la humedad.
2. Se calienta el CCTO por 1h a 300°C con paso de flujo de O₂ al 5% a 40 ml/min
3. Se deja fluir He en el reactor para extraer todo el O₂ que no fue quimiosorbido y se sigue la señal en el espectrómetro de masas.
4. Se obtiene el background a la temperatura de interés (300°C, 275°C, 250°C, 225°C, 200°C respectivamente) con flujo de He de 20 ml/min.
5. En el reactor con polvo de cobre se añade una gota (falta la concentración) de HNO₃ para realizar la Reacción 1 y así obtener el gas de interés. Se cierran las llaves para que se concentre el NO₂ en el reactor por 2 min, luego se deja fluir y se sigue la señal en el espectrómetro de masas.



6. Cuando se observa un aumento en la señal en el espectrómetro de masas de NO₂ (por efecto de carga/masa el fragmento más abundante es NO y se sigue esa señal) y se toma los espectros de FTIR a los tiempos de: 1, 5, 10, 15, 20, 25 min (hasta 25 min, porque se ve una disminución en la señal de masas).

ii. *Procedimiento con flujo de NO₂/ Aire*

1. En la celda DRIFT se calienta el CCTO por 1h a 110°C para sacar la humedad.
2. Se calienta el CCTO por 1h a 300°C con paso de flujo de aire a 40 ml/min
3. Se obtiene el background a la temperatura de interés (300°C, 275°C, 250°C, 225°C, 200°C respectivamente) con flujo de aire de 20 ml/min.
4. En el reactor con polvo de cobre se añade una gota (falta la concentración) de HNO₃ para realizar la Reacción 1 y así obtener el gas de interés. Se cierran las llaves para que se concentre el NO₂ en el reactor por 2 min, luego se deja fluir y se sigue la señal en el espectrómetro de masas.



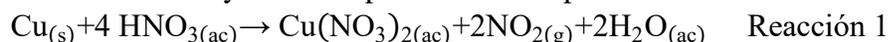
5. Cuando se observa un aumento en la señal en el espectrómetro de masas de NO₂ (por efecto de carga/masa el fragmento más abundante es NO y se sigue esa señal) y se toma los espectros de FTIR a los tiempos de: 1, 5, 10, 15, 20, 25 min (hasta 25 min, porque se ve una disminución en la señal de masas).

Observación: Debemos tener en cuenta que los resultados obtenidos son realizados en presencia de vapor de agua (la reacción de formación de NO₂ genera agua) lo cual significan que la concentración de estas especies de oxígeno en presencia de vapor de H₂O aumentan las señales, en comparación con resultados publicados que se realizan en sistemas de aire seco.

c. *Procedimiento DRIFTS para CCTO con flujo de NO₂ para estudios de adsorción y desorción*

En este caso, interesa estudiar la adsorción y desorción que existe en la interacción entre el material CCTO con el gas de interés, para eso se hace uso del equipo DRIFT, de un reactor para formar el gas NO₂ que es el de interés a estudiar y de un equipo de espectrómetro de masas para observar los gases de salida que se obtienen.

1. En la celda DRIFT se calienta el CCTO por 1h a 110°C para sacar la humedad.
2. Se calienta el CCTO por 1h a 300°C con flujo de O₂ a 20 mL/min.
3. Se deja fluir He por el reactor y se sigue la señal en el espectrómetro de masas.
4. Se procede a pasar el equipo a temperatura ambiente, donde se toma el background con flujo de He de 20 ml/min
5. En el reactor con polvo de cobre se añade una gota de HNO₃ para realizar la Reacción 1 y así obtener el gas de interés. Se cierran las llaves para que se concentre el NO₂ en el reactor por 2 min, luego se deja fluir y se sigue la señal en el espectrómetro de masas y se satura por 1 hora la superficie.



6. Se limpia la superficie con un flujo de He (20 mL/min) por 1 h, para estudiar solo lo adsorbido en la superficie a temperatura ambiente.
7. Se realizan las medidas a diferentes temperaturas empezando por temperatura ambiente 27°C luego a 100°C, 150°C, 200°C, 250°C y 300 °C.
8. Finalmente, se mide a 300 °C por 15 minutos, a diferentes tiempos (2, 5, 10, 15 min).

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

5.1.1 Procedimiento sol-gel con uso de nitratos

Las primeras muestras analizadas, son realizadas mediante el método sol-gel donde los reactivos utilizados son los nitratos. Las muestras son: CCTO y CCTO dopado con Ni.

a. Patrón de Difracción para CCTO y CCTO dopado con níquel

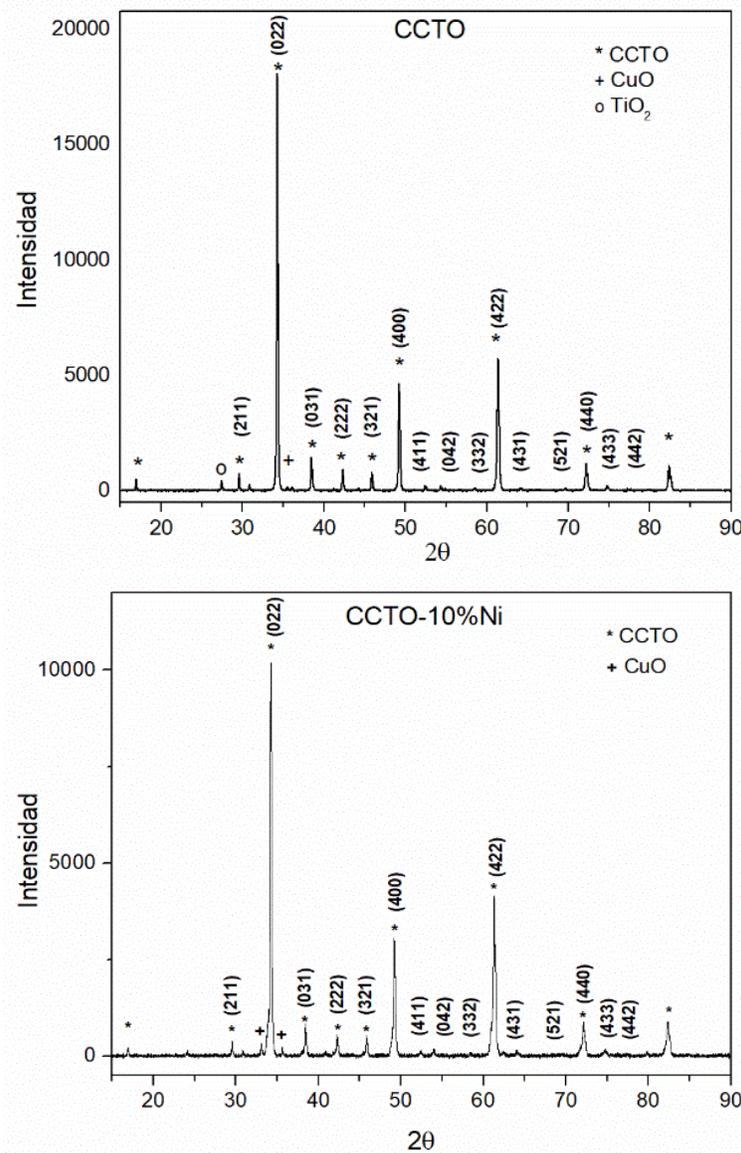


Figura 33: Patrón de difracción de rayos X para CCTO

En la Figura 33, para el material de CCTO se aprecia subproductos de la síntesis como impurezas de CuO y TiO₂. Mientras que para el material de CCTO dopado con Ni solo se

aprecia la presencia de CuO. Ambos gráficos presentan todos los picos característicos del CCTO indexado según la ficha.

b. Resultados en SEM y EDS para CCTO y CCTO dopado con níquel

Para el análisis SEM, las muestras se prepararon disolviendo previamente las partículas en isopropanol. Luego de la agitación inicial se dejan decantar las de mayor tamaño, mientras que las más pequeñas quedarán en suspensión. De estas últimas se extraen gotas mediante gotario las que se depositan y dejan caer sobre un trozo de oblea de silicio.

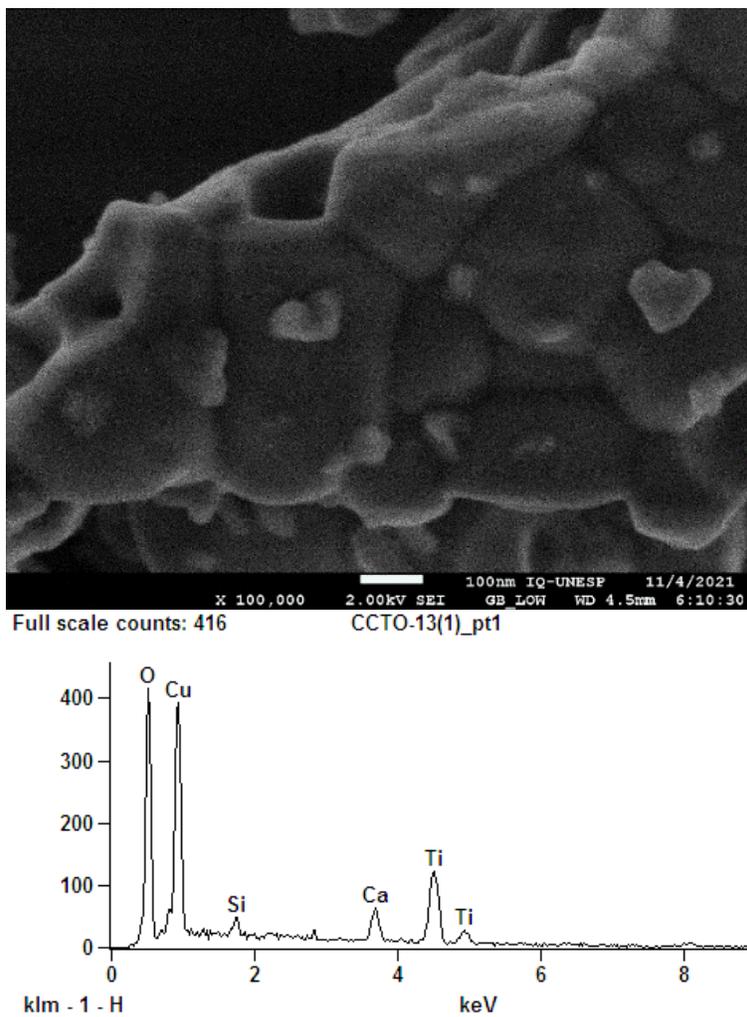


Figura 34: Resultados en SEM y EDS de CCTO

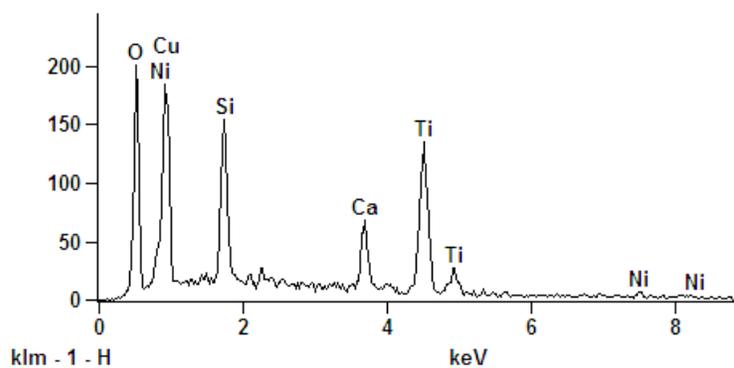
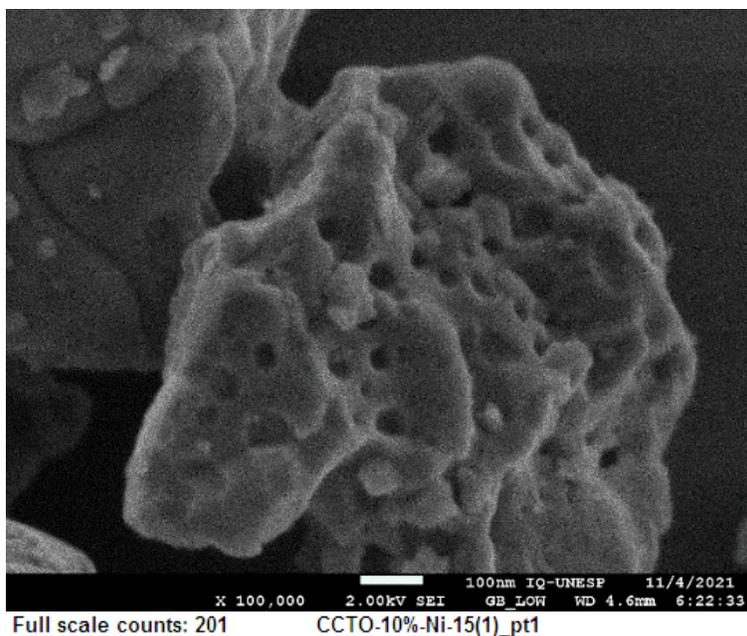


Figura 35: Resultados en SEM y EDS de CCTO dopado con níquel

Mediante SEM, en ambas muestras se aprecia la formación de partículas submicrométricas de morfología irregular para ambas muestras y que las partículas están constituidas por granos de escala nanométrica con tamaños de entre 100 y 200 nm. Además, en las partículas de CCTO-10%Ni presentan porosidad, la que no se observó en la muestra CCTO puro.

En lo obtenido por EDS del CCTO, se aprecian los distintos componentes presentes: calcio, cobre, titanio y oxígeno; el silicio es parte del soporte, por eso se aprecia. Y para el CCTO dopado con níquel, se aprecian los distintos componentes presentes: calcio, cobre, titanio, oxígeno y níquel; el silicio es parte del soporte, por eso se aprecia.

c. Discusiones

Para el CCTO y CCTO dopado con níquel, ambos presentan resultados bastante similares en términos de análisis, en DRX, SEM y EDS, presentando la impureza de CuO en ambos y la de TiO₂ solo en la muestra de CCTO.

5.1.2 Procedimiento sol-gel no hidrolítico y pirólisis

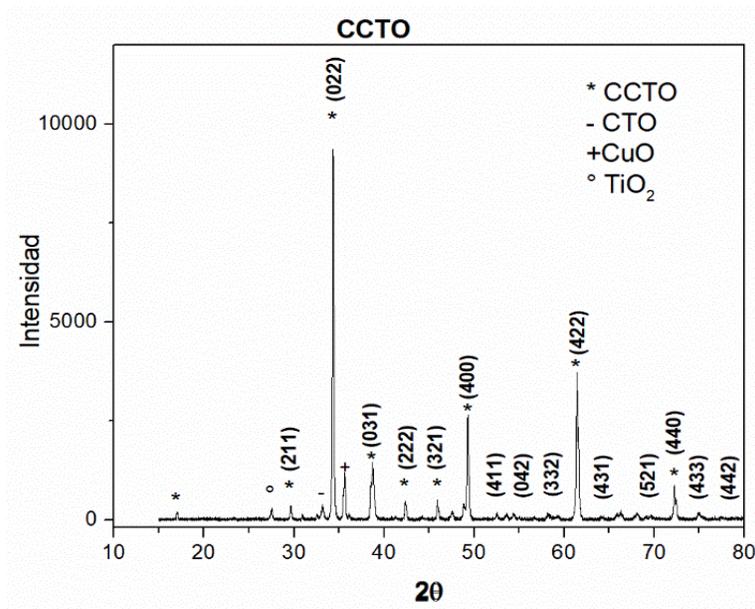


Figura 36: Patrón de DRX para muestra CCTO realizado mediante sol-gel no hidrolítico

En la Figura 36 se observa el mejor resultado obtenido mediante el procedimiento sol-gel no hidrolítico, presenta todos los picos característicos de CCTO y una gran cantidad de óxido de cobre (CuO), carbonato de calcio (CTO) y rutilo (TiO₂) como impurezas.

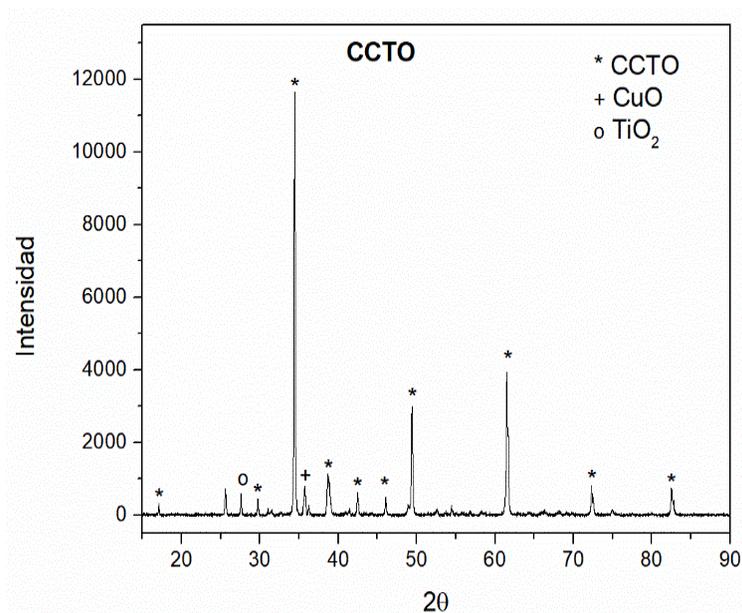


Figura 37: Patrón de DRX para CCTO realizado mediante pirólisis

En la Figura 37, se observa el mejor resultado obtenido en la preparación de CCTO mediante pirólisis. Presenta además de los picos característicos de CCTO tiene una gran cantidad de impureza de óxido de cobre (CuO) y rutilo (TiO₂).

a. Discusiones

Debido a que, en ambos, no se muestran mejoras comparadas con el procedimiento sol-gel con nitratos, no se procede a seguir investigando ni perfeccionando la receta de este material.

En el caso de procedimiento sol-gel no hidrolítico, el uso de etilenglicol como solvente genera que los tiempos de disolución de los acetatos sean bastante prolongados sin la presencia de temperatura. Sin embargo, a pesar de las ventajas que puede presentar el uso de etilenglicol en vez de alcohol, se generan grandes cantidades y varias impurezas, específicamente todas las posibles en la síntesis, estos son CTO, TiO₂ y CuO.

En el caso de pirólisis, el uso de butóxido de titanio no provoca buenos resultados, al contrario, genera que se provocan unas fases no deseadas. En este caso, al momento de usar isopropóxido de titanio, provoca mejores condiciones. Se generó gran cantidad de CuO y TiO₂ el efecto, mejorado debido a la mezcla de ácido acrílico con acac a una misma temperatura provoca mejoras, pero no elimina por completo el CuO.

5.1.3 Procedimiento sol-gel con uso de carbonatos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.

Los materiales en estudio, se sintetizaron mediante el procedimiento explicado en el punto 5.1.4 y el dopaje según lo explicado en el punto 5.1.5, de esta manera se obtiene CCTO puro y dopado con antimonio y platino al 3% y al 5%. En total, 5 muestras.

- a. Técnica de Difracción de Rayos X
- i. Estudio CCTO

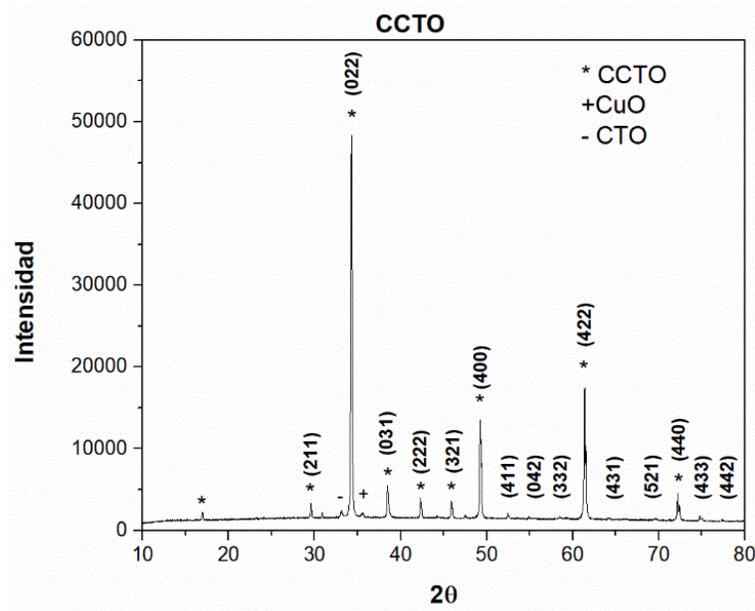


Figura 38: Patrón de difracción de rayos X para CCTO

En la Figura 38, para el material de CCTO se aprecia subproductos de la síntesis como impurezas de CuO y CTO. A su vez, presenta todos los picos característicos del CCTO indexado según la ficha.

ii. Estudio CCTO dopado con antimonio

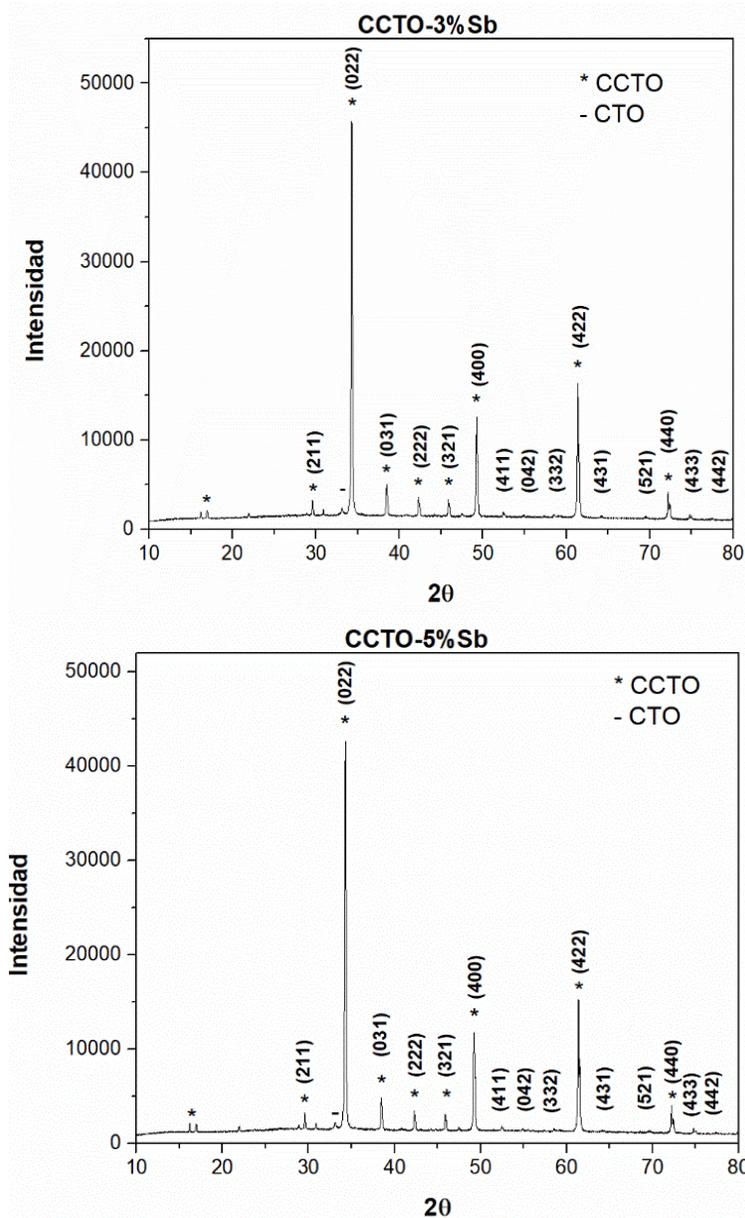


Figura 39: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado al 3% (arriba) y al 5%(abajo)

En la Figura 39, para el material de CCTO dopado con antimonio al 3% y al 5%, se aprecia subproducto de la síntesis como impurezas CTO en ambos y presentan todos los picos característicos del CCTO indexado según la ficha.

iii. Estudio CCTO dopado con platino

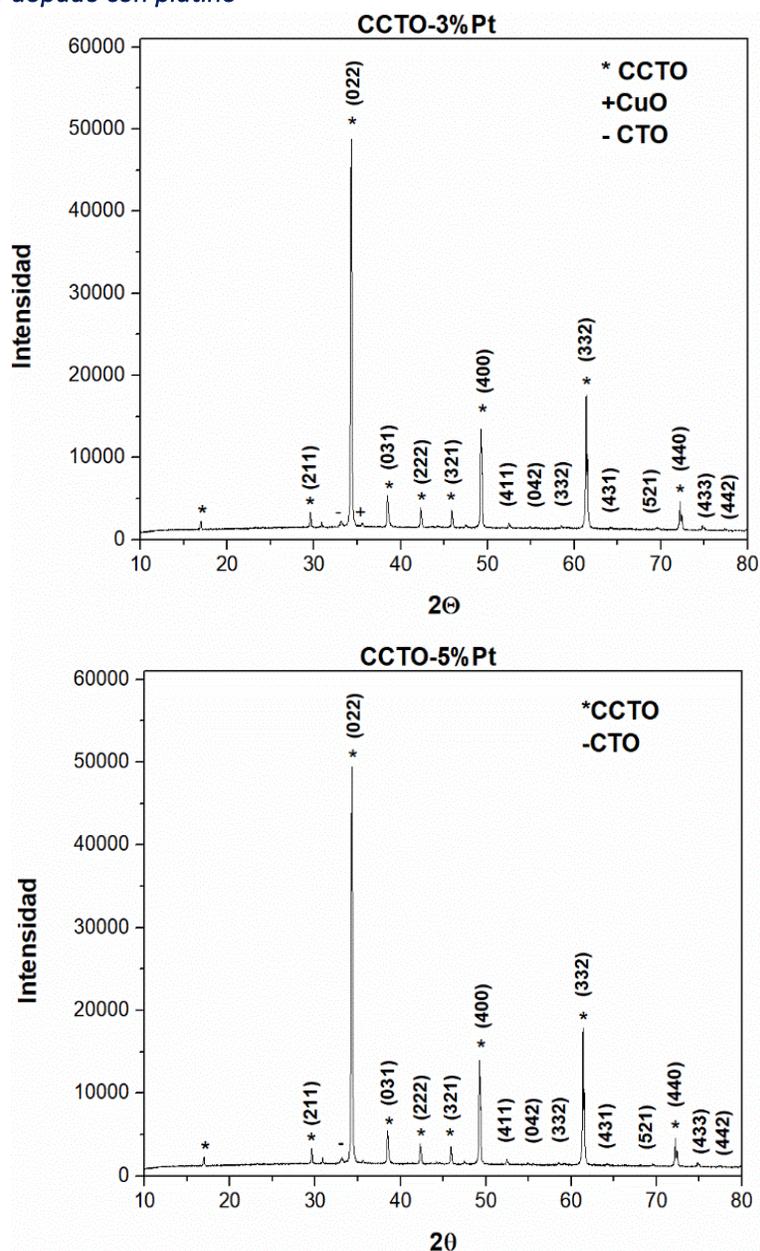


Figura 40: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado con platino al 3% (arriba) y al 5% (abajo)

En la Figura 40, para el material de CCTO dopado con platino al 3% y al 5%, se aprecia subproducto de la síntesis como impurezas CTO en ambos y CuO solo en la muestra con dopaje al 3%. Ambos gráficos presentan todos los picos característicos del CCTO indexado según la ficha.

b. Resultados en Microscopía y EDS

La preparación de muestras para obtener los resultados en SEM y EDS, se realizaron disolviendo el CCTO en isopropanol, para de esta forma estudiar las partículas más pequeñas que son la de interés en este caso.

i. Estudio CCTO

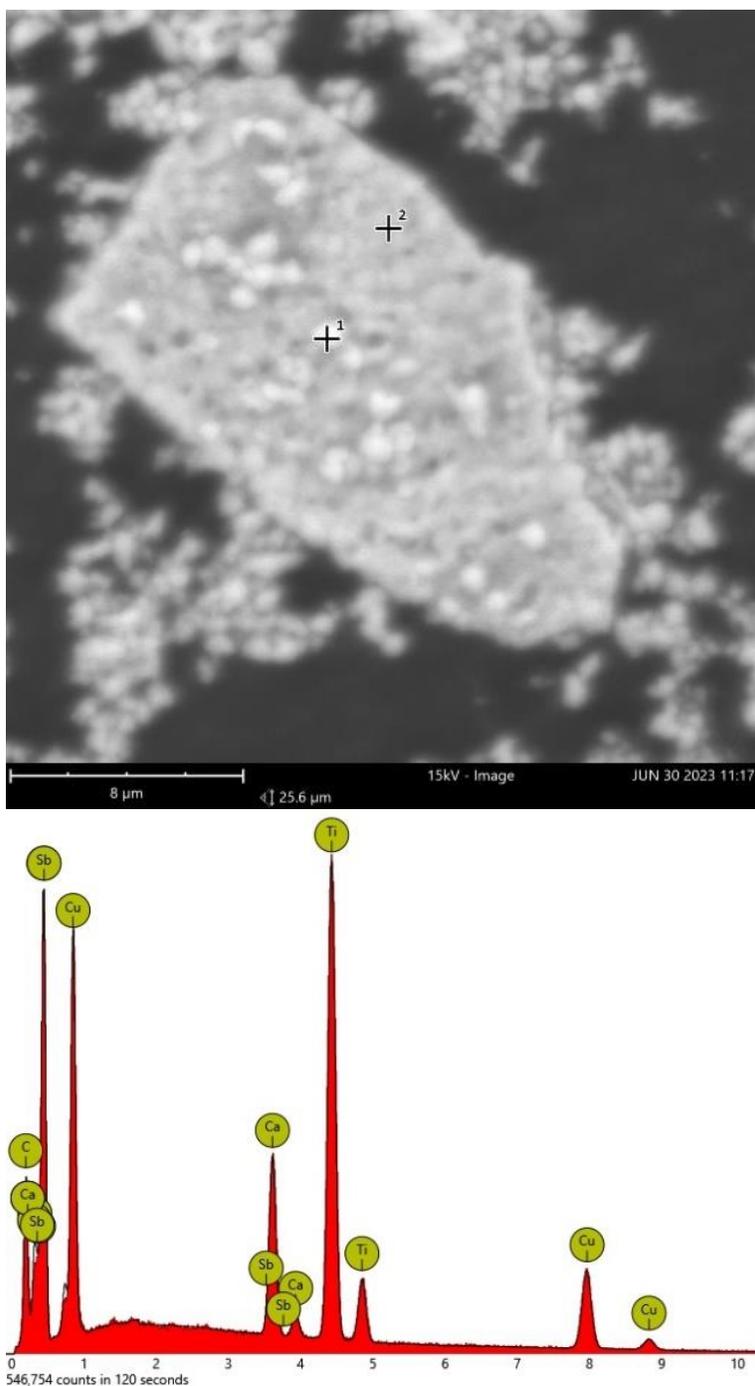


Figura 41: Resultados en SEM y EDS para CCTO

En la Figura 41, se observa una imagen obtenida en SEM junto a su respectivo EDS de la muestra de CCTO, se aprecian aglomerados de micropartículas y nanopartículas. En sus respectivos EDS se muestra todos los elementos de CCTO y en el segundo de ellos se aprecia una gran presencia de cobre, reflejando la formación de CuO.

ii. *Estudio CCTO dopado con antimonio*

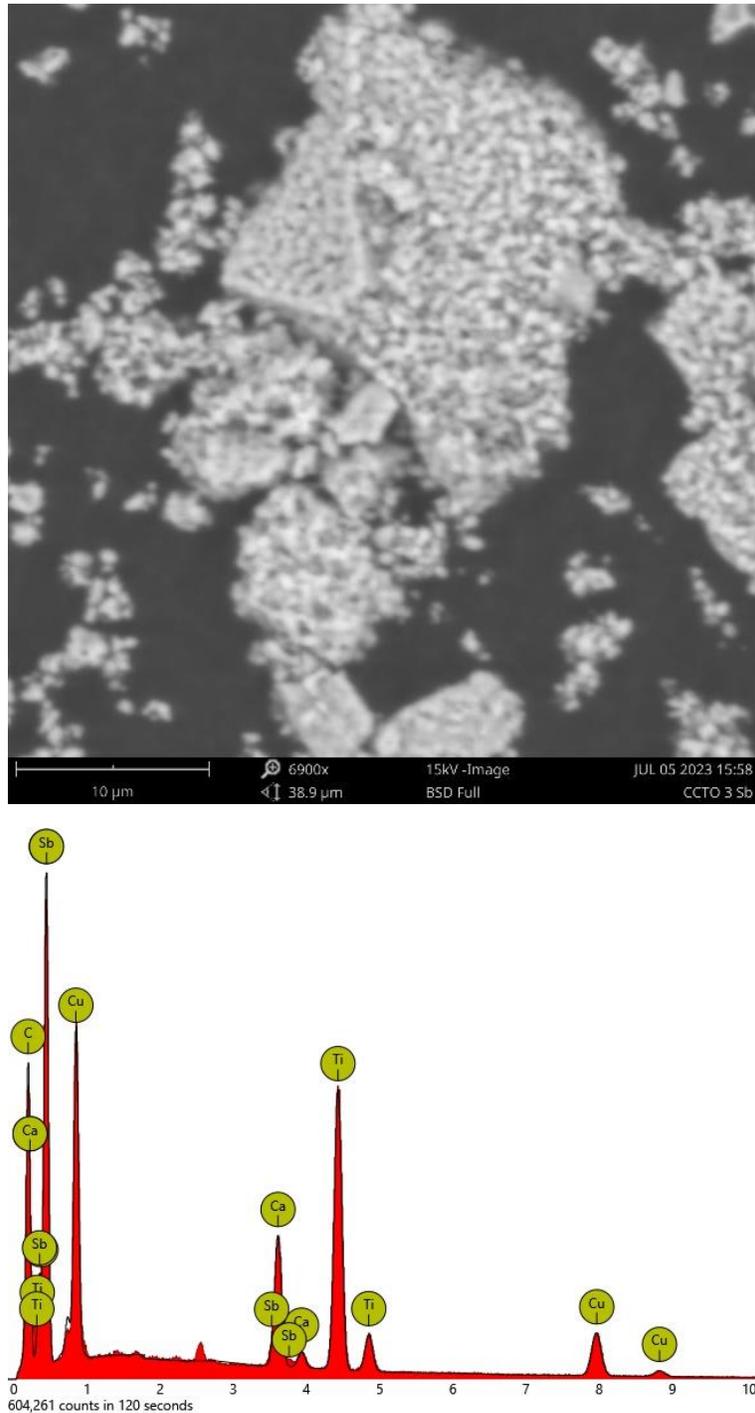
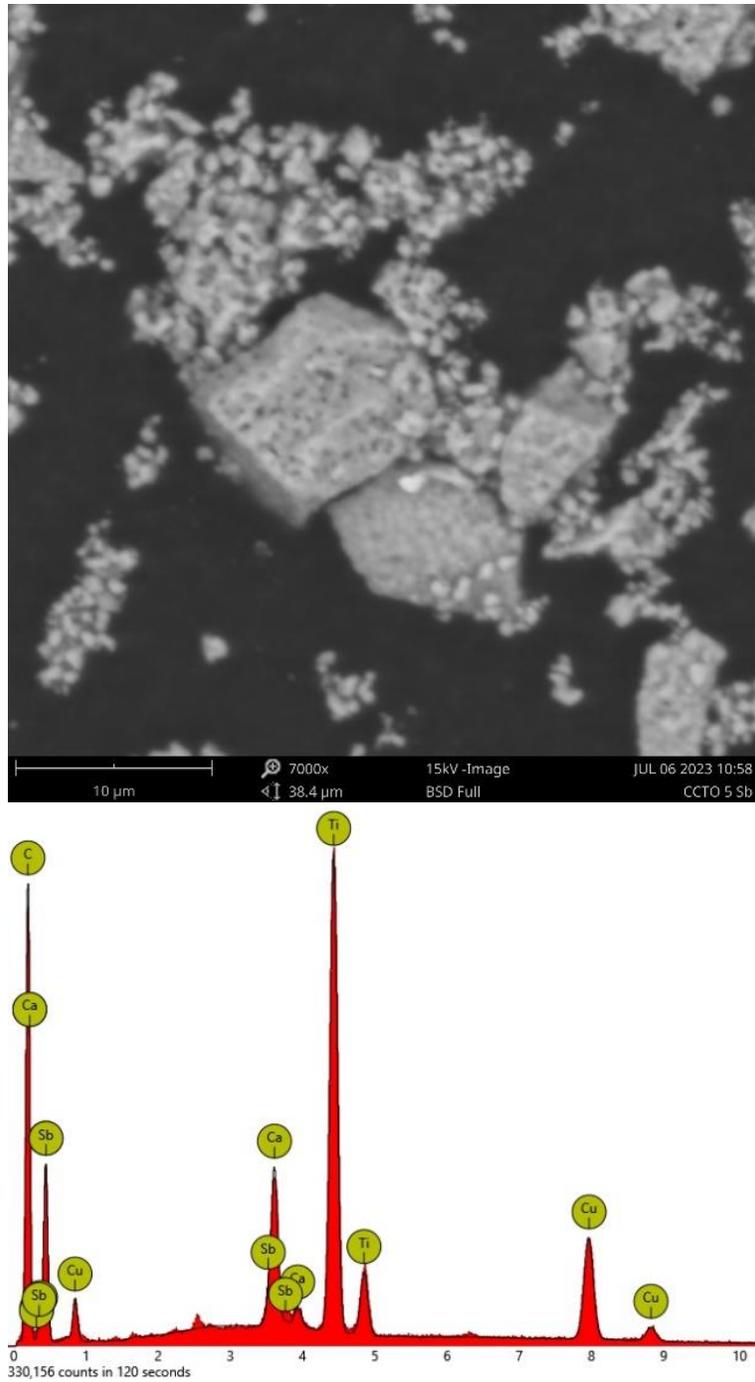


Figura 42: Resultados de SEM y EDS para CCTO dopado con antimonio al 3%

En la Figura 42 se muestran imágenes obtenidas en SEM y el EDS puntual de la muestra de CCTO dopada con antimonio. En las 3 imágenes se observan partículas formadas por micropartículas y mediante EDS se observa la presencia de CCTO y en una parte muy puntual, más brillante, la presencia de antimonio, asumiendo que en todas las partes.



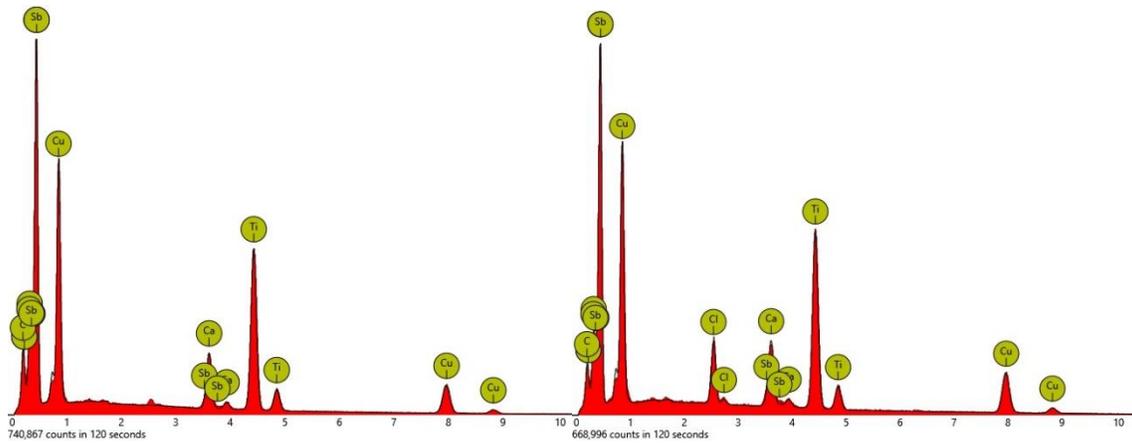
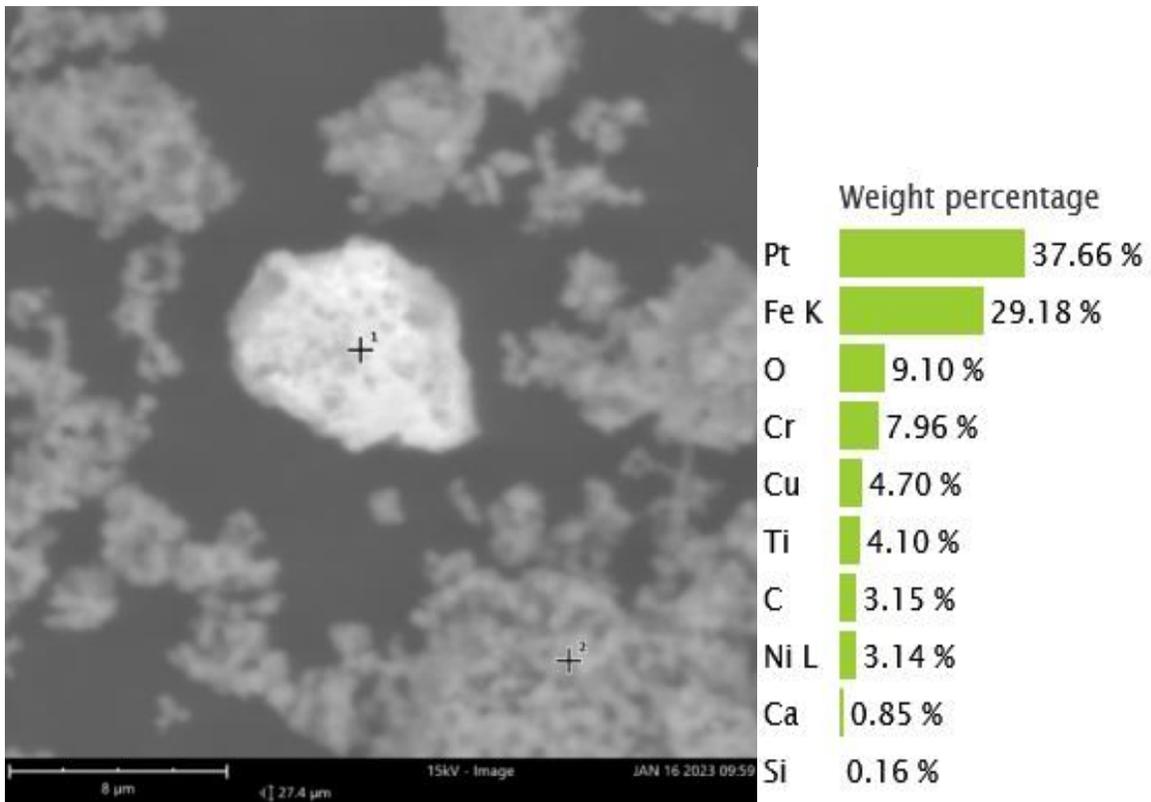


Figura 43: Resultados en SEM y EDS para CCTO dopada con antimonio al 5%

En la imagen obtenida a través de SEM se observa un aglomerado de partículas, las cuales son de tamaño nanométricas y de forma irregular, el EDS realizado en tres puntos distintos, muestra la presencia de todos los componentes de CCTO y el antimonio solo en ciertos sectores, no se muestra homogeneidad.

iii. Estudio CCTO dopado con platino

Para obtener los resultados en SEM y EDS, se realizaron analizando el CCTO en seco.



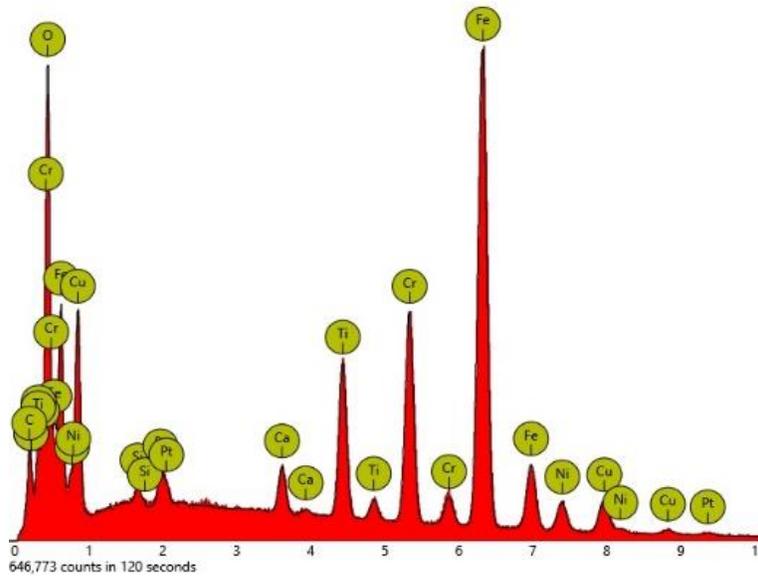
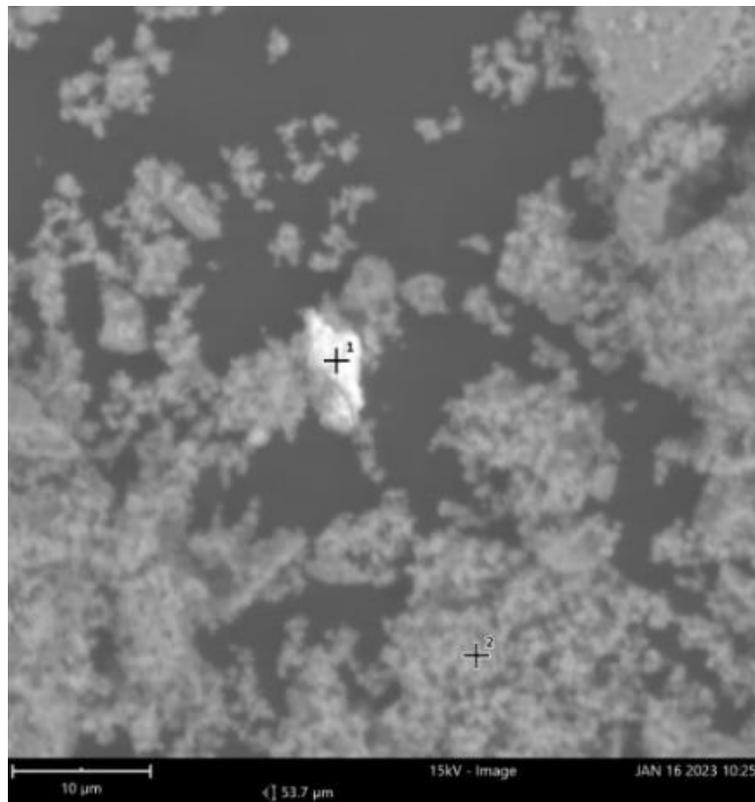


Figura 44: Resultados en SEM y EDS para CCTO dopado con platino al 3%

En la Figura 44 se muestra una imagen obtenida en SEM y el EDS de la muestra de CCTO dopada con platino al 3%. En esta imagen se observan dos matices en las partículas, una de ellas es de solo platino y la otra es solo de CCTO, lo cual se representa también en el EDS, demostrando que la impregnación realizada no se logra.



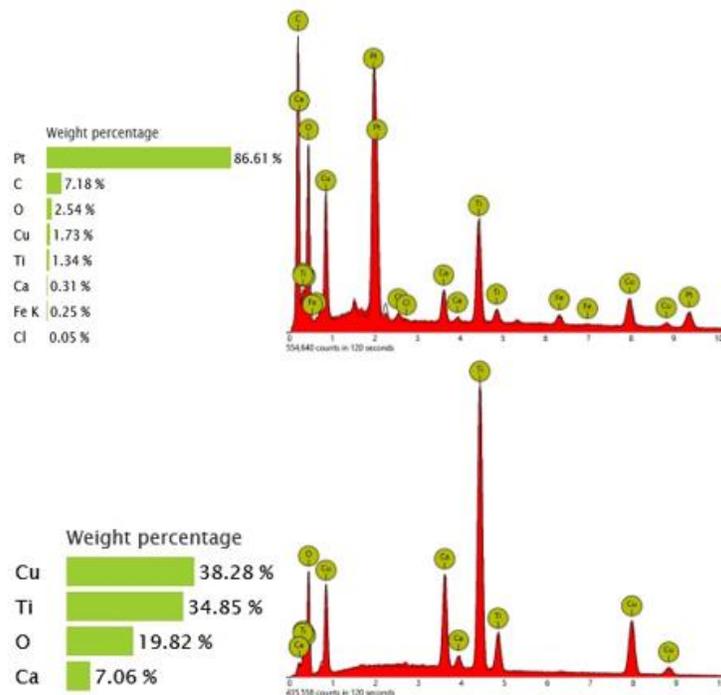


Figura 45: Resultados en SEM y EDS para CCTO dopado con platino al 5%

Mediante SEM, en la Figura 45, se aprecia la formación de aglomeradas de partículas micrométricas de morfología irregular. Por otro lado, el dopaje de platino no es efectivo, mostrando en partes puntuales partículas de este.

c. Discusiones de los resultados.

Analizando los resultados obtenidos en Difracción, se realiza la Tabla 13, donde se muestra el valor del peak más alto para el CCTO, mostrando su alta policristalinidad y a su vez se presentan los subproductos que aparecen, destacándose en todos los materiales la presencia del CTO. El material en el que se tiene la mayor policristalinidad es el CCTO puro, por lo que generaría un mayor interés en la aplicación como sensor de gas.

Tabla 13: Relación de valor de peak más alto y de impurezas presentes en DRX.

Carbonatos		
Material	Peak más alto	Impurezas
CCTO	48342	CuO / CTO
CCTO-3%Sb	45715	CTO
CCTO-5%Sb	42660	CTO
CCTO-3%Pt	47970	CuO / CTO
CCTO-5%Pt	47200	CTO

En general se aprecia que existe un subproducto en común, que es el CTO, en todas las muestras.

En el caso del SEM, se aprecia la importancia de la existencia de partículas homogéneas como parámetro de estudio. Con este análisis, se permite descartar que todas las muestras tengan características similares, formando aglomerados de partículas nanométricas irregulares, pero en aquellas que son dopadas, no presentan homogeneidad. Específicamente, el dopaje con platino, no presenta la homogeneidad que se requiere, teniendo zonas de solo platino. Ante esto, se decide no realizar las medidas sensoras con estas muestras.

5.1.4 Procedimiento sol-gel con uso de nitratos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.

a. Técnica de Difracción de Rayos X

i. Estudio CCTO

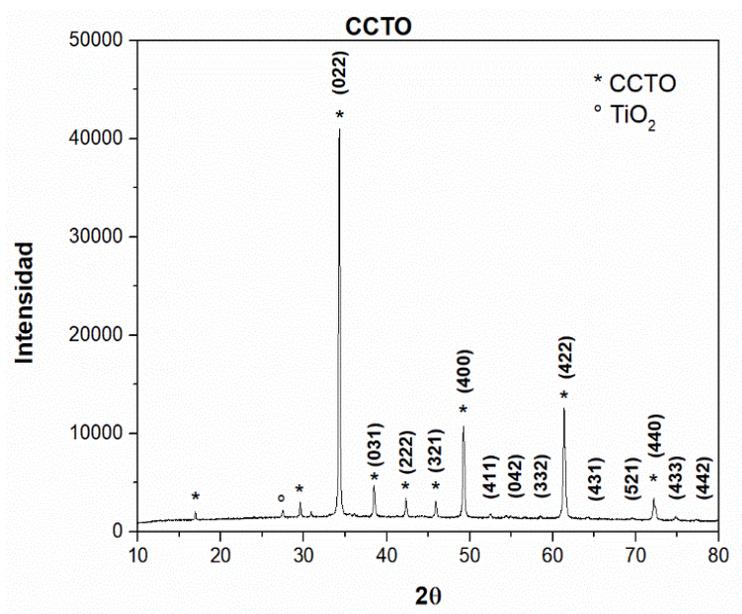


Figura 46: Patrón de difracción de rayos X para CCTO

En la Figura 46, para el material de CCTO se aprecia subproductos de la síntesis como impurezas de TiO₂, presenta todos los picos característicos del CCTO indexado según la ficha.

ii. Estudio CCTO dopado con platino

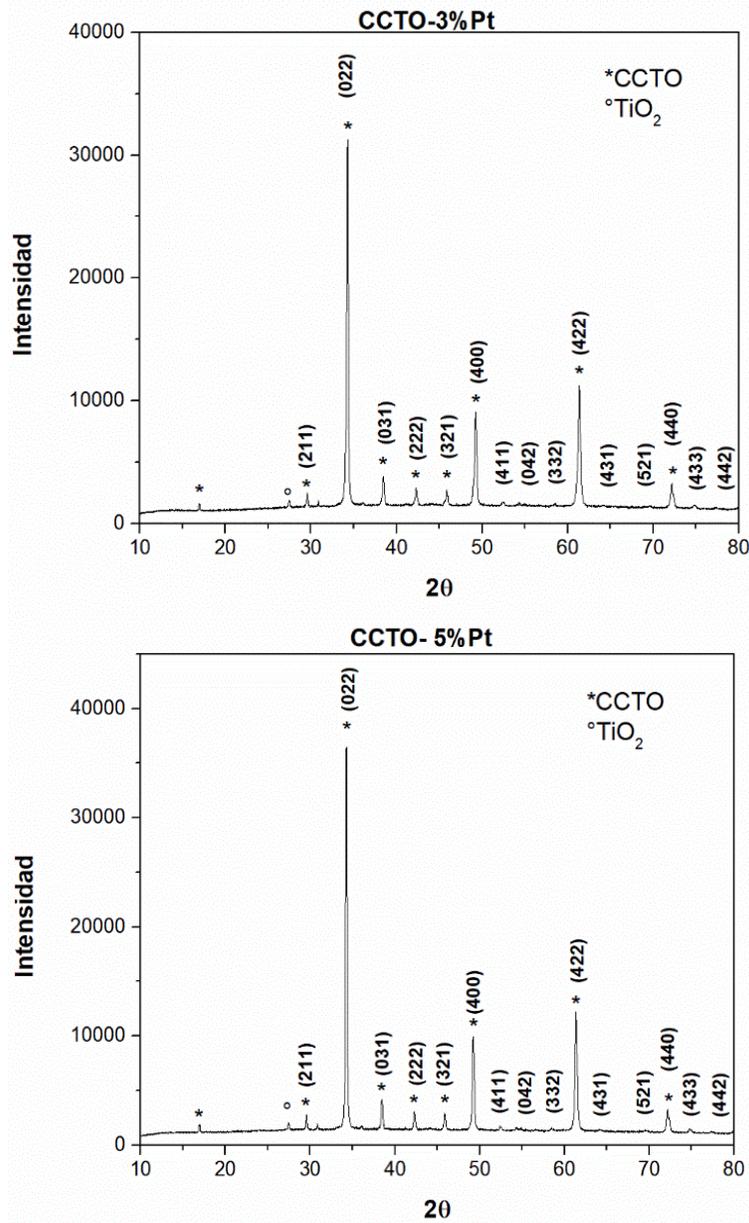


Figura 47: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado con platino al 3% (al lado izquierdo) y al 5% (al lado derecho).

En la Figura 47, para el material de CCTO dopado con platino, se aprecia en ambos subproductos de la síntesis como impurezas de TiO₂, y presentan todos los picos característicos del CCTO indexado según la ficha.

iii. Estudio CCTO dopado con antimonio

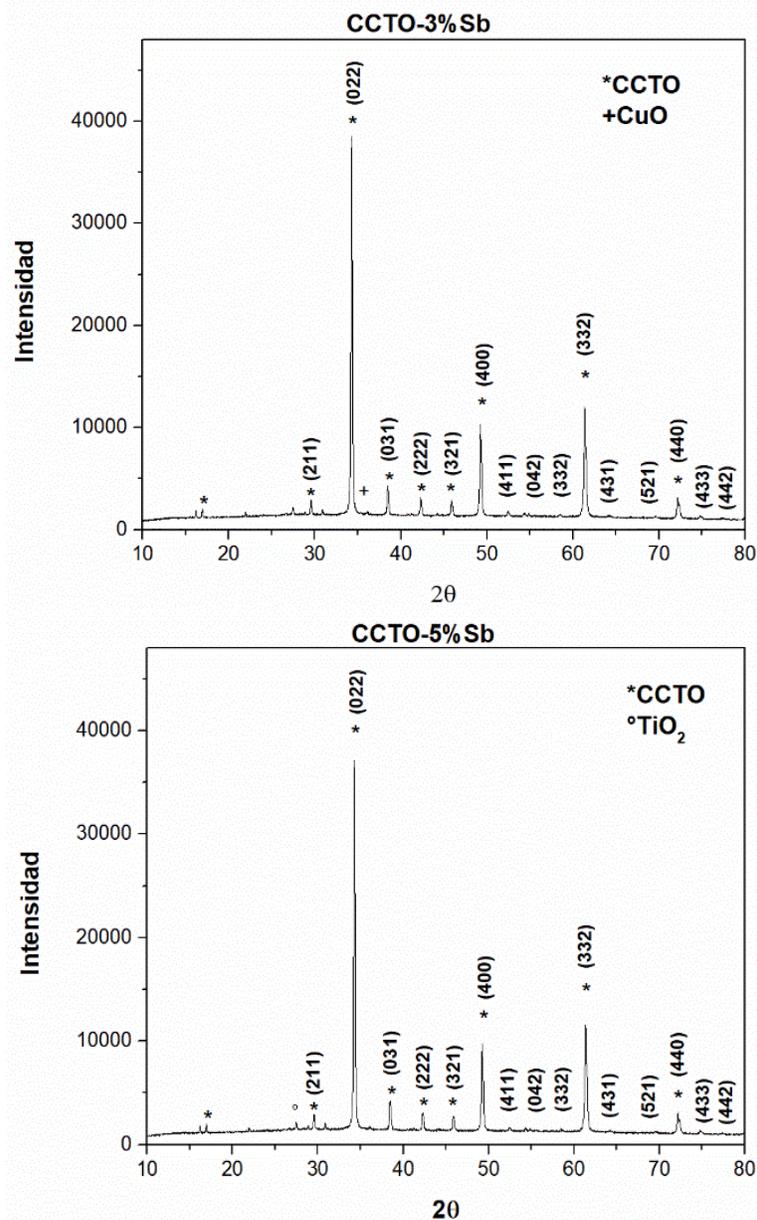


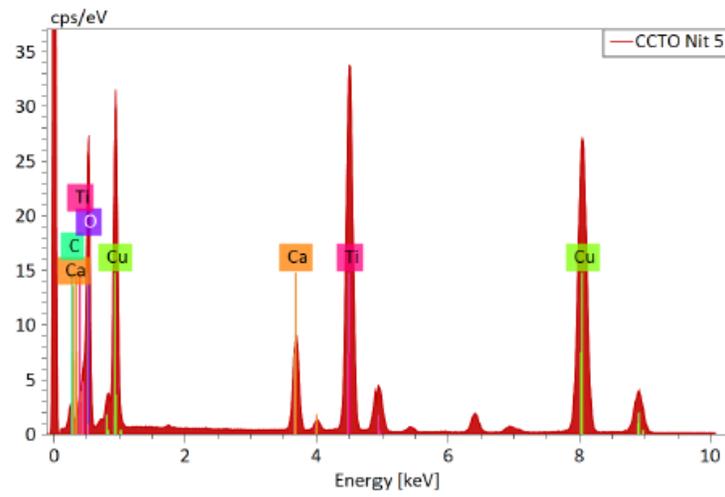
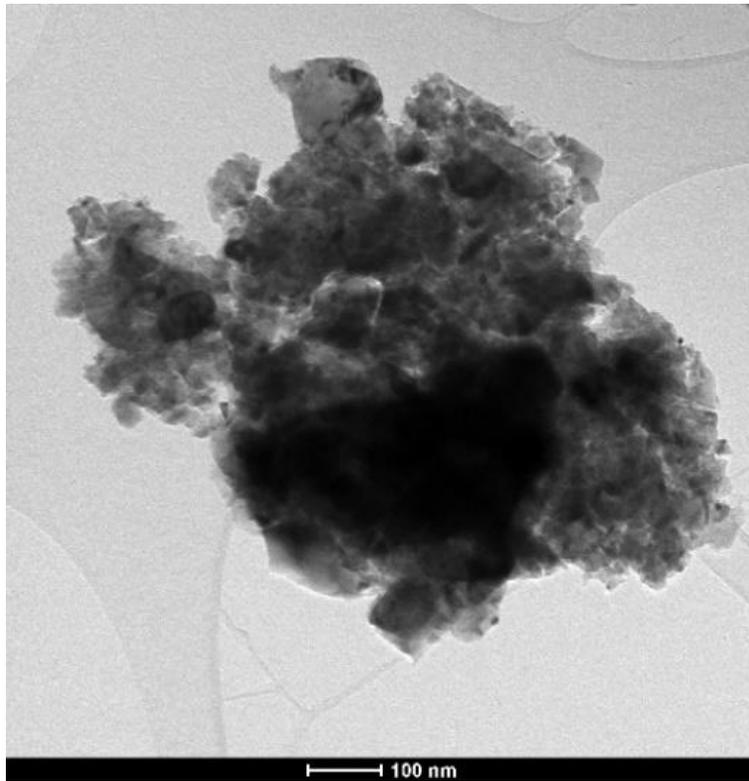
Figura 48: Patrón de difracción de rayos X para CCTO dopado con antimonio, al 3% (al lado izquierdo) y al 5% (al lado derecho).

En la Figura 48, para el material de CCTO dopado con antimonio, se aprecia en ambos subproductos de la síntesis, al dopaje al 3% la impureza de CuO y al de 5% la impureza de TiO_2 . Ambos gráficos presentan todos los picos característicos del CCTO indexado según la ficha.

b. Resultados en Microscopía y EDS

La preparación de muestras para obtener los resultados en TEM y EDS, se realizaron disolviendo el CCTO en isopropanol, para de esta forma estudiar las partículas más pequeñas que son la de interés en este caso.

i. Estudio CCTO



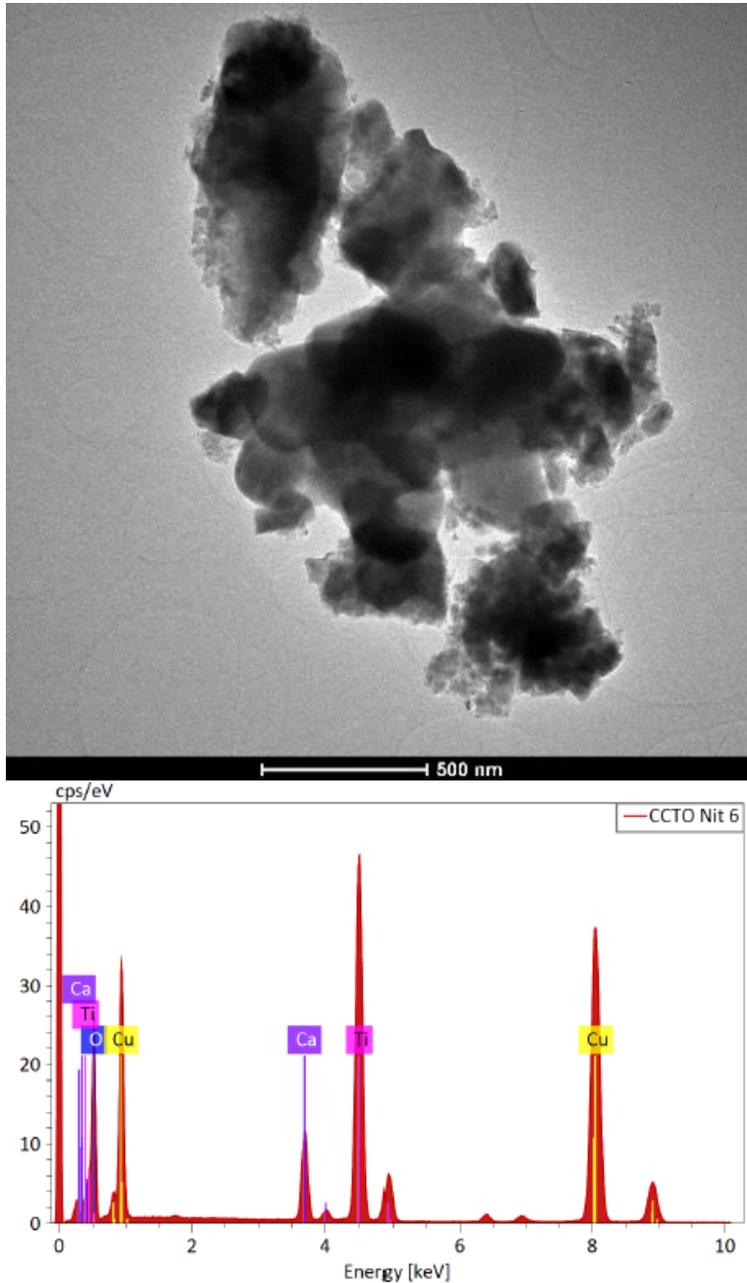
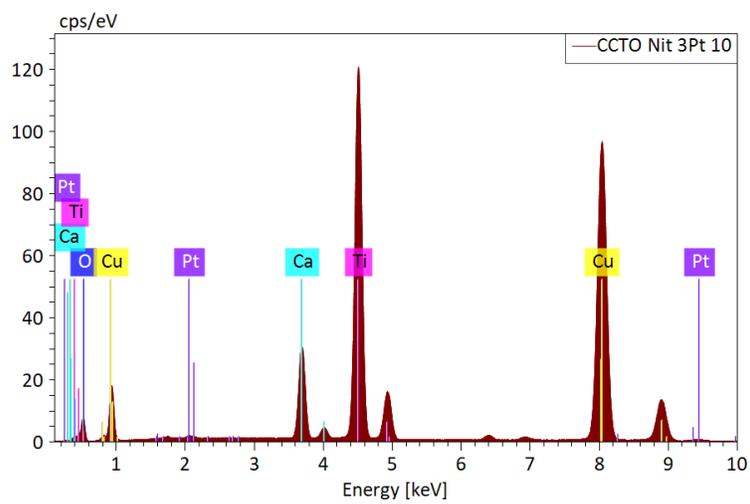
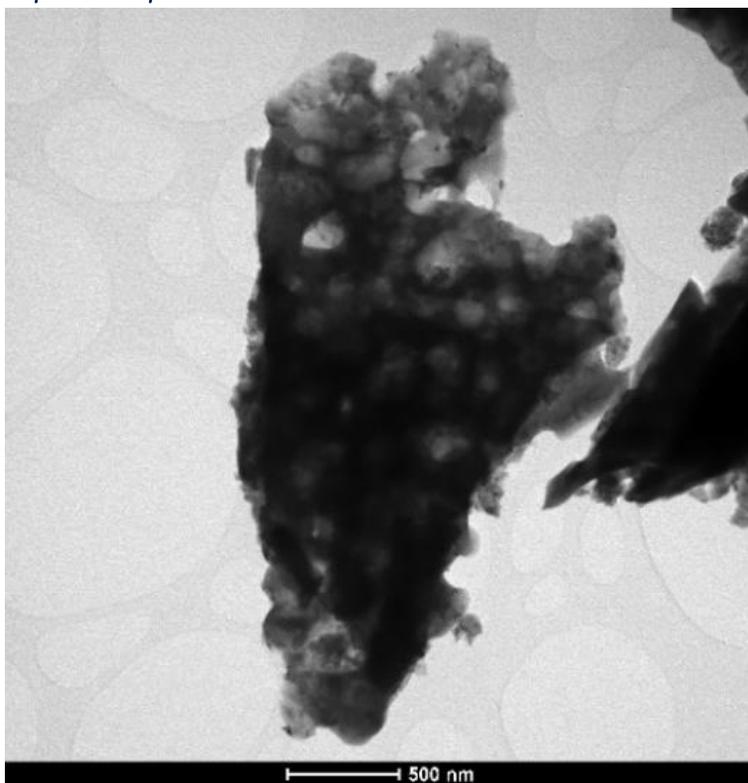


Figura 49: Resultados en TEM y EDS para CCTO

En la Figura 49 se observan imágenes de aglomerados de partículas junto a sus respectivos EDS. En cada una de las imágenes, se observa partículas más grandes con presencia de partículas más pequeñas y de nanopartículas. En sus respectivos EDS, se muestran todos los elementos que componen al CCTO.

ii. Estudio CCTO dopado con platino



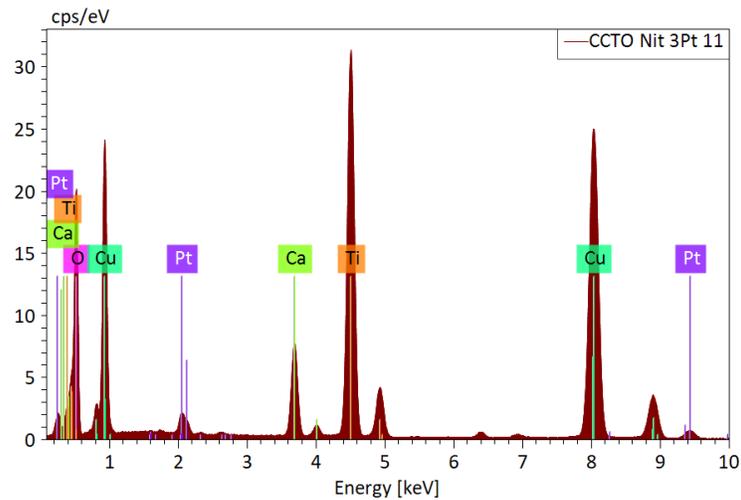
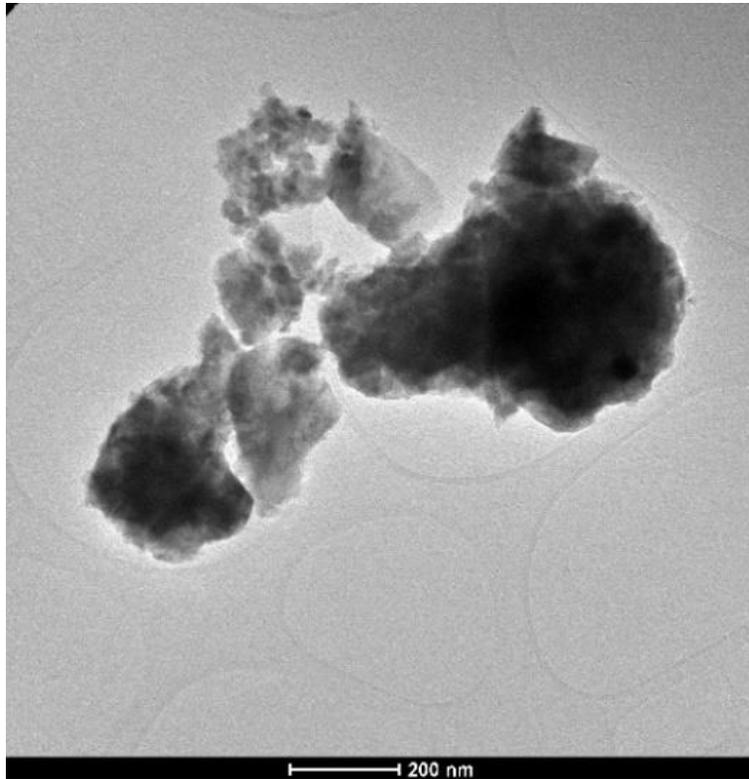
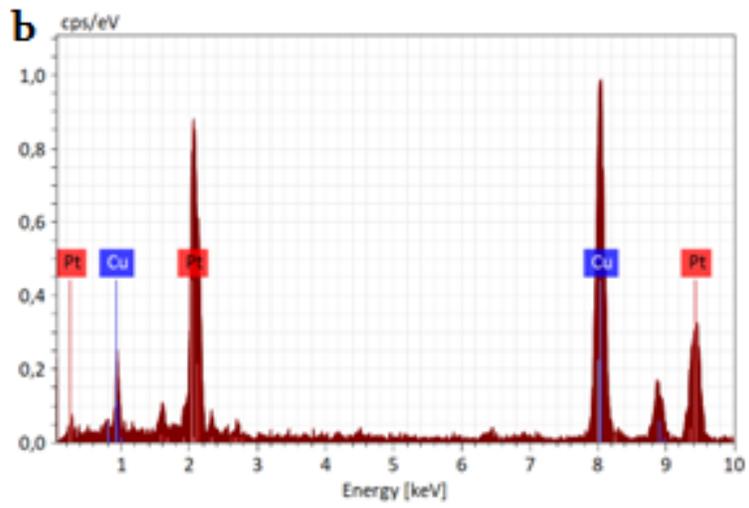
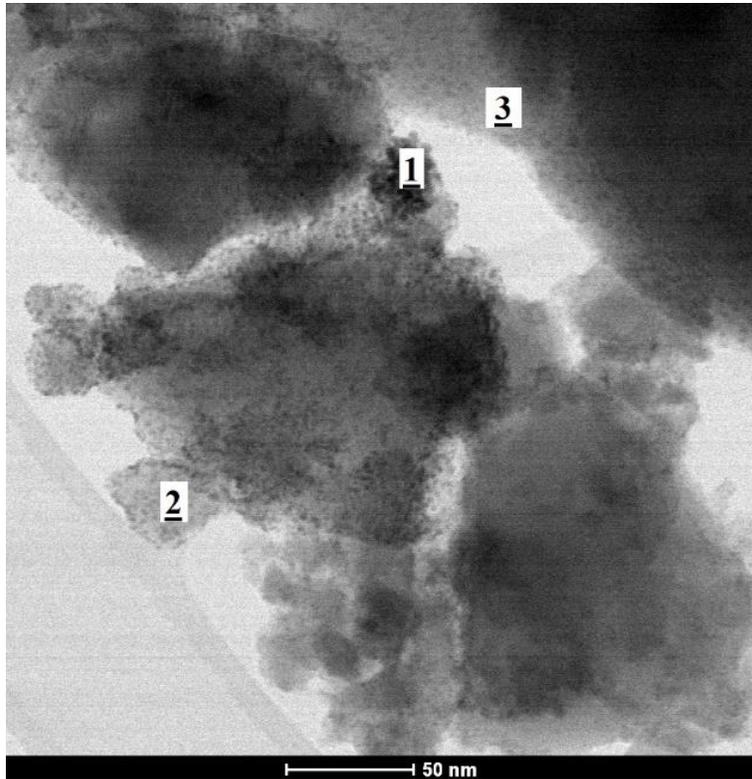


Figura 50: Resultados en TEM y EDS para CCTO dopado con platino al 3%

En la Figura 50 se observan imágenes de aglomerados de partículas junto a sus respectivos EDS. En cada una de las imágenes, se observan la presencia de aglomerados porosos con partículas grandes y pequeñas. Sus respectivos EDS, muestran todos los elementos presentes que componen al CCTO y el dopante de platino.



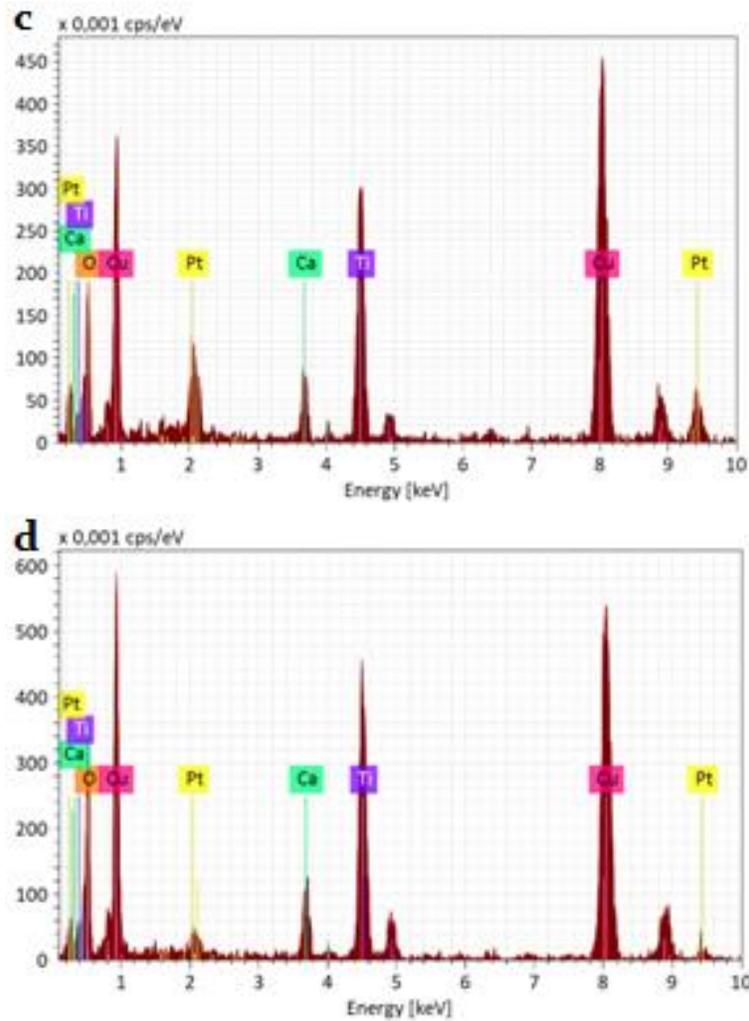
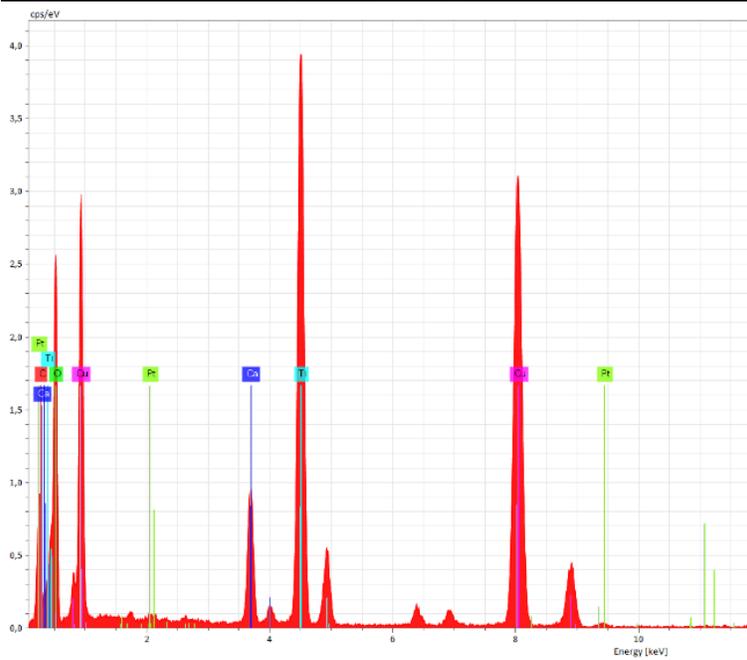
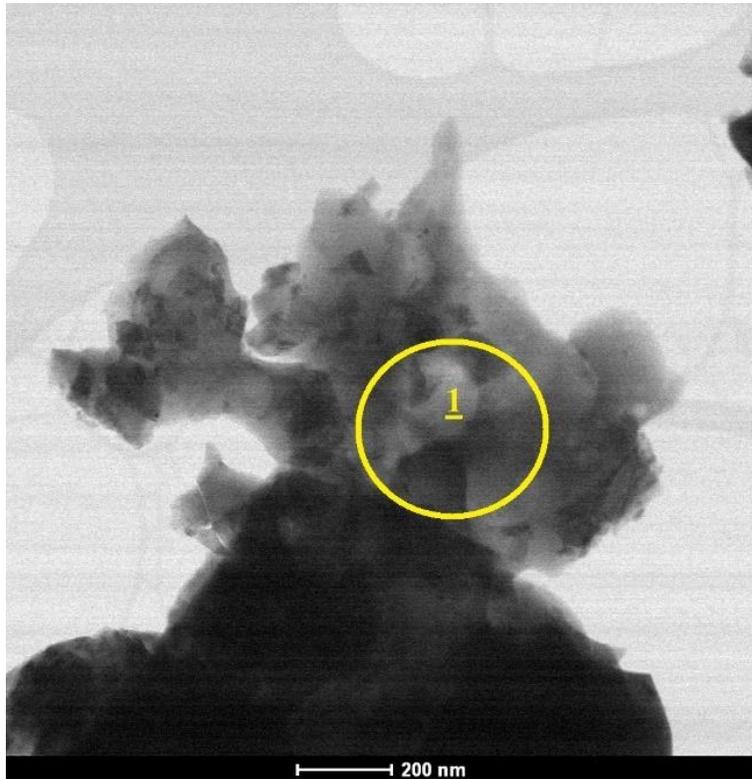
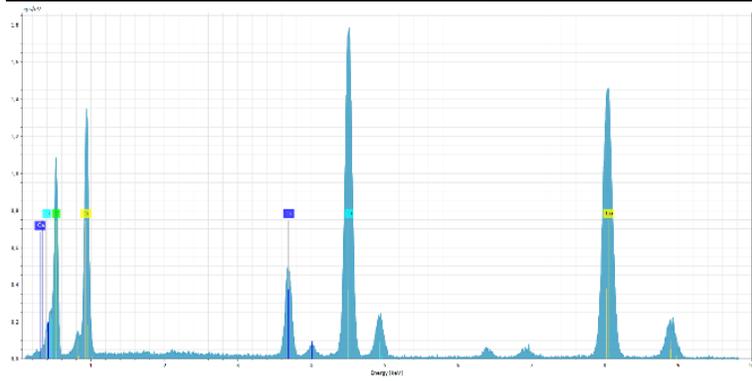
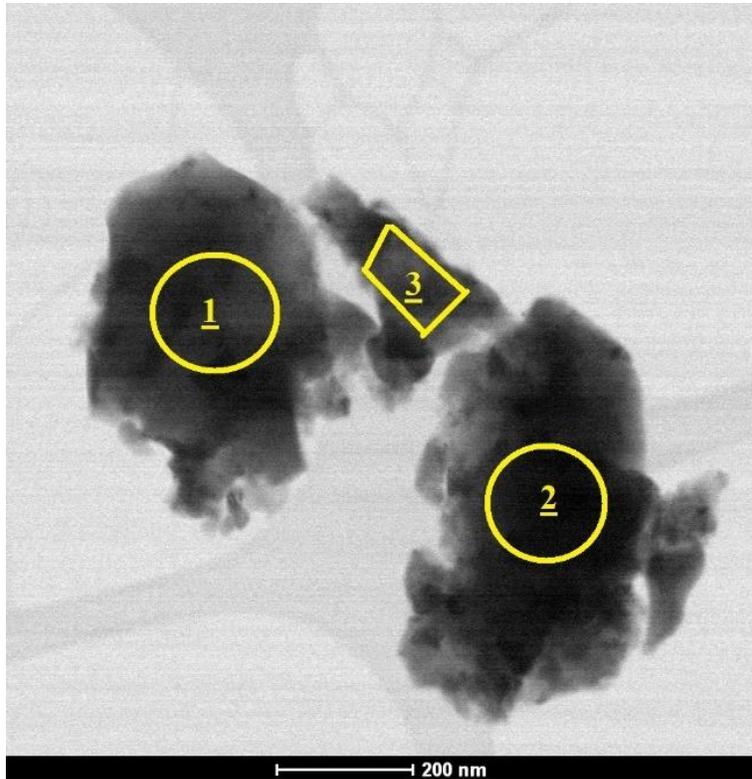


Figura 51: Resultados en TEM y EDS para CCTO dopado con platino al 3%. (a) Imagen obtenida en TEM, (b)EDS en punto 1 (c)EDS en punto 2 (d)EDS en punto 3

En la Figura 51 se presenta una imagen en TEM con análisis de EDS en tres puntos para la muestra de CCTO dopado con platino al 3%. Mediante el TEM, se aprecia la formación de partículas micrométricas de morfología irregular y se observa que la impregnación de platino se logra llevar a cabo, donde alrededor de una partícula se presenta platino nanométrico, específicamente reflejándose en la imagen generada alrededor del punto 2.

De acuerdo al análisis de EDS mediante los tres puntos analizados, se observa en cada uno de ellos distintas cantidades de platino presentes; lo cual demuestra que la impregnación no es homogénea, probablemente esto se deba al exceso del dopante utilizado.





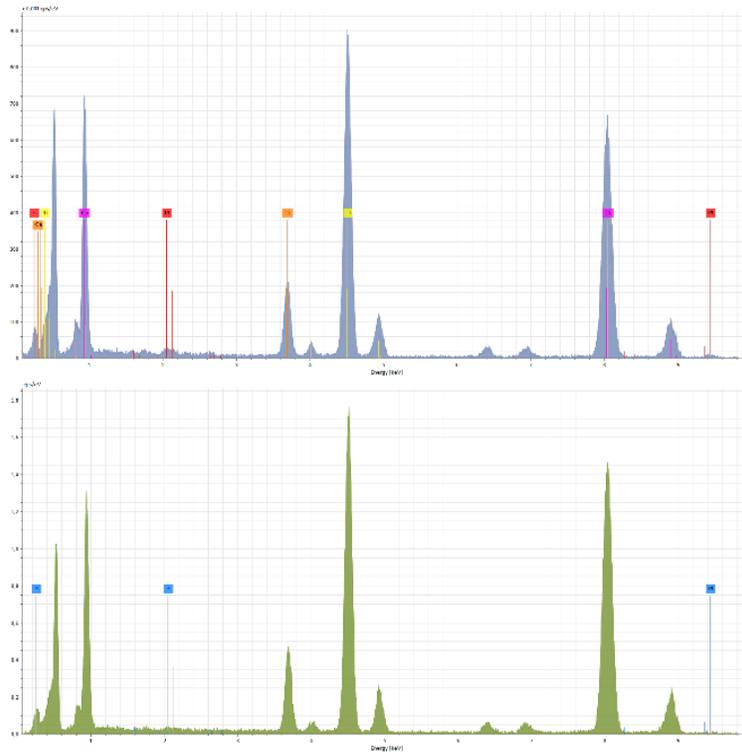
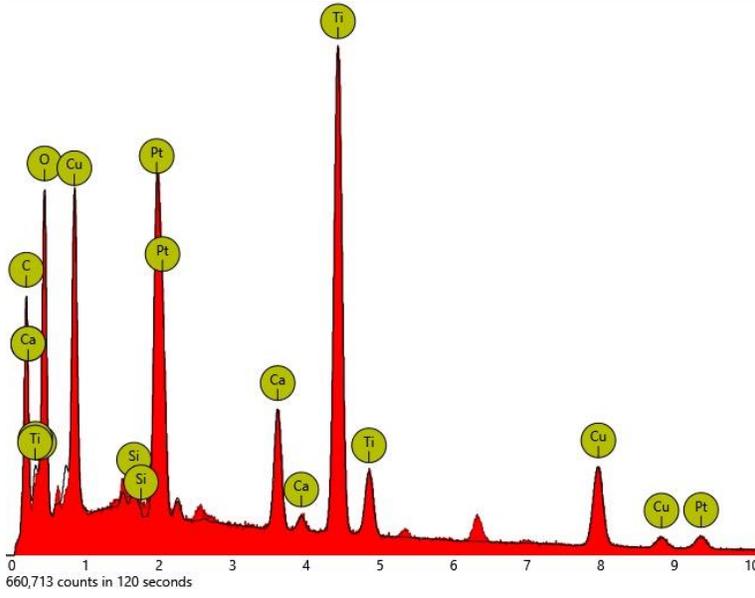
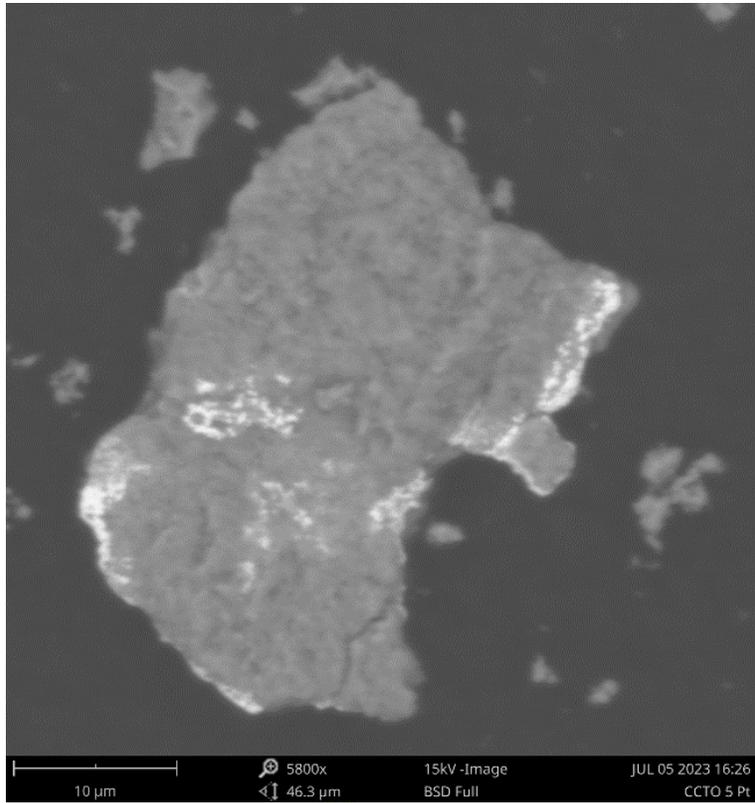


Figura 52: Resultados para TEM y EDS para CCTO dopado con platino al 5%.

En la Figura 52 se observan dos imágenes con sus respectivos EDS, en ambas imágenes se observan partículas nanométricas irregulares aglomeradas. En sus respectivos EDS se observa la presencia de todos los componentes de CCTO, pero sin la presencia de Platino en ninguna de las áreas analizadas, ante eso, se asume la existencia de aglomeración de partícula de platino en ciertas zonas. Ante esto último, se realiza SEM de la muestra de CCTO dopada con platino al 5%.



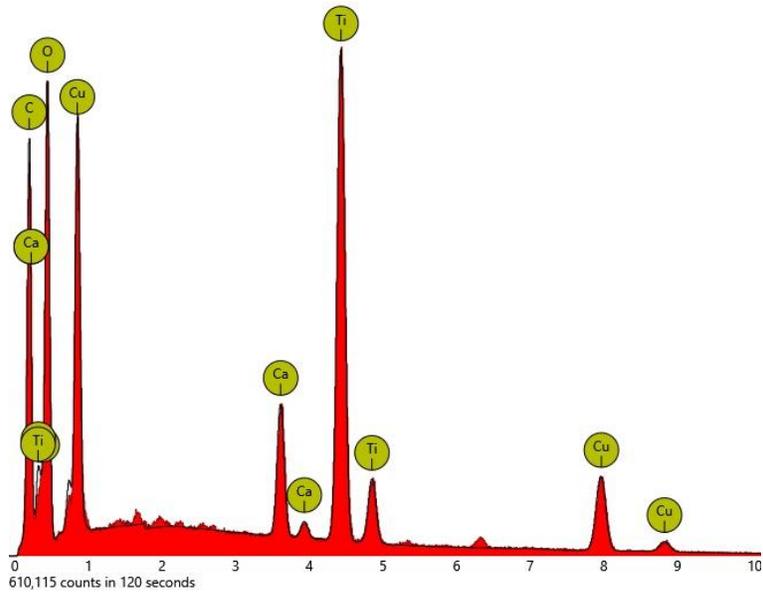


Figura 53: SEM y EDS en 3 puntos para CCTO dopado con platino al 5%.

En la imagen anterior, se confirma el supuesto planteado con anterioridad, donde se observa la formación de micromoléculas a partir de nanopartículas de CCTO por un lado y en ciertos sectores se presenta la presencia de platino, por lo que demuestra que la impregnación del dopante no es efectiva, ya que no es homogénea. Esto a su vez, se refleja en los distintos puntos en que se hizo EDS, donde en dos de ellos se presenta platino y en uno no.

Con este resultado, se infiere que la cantidad de platino usado como dopante es excesiva, generándose una mala impregnación en toda la muestra, en ninguna zona se presenta un comportamiento parecido a lo presentado en la Figura 51 zona 2.

iii. Estudio CCTO dopado con antimonio

Para obtener los resultados en SEM y EDS, se realizaron analizando el CCTO en seco.

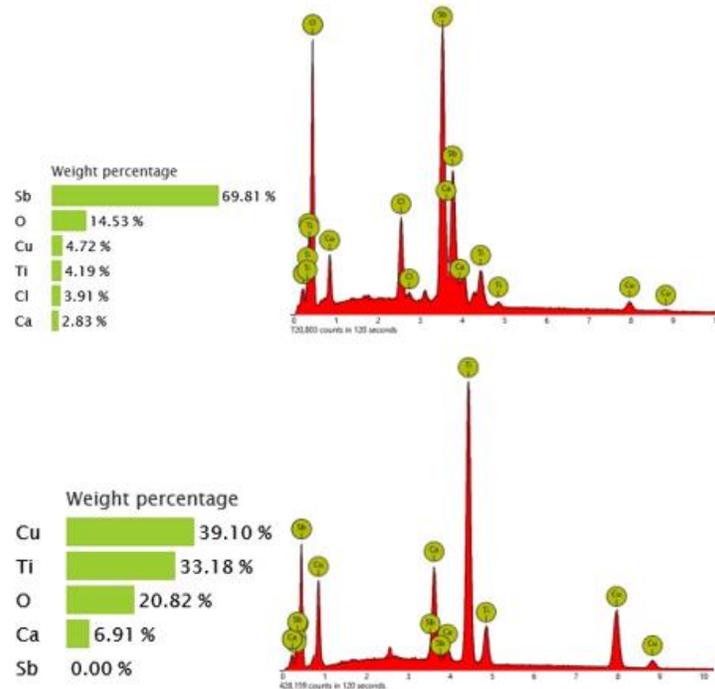
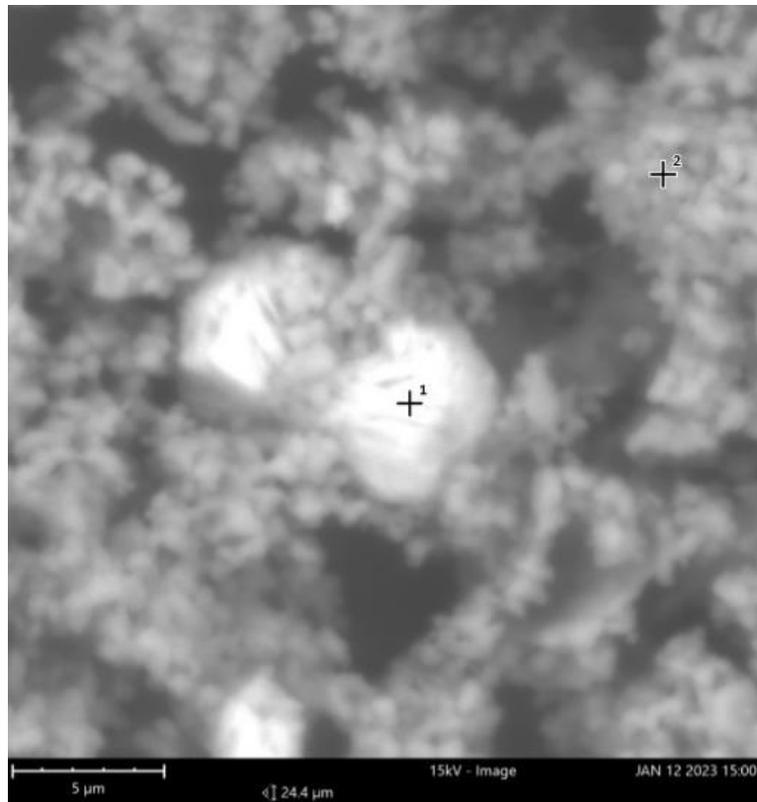


Figura 54: Resultados para SEM y EDS para CCTO dopado con antimonio al 3%

En la Figura 54 se observa la formación aglomerados porosos de nanopartículas de CCTO y la presencia en ciertas zonas de antimonio, esto a su vez se refleja en lo obtenido mediante EDS, donde en ciertos puntos se presenta solo antimonio y en otras áreas solo CCTO.

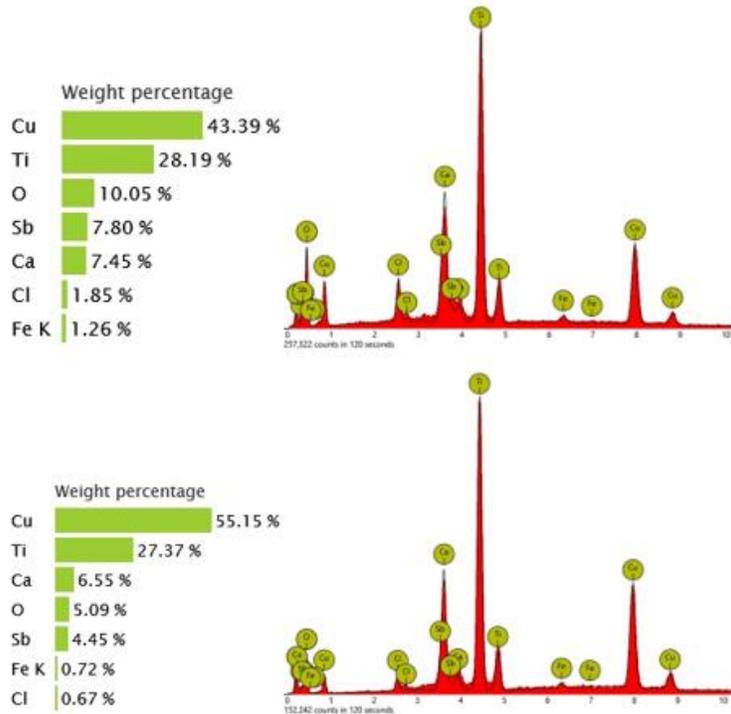
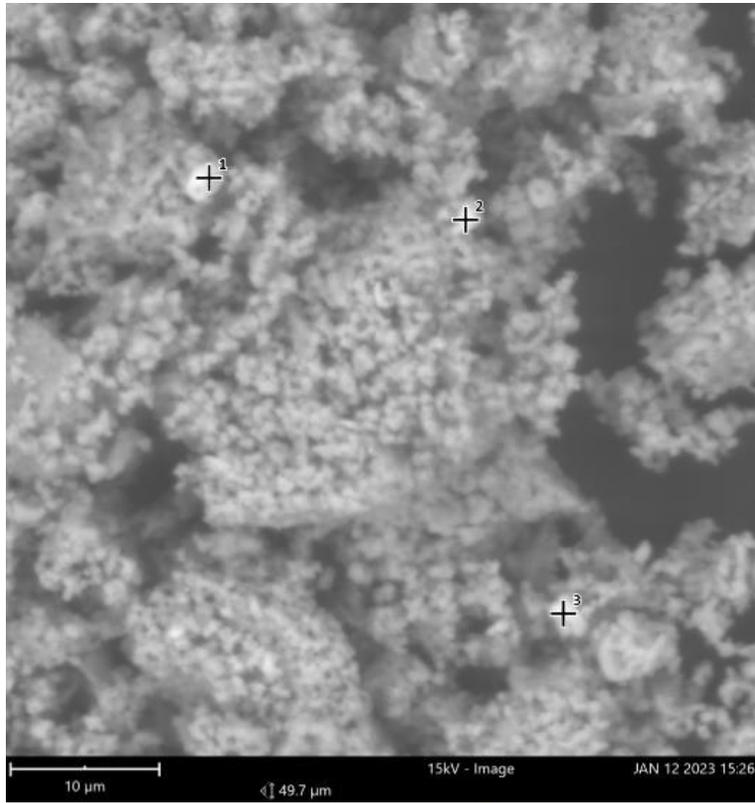


Figura 55: Resultados en SEM y EDS para CCTO dopada con antimonio al 5%

En la Figura 55 se forman aglomerados porosos de nanopartículas de CCTO y la presencia en ciertas zonas de antimonio, pero en menor cantidad, esto a su vez se refleja en lo

obtenido mediante EDS, donde en ciertos puntos se presenta solo antimonio y en otras áreas solo CCTO.

c. **Discusiones de la caracterización de materiales**

Analizando los resultados obtenidos en Difracción, se realiza la Tabla 14, donde se muestra el valor del pico más alto para el CCTO, mostrando su alta policristalinidad y a su vez se presentan las impurezas que aparecen, destacándose la presencia de TiO_2 en casi todos los materiales, excepto en el dopado con antimonio al 3% que se encontró CuO.

El material más policristalino es el CCTO puro, por lo que generaría un mayor interés a estudiarlo en la aplicación como sensor de gas y los menos policristalinos son los dopados con platino, lo que generaría lo contrario.

Tabla 14: Relación de valor de pico más alto y de impurezas presentes en DRX

Nitratos		
Material	Peak más alto	Impurezas
CCTO	40972	TiO_2
CCTO-3%Sb	38558	CuO
CCTO-5%Sb	37141	TiO_2
CCTO-3%Pt	31282	TiO_2
CCTO-5%Pt	36499	TiO_2

En el caso del SEM, se aprecia la importancia de la existencia de partículas homogéneas en los 5 materiales. En aquellas muestras dopadas con platino, se observa que hay pequeñas zonas de solo dopante; con este resultado, se infiere que la cantidad de platino usado es excesiva, generándose una mala impregnación en toda la muestra, solo en la que presenta un 3% de platino presenta un correcto decorado.

Debido a que las partículas son nanopartículas y de lo obtenido en DRX, todas las muestras serán analizadas en su aplicación como sensor de gas.

5.2 Caracterización de Respuesta del Sensado de gases

5.2.1 Procedimiento sol-gel con uso de nitratos

a. Exposición ante gas NO_2

i. Estudio de CCTO y CCTO dopado con níquel

En la Figura 56(a) se muestra la señal sensora para el CCTO puro y en la Figura 56(b) para el CCTO dopado. Solo se presenta solo un gráfico por medición, lo que no permite analizar ni obtener la reproducibilidad de los datos obtenidos.

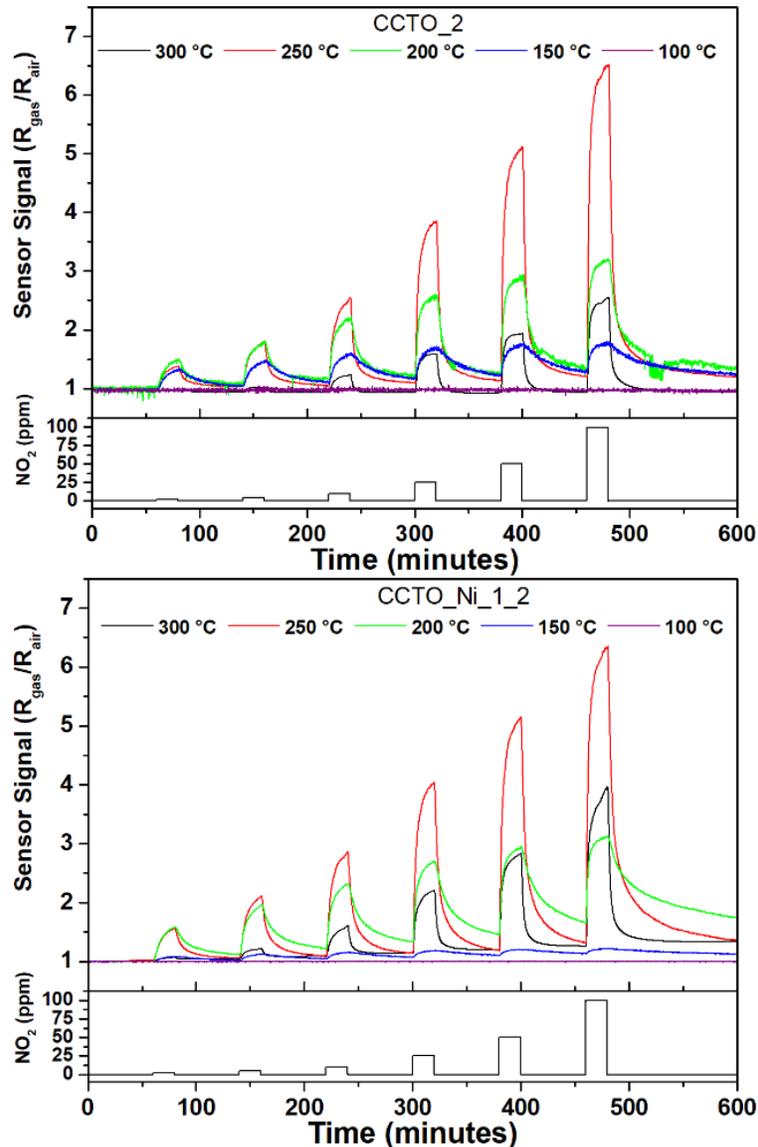


Figura 56: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas Temperaturas. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado por CCTO y (b) a la derecha, el resultado entregado por CCTO dopado con níquel.

El CCTO, en la Figura 56(a), ante el NO_2 demuestra que a una temperatura de 100°C no se aprecia señal del sensor, a 150°C la señal es invariante ante el aumento de la concentración.

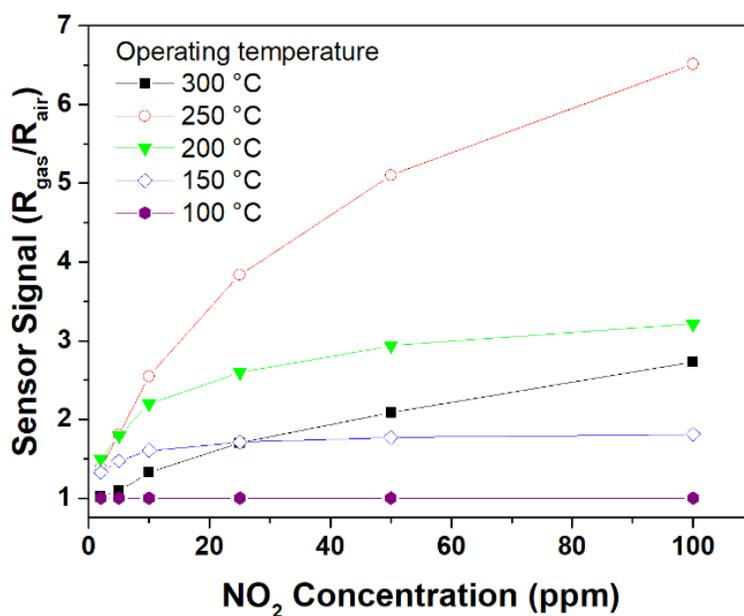
Entre 200°C y 300°C se presenta una proporcionalidad entre señal y concentración, pero a 200°C la proporcionalidad es baja, a 300°C la señal va aumentando muy poco y a 250°C, la señal va aumentando de manera considerable mientras aumenta la concentración, siendo la temperatura de mejor condición en estudio.

Por su parte, el CCTO dopado con níquel en la Figura 56(b), no presenta señal a 100°C ni a 150°C. En las otras tres temperaturas presenta respuesta en la señal del sensor ante el aumento de la concentración, sin embargo, a 200°C la señal es bastante similar desde los 25 ppm hasta los 100 ppm, a 250°C y a 300°C si se aprecia una variación proporcional entre señal y concentración.

Para CCTO y para CCTO dopado con níquel, la mejor señal obtenida es a 250°C, siendo esta la temperatura de mejor condición en estudio. Sin embargo, dado que no se presenta la reproducibilidad de los datos, no se puede analizar si este comportamiento será constante en el tiempo.

➤ Variación de temperatura

En la Figura 57 se presenta la variación de temperatura ante el aumento de la concentración.



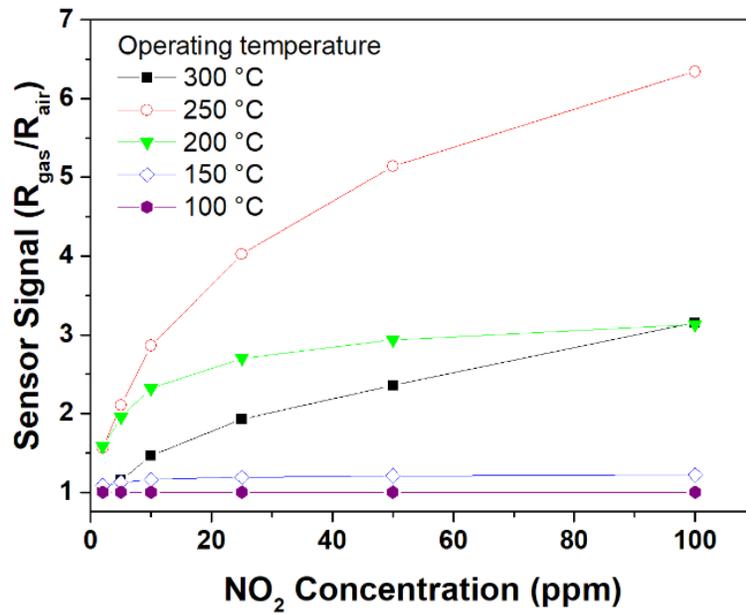
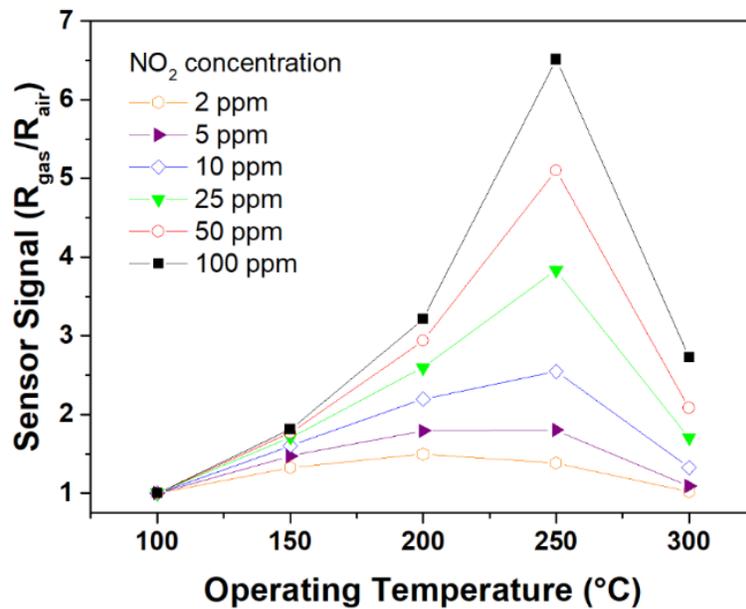


Figura 57: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO₂. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado por CCTO y (b) a la derecha, el resultado entregado por CCTO dopado con níquel.

ii. Variación de Concentración

En la Figura 58 se observa la variación de concentración ante el aumento de temperatura.



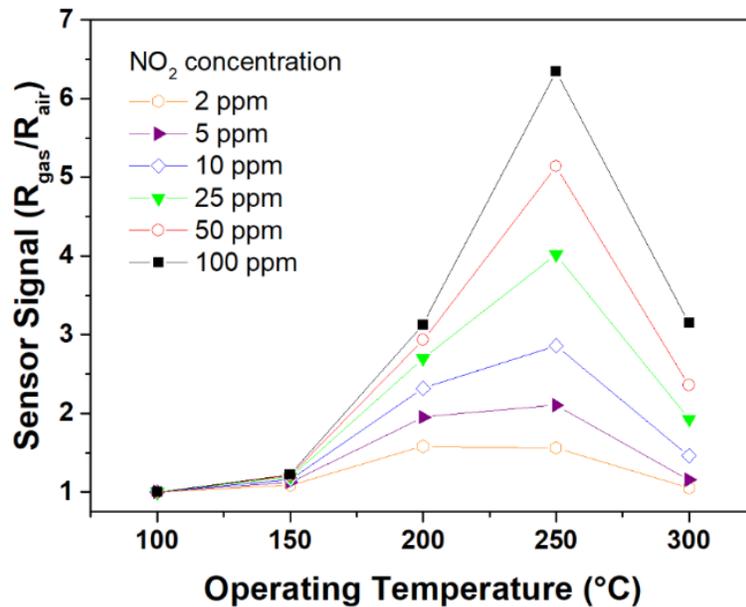
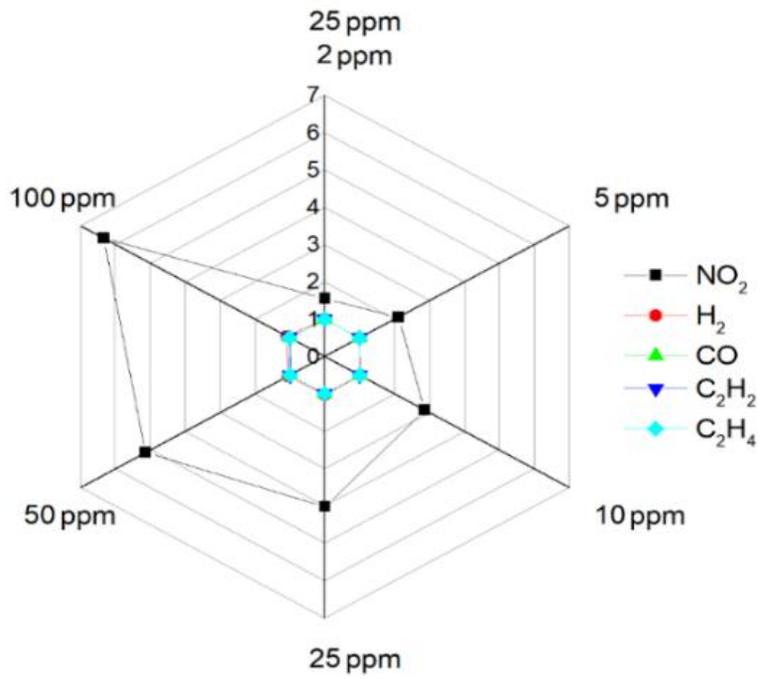
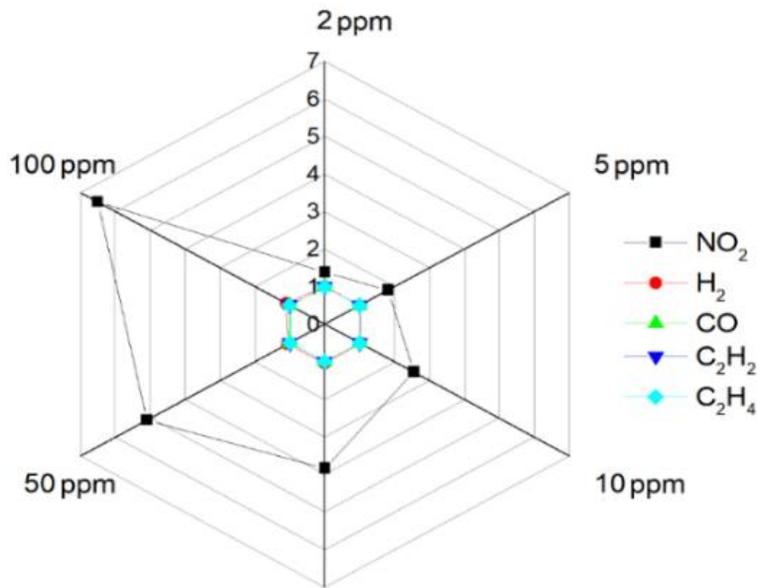


Figura 58: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado por CCTO y (b) a la derecha, el resultado entregado por CCTO dopado con níquel.

En el gráfico de la Figura 58, donde se analiza la señal del sensor con respecto a la variación de temperatura para cada una de las concentraciones, se observa un mismo comportamiento para todas las curvas de concentración, donde la mayor señal la tienen a 250°C, excepto para la curva de 2 ppm que su mayor señal es a 200°C. A 250°C, desde la concentración de 25 ppm, presenta una señal considerable, siendo desde esta concentración un mismo comportamiento en la curva. Para el CCTO dopado el análisis es el mismo, solo que, a 150°C no hay señal a ninguna de las concentraciones, reafirmando lo mencionado con anterioridad.

b. Resultados de Selectividad

En la Figura 59 se observan tres gráficos a una temperatura de 250°C, los primeros dos muestran el comportamiento a todas las concentraciones ante los gases NO₂, H₂, CO, C₂H₂ y C₂H₄ y el tercero muestra la relación de la señal entre el gas de interés NO₂ ante los otros gases, a una concentración de 100 ppm.



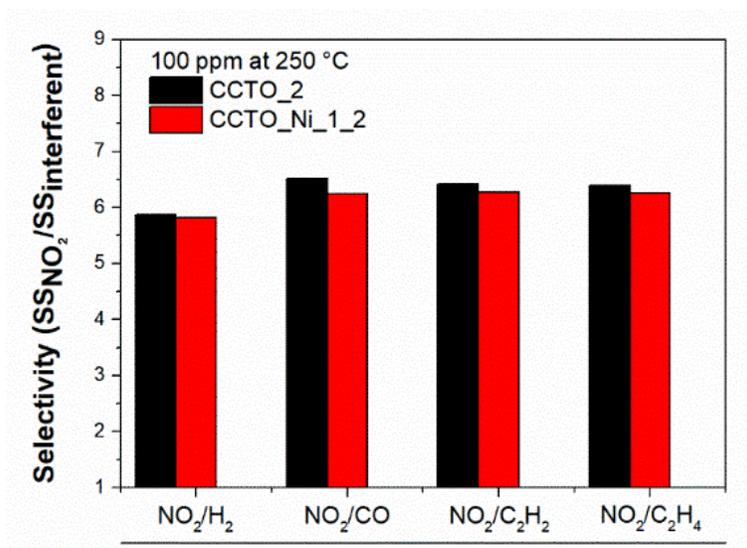


Figura 59: Selectividad a una temperatura de 250°C, exposición a gases de NO₂, H₂, CO, C₂H₂, C₂H₄ a distintas concentraciones. (a) Respuesta de señal por CCTO en gráfico araña, (b) Respuesta de señal por CCTO dopado con níquel en gráfico araña. (c) Gráfico de selectividad, comparando la respuesta de NO₂ con los otros gases.

En la Figura 59 se graficó la selectividad a 250°C, siendo la mejor temperatura. Ante el único gas en que ambos materiales presentaron señal es el de NO₂, y esta selectividad es válida para todas las concentraciones. Se aprecia que ambos materiales son selectivos ante el gas de NO₂ a todas las concentraciones y no se presenta señal para los otros gases de estudio. Para el CCTO dopado con níquel, se aprecia una leve mejor respuesta entre 5ppm-25ppm.

i. Estudio de Mecanismo de CCTO ante flujo de NO₂

El modelo más aceptado para la detección de gases en SMO está relacionado con la transferencia de portadores de carga libres entre las moléculas absorbidas y la superficie del semiconductor [33].

La teoría propone que antes de la interacción con NO₂ existe una interacción con aire, donde las moléculas de oxígeno adsorbidas en la superficie, interactúan con el material, mediante una transferencia de electrones desde el material hasta el oxígeno, produciendo los iones O₂⁻, O⁻ o O²⁻ según la temperatura de trabajo [23].

La densidad de electrones en la capa de empobrecimiento disminuye con la concentración de gases de analitos oxidantes quimisorbidos en la superficie, lo que lleva a un aumento en la resistencia de la superficie y, en consecuencia, la resistencia eléctrica del sensor [33], [44]. Por lo tanto, las variaciones del aumento de la resistencia eléctrica a diferentes temperaturas deben estar relacionadas con la concentración de adsorbatos de oxígeno y las especies de nitruros en la superficie cerámica.

Para el estudio de los cambios en la superficie inducidos por la interacción entre un gas y el material de detección se utiliza espectroscopia IR DRIFTS, en este caso se verá el mecanismo del CCTO con la interacción del gas NO₂.

Dentro de los antecedentes presentes sobre el cómo es la interacción de este gas con los materiales, se tiene lo siguiente: el rango entre 1600 y 1200 cm⁻¹ es un rango típico para varias especies de nitrito (NO₂⁻) y nitrato (NO₃⁻) [64]. Otro estudio muestra que las bandas en el rango de 1650 -1500 cm⁻¹, son ampliamente aceptadas como nitrato superficial o especies nitro adsorbidas principalmente en los sitios activos de metales de transición del catalizador [65], [66]. Específicamente, los picos de 1630 cm⁻¹ y de 2916 cm⁻¹ está asociado con la banda vibratoria del NO₂ gaseoso [67], mientras que los picos de 1600 y 1569 cm⁻¹ parecen surgir de las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de las especies nitro, respectivamente [67].

En la Figura 60 se muestran los picos que aparecen por la interacción entre el gas NO₂ y el material In₂O₃ a determinadas longitudes de ondas, esta interacción puede originar señales de nitrito monodentado, nitrito bidentado quelante y nitro, que presenta la forma en que ocurren los distintos tipos de interacción [68][69].

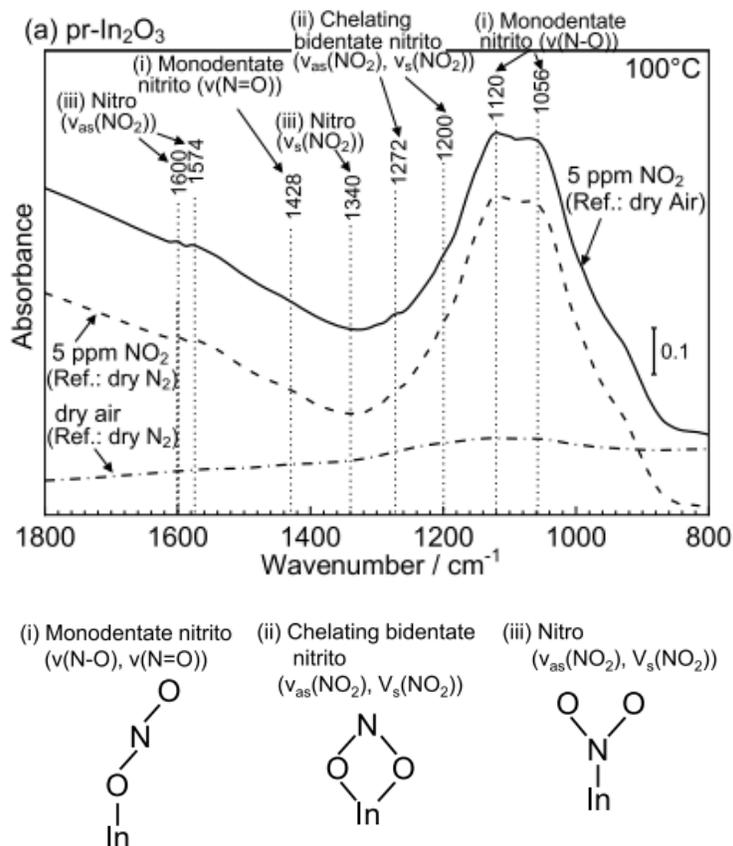


Figura 60: Espectros DRIFT del (a) sensor $pr\text{-In}_2\text{O}_3$ en 5 ppm de NO_2 en aire seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (referencia: en aire seco y N_2 a $100\text{ }^\circ\text{C}$) junto con sus espectros en aire seco (referencia: en N_2 seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$). (b) Ilustración de (i) nitrito monodentado, (ii) nitrito bidentado quelante y (iii) nitro[69].

En la Tabla 15 se encuentra un resumen de la ubicación del número de onda en que aparece cada una de las posibles interacciones que fueron mostradas en la Figura 60.

Tabla 15: Resumen de ubicación en el número de onda de nitrito y nitro.

	Nitrito Monodentado	Nitrito Bidentado Quelante	Nitro
Número de onda en que aparecen	1428 1120 1108 1056 1040 1000	1284 1272 (estiramiento) 1200 (estiramiento) 1188	1565 (nitro-orgánico) 1600 1574 1340

Con todo lo mencionado, se observa que el rango de interés es el graficado en la Figura 61, donde se muestra el espectro obtenido en DRIFTS para el CCTO expuesto a NO_2 diluido con aire y expuesto a NO_2 diluido en Helio a una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$. Ante ambas

mezclas se observan los mismos picos, pero a distinta intensidad siendo mucho más grandes los obtenidos ante NO₂ diluido en aire.

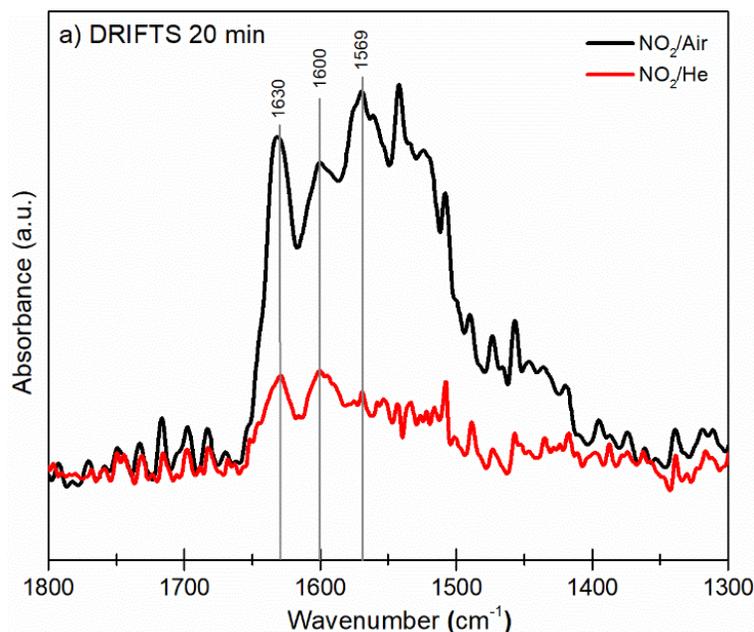
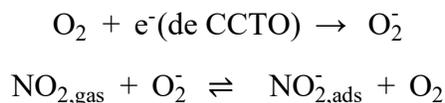


Figura 61: Espectros de polvos CCTO a 250 °C en atmósferas de mezcla de NO₂/aire y NO₂/He.

Específicamente de la Figura 61, se extraen tres grandes picos, que son a 1630 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹ y 1569 cm⁻¹, así se reconoce que 1630, es la banda vibratoria del NO₂ gaseoso, 1600 y 1569 tiene la presencia de la unión nitro (NO₂⁻) que tienen vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico. Es importante notar que la identificación exacta de los picos no es sencilla, ya que las diferentes especies de nitritos tienen vibraciones superpuestas.

Al comparar las señales ante ambas mezclas, se observan que estos picos ante el NO₂ diluido en helio no presentan una absorbancia reconocible, lo que permite visualizar que la interacción es con el electrón que fue adsorbido por el oxígeno del aire y no con alguno de los elementos que forma parte del material CCTO. Lo que demuestra que no se altera la red cristalina del material, es decir, toda la interacción sensora, no hubiese ocurrido en ausencia de aire.

Para entender cómo es todo el mecanismo, se plantean las siguientes ecuaciones, donde el electrón proveniente del CCTO es extraído por el oxígeno, y luego este mismo electrón es el que interactúa con el gas.



A su vez, permite entender que el CCTO presenta un comportamiento tipo n, tal como se describe en la Tabla 4 y en la Figura 8.

Por otro lado, en la Figura 62 se muestra el resultado obtenido en DRIFTS a las distintas temperaturas de estudio del CCTO del material expuesto a NO_2 diluido, estas van desde 225 a 300°C con una distancia de 25°C. Se observa que en todas las temperaturas presentan los mismos picos de absorbancia, pero la señal más alta es a 250°C.

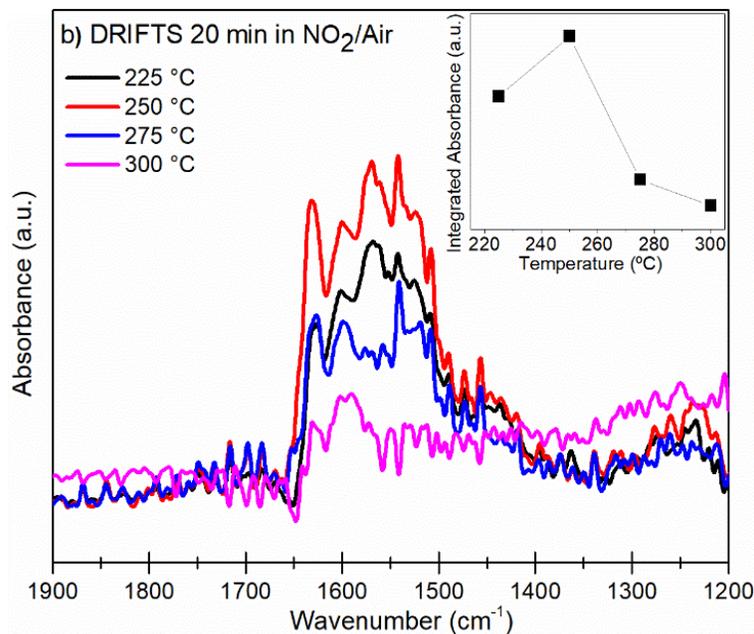


Figura 62: Espectro de polvo CCTO en la mezcla de NO_2 /aire a diferentes temperaturas, absorbancia integrada diferencial.

Así, utilizando el software OMNIC™ Spectra (Thermo-Fisher) se calculó la absorbancia integral como el área bajo la curva entre 1650 a 1400 cm^{-1} del espectro DRIFTS medido en mezcla NO_2 /aire y NO_2 /He. La curva alcanza un valor máximo a 250 °C que decrece a temperaturas más altas.

El estudio del mecanismo de reacción muestra que a 250°C es el mejor resultado debido a la intensidad de las señales de NO_2^- . A temperaturas menores no se obtiene un máximo en las señales, dado que la temperatura no es la suficiente para permitir la máxima adsorción del gas, es decir, no se activa la energía necesaria para la reacción. Y a temperaturas mayores, no se favorece la reacción, hay una menor adsorción de las moléculas de nitrógeno en la superficie, lo que reduce el cambio en la resistencia eléctrica, lo más probable es que se favorezca la reacción inversa.

Finalmente, este estudio es de gran relevancia, para verificar la veracidad de las medidas sensoras ya que, acota el rango entre las temperaturas de estudio. Se concluye que 250°C es la mejor temperatura, y que el paso del aire es clave para que se genere toda la interacción.

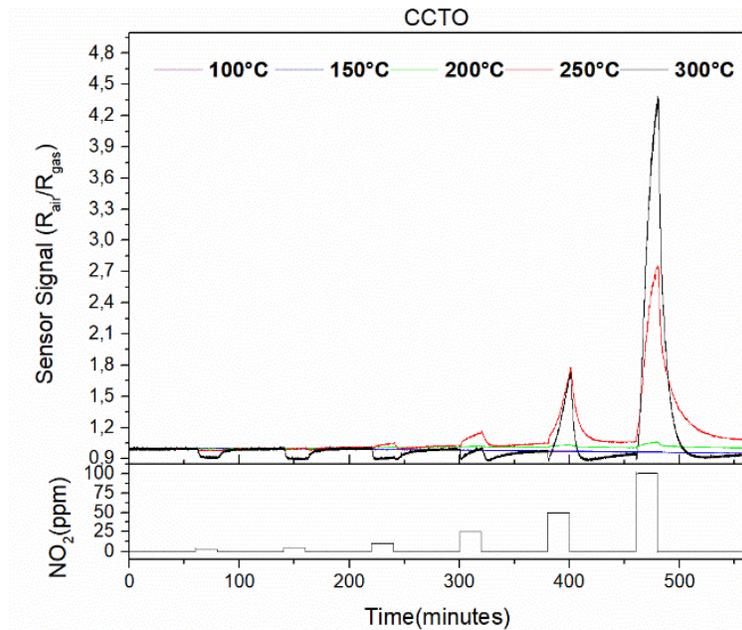
5.2.2 Procedimiento sol-gel con uso de carbonatos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.

Para el material preparado en base a carbonatos se realizaron los estudios de comportamiento sensor a distintas temperaturas de 100, 150, 200, 250 y 300°C exponiendo a los gases de NO₂, como gas oxidante y de H₂, como gas reductor.

a. Aplicación como sensor de gas ante NO₂ y ante H₂

i. Estudio de CCTO

En el estudio del material CCTO preparado en base a carbonatos se repitieron medidas del mismo material en distintos grupos de sensores para evaluar la respuesta directa y su reproducibilidad. De esta forma, en la Figura 63, se presenta el resultado de dos rondas distintas ante NO₂ y en la Figura 64 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H₂.



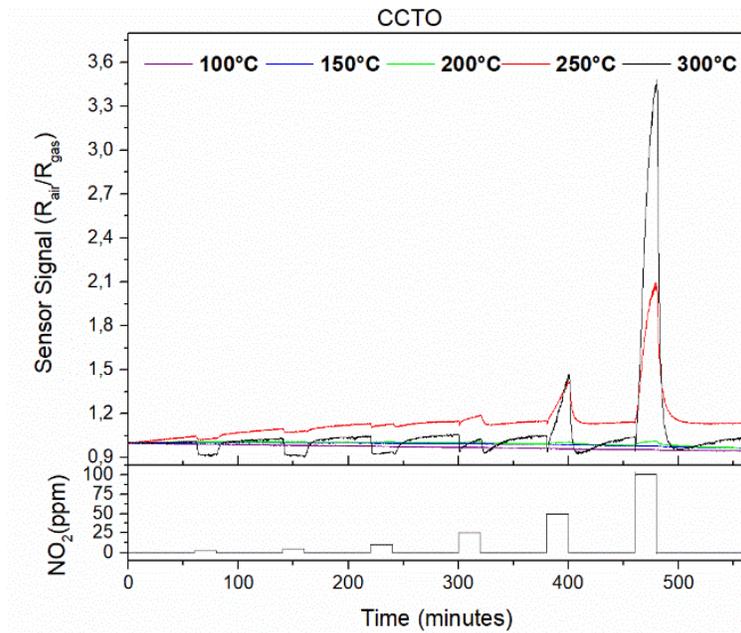
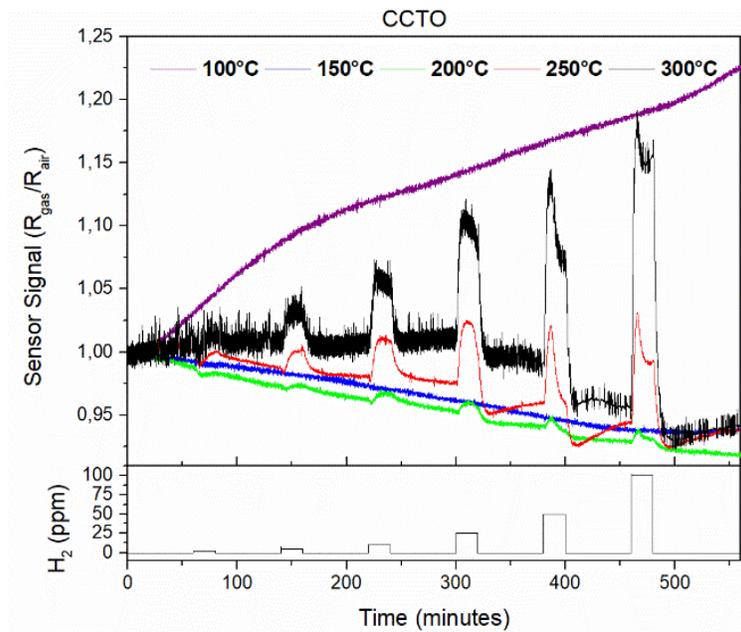


Figura 63: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO₂ y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.



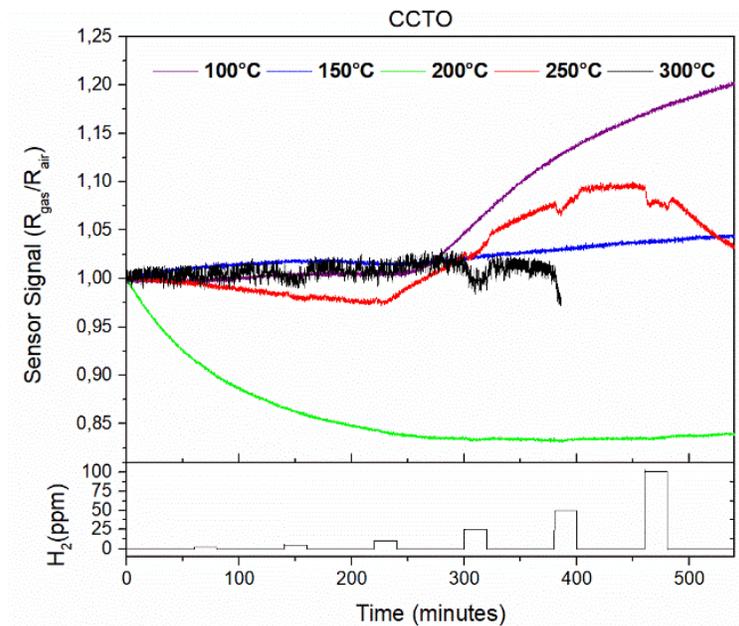


Figura 64: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H₂ y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO₂ tal como se muestra en la Figura 48 se aprecia que estas medidas son reproducibles, dado que se observa el mismo resultado para las dos mediciones que fueron realizadas. Ante el gas H₂, en la Figura 49 no se aprecia señal en general, sino que el máximo valor es de 1,25 en ambos gráficos a una temperatura de 300°C.

➤ Variación de Temperatura

En la Figura 65 se presenta la variación de temperatura ante el aumento de la concentración.

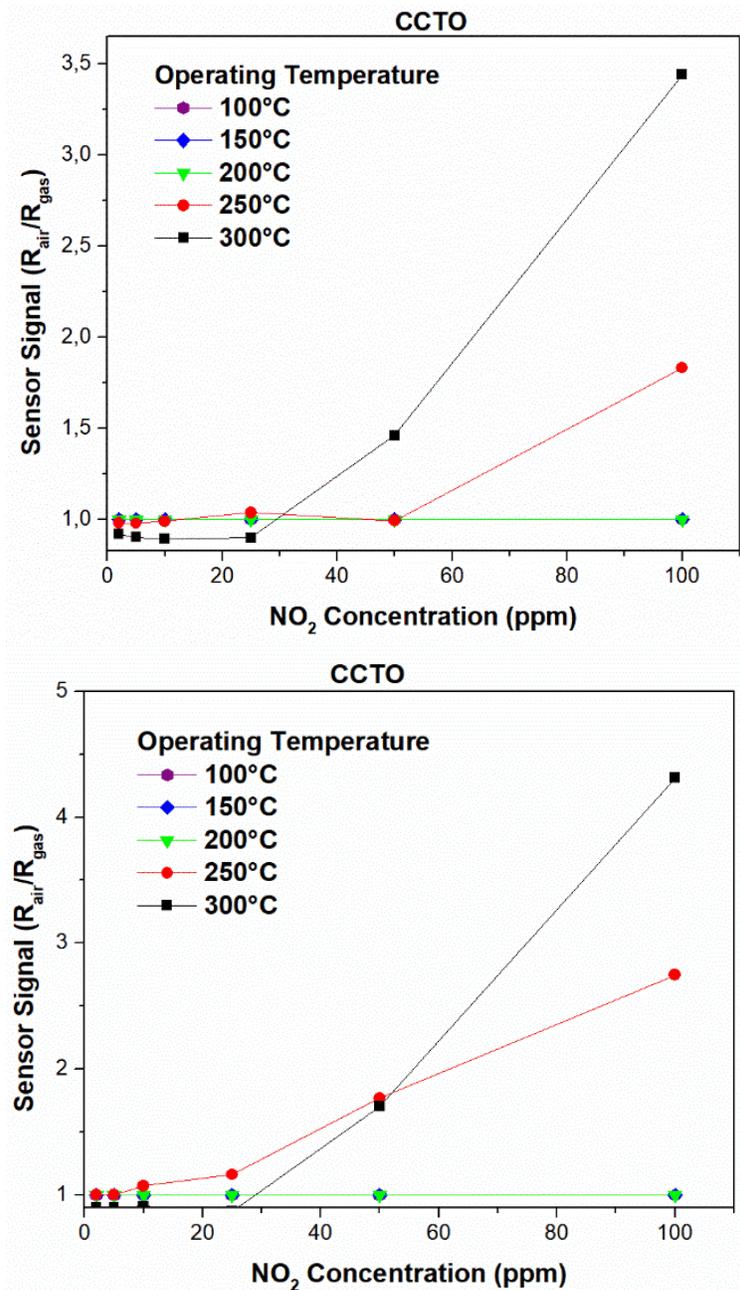


Figura 65: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO₂ por el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en la primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la 2da ronda.

➤ Variación de Concentración

En la Figura 66 se presenta la variación de concentración ante el aumento de temperatura.

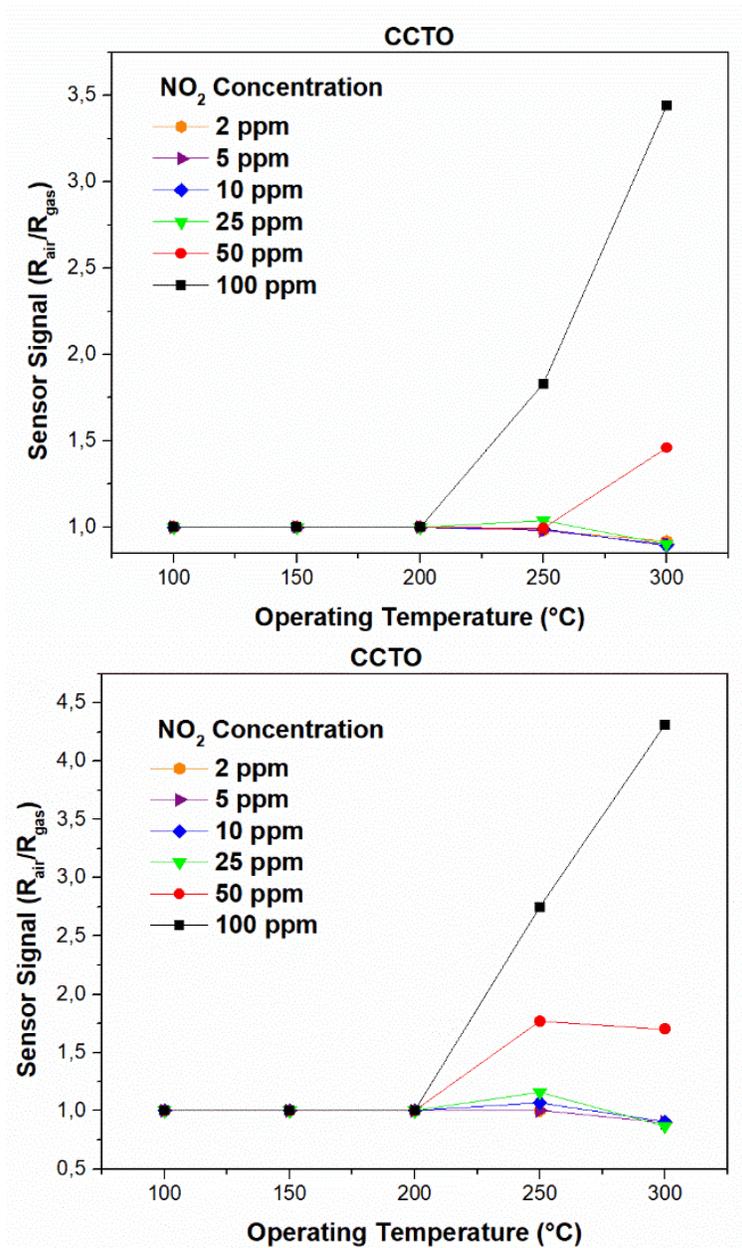


Figura 66: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis por el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en la primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la segunda ronda.

Sobre al análisis de las temperaturas y de concentración, se observa que no hay medición de señal entre los 100°C y los 200°C, a 250°C y a 300°C no se observa señal a las bajas concentraciones, sino que aparece señal a 50 y 100 ppm, sin embargo, a 250°C las señales son bajas y la mejor señal obtenida es a 300°C.

ii. Estudio CCTO dopado con antimonio al 3%

En la Figura 67, se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO_2 y en la Figura 68 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H_2 . Se presentan dos resultados, para visualizar la reproducibilidad de los datos.

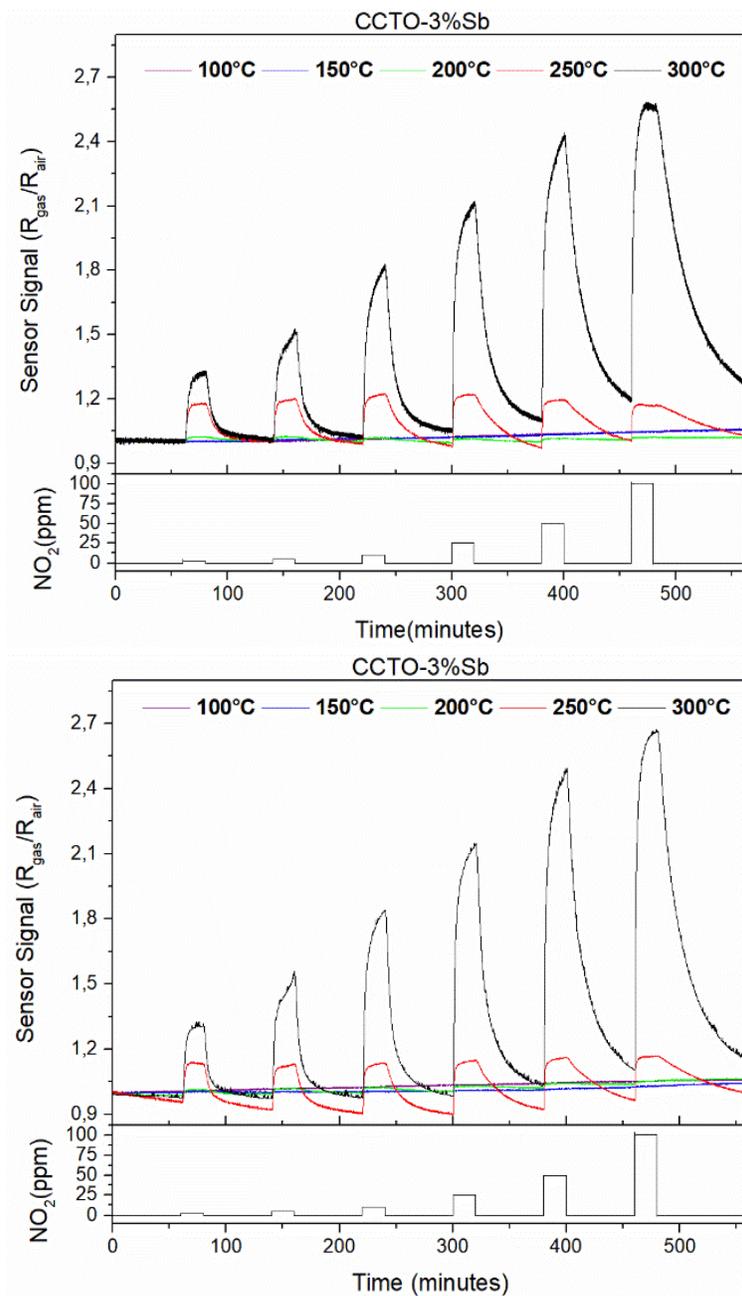


Figura 67: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

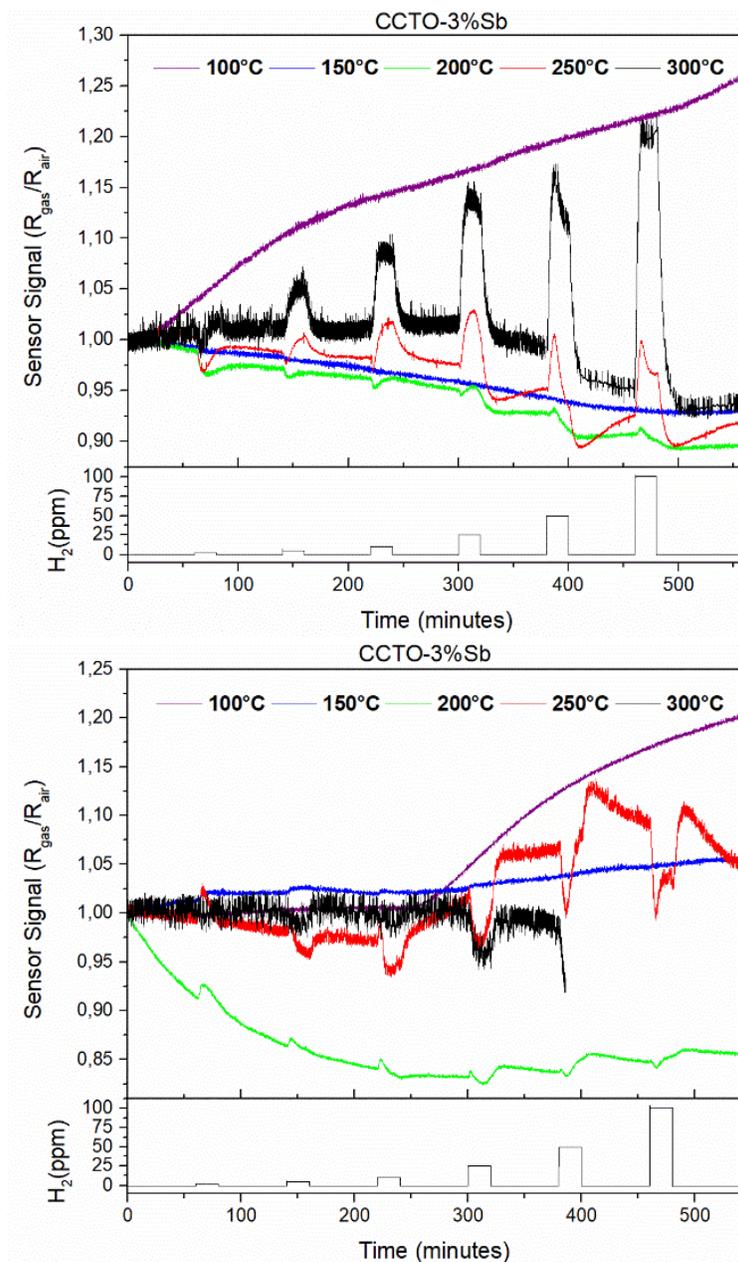


Figura 68: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H_2 y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO_2 , se aprecia que estas medidas son reproducibles. Dado que se observa el mismo resultado para las dos mediciones que fueron realizadas. Ante el gas H_2 , no se aprecia señal en general, sino que el máximo valor es de 1,25 en ambos gráficos a una temperatura de $300^\circ C$.

➤ Variación de Temperatura

En la Figura 69 se presenta la variación de temperatura ante el aumento de la concentración.

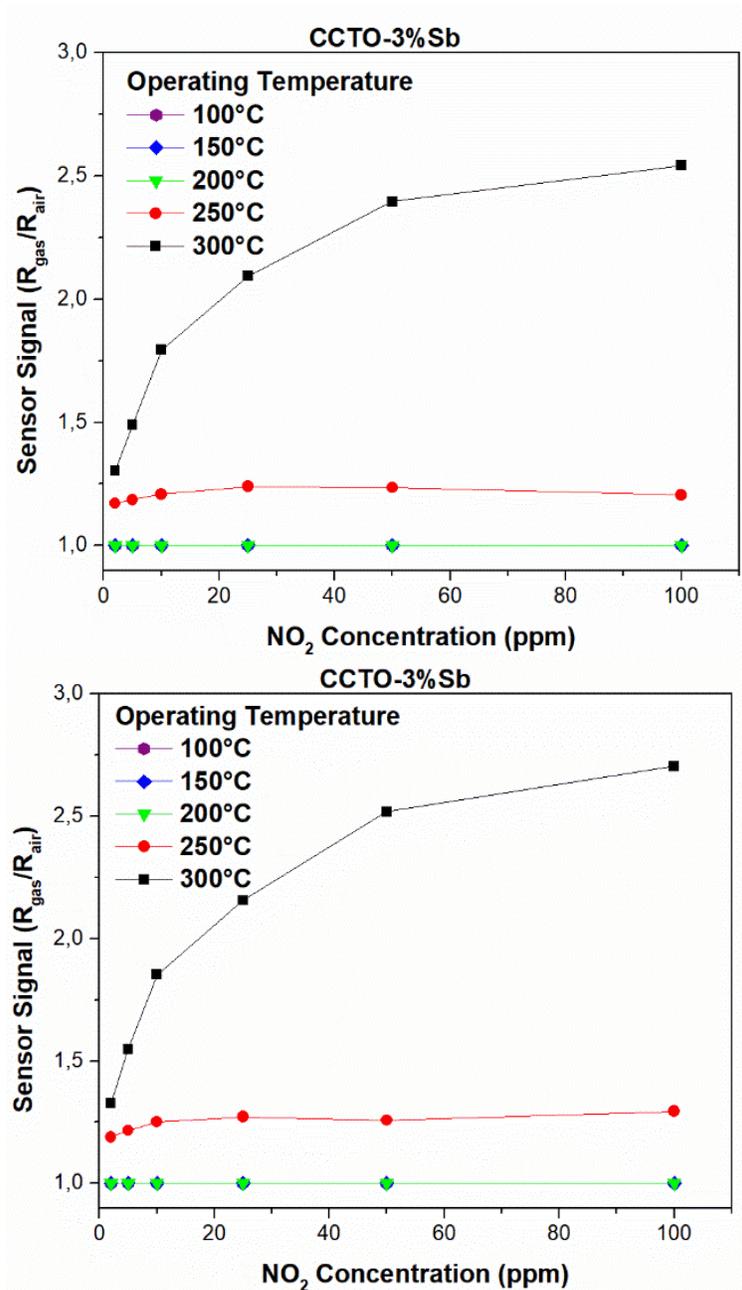


Figura 69: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO₂ por el material CCTO dopado con antimonio al 3%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la 2da ronda.

➤ Variación de Concentración

En la Figura 70 se presenta la variación de concentración ante el aumento de temperatura.

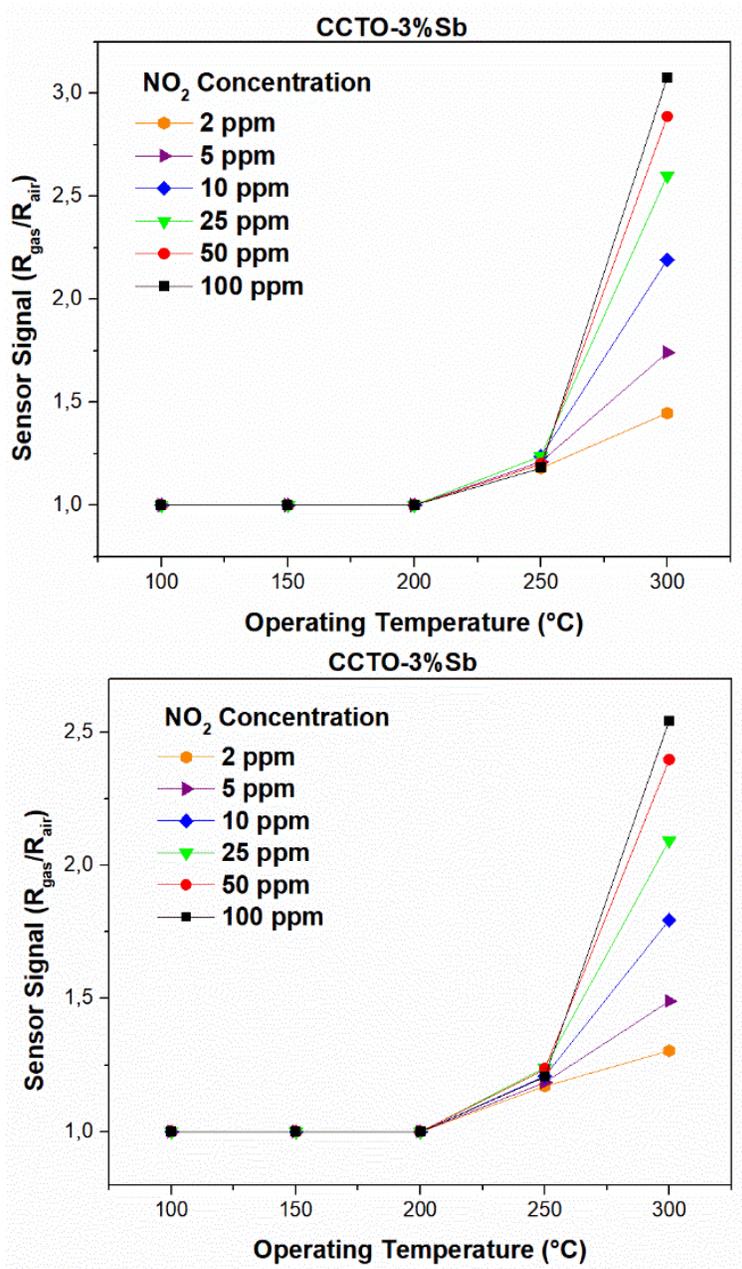


Figura 70: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis por el material CCTO dopado con antimonio al 3%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en la segunda ronda.

Sobre al análisis de las temperaturas y concentraciones, se observa que no hay medición de señal entre los 100°C y los 200°C, a 250°C aparece señal, pero esta es invariante ante el cambio de concentración, a 300°C se observa señal a todas concentraciones, y estas son directamente dependiente ante el cambio de concentración, a pesar de que hay señal, los valores no son del todo bueno.

iii. Estudio CCTO dopado con antimonio al 5%

En la Figura 71, se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO_2 y en la Figura 72 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H_2 . Se presentan tres y dos resultados respectivamente, para visualizar la reproducibilidad de los datos.

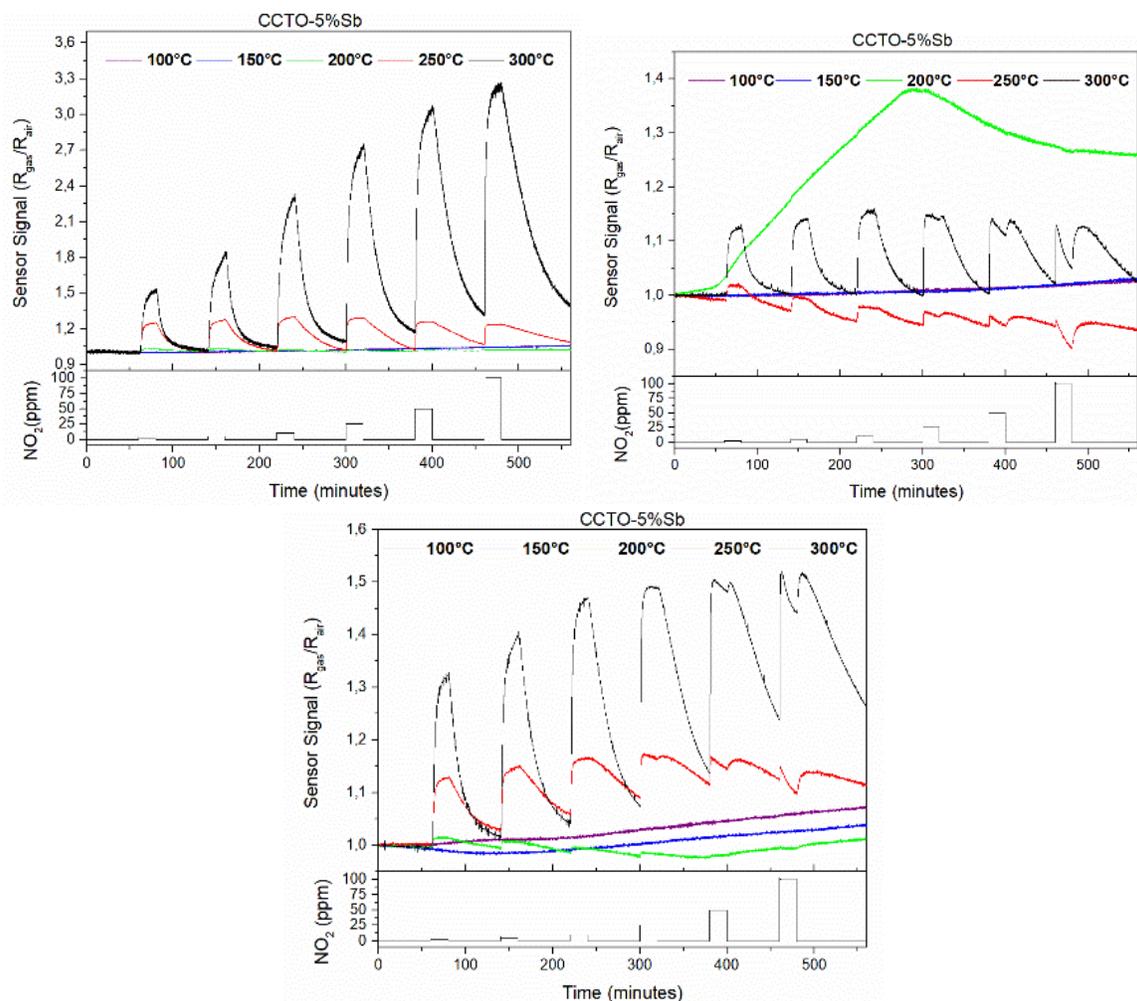


Figura 71: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda, (b) la respuesta de la segunda ronda y (c) la respuesta en la tercera ronda.

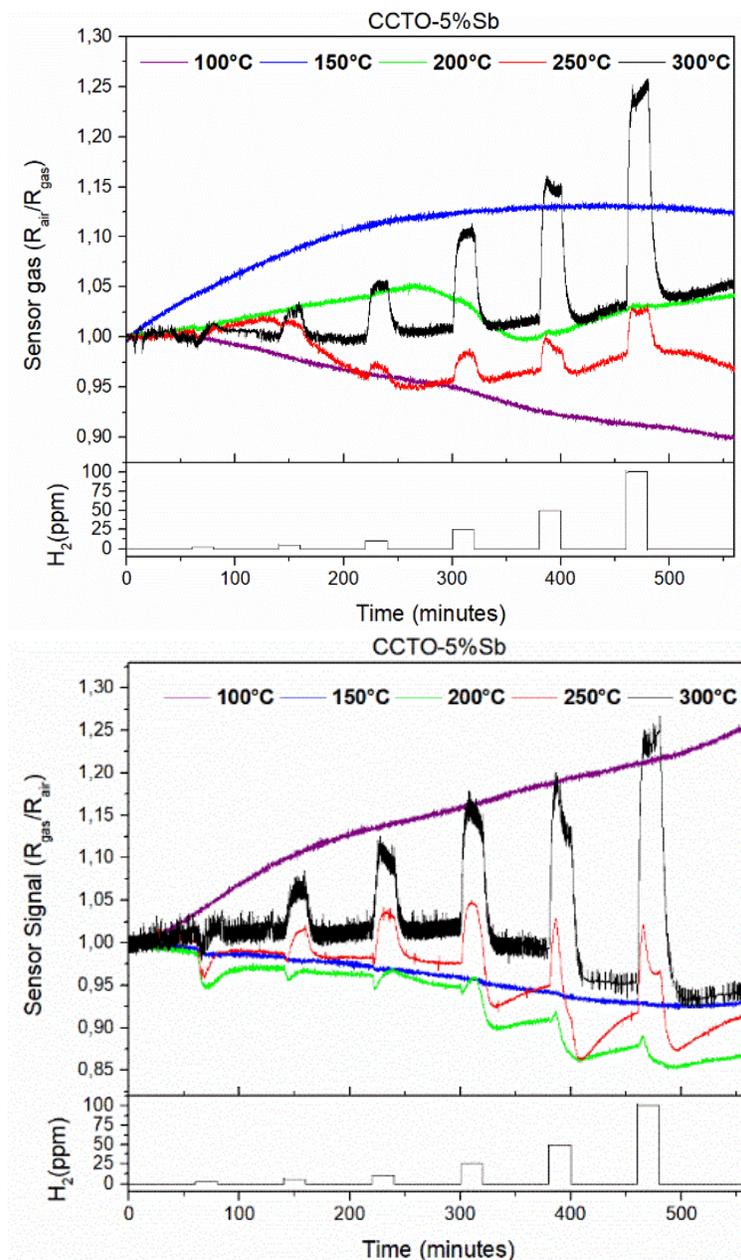


Figura 72: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H_2 y a distintas temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO_2 se aprecia que estas medidas no son reproducibles. Dado que no se observa similitud en los resultados para las mediciones que fueron realizadas. Ante el gas H_2 , no se aprecia señal en general, sino que el máximo valor es de 1,25 en ambos gráficos a una temperatura de 300°C.

➤ Variación de Temperatura

En la Figura 73 se presenta la variación de temperatura ante el aumento de la concentración.

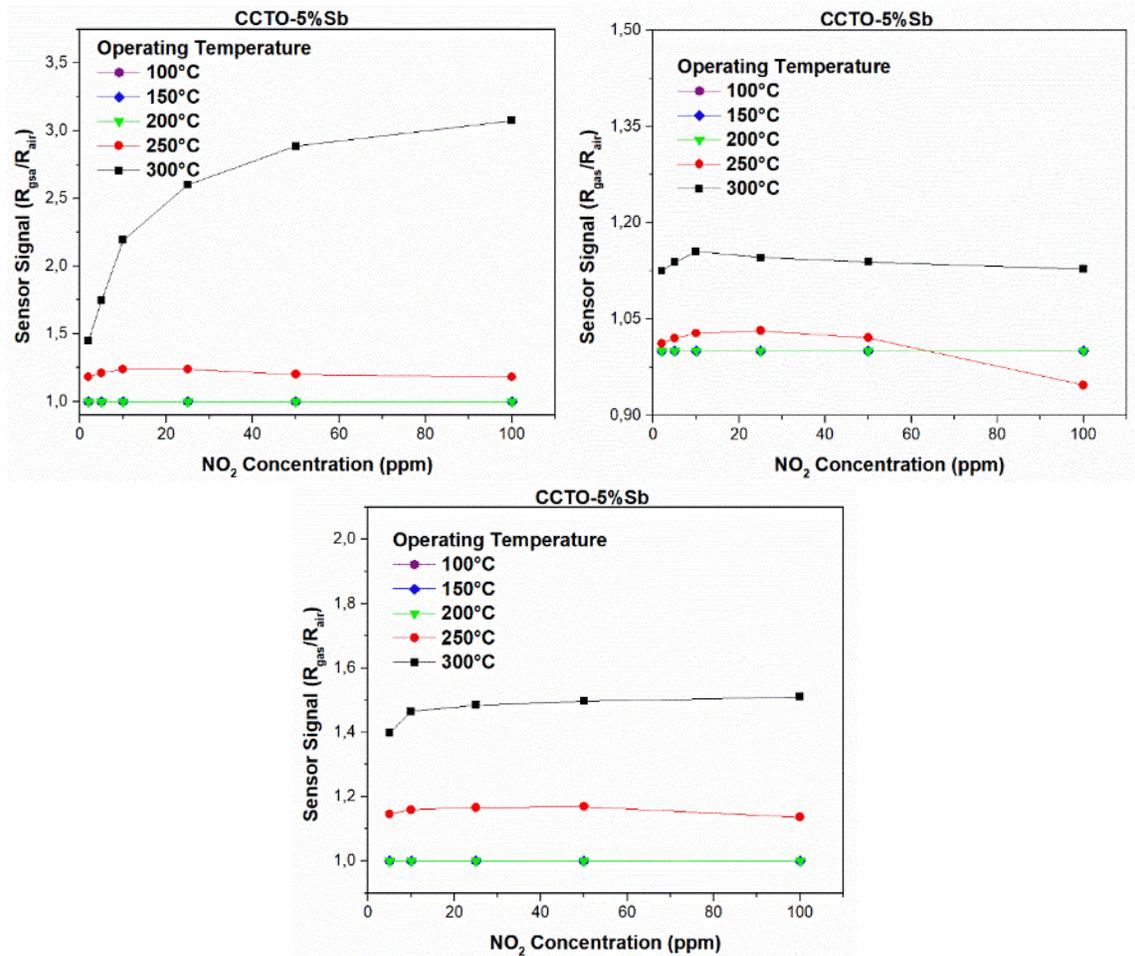


Figura 73: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO_2 entregado por el material CCTO dopado con antimonio al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda (b) a la derecha, resultado entregado en la segunda ronda y en (c) parte inferior, resultado entregado en tercera ronda.

➤ Variación concentración

En la Figura 74 se presenta la variación de concentración ante el aumento de temperatura.

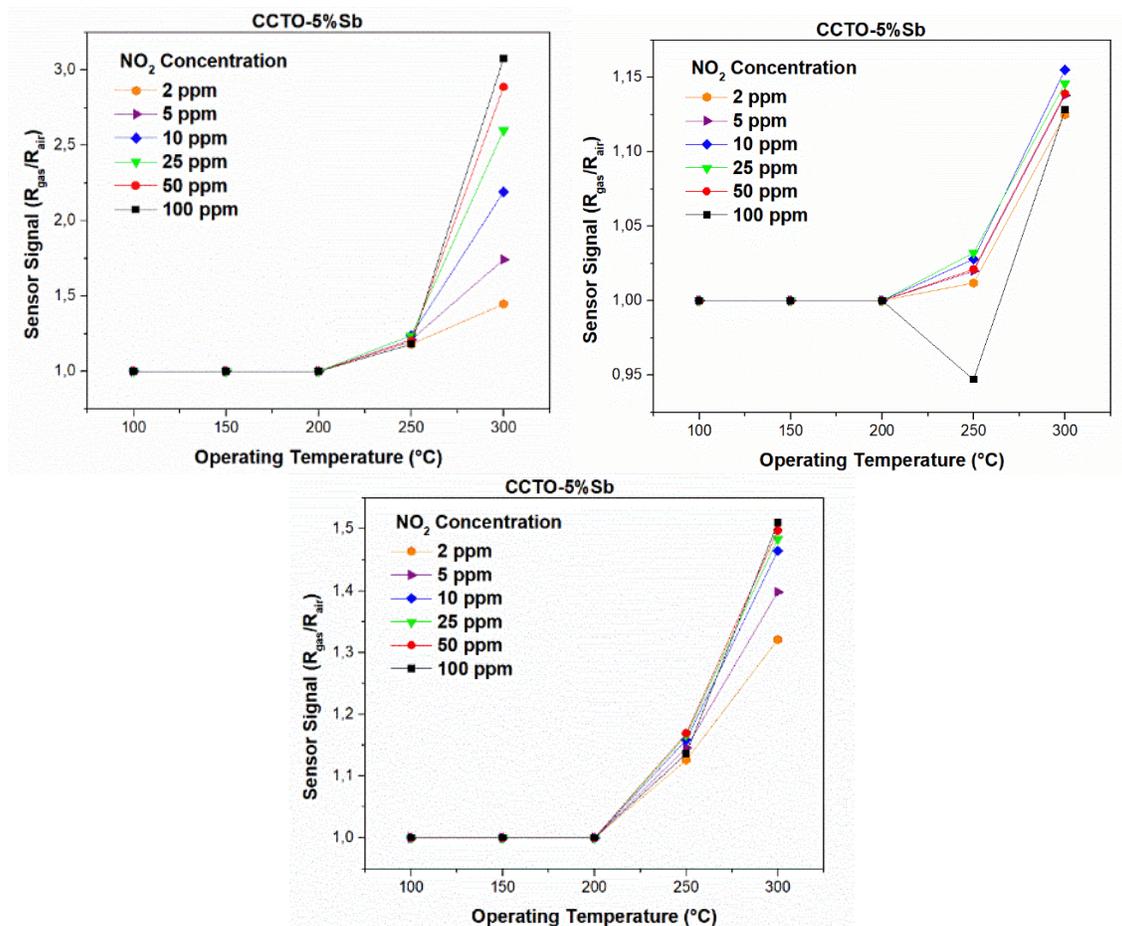


Figura 74: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis entregado por el material CCTO dopado con antimonio al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda (b) a la derecha, resultado entregado en la segunda ronda y en (c) parte inferior, resultado entregado en tercera ronda.

Sobre al análisis de las temperaturas, se observa que no hay medición de señal entre los 100 $^{\circ}\text{C}$ y los 200 $^{\circ}\text{C}$, a 250 $^{\circ}\text{C}$ aparece señal, pero esta es invariable ante el cambio de concentración, a 300 $^{\circ}\text{C}$ se observan distintos comportamientos, en uno la señal es proporcional con la variación de la concentración, en otro es invariante ante el cambio de las concentraciones, y aparece algo extraño en las señales de las mayores concentraciones.

iv. Estudio CCTO dopado con platino

En la Figura 75(a), se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO_2 y en la Figura 75(b) se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H_2 .

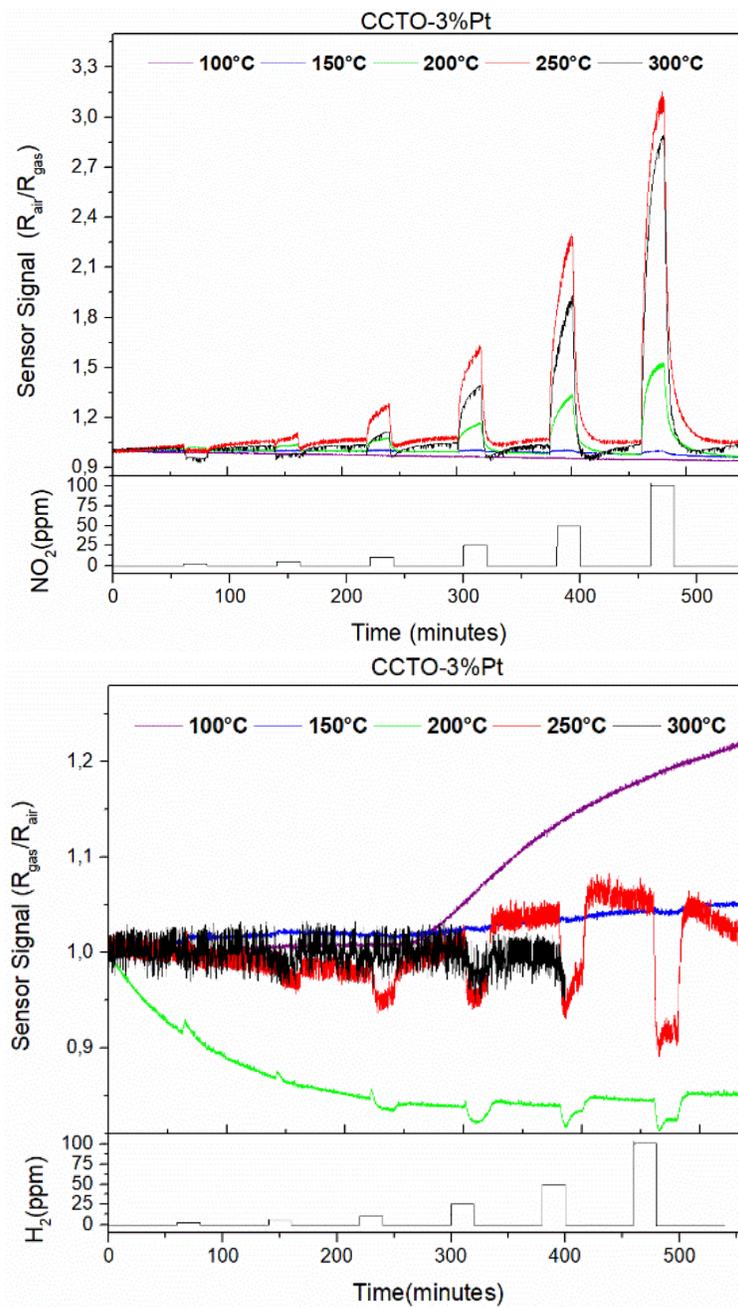


Figura 75: (a) Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO₂ y a distintas temperaturas y (b) Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H₂ y a distintas Temperaturas.

Se observa que no hay medición de señal a los 100 y 150, a 200°C aparece una señal baja desde concentraciones superiores a 10 ppm, a 250°C y 300°C aparecen señales bastante similares, que son linealmente dependientes de la concentración desde los 10 ppm, La mejor señal es a 250°C. Ante el gas H₂, no se aprecia señal en general, sino que el máximo valor es de 1,1 en ambos gráficos a una temperatura de 250°C y a 300°C hay bastante ruido.

Debido a que el SEM no presenta homogeneidad, y las respuestas de platino como dopante en la teoría hace que se espere una mejor señal para los gases reductores, no se realiza la reproducibilidad de los datos, ni se analizan los datos obtenidos más a fondo. En el caso del dopaje al 5% con platino, debido a que los resultados obtenidos en SEM muestran que el material no es homogéneo y por lo tanto no es bueno, no se realizan las medidas sensoras, ante eso no se realizan los análisis posteriores de variación de concentración, temperatura y de selectividad.

➤ Variación de Concentración y Temperatura

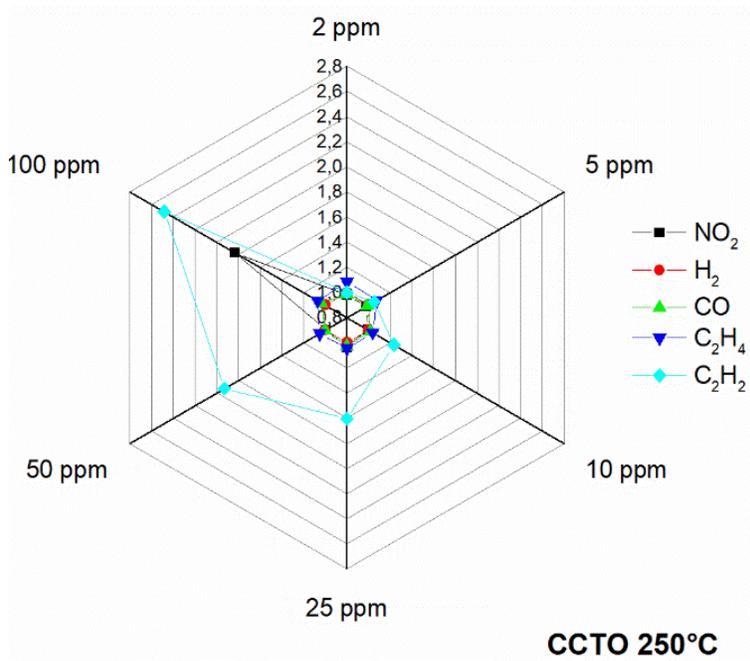
Este procedimiento no se realiza debido a que los datos obtenidos en la medición de la Señal del Sensor ante el gas NO_2 son deficientes y ante eso no se analiza más a fondo.

b. Resultados de Selectividad

El análisis de selectividad fue llevado a cabo ante los gases de NO_2 , H_2 , CO , C_2H_4 y C_2H_2 a las Temperaturas de 250°C y 300°C .

i. Estudio CCTO

En la Figura 76 se observan dos gráficos a una temperatura de 250°C , el primero muestra el comportamiento a todas las concentraciones ante todos los gases y el segundo, muestra la relación de la señal entre el gas de interés NO_2 con los otros gases, a una concentración de 100 ppm. En la Figura 77 se presentan los mismos gráficos, pero a una temperatura de 300°C .



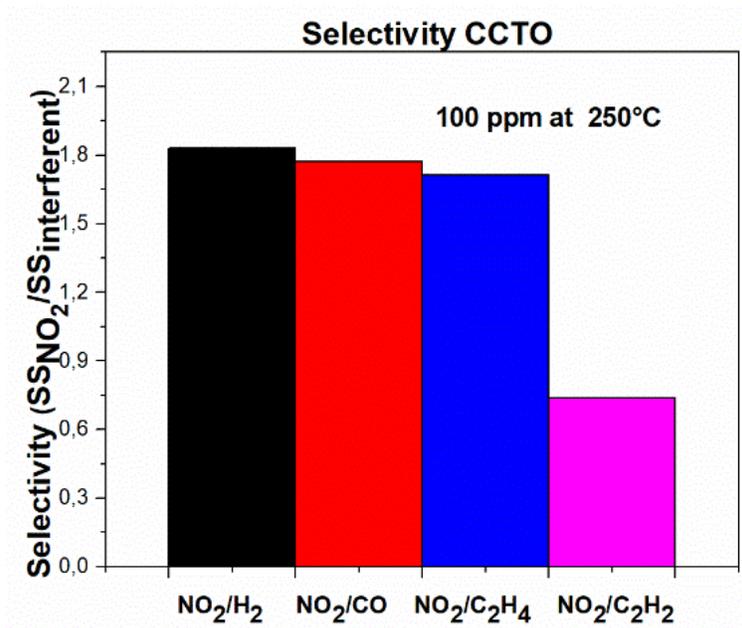


Figura 76: Selectividad de CCTO a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 250°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es para C₂H₂, y es despreciable para los otros gases en casi todas las concentraciones, menos para NO₂ a las altas concentraciones.

Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con los otros gases, se observa que el valor es aprox de 1,8, si bien es un valor pequeño, demuestra que tiene mejor señal para el NO₂ que para los otros gases. Sin embargo, la relación entre NO₂ y C₂H₂ el valor es de 0,7 aprox, lo que demuestra en este caso es que, el CCTO es un mejor sensor para el gas de C₂H₂ que para el NO₂. Ante estos valores, el CCTO no presenta buena selectividad.

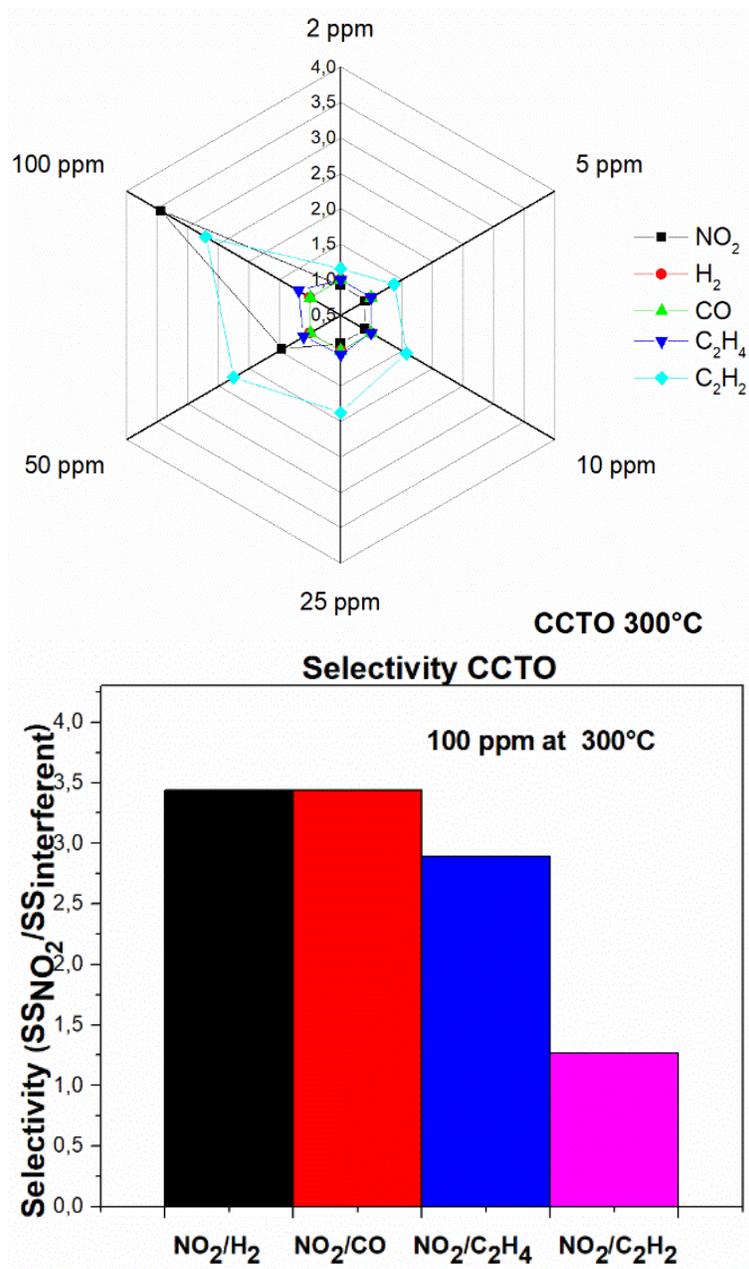


Figura 77: Selectividad de CCTO a 300°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 300°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es para C₂H₂ para concentraciones menores a 50 ppm y a 100 ppm es mejor para NO₂, y en general es despreciable para los otros gases en casi todas las concentraciones.

Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con los otros gases, se observa que el valor es aprox de 3,5, es un valor más considerable que el obtenido a 250°C, esto demuestra que tiene mejor señal para el NO₂ que para los otros gases. Sin embargo, la relación entre NO₂ y C₂H₂ el valor es de 1,3 aprox, lo que demuestra en este caso es que, el CCTO da

relativamente una señal parecida para el gas de C_2H_2 que para el NO_2 . Ante estos valores, el CCTO no presenta buena selectividad para este último gas.

El CCTO, es mejor utilizarlo a una temperatura de $300^\circ C$, y ante el gas C_2H_2 .

ii. *Estudio CCTO dopado con antimonio al 3%*

En la Figura 78 se observan dos gráficos a una temperatura de $250^\circ C$, el primero muestra el comportamiento a todas las concentraciones ante todos los gases y el segundo, muestra la relación de la señal entre el gas de interés NO_2 con los otros gases, a una concentración de 100 ppm. En la Figura 79 se presentan los mismos gráficos, pero a una temperatura de $300^\circ C$.

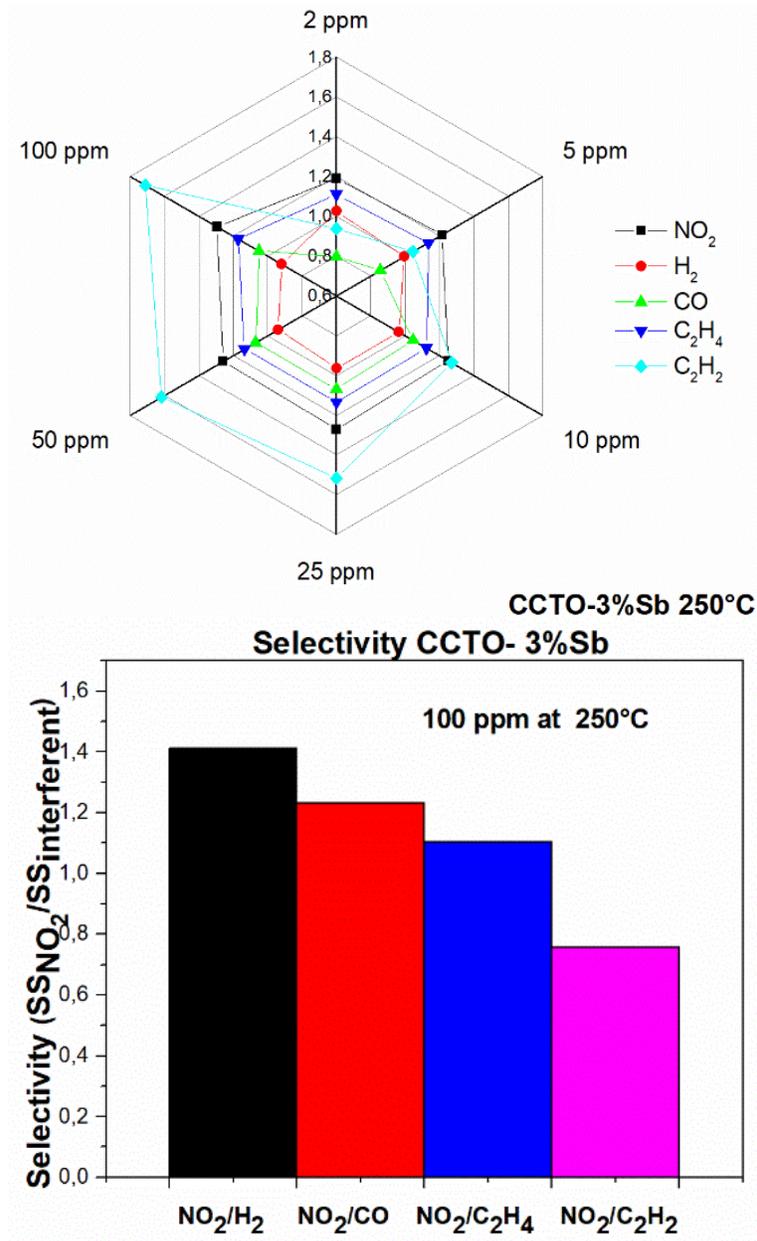
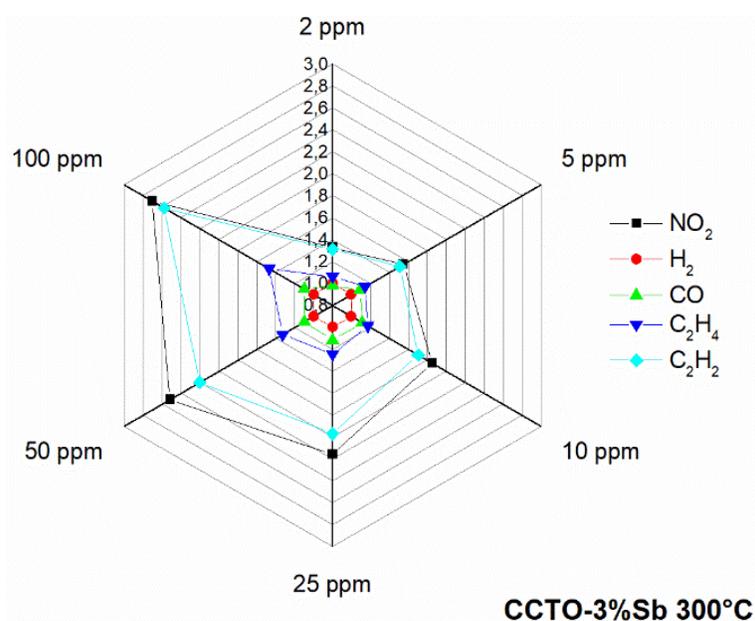


Figura 78: Selectividad de CCTO dopado con antimonio al 3% a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm.

A 250°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es para C_2H_2 entre los 25 y 100 ppm, y aparece una leve señal para todos los gases y en casi todas las concentraciones.

Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO_2 con los otros gases, se observa que los valores van entre 1,8 y 0,8. Ante los gases de H_2 , CO y C_2H_4 los valores tienen una relación mayor que 1, si bien es un valor pequeño, demuestra que tiene mejor señal para el NO_2 que para los otros gases. Sin embargo, la relación entre NO_2 y C_2H_2 el valor es de 0,8 aprox, lo que demuestra en este caso que el CCTO dopado con antimonio al 3% es un mejor sensor para el gas de C_2H_2 que para el NO_2 . Ante estos valores, el CCTO dopado con antimonio al 3% no presenta buena selectividad.



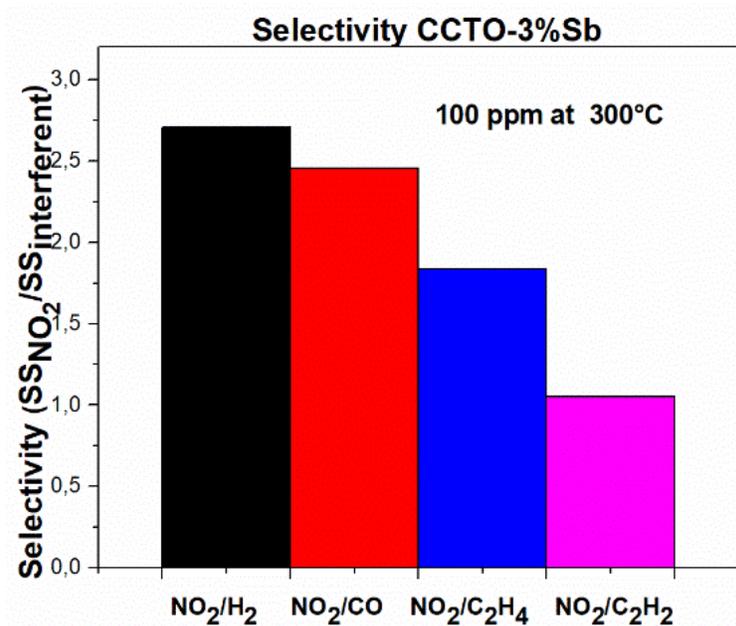


Figura 79: Selectividad de CCTO dopado con antimonio al 3% a 300°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 300°C analizando todas las concentraciones, las mejores señales son para C₂H₂ y NO₂ siendo bastante similar para ambos, en todas las concentraciones y para los otros gases, la señal es casi despreciable en todas las concentraciones, excepto para C₂H₄ donde la señal es bien baja.

Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con H₂, CO, C₂H₄, se observa que el valor es aprox. de 2 o superior, es un valor más considerable que el obtenido a 250°C, esto demuestra que tiene mejor señal para el NO₂ que para los otros gases. Sin embargo, la relación entre NO₂ y C₂H₂ el valor es de 1 aprox. lo que demuestra en este caso, que el CCTO dopado con antimonio al 3% da relativamente una señal parecida para el gas de C₂H₂ que para el NO₂. Ante estos valores, el CCTO dopado con antimonio al 3% no presenta buena selectividad para este último gas.

Es mejor utilizarlo a una temperatura de 300°C, pero es mejor para el sensado de C₂H₂.

iii. Estudio CCTO dopado con antimonio al 5%

En la Figura 80 se observan dos gráficos a una temperatura de 250°C, el primero muestra el comportamiento a todas las concentraciones ante todos los gases y el segundo, muestra la relación de la señal entre el gas de interés NO₂ con los otros gases, a una concentración de 100 ppm. En la Figura 81 se presentan los mismos gráficos, pero a una temperatura de 300°C.

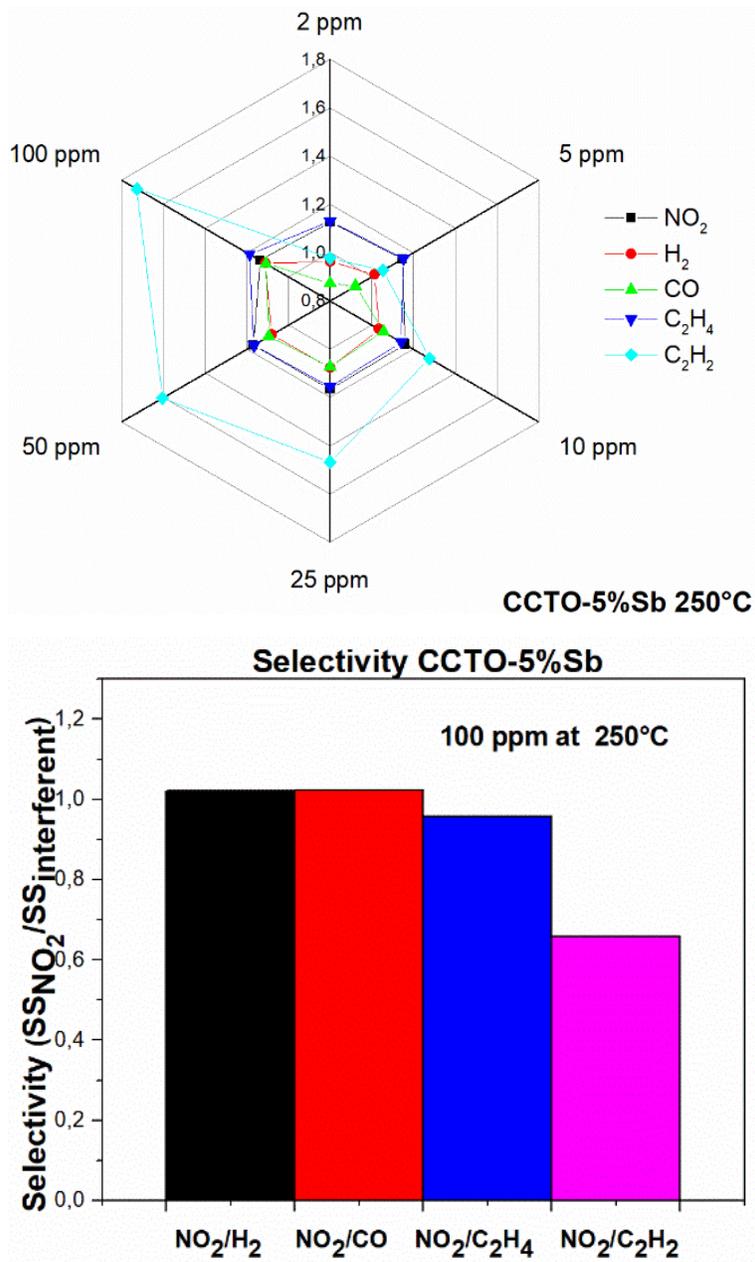


Figura 80: Selectividad de CCTO dopado con antimonio al 5% a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 250°C analizando a todas las concentraciones, la mejor señal es para C₂H₂ entre los 10 ppm y 100 ppm, a concentraciones menores la señal es bastante menor comparada con los otros gases y aparece una leve señal para todos los gases y en casi todas las concentraciones.

Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con los otros gases, se observa que los valores van entre 1 y 0,6. Ante los gases de NO₂ y C₂H₄ los valores tienen una relación igual a 1, demuestra que tiene la misma señal para todos. Sin embargo, la relación entre NO₂ y C₂H₂ el valor es de 0,6 aprox, lo que demuestra que, en este caso, el CCTO dopado

con antimonio al 5% es un mejor sensor para el gas de C_2H_2 que para el NO_2 . Ante estos valores, el CCTO dopado con antimonio al 5% no presenta buena selectividad.

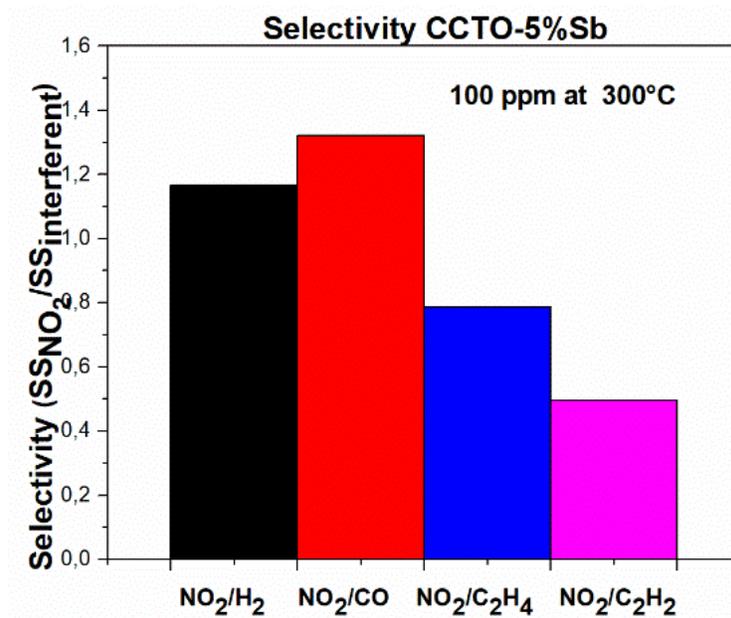
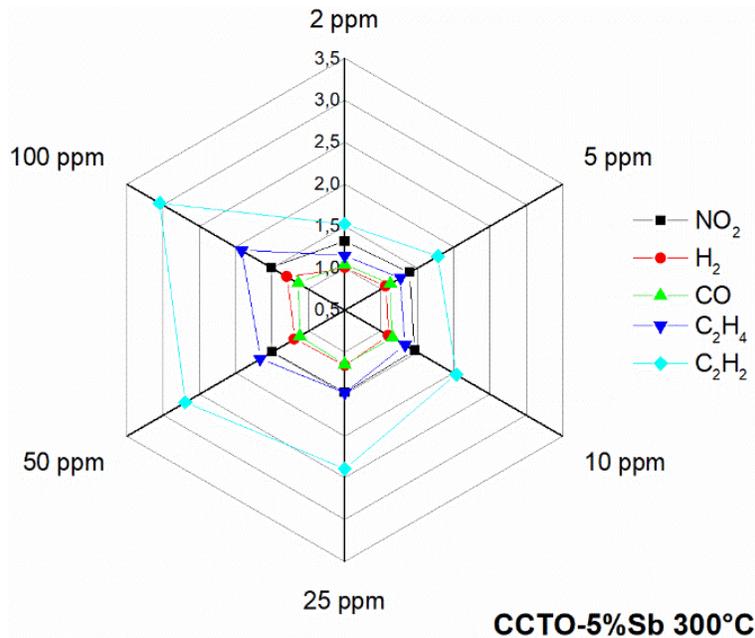


Figura 81: Selectividad de CCTO dopado con antimonio al 5% a 300°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 300°C analizando todas las concentraciones, las mejores señales son para C_2H_2 en todas las concentraciones y para los otros gases, la señal es casi despreciable en todas las concentraciones, excepto para C_2H_4 donde la señal es bien baja.

Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO_2 con H_2 y CO , se observa que el valor es aprox de 1,2, demuestra que tiene una leve casi nula mejor señal para el NO_2 que para los

otros gases. La relación entre NO_2 y C_2H_4 es de 0,8 aprox, siendo un mejor sensor para el gas C_2H_4 . Sin embargo, la relación entre NO_2 y C_2H_2 el valor es de 0,55 aprox, lo que demuestra en este caso, que el CCTO dopado con antimonio al 5% es mejor sensor para el C_2H_2 que para el NO_2 . Ante estos valores, el CCTO dopado con antimonio al 5% no presenta buena selectividad.

Es mejor utilizarlo a una temperatura de 250°C , pero es mejor no utilizarlo.

iv. *Discusiones de los resultados de la señal sensora*

En términos generales con respecto a los resultados de las señales sensoras, para el CCTO preparado con carbonatos, puro y dopado con antimonio muestra señales y se observa reproducibilidad de estos, excepto para el dopaje al 5%. Sin embargo, estos resultados en general se consideran poco significativos, por lo que el material no genera un interés relevante para ser usado como sensor de gas ante NO_2 .

Un análisis relacionado con la selectividad permite concluir lo siguiente:

- Para CCTO puro y dopado con antimonio al 3% y 5%, a ambas temperaturas de 250°C y a 300°C presenta un mejor resultado ante el gas C_2H_2 , solo en CCTO puro a 300°C y a 100 ppm es un poco mejor para NO_2 , por lo cual tiene una mala selectividad para el gas de interés en estudiar.
- Esto puede deberse a la presencia de la impureza de CaTiO_3 (CTO), se puede pensar en la importancia que puede generar la presencia del cobre en el material, o el efecto negativo que generaba la impureza.
- Con esto se concluye que el material no es un buen detector para NO_2 , por lo cual no sería un material de interés a estudiar mediante la producción con carbonatos.

c. *Tiempos de respuesta y recuperación*

En la Tabla 16 se muestra el tiempo de respuesta en minutos para el material de CCTO puro y dopado con antimonio al 3% y al 5% a distintas concentraciones de medición a una temperatura de 300°C , siendo la temperatura en la que se tienen los mejores resultados en el sensor.

Tabla 16: Tiempo de respuesta en minutos a las distintas concentraciones a 300°C

Material	2 ppm	5ppm	10ppm	25ppm	50ppm	100 ppm
CCTO	3	2	1	1	18,3	16,3
	6	3	2	2	17,7	15,7
CCTO-3%Sb	7,2	14	9	9	10	5,7
	7,3	12,6	11	9	10,8	5,8
CCTO-5%Sb	12	15	12,8	9	8,1	4,6
	7,5	5	6	2	1	1,6
	10,7	11	7	3	2	1

En la Tabla 17 se muestra el tiempo de recuperación en minutos para el material de CCTO puro y dopado con antimonio al 3% y al 5% a distintas concentraciones de medición a una temperatura de 300°C, siendo esa temperatura en la que se tienen los mejores resultados en el sensor.

Tabla 17: Tiempo de recuperación en minutos a las distintas concentraciones a 300°C.

	2 ppm	5ppm	10ppm	25ppm	50 ppm	100 ppm
CCTO	4,5	10	22	-	3	6
	7,9	16	15	17	5	13
CCTO-3%Sb	13,7	17	21,4	32,6	52,6	77
	18,7	37	35,2	58	-	-
CCTO-5%Sb	17	23,8	33,5	50	-	-
	34	33,9	39,2	37	63	80
	38	61	62	-	-	-

Una de las motivaciones por las cuales se hace el uso de dopantes es el hecho de mejorar la señal sensora, y en segunda instancia los tiempos de respuesta y de recuperación.

Ante esto, como no se observa una mejora evidente en la señal sensora, se procede a realizar el análisis más en detalle analizando los tiempos de respuesta y de recuperación.

Comparando los valores de CCTO dopado con antimonio al 3% y de CCTO, en este caso, la señal obtenida es mejor con la presencia del dopante, y específicamente, a las concentraciones más altas, los tiempos de respuesta son mejores con el efecto del dopante. En las menores concentraciones, no se puede realizar una comparación en los tiempos, debido a que no se presenta señal en el CCTO.

Para el caso del tiempo de recuperación no se presenta mejora, al contrario, son bastante más altos los obtenidos con el dopante, este análisis se basa principalmente en las concentraciones más altas.

Ahora, comparando los valores de CCTO dopado con antimonio al 5% con el CCTO, en este caso, la señal sensora no es buena con el efecto del dopante, pero apreciando solo los tiempos de respuesta, estos son mejores por el efecto del dopante. Para el caso de los tiempos de recuperación, no se logra hacer el análisis dado que no se alcanza volver a la línea de base cuando se quita la señal.

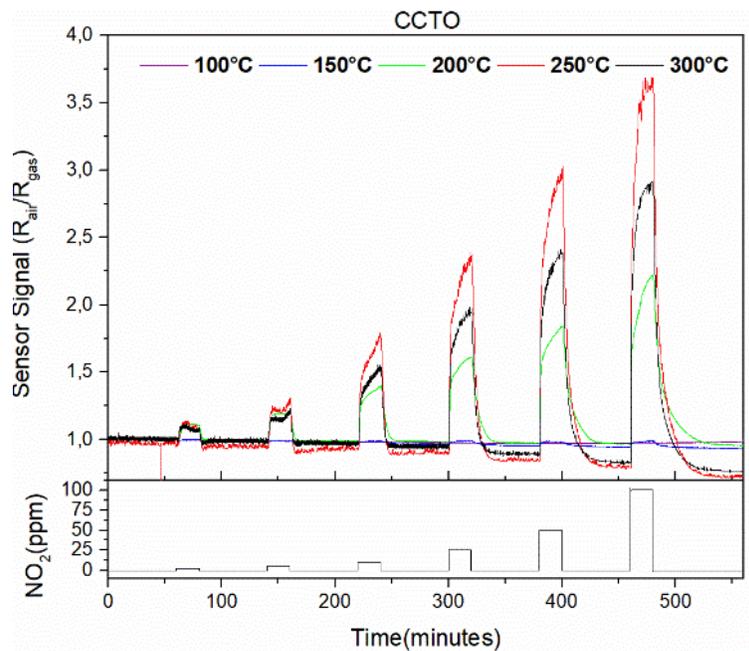
5.2.3 Procedimiento sol-gel con uso de nitratos como precursores y técnica de impregnación en el dopaje.

El estudio de aplicación de sensor se hizo a las temperaturas de 100, 150, 200, 250 y 300°C exponiendo a los gases de NO₂, como gas oxidante y de H₂, como gas reductor.

a. Aplicación como sensor de gas ante NO₂ y ante H₂

i. Estudio CCTO

En la Figura 82, se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO₂ y en la Figura 83 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H₂. Se presentan dos resultados por gas, para visualizar la reproducibilidad de los datos.



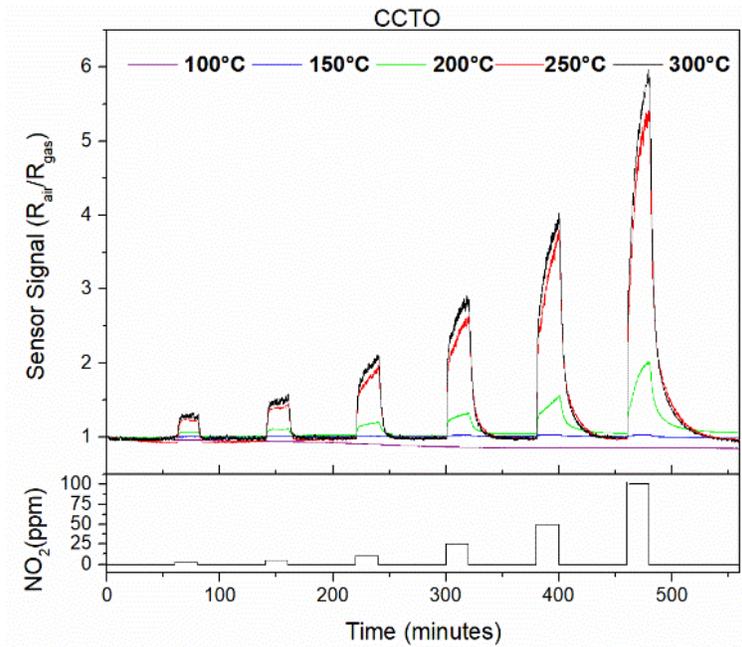
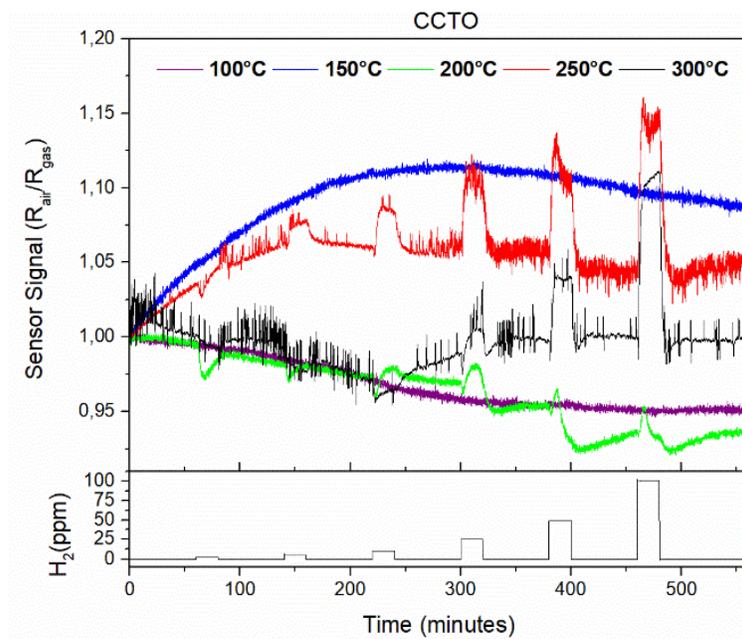


Figura 82: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.



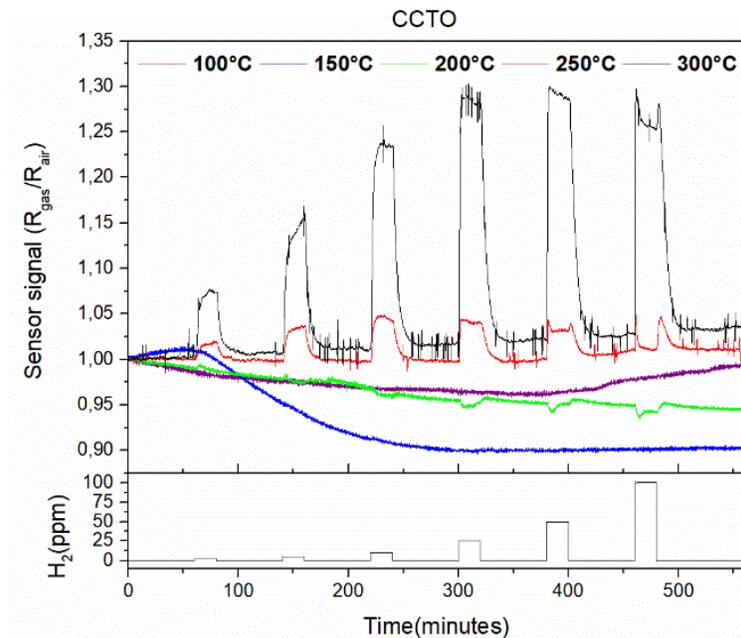


Figura 83: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO_2 se aprecia que estas medidas son reproducibles. Dado que se observa el mismo resultado para las dos mediciones que fueron realizadas. Ante el gas H_2 , no se aprecia señal en general, sino que el máximo valor es de 1,3 en ambos gráficos a una temperatura de $300^\circ C$ y es invariante ante el cambio de concentración.

➤ Variación de Temperatura

En la Figura 84 se presenta la variación de temperatura ante el aumento de la concentración.

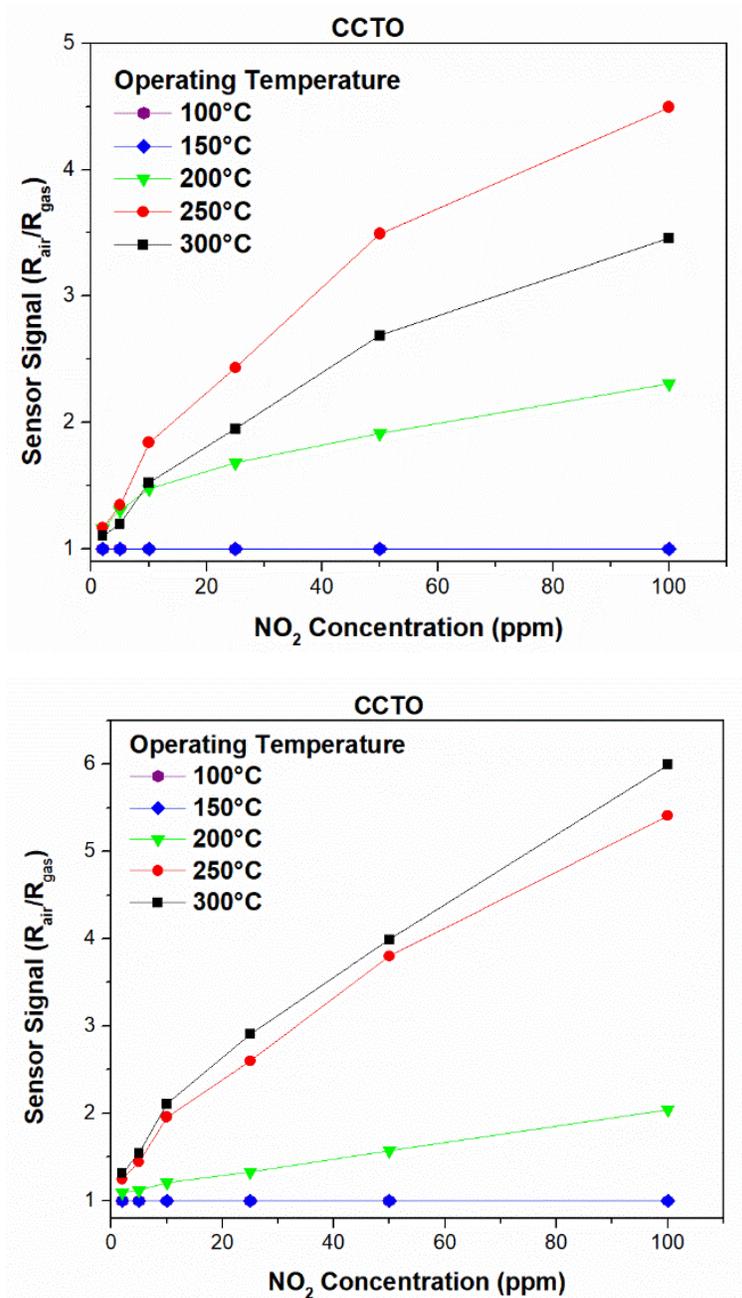


Figura 84: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO₂ por el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, resultado entregado en segunda ronda.

➤ Variación de Concentración

En la Figura 85 se presenta la variación de concentración ante el aumento de temperatura.

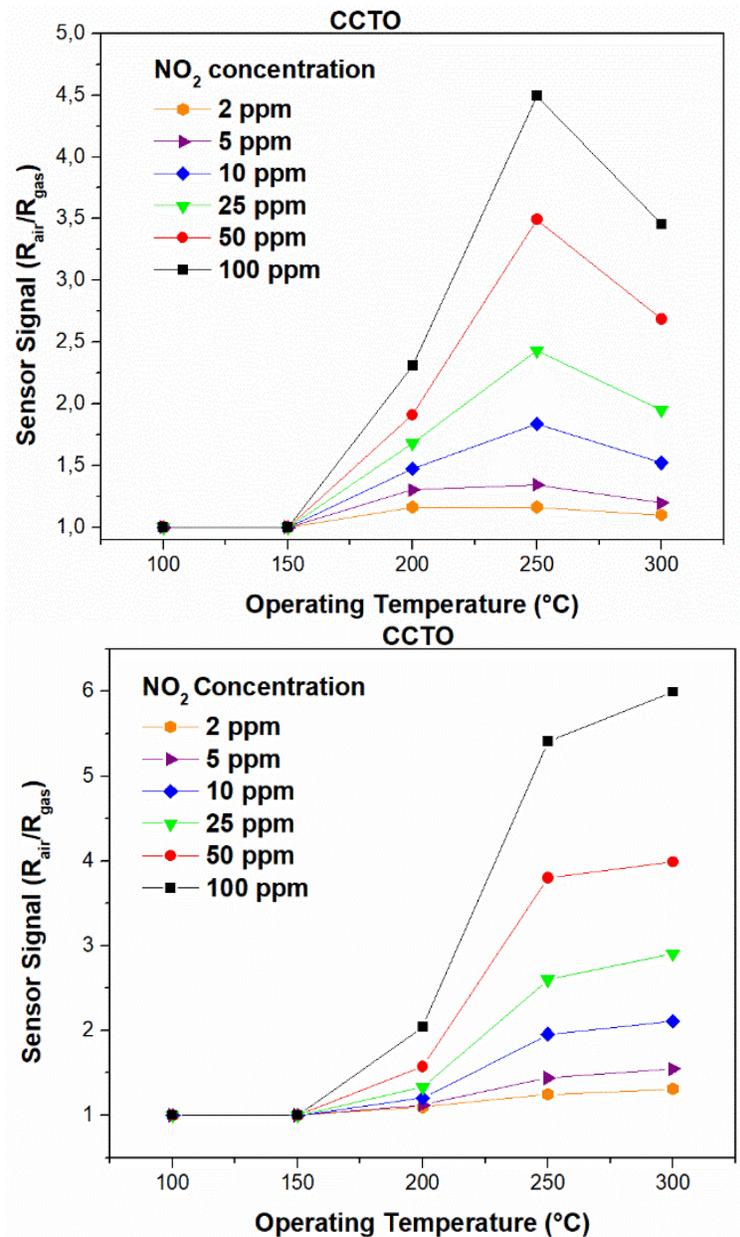


Figura 85: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis ante el material CCTO. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.

Sobre al análisis de temperaturas y concentraciones, se observa que no hay medición de señal a 100 y 150, a 200 en uno de los gráficos es alta y en la otra es baja. A 250 y a 300 aparece una buena señal, pero a 250 esta es más reproducible y constante en valores en ambos gráficos. A 300 en uno de los gráficos es peor señal que a 250 y en el otro es bastante similar.

ii. Estudio CCTO dopado con platino al 3%

En la Figura 86, se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO_2 y en la Figura 87 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H_2 . Se presentan dos resultados por gas, para visualizar la reproducibilidad de los datos.

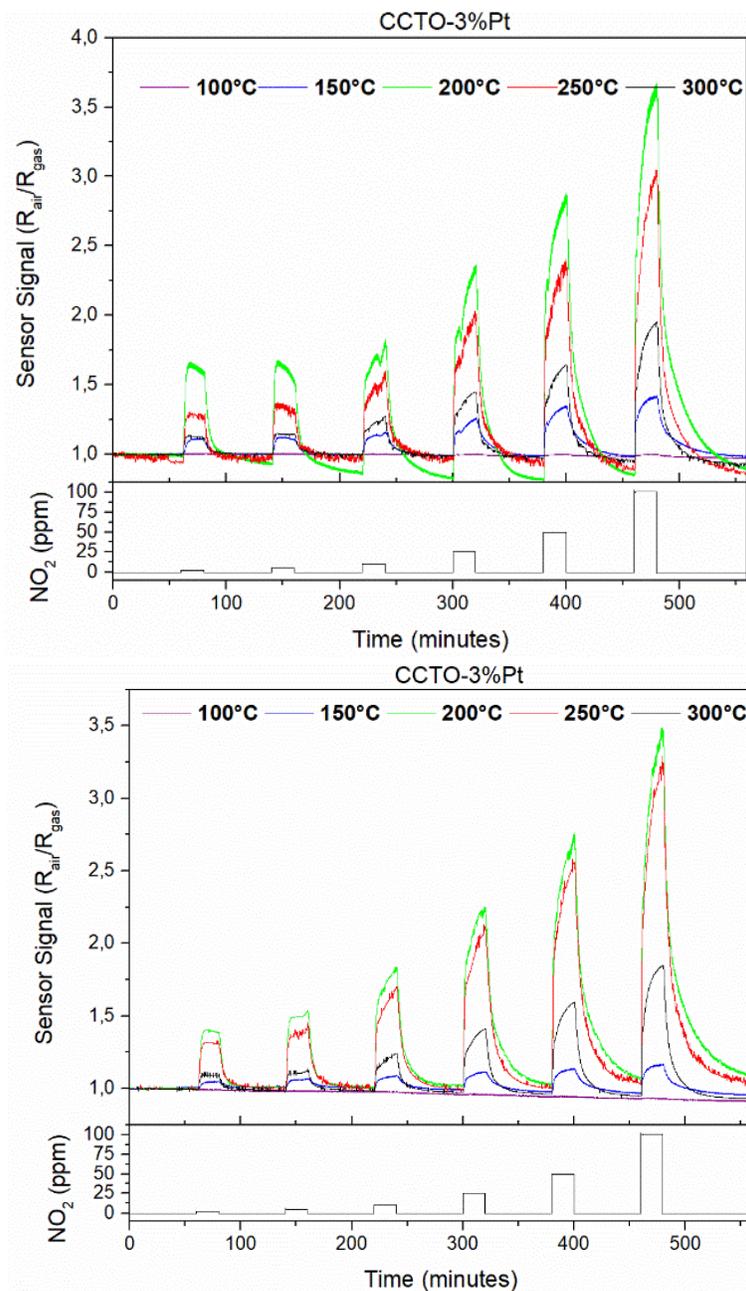


Figura 86: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

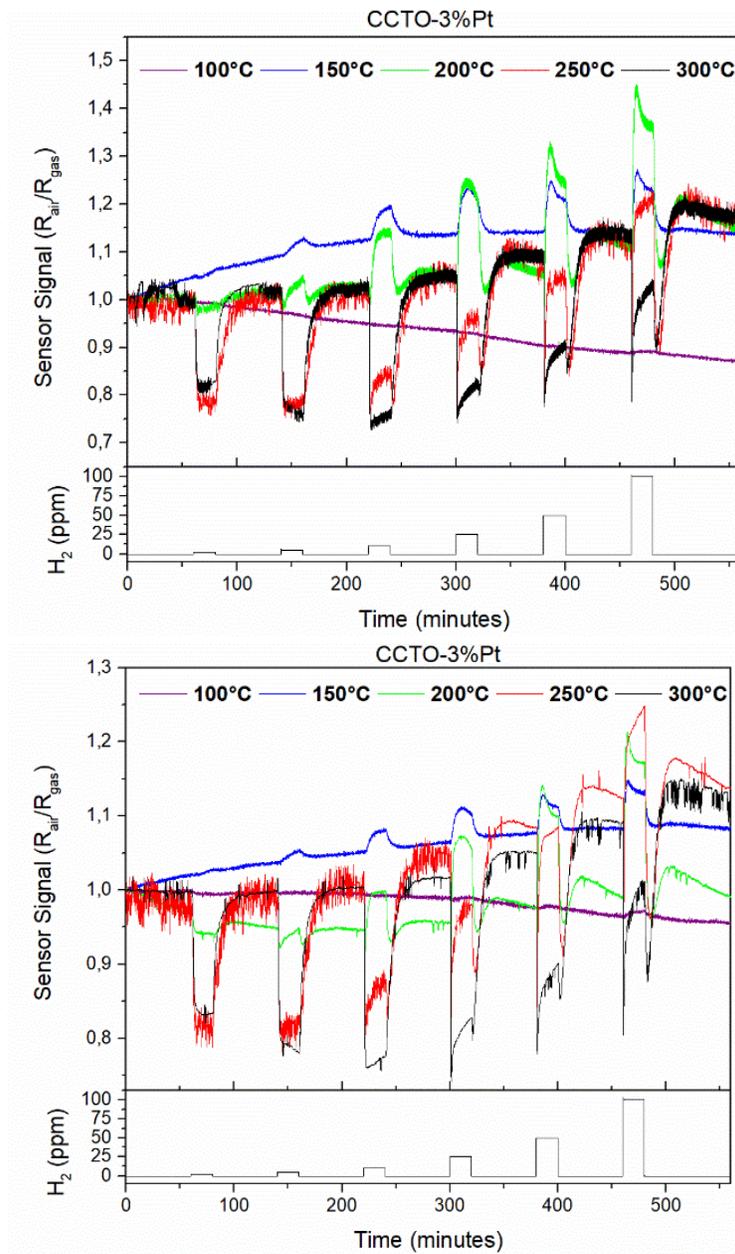


Figura 87: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO_2 se aprecia que estas medidas son reproducibles. Dado que se observa el mismo resultado para las dos mediciones que fueron realizadas. Ante el gas H_2 , no se aprecia señal en general, sino que el máximo valor es de 1,4 en ambos gráficos a una temperatura de $300^\circ C$ y es invariante ante el cambio de concentración.

➤ Variación de Temperatura

En la Figura 88 se presenta la variación de temperatura ante el aumento de la concentración.

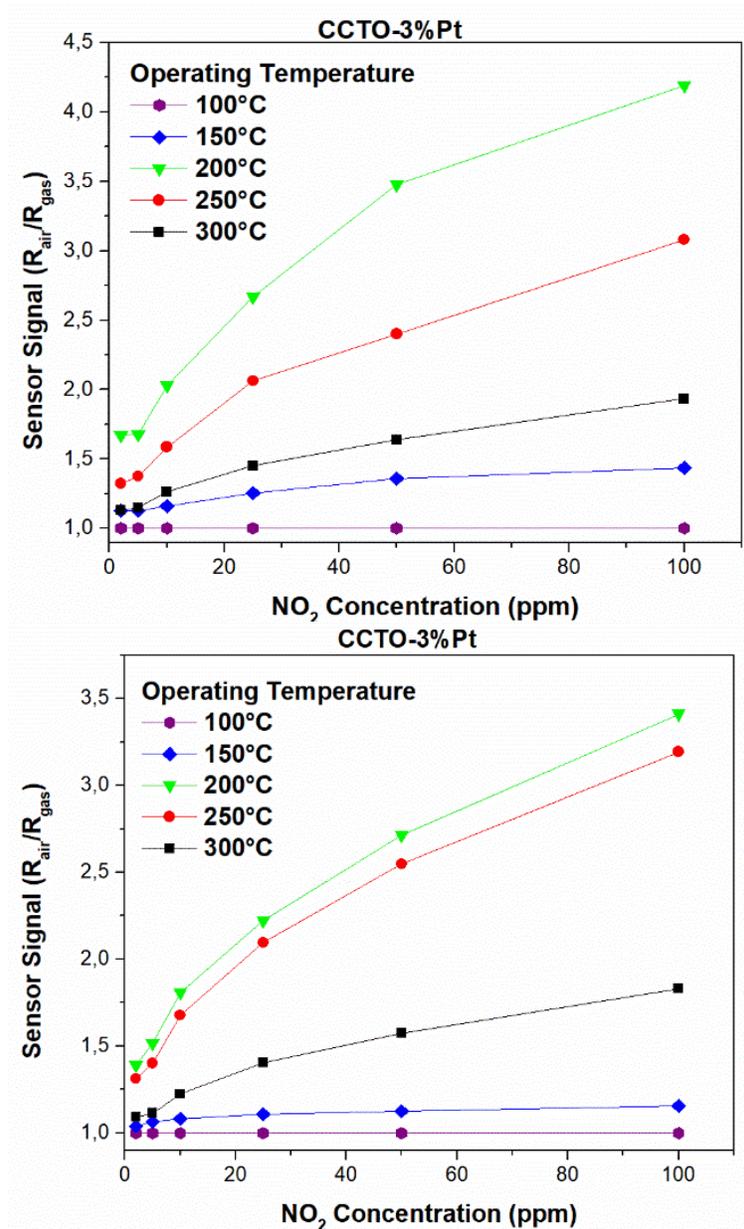


Figura 88: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO₂ ante el material CCTO dopado con platino. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.

➤ Variación de Concentración

En la Figura 89 se presenta la variación de concentración ante el aumento de temperatura.

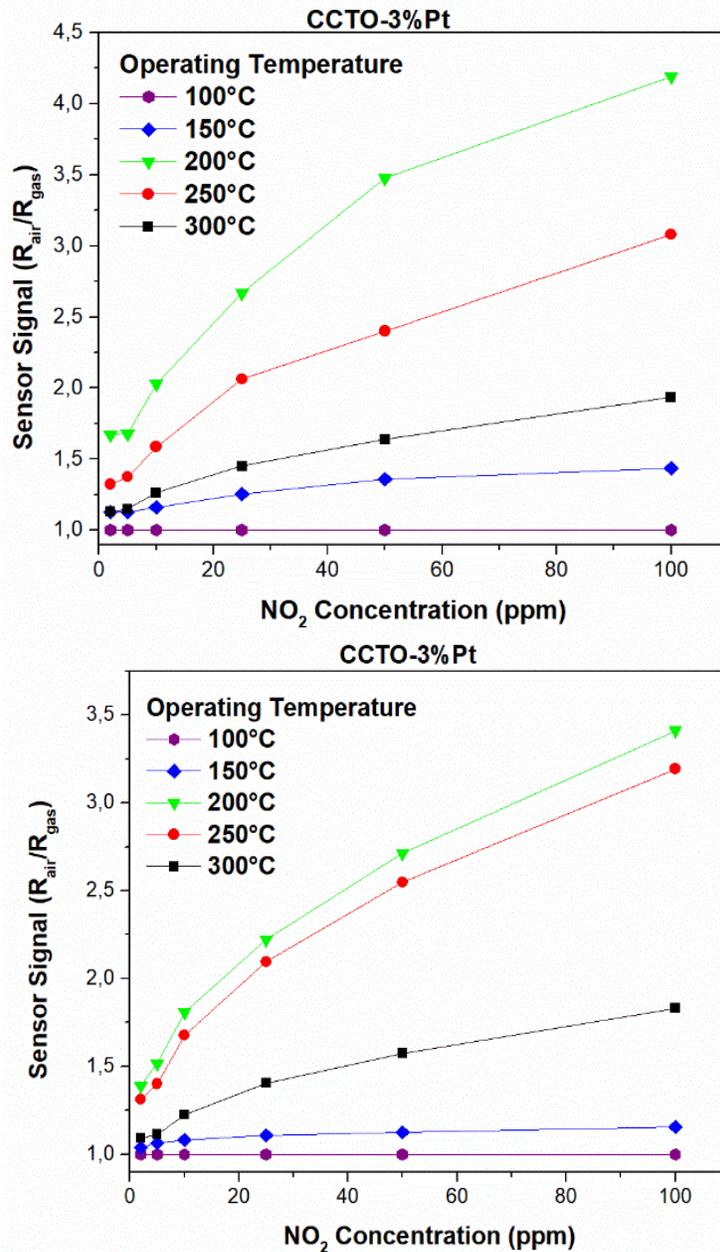


Figura 89: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis ante el material CCTO dopado con platino al 3%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.

Sobre al análisis de las temperaturas y concentraciones, se observa que no hay medición de señal a los 100°C, a los 150°C se presenta una leve señal que es invariante, a 200°C se presenta la mejor señal, que es dependiente de la concentración, a 250°C es la segunda mejor señal, en uno de los gráficos es bien parecida a la entregada a 200°C y en la otra la diferencia es considerable y la obtenida a 300°C es mejor que la obtenida a 150°C, pero es invariante ante el aumento de concentración. La señal entre 200°C y 300°C es medible a todas las concentraciones.

iii. Estudio CCTO dopado con platino al 5%

En la Figura 90, se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO_2 y en la Figura 91 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H_2 . Se presentan dos resultados por gas, para visualizar la reproducibilidad de los datos.

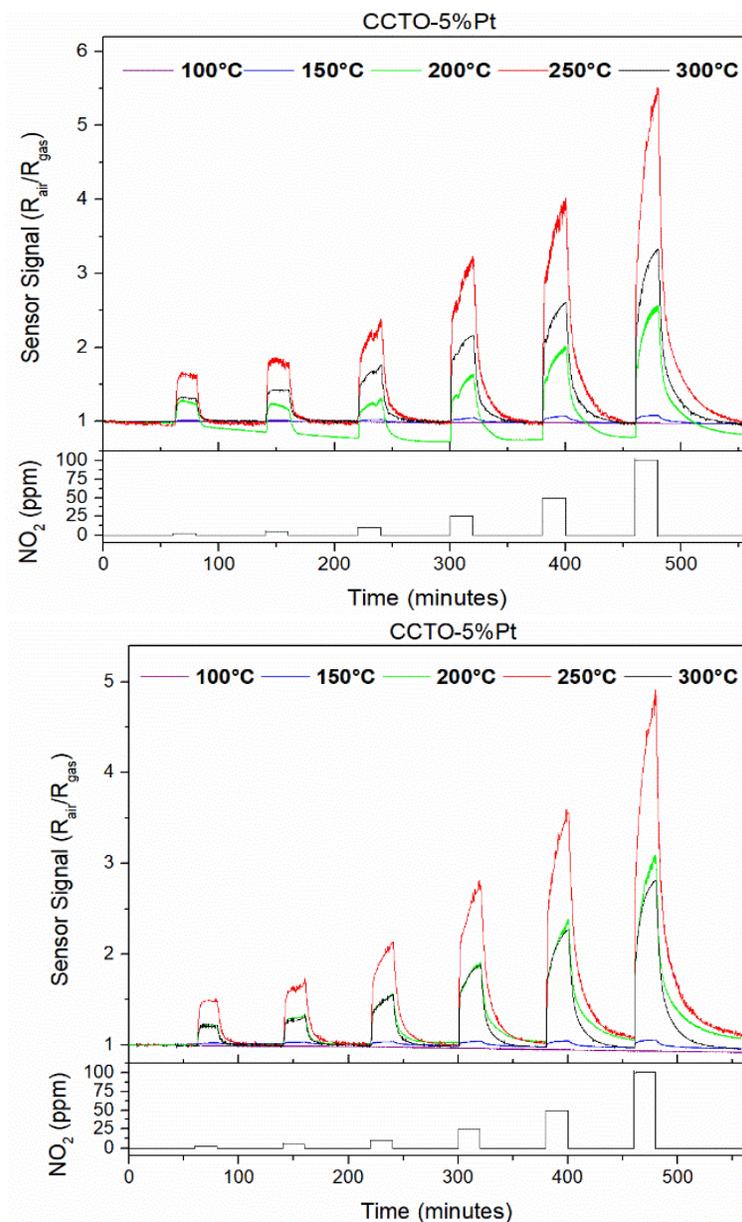


Figura 90: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

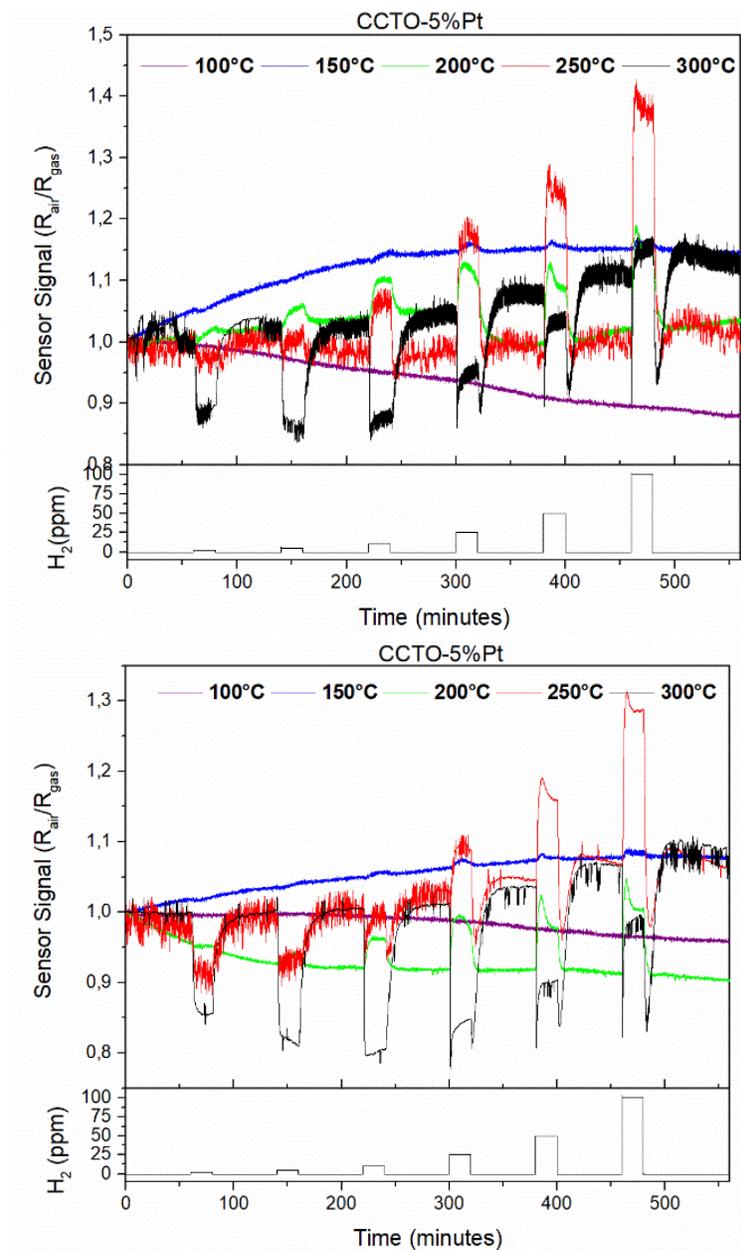


Figura 91: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO_2 se aprecia que estas medidas son reproducibles. Dado que se observa el mismo resultado para las dos mediciones que fueron realizadas. Ante el gas H_2 , no se aprecia señal en general, sino que el máximo valor es de 1,3 en ambos gráficos a una temperatura de 300°C y es invariante ante el cambio de concentración.

➤ Variación de Temperatura

En la Figura 92 se presenta la variación de temperatura ante el aumento de la concentración.

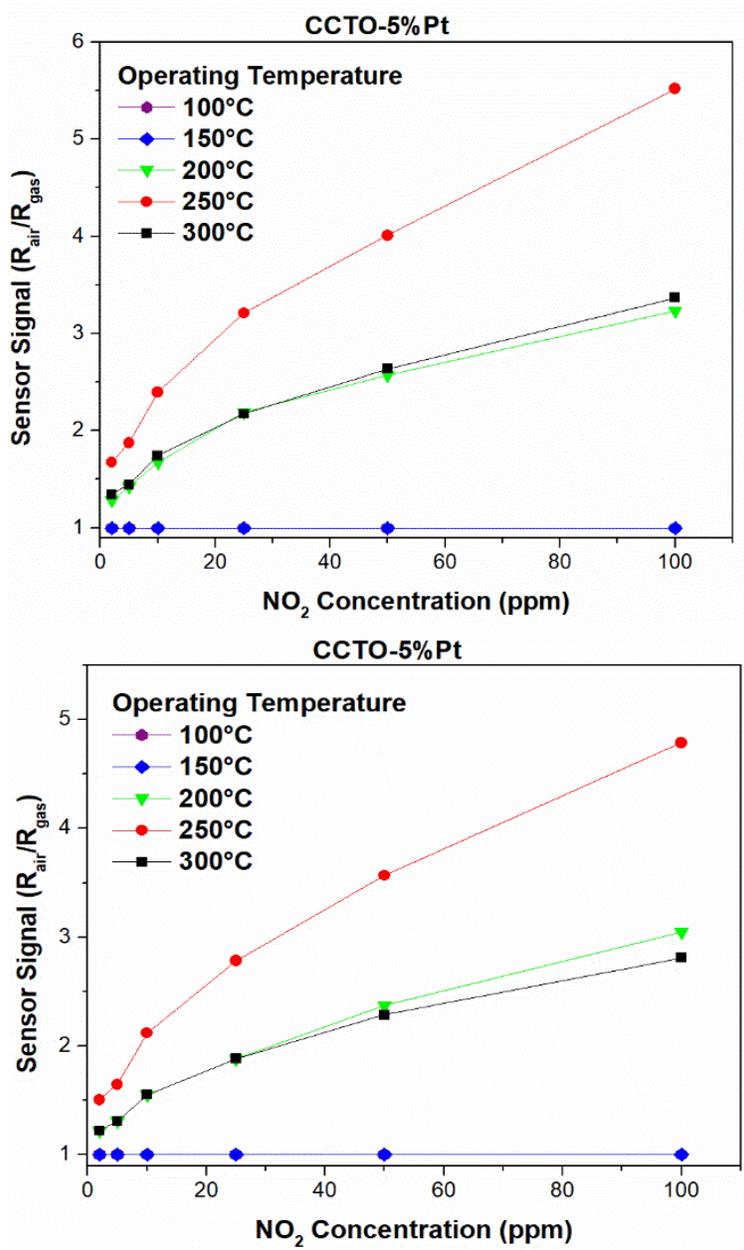


Figura 92: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas concentraciones de NO₂ ante el material CCTO dopado con platino al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.

➤ Variación de Concentración

En la Figura 93 se presenta la variación de concentración ante el aumento de temperatura.

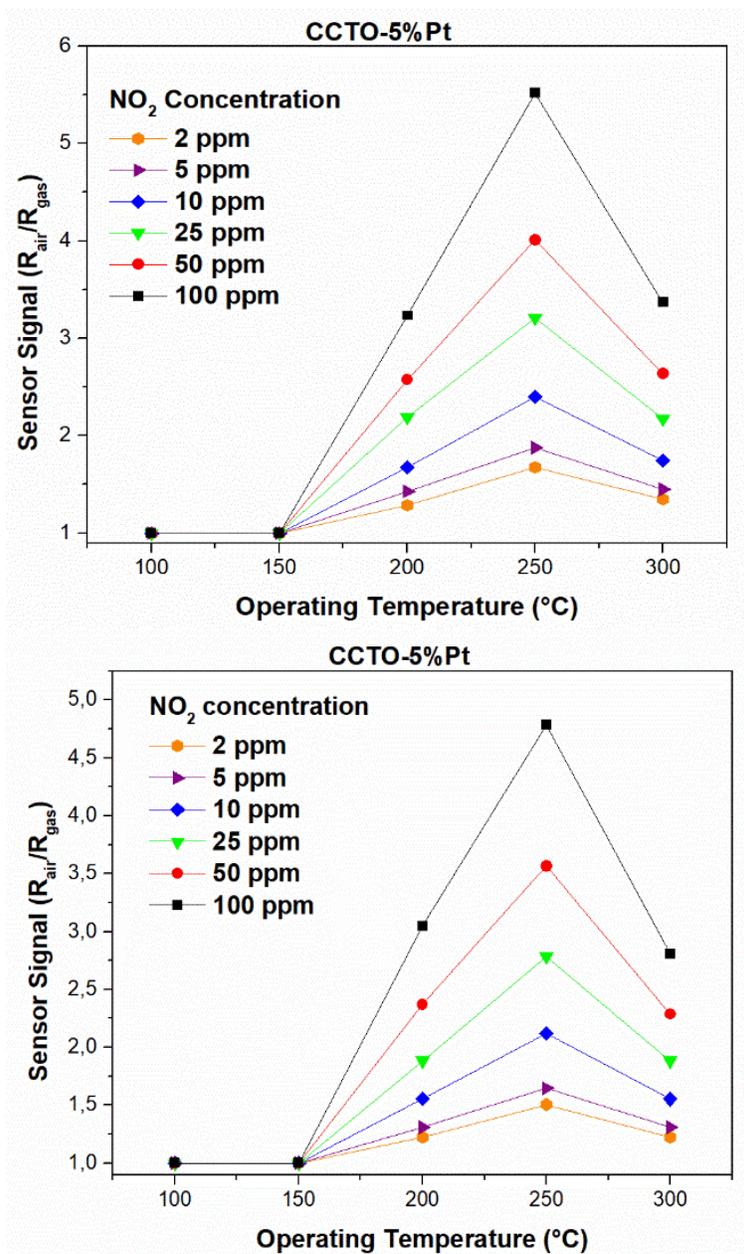


Figura 93: Análisis de Comparación de Señal del Sensor a las distintas temperaturas de análisis ante el material CCTO dopado con platino al 5%. (a) Al lado izquierdo, resultado entregado en primera ronda y (b) a la derecha, el resultado entregado en segunda ronda.

Sobre al análisis de las temperaturas y concentraciones, se observa que no hay medición de señal a los 100°C y a los 150°C, a 200°C y 300°C la señal es bastante igual entre sí en ambos gráficos. A 250°C se obtiene la mejor señal, y entre 200°C y 300°C la señal obtenida es a todas las concentraciones de interés.

iv. Estudio CCTO dopado con antimonio al 3%

En la Figura 94, se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO₂ y en la Figura 95 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H₂. Se presentan dos resultados por gas, para visualizar la reproducibilidad de los datos.

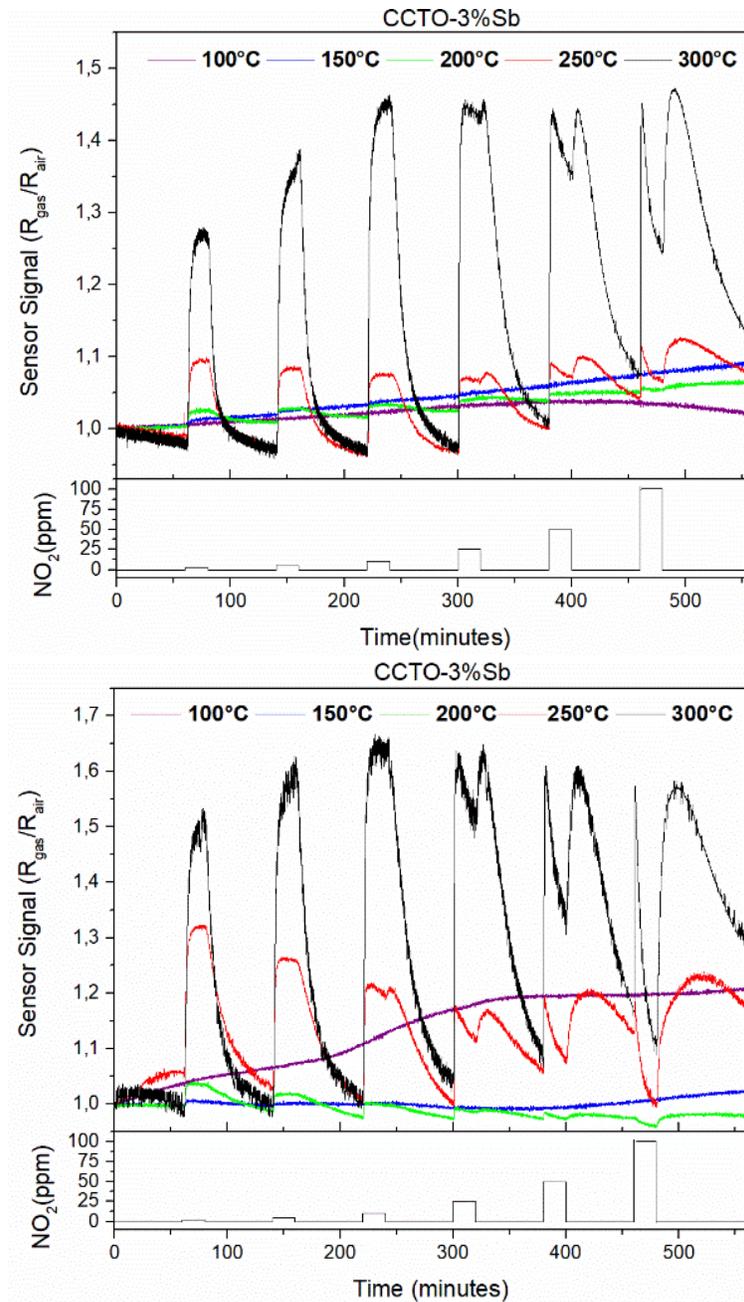


Figura 94: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

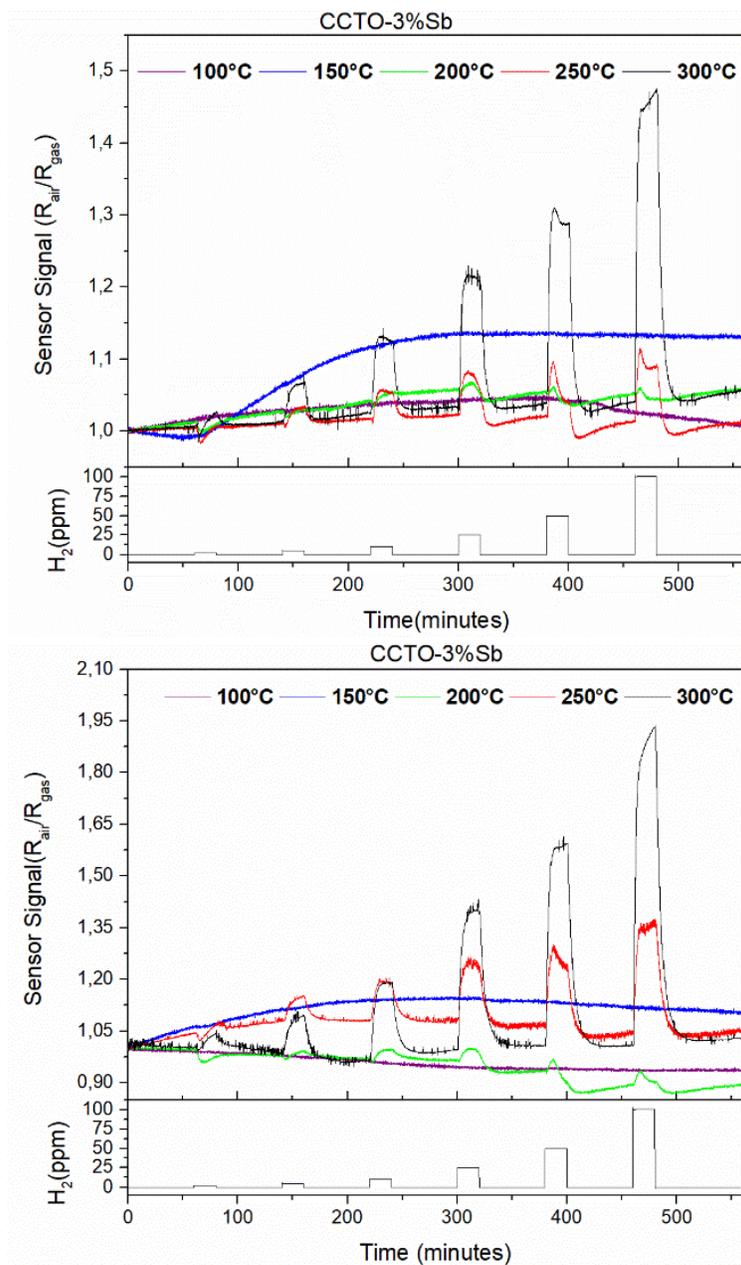


Figura 95: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO_2 , se aprecia que estas medidas son reproducibles. Dado que se observa el mismo resultado para las dos mediciones que fueron realizadas. A 250°C aparece una señal baja e invariante y a 300°C se presenta la mejor señal, pero no supera el valor de 1,6, y a su vez presenta un extraño comportamiento. Ante el gas H_2 , no se aprecia señal en general, solo a 300°C aparece una señal que tiene un máximo valor de 1,5 y de 1,95 en el otro.

v. Estudio CCTO dopado con antimonio al 5%

En la Figura 96, se observa el resultado de la señal de sensor de gas ante NO_2 y en la Figura 97 se observa el resultado de la señal como sensor de gas ante H_2 . Se presentan dos resultados por gas, para visualizar la reproducibilidad de los datos.

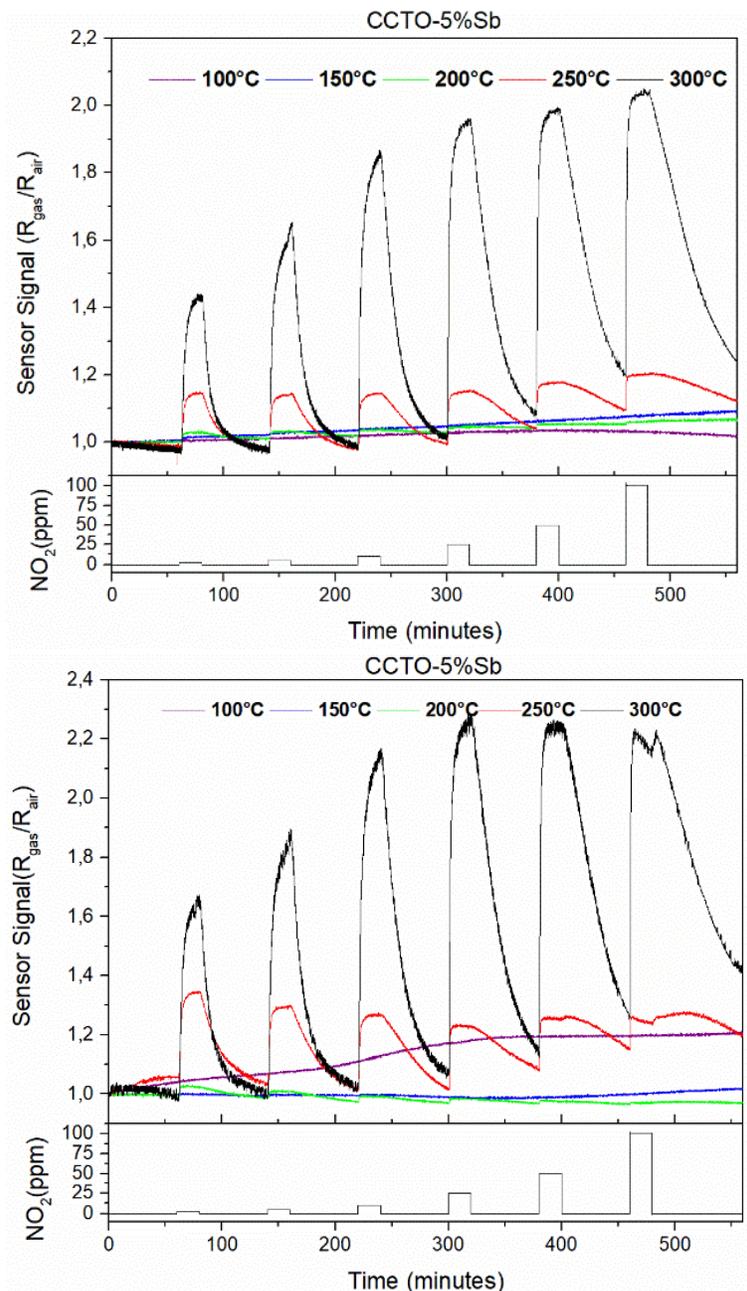


Figura 96: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de NO_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

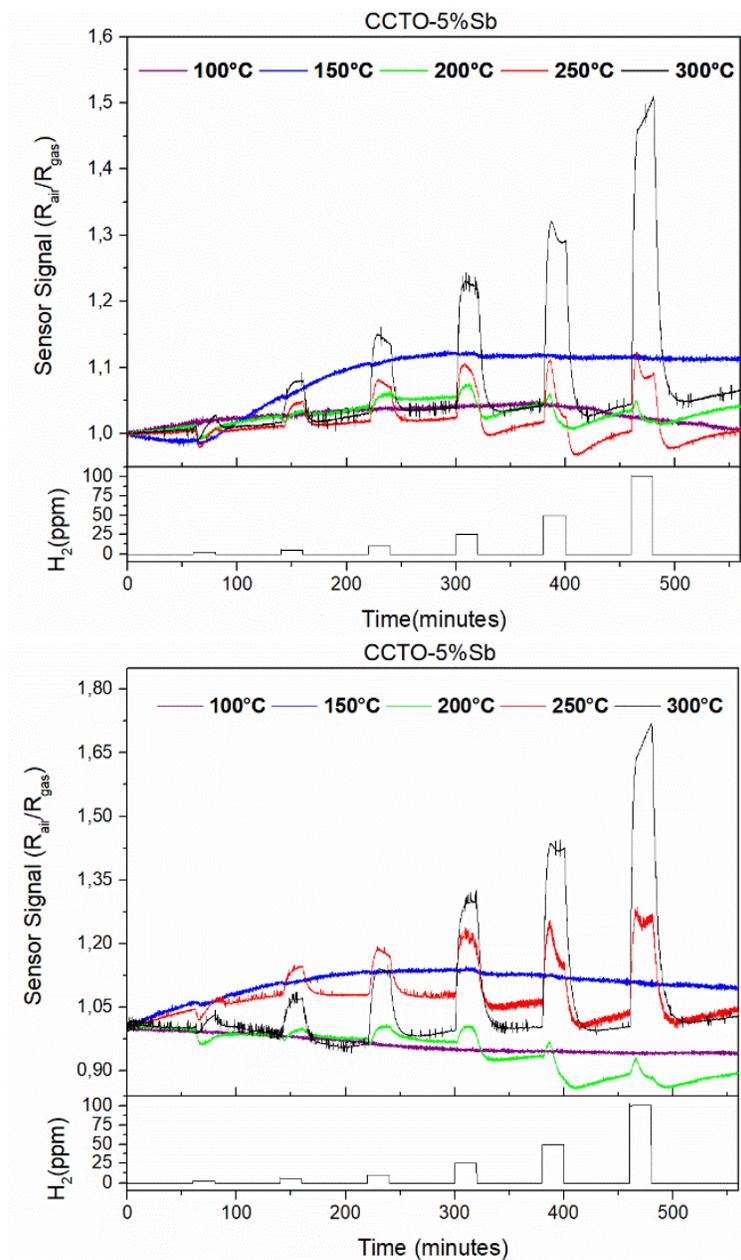


Figura 97: Señal del Sensor entregada expuesta a distintas concentraciones de H_2 y a distintas Temperaturas, en la parte (a) se encuentra la primera ronda y en (b) la respuesta de la segunda ronda.

Para el gas NO_2 se aprecia que estas medidas son reproducibles. Dado que se observa el mismo resultado para las dos mediciones que fueron realizadas. A 250°C aparece una señal baja e invariante y a 300°C se presenta la mejor señal, pero no supera el valor de 2,2 y varía muy poco ante el aumento de la concentración, a su vez, la medición lo hace en todas las concentraciones. Ante el gas H_2 , aparece señal a 250°C y a 300°C, pero el valor máximo es de 1,5 en un gráfico y de 1,7 en el otro.

b. Resultados de Selectividad

El análisis de selectividad fue llevado a cabo ante los gases de NO_2 , H_2 , CO , C_2H_4 y C_2H_2 a las Temperaturas de 250°C y 300°C .

i. Estudio CCTO

En la Figura 98 se observan dos gráficos obtenidos a 200°C , el primero muestra el comportamiento a todas las concentraciones y ante todos los gases; y el segundo, muestra la relación de la señal entre el gas de interés NO_2 con los otros gases, a una concentración de 100 ppm. En la Figura 99 se presentan los mismos gráficos, pero a una temperatura de 250°C .

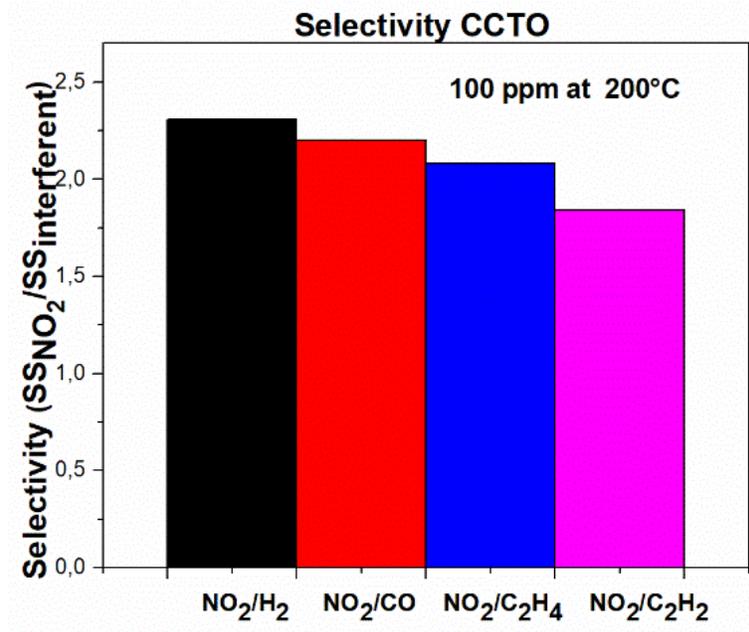
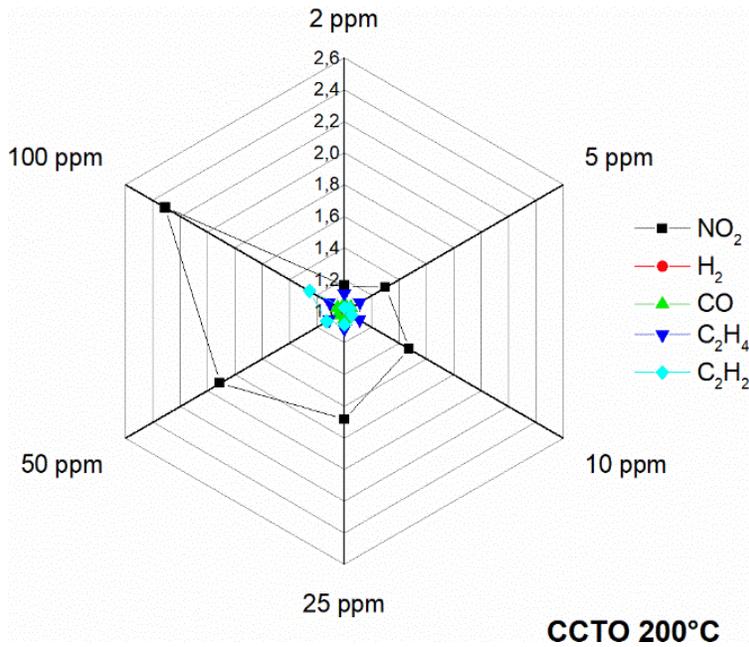


Figura 98: Selectividad de CCTO a 200°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 200°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es NO₂. Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con los otros gases, se observa que los valores van cercanos a 2. Lo que demuestra que es un sensor de consideración, no el mejor para el gas. Ante estos valores, el CCTO presenta selectividad.

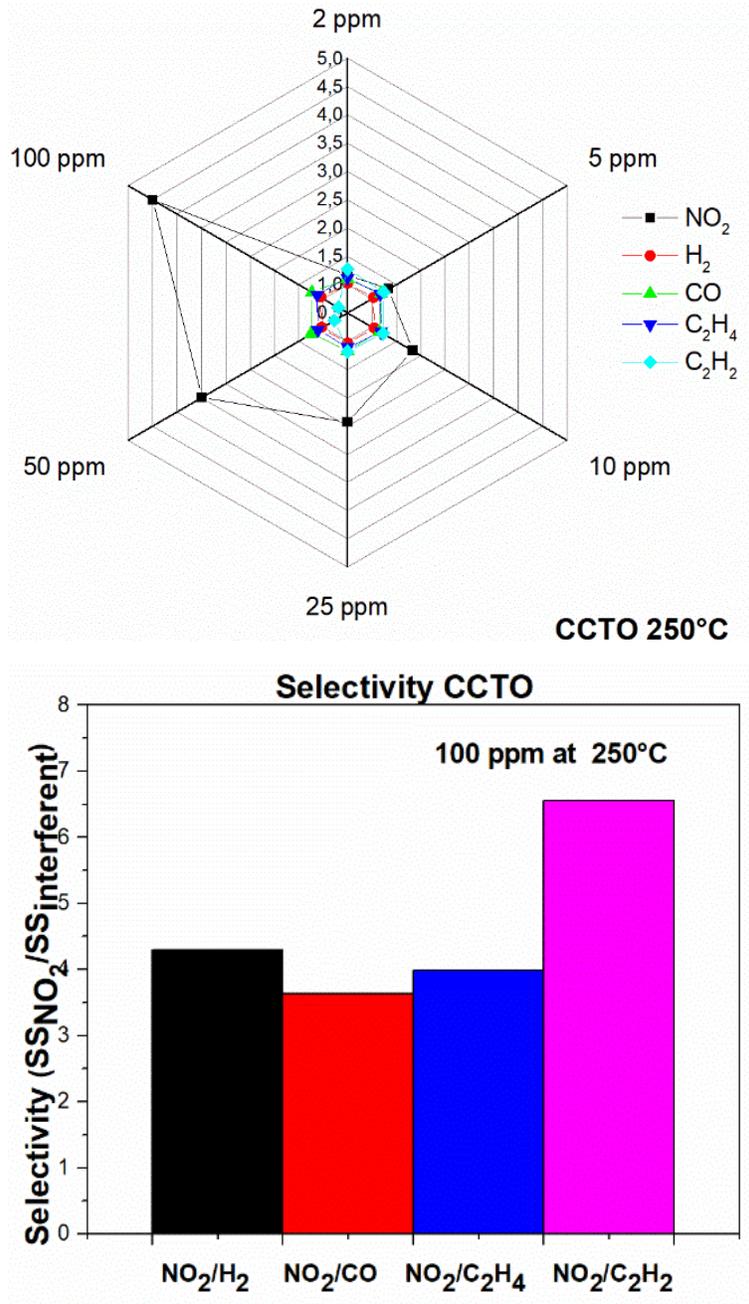


Figura 99: Selectividad de CCTO a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 250°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es para NO₂. Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con H₂, CO, C₂H₄, se observa que el valor es aprox de 4, que es un valor más considerable que el obtenido a 200°C, esto demuestra que tiene mejor señal para el NO₂ que para los otros gases. La relación entre NO₂ y C₂H₂, es un valor de 7 aprox. Lo que demuestra en este caso, es que el CCTO presenta una selectividad considerable. Ante estos valores, el CCTO presenta una buena selectividad.

El CCTO, es mejor utilizarlo a una temperatura de 250°C.

ii. Estudio CCTO dopado con platino al 3%

En la Figura 100 se observan dos gráficos a 200°C, el primero muestra el comportamiento a todas las concentraciones ante todos los gases analizados y el segundo, muestra la relación de la señal entre el gas de interés NO₂ con los otros gases, a una concentración de 100 ppm. En la Figura 101 se observan los mismos gráficos, pero a 250°C.

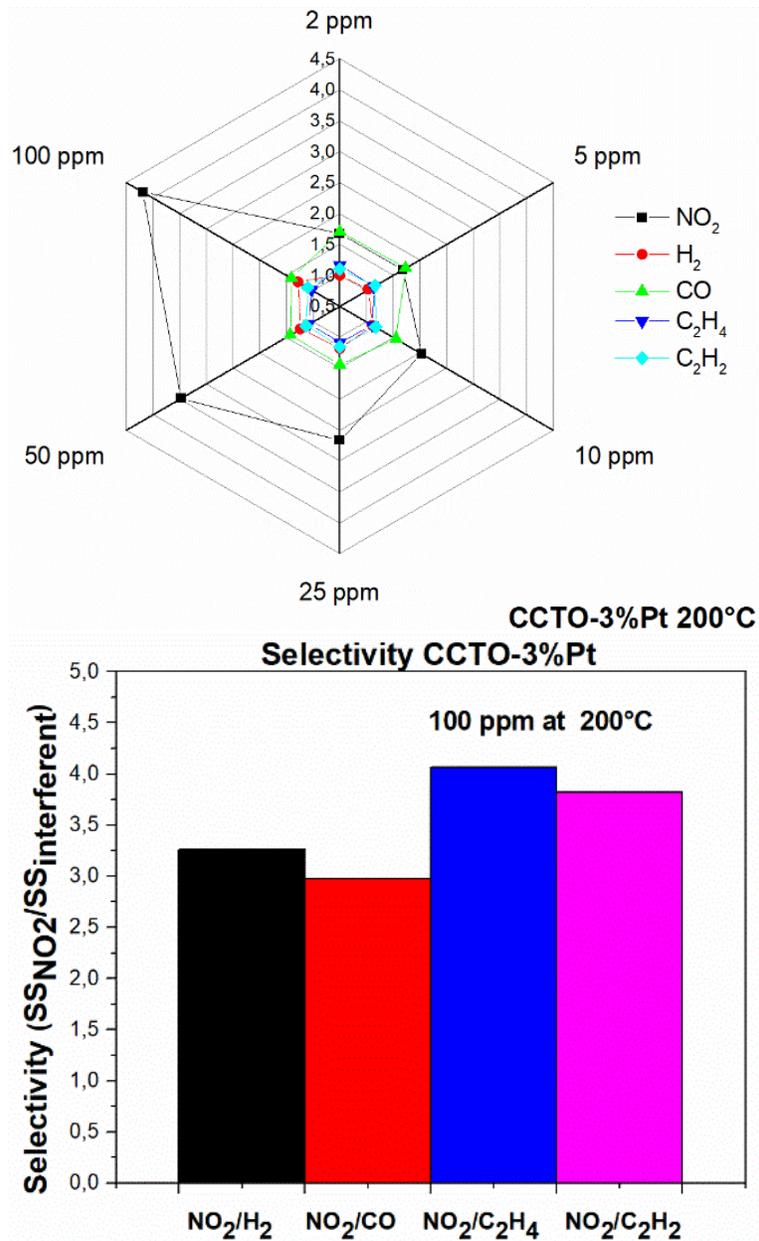


Figura 100: Selectividad de CCTO dopado con platino al 3% a 200°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 200°C y analizando todas las concentraciones, la mejor señal es ante NO₂ y la de CO aparece levemente. Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con los otros gases, se observa que los valores van entre valores de 3 y 4. Lo que demuestra que es un buen sensor para el NO₂. Ante estos valores, el CCTO dopado con platino al 3% presenta selectividad.

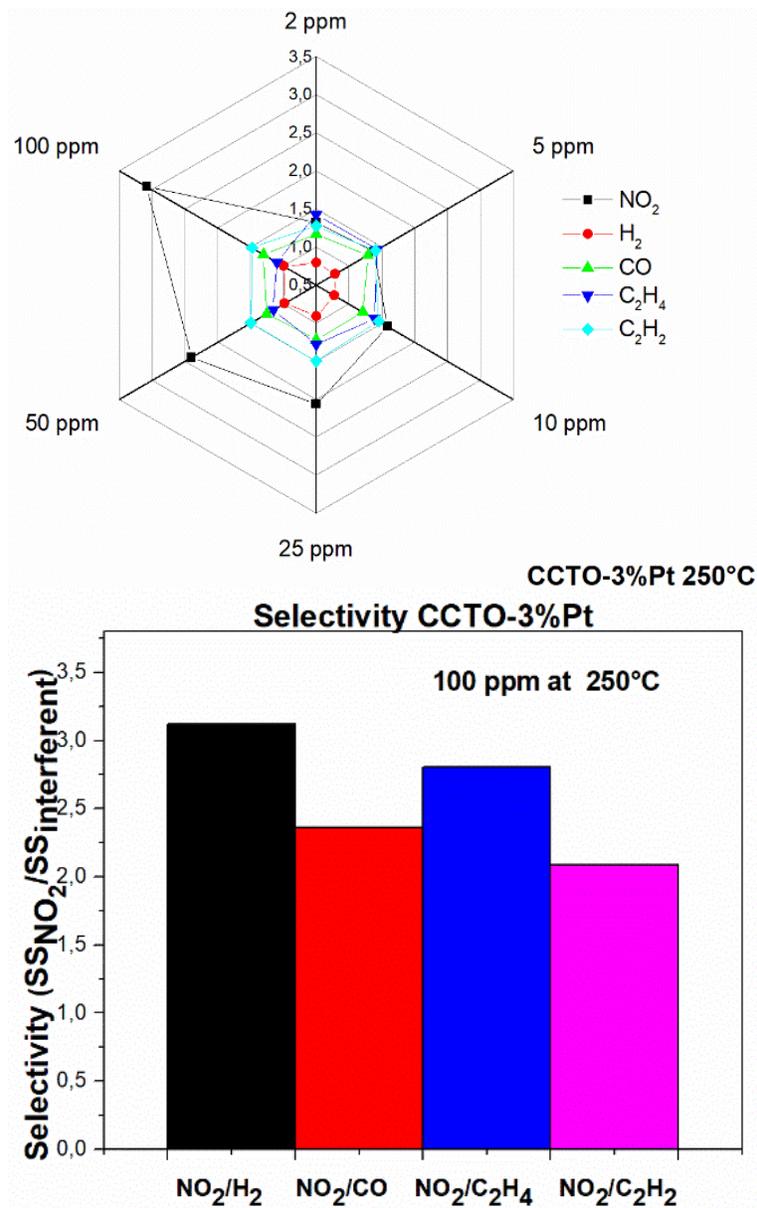


Figura 101: Selectividad de CCTO dopado con platino al 3% a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 250°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es para NO₂. Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con H₂, CO, C₂H₄ y C₂H₂ se observa que los valores van entre 2,4 y 3, que es un peor valor que el obtenido a 200°C, lo que demuestra en este caso, es que el CCTO presenta selectividad considerable.

El CCTO dopado con platino al 3% es mejor utilizarlo a una temperatura de 200°C.

iii. Estudio CCTO dopado con platino al 5%

En la Figura 102 se observan dos gráficos a una temperatura de 200°C, el primero muestra el comportamiento a todas las concentraciones ante todos los gases analizados y el segundo, muestra la relación de la señal entre el gas de interés NO₂ con los otros gases, a una concentración de 100 ppm. En la Figura 103 se presentan los mismos gráficos, pero a una temperatura de 250°C.

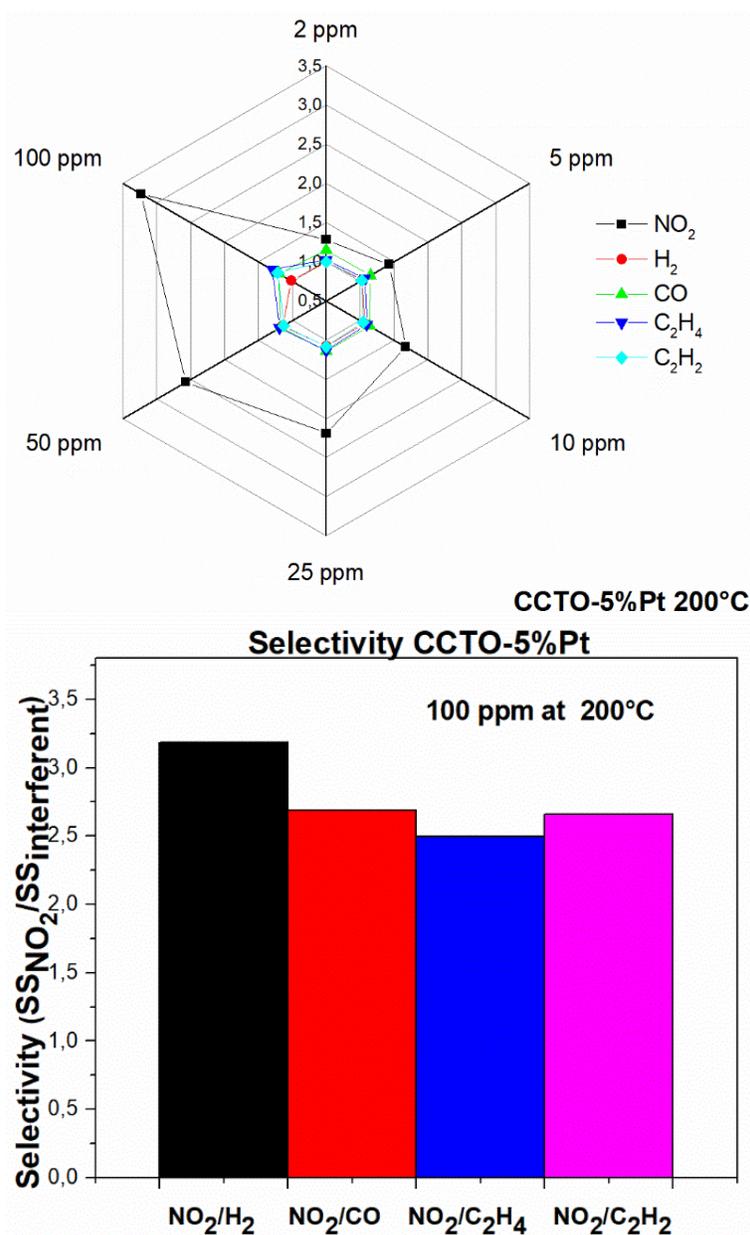


Figura 102: Selectividad de CCTO dopado con platino al 5% a 200°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 200°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es NO₂. Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con los otros gases, se observa que los valores van cercanos

a 3. Lo que demuestra que es un sensor de consideración. Ante estos valores, el CCTO dopado con platino al 5% presenta una selectividad considerable.

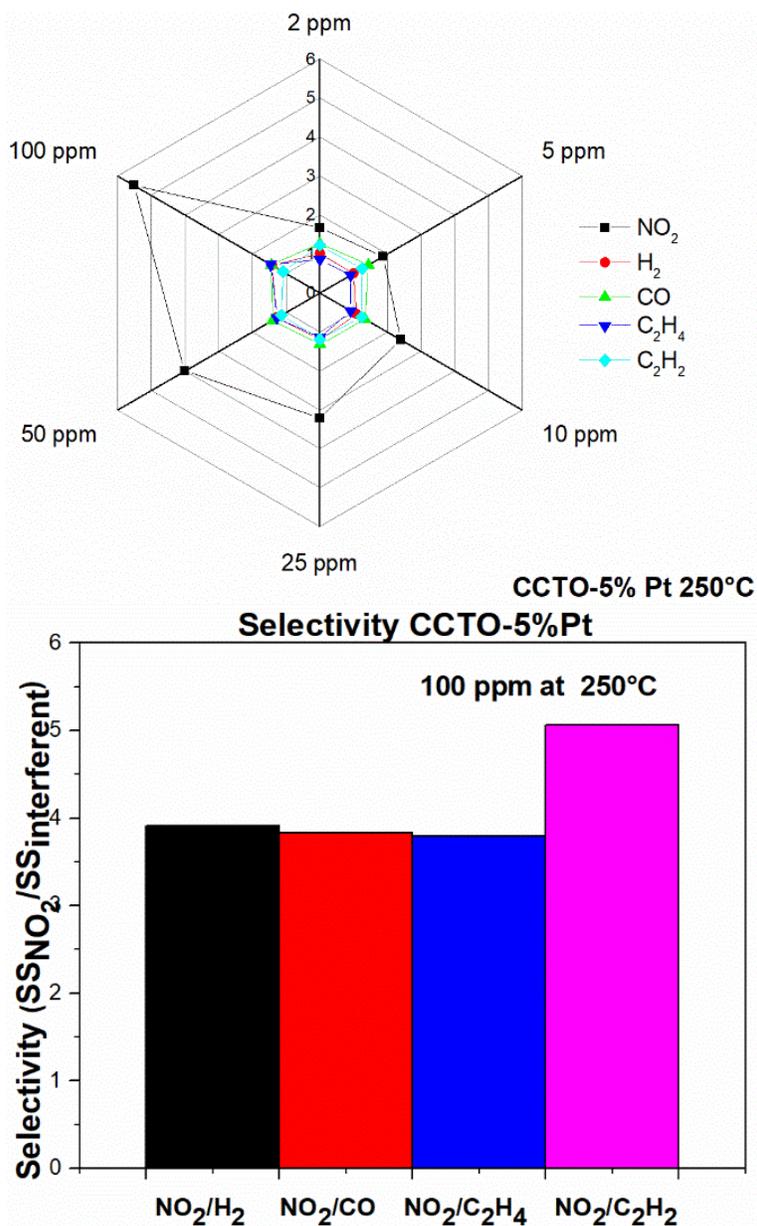


Figura 103: Selectividad de CCTO dopado con platino al 5% a 250°C, (a) todas las concentraciones y (b) a 100 ppm

A 250°C analizando todas las concentraciones, la mejor señal es para NO₂. Analizando solo a 100 ppm, la relación entre NO₂ con H₂, CO, C₂H₄, se observa que el valor es aprox de 4, que es un valor más considerable que el obtenido a 200°C, esto demuestra que tiene mejor señal para el NO₂ que para los otros gases. El valor de la relación entre NO₂ y C₂H₂ es de 5 aprox, lo que demuestra en este caso, es que el CCTO presenta una selectividad considerable. Ante estos valores, el CCTO dopado con platino al 5% presenta una buena selectividad.

El CCTO dopado con platino al 5% es mejor utilizarlo a una temperatura de 250°C.

iv. *Discusiones*

Con respecto a los resultados de las señales sensoras, para el CCTO puro y dopado con platino se observan las respuestas más significativas. Sin embargo, las que fueron dopadas con antimonio, no muestran valores destacables en la señal sensora ante el NO₂ es por eso, que se procede a no trabajar con ellas para la obtención de los datos de selectividad.

Analizando los resultados de selectividad se aprecia lo siguiente en términos generales.

- Para el CCTO y el CCTO dopado con platino al 3% y al 5% presenta una buena selectividad del gas NO₂, a ambas temperaturas de interés de selectividad que fueron a 200°C y a 250°C. Sin embargo, es importante señalar que para el CCTO dopado al 3% de Platino, es mejor las medidas a 200°C, esto último también se complementa con los resultados obtenidos en la caracterización del material, donde la impregnación es de la forma deseada.
- Para el CCTO dopado con platino al 5%, presenta un mejor valor en las medidas de reproducibilidad, comparado con el CCTO puro, donde los valores a 100 ppm son de 4 y 6 y para el CCTO dopado con platino al 5% son de 5 y 6.
- Esto puede deberse a la presencia de la impureza TiO₂. Ante esto, se puede pensar en la importancia que puede generar este material y el efecto positivo que puede generar, sobre todo conociendo que es un material que se usa bastante como dopante para mejorar la señal sensora ante NO₂, junto con el hecho que mientras menos policristalino sea el CCTO mejores son los resultados.

c. *Tiempo de respuesta y recuperación*

En la Tabla 18 se muestra el tiempo de respuesta en minutos para el material de CCTO puro y dopado con platino al 3% y al 5%, (los que presentaron las mejores respuestas sensoras) a distintas concentraciones de medición a una temperatura de 250°C, siendo esa temperatura en la que se obtienen los mejores resultados en el sensor.

Tabla 18: Tiempo de respuesta en minutos a 250°C a las distintas concentraciones estudiadas.

<u>Concentración</u> Material	2 ppm	5ppm	10ppm	25ppm	50 ppm	100 ppm
CCTO	4,1	17	14	10,7	11	7,8
	5,8	3,2	14,9	12	15,6	12
CCTO-3%Pt	5,9	2,4	12,1	14	11	13
	5,2	5,7	13	13,2	12	12
CCTO-5%Pt	3,8	2,2	11	11	11,6	12
	4,7	4,1	12	11,7	11,2	12

En la Tabla 19 se muestra el tiempo de recuperación en minutos para el material de CCTO puro y dopado con platino al 3% y al 5% a distintas concentraciones de medición a una temperatura de 250°C, siendo esa temperatura con los mejores resultados en el sensor.

Tabla 19: Tiempo de recuperación en minutos a 250°C a las distintas concentraciones estudiadas

Concentración Material	2 ppm	5ppm	10ppm	25ppm	50 ppm	100 ppm
CCTO	2	2	5,3	6,3	12	16
	2	4	5,8	11	15	20
CCTO-3%Pt	8	10	19	18	19	18
	17	23	21	15	29	33
CCTO-5%Pt	6	6	12	18,3	23,6	27,5
	12	14	16,2	21,5	30	33,6

Una de las motivaciones por las cuales se hace el uso de dopantes es el hecho de mejorar la señal sensora, y en segunda instancia los tiempos de respuesta y de recuperación a la mejor temperatura de trabajo que es de 250°C.

Ante esto, como no se observa una mejora evidente en la señal sensora, se procede a realizar el análisis más en detalle analizando los tiempos de respuesta y de recuperación.

Comparando los valores de CCTO dopado con platino al 3% y de CCTO, la señal obtenida es bastante similar con y sin efecto de dopante. Al igual que con la señal, los tiempos de respuesta son similares en todas las concentraciones. Para el caso del tiempo de recuperación no se presenta mejora, al contrario, son más altos los obtenidos con el dopante, este análisis se basa principalmente en las concentraciones más bajas.

Ahora, comparando los valores de CCTO dopado con platino al 5% con el CCTO, en este caso, la señal sensora presenta una leve mejora con el efecto del dopante, pero apreciando solo los tiempos de respuesta, estos son mejores por el efecto del dopante sobre todo a bajas concentraciones, a las concentraciones más altas estos son bastante similares. Para el caso de los tiempos de recuperación, siendo bastante similares.

6. CONCLUSIONES

Finalizado el estudio del CCTO puro y dopado con distintos materiales y a distintas concentraciones se concluye lo siguiente:

Los análisis mediante DRX mostraron que todos los materiales presentan los picos característicos del CCTO. Además, se encontraron impurezas remanentes del proceso de fabricación dependientes de los compuestos iniciales de síntesis. En las muestras preparadas a partir de nitratos se encontró TiO_2 , mientras que en las muestras obtenidas a base de carbonatos se presentaron diversas cantidades de CTO y CuO .

En los análisis de mediante SEM se observó que el CCTO puro obtenido a base de nitrato mediante la técnica sol-gel presenta aglomerados constituido por partículas nanoestructuradas irregulares con granos de entre 100 y 200 nm y por EDS, la composición obtenida presenta los elementos del CCTO en una relación esperada según la estequiometría del material. Aquella que es dopada con níquel además de esto, presenta porosidad.

El material obtenido a base de carbonatos, donde se obtuvo CCTO puro y dopado con platino y antimonio, al 3% y al 5% mediante la técnica de impregnación usando como base el CCTO puro, se aprecia que tanto el puro como el dopado con antimonio, presenta un aglomerado poroso de partículas, mientras que con platino presenta zonas de solo platino. Ante esto, tres muestras se usaron en las pruebas como sensor de gas, siendo CCTO puro y el dopado con antimonio.

En el caso de las segundas muestras obtenidas a base de nitratos, donde se obtuvo CCTO puro y dopado con platino y antimonio, al 3% y al 5% mediante la técnica de impregnación, se observó que el dopaje con antimonio no tiene una buena impregnación en ninguna de las concentraciones utilizadas, sino que tiene zonas con acumulación del material. Por otro lado, el CCTO dopado con platino, es analizado en profundidad mediante TEM, donde se observa que la concentración del dopante afecta para tener una buena impregnación.

Específicamente, el CCTO dopado con platino al 3%, tiene una buena impregnación lo que se refleja en la imagen obtenida en TEM, donde específicamente en la parte con la enumeración 2, muestra el material CCTO que es de partículas micrométricas de morfología irregular y alrededor se presenta platino nanométrico, sin embargo, en otras zonas hay solo platino y/o solo CCTO, por lo tanto, lo que se concluye en el experimento es que se tiene un porcentaje de Pt que excede el óptimo el porcentaje de platino excede lo óptimo.

Con un dopaje al 5%, se presenta una excesiva cantidad de platino, reflejándose en las imágenes obtenidas mediante TEM y SEM, donde mediante TEM se intuye la presencia de platino en ciertas zonas y que se verifica en SEM donde hay zonas con presencia de CCTO puro y otras de solo platino.

Con los resultados de la caracterización, las cinco muestras obtenidas a base de nitratos serán analizadas como sensor de gas.

Con respecto al estudio de la aplicación del material como sensor de gas, se observa que el CCTO puro y el CCTO dopado presenta respuestas tanto del tipo p como tipo n ante los gases oxidantes y reductores. En este caso se usó NO_2 como gas oxidante y H_2 como gas reductor.

Ejemplo de ello es lo visualizado en la Figura 56, donde el CCTO puro obtenido mediante nitratos presenta respuesta tipo n, donde la relación para obtener la señal es graficada entre gas analito/ aire; y en la Figura 82, donde se muestra la señal para el CCTO puro obtenido con nitratos presenta una respuesta tipo p, donde la relación para obtener la señal graficada es de aire/ gas analito.

Si bien, ambos presentan los mismos precursores y mismas condiciones de obtención del material, se observa que el comportamiento no es el mismo; según los antecedentes bibliográficos existentes, esto era altamente probable en CCTO, debido a su variabilidad en comportamiento. Además, cabe destacar que los resultados fueron obtenidos en distintos tiempos, uno en año 2021 y otro en año 2023, afectando probablemente las condiciones de preparación de este.

Analizando la aplicación del material CCTO puro y dopado con níquel, antimonio y platino, se analizaron a 5 temperaturas distintas desde los 100°C a los 300°C y a 6 concentraciones distintas desde 2 ppm a 100 ppm, todos presentan respuesta ante el gas de interés en estudio que es el NO_2 . Los mejores resultados en términos de temperatura varían según los precursores usados donde con nitratos, esta es de 250°C y para los carbonatos, es de 300°C .

Ahora, comparando el tema de los dopantes, los que presentan mejores resultados son con platino y con el CCTO puro obtenido a base de los precursores de nitratos, tanto en el año 2021 como el 2023. Analizando la Figura 86, para el CCTO dopado con platino al 3% se observa una mejora en la temperatura de medición, que disminuye de 250°C a 200°C . Y con el dopaje al 5% de platino, las mejoras no son en término de temperatura, esta es de 250°C pero mejora levemente la señal del sensor.

Con esto, se concluye que las mejores señales sensoras son para el CCTO a base de nitratos y dopado con platino al 3%.

En la primera ronda de medidas, no fue posible confirmar la reproducibilidad, dado que no se hizo repetición del análisis, pero sí se realizó en las segundas mediciones, donde se confirmó que, tanto para el CCTO obtenido a base de carbonatos y el de nitratos, las medidas son reproducibles entre distintas muestras excepto con el precursor de carbonato dopada con antimonio al 5%. De esto se concluye que, en general, hay veracidad en los resultados generados.

En el ámbito de selectividad, se comparó la señal sensora obtenida con los gases de NO_2 y H_2 con lo obtenido a las dos mejores temperaturas de estudio y en todas las concentraciones, ante los gases de CO , C_2H_2 , C_2H_4 .

Mediante esto, se observa que el CCTO puro y dopado con platino a base de precursores de nitratos, presenta mejor respuesta a NO_2 y que, a base de precursores de carbonatos, el CCTO puro y dopado con antimonio presenta mejores resultados para el gas C_2H_2 . Esta diferencia en la señal sensora se atribuye a las impurezas que se obtuvieron.

Por esto, se aprecia la importancia de la impureza TiO_2 , ya que se interpreta que esta genera una mejora en la señal sensora ante el gas NO_2 . De hecho, hay estudios de referencia que demuestran la importancia que tiene el TiO_2 para ser usado como dopante para mejorar las señales sensoras ante este gas. Con la presencia de esta impureza, se observa mejora en la temperatura de medición para el CCTO, siendo entre 200°C y 250°C .

Analizando el mecanismo de reacción para el CCTO puro obtenido en el 2021, se considera que el cobre debe ser catalizador, lo cual permite que el CCTO sea utilizado como sensor, no así el CTO. Esto se intuía por estudios obtenidos en la tesis de magíster de Josefina Caroca, y a su vez se demuestra que cuando aparece como impureza solo genera efectos negativos en las medidas sensoras ante NO_2 . Además, se verifica que la interacción del gas NO_2 es con el oxígeno proveniente del aire seco que previamente interactuó con el CCTO y que la temperatura con la que se tienen los mejores resultados es de 250°C .

En general, se concluye que para la detección de NO_2 , el CCTO no es un candidato idóneo y, que los donantes no generan mejoras ante este gas.

7. Proyecciones a Futuro

Para futuro, es importante hacer el estudio del mecanismo de reacción ante el gas NO_2 para el CCTO dopado con platino y hacer el mecanismo de reacción para el CCTO dopado con antimonio al 3% ante el gas C_2H_2 .

De esta manera se buscará entender la interacción que ocurre entre el material y el gas en estudio.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Fundación, “Tipos de contaminación y sus principales consecuencias,” *fundacionaquae.org*, 2021. <https://www.fundacionaquae.org/wiki/tipos-contaminacion/>
- [2] A. Fundación, “¿Qué es la contaminación ambiental?,” *fundacionaquae.org*, 2021. <https://www.fundacionaquae.org/wiki/causas-contaminacion-ambiental/>
- [3] U. Tamir Bayarsaikhan, “El 99% de la población mundial respira aire contaminado,” *Noticias ONU*, 2022. <https://news.un.org/es/story/2022/04/1506592>
- [4] Organización Mundial de la Salud, “Contaminación Atmosférica,” *who.int*, 2022. <https://www.who.int/es/health-topics/air-pollution>
- [5] E. C. y T. E. Conselleria de Agricultura, Desarrollo Rural, “La contaminación Atmosférica,” *Generalitat Valenciana*. <https://agroambient.gva.es/es/web/calidad-ambiental/la-contaminacion-atmosferica>
- [6] S. D, “Contaminantes Atmosféricos,” *todo argentina*, 2019. https://www.todo-argentina.net/ecologia/ecologia_medio_ambiente/contaminantes_atmosfericos.php?i dpagina=1891
- [7] R. de C. de la C. A. de A. (RCCAVAL), “óxidos de Nitrógeno NO/NO₂,” *Valladolid.es*, 2022. <https://www.valladolid.es/es/rccava/contaminantes/oxidosenitrogeno-no2>
- [8] H. O. Benavides, “Información técnica sobre Gases de Efecto Invernadero y el cambio climático.,” *Ideam*, pp. 1–102, 2007, doi: IDEAM–METEO/008-2007.
- [9] J. Elcacho, “Nuevo episodio del fenómeno El Niño este año: alerta de la Organización Meteorológica Mundial,” *La Vanguardia*, 2023. <https://www.lavanguardia.com/natural/20230302/8795405/nuevo-episodio-fenomeno-nino-ano-alerta-organizacion-meteorologica-mundial.html>
- [10] JUAN PEDRO CHUET-MISSÉ, “NO₂, el peligroso contaminante que afecta la capacidad de atención de los niños,” *La Vanguardia*, 2017. <https://www.lavanguardia.com/natural/20170226/42280025427/no2-dioxido-de-nitrogeno-peligroso.html>
- [11] F. Luis and G. Moncayo, *¿Qué es el Efecto Invernadero?* -. 2015. [Online]. Available: <http://cambioclimaticoglobal.com/efecto-invernadero>
- [12] S. Paraschiv, N. Barbuta-Misu, and S. L. Paraschiv, “Influence of NO₂, NO and meteorological conditions on the tropospheric O₃ concentration at an industrial station,” *Energy Reports*, vol. 6, pp. 231–236, 2020, doi: 10.1016/j.egyr.2020.11.263.
- [13] IQAir, “Dióxido de Nitrógeno,” *iqair.com*, 2023. <https://www.iqair.com/es/newsroom/nitrogen-dioxide>

- [14] G. S. C. y Araraquara, “Unesp de Araraquara desarrolla sensor que detecta gas tóxico y consume menos energía,” *g1*, 2021. <https://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/noticia/2021/06/24/unesp-de-araraquara-desenvolve-sensor-que-detecta-gas-toxico-e-gasta-menos-energia.ghtml>
- [15] Ferrovial-recursos, “¿Cómo se produce la lluvia ácida?,” *ferrovial*, 2023. <https://www.ferrovial.com/es/recursos/lluvia-acida/>
- [16] I. Juste, “Lluvia ácida: definición, causas y consecuencias,” *Ecología verde*, 2022. <https://www.ecologiaverde.com/lluvia-acida-definicion-causas-y-consecuencias-1052.html>
- [17] Envera, “Agenda 2030: así contribuye Envera a once Objetivos de Desarrollo Sostenible,” *grupoenvera.org*. https://grupoenvera.org/sin-categoria/agenda-2030-asi-contribuye-envera-once-los-objetivos-desarrollo-sostenible/?gclid=Cj0KCQjw8e-gBhD0ARIsAJiDsaUam9MiywV3p_xlb-dGx2aILJi08lhQgLWg4T-H5a-uocRJtBQPXIaAkbxEALw_wcB
- [18] C. Atiende, “Medidas para mejorar la calidad del aire,” *Chileatiende.gorb*, 2022. <https://www.chileatiende.gob.cl/fichas/35415-medidas-para-mejorar-la-calidad-del-aire>
- [19] A. Dey, “Semiconductor metal oxide gas sensors: A review,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 229, no. December 2017, pp. 206–217, 2018, doi: 10.1016/j.mseb.2017.12.036.
- [20] L. Farrera, “Conductores Semiconductores y Aislantes,” *Proc. Indian Concr. Inst. Asian Conf. Ecstasy Concr.*, pp. 1–8, 2010, [Online]. Available: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf
- [21] F. Farandato, “Materiales semiconductores y diodos.pdf,” no. C, pp. 3–7, 2017.
- [22] A. Gurlo, U. Weimar, and N. B. V. çersan, “Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides,” pp. 683–738, 2005, doi: 10.1201/9781420028126.ch22.
- [23] N. Yamazoe and K. Shimano, *Fundamentals of semiconductor gas sensors*, Second Edi. Elsevier, 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-102559-8.00001-X.
- [24] M. N. Islam and R. B. Channon, “Electrochemical sensors,” *Bioeng. Innov. Solut. Cancer*, vol. 74, no. 12, pp. 47–71, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-813886-1.00004-8.
- [25] A. Hierlemann and H. Baltes, “CMOS-based chemical microsensors,” *Analyst*, vol. 128, no. 1, pp. 15–28, 2003, doi: 10.1039/b208563c.
- [26] A. Fort *et al.*, “Selectivity enhancement of SnO₂ sensors by means of operating temperature modulation,” *Thin Solid Films*, vol. 418, no. 1, pp. 2–8, 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00575-8.
- [27] H. Cao, “Chemical sensors,” *Minim. Invasive Med. Technol.*, vol. 70, no. 12, pp. 1–25, 2016, doi: 10.1201/9781420046359-c11.
- [28] M. Ahmadipour, M. F. Ain, and Z. A. Ahmad, “A Short Review on Copper Calcium

Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 291–311, 2016, doi: 10.1007/s40820-016-0089-1.

- [29] A. D’Amico and C. Di Natale, *Introduction to semiconductor gas sensors*, Second Edi. Elsevier, 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-102559-8.00004-5.
- [30] N. Bârsan, M. Huebner, and U. Weimar, *Conduction mechanism in semiconducting metal oxide sensing films*. 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-102559-8.00002-1.
- [31] G. Korotcenkov, “Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [32] N. Bârsan and U. Weimar, “Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 20, 2003, doi: 10.1088/0953-8984/15/20/201.
- [33] N. Barsan and U. Weimar, “Conduction model of metal oxide gas sensors,” *J. Electroceramics*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, 2001, doi: 10.1023/A:1014405811371.
- [34] G. Korotcenkov and B. K. Cho, “Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 244, pp. 182–210, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.12.117.
- [35] G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, and N. Yamazoe, “Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 80, no. 2, pp. 125–131, 2001, doi: 10.1016/S0925-4005(01)00890-5.
- [36] N. Yamazoe and K. Shimano, “Theoretical approach to the gas response of oxide semiconductor film devices under control of gas diffusion and reaction effects,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 154, no. 2, pp. 277–282, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.01.018.
- [37] A. Boontum, D. Phokharatkul, J. H. Hodak, A. Wisitsoraat, and S. K. Hodak, “H₂S sensing characteristics of Ni-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ films synthesized by a sol-gel method,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 260, pp. 877–887, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.01.090.
- [38] S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, and J. Xu, “Synthesis of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic via a sol-gel method,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 6, pp. 1404–1407, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.041.
- [39] P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, “SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 3, pp. 505–529, 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.011.
- [40] “Imone ahn,” *Naturwissenschaften*, 2002.
- [41] Y. H. Lin, M. Li, C. W. Nan, J. Li, J. Wu, and J. He, “Grain and grain boundary

- effects in high-permittivity dielectric NiO-based ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 3, pp. 2004–2007, 2006, doi: 10.1063/1.2227636.
- [42] C. H. Zhang *et al.*, “Microstructure and electrical properties of sol-gel derived Ni-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. SUPPL. 1, pp. s127–s132, 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(12)61696-3.
- [43] M. Boomashri *et al.*, “Detection of ammonia gas at room temperature through Sb doped SnO₂ thin films: Improvement in sensing performance of SnO₂,” *Ceram. Int.*, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.11.192.
- [44] A. A. Felix, E. Longo, J. A. Varela, and M. O. Orlandi, “Gas sensing and conductivity relationship on nanoporous thin films: A CaCu₃Ti₄O₁₂ case study,” *Thin Solid Films*, vol. 604, pp. 69–73, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2016.02.051.
- [45] I. Ciencia and Y. T. D. E. Capas, “I. generalidades”.
- [46] J. Gabriel and R. Juarez, “Universidad Autónoma de Baja California Facultad de Ingeniería , Arquitectura y Diseño Síntesis y caracterización de galato de zinc dopado con cromo (ZnGa₂O₄: Cr³⁺) recubierto con sílice para su posible aplicación en Tesis que para obtener el título,” no. August 2019, 2020, doi: 10.13140/RG.2.2.11972.58247.
- [47] P. F. Quero, “MT772 Química de Materiales Contenido de la semana,” 2021.
- [48] G. El, “2. EL proceso sol-gel 2.1,” pp. 25–38.
- [49] Unesp, “Proceso Sol-Gel,” *unesp*, 2023. <https://igce.rc.unesp.br/#!/departamentos/fisica/materiais-multifuncionais-ceramicos-e-hibridos/linhas-de-pesquisa/processo-sol-gel/>
- [50] M. H. Wang, B. Zhang, and F. Zhou, “Preparation and characterization of CaCu₃Ti₄O₁₂ powders by non-hydrolytic sol-gel method,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 70, no. 1, pp. 62–66, 2014, doi: 10.1007/s10971-014-3274-z.
- [51] M. para la T. E. y el R. Demográfico, “Valorización Energética/Tratamientos Térmicos,” *Sistema de tratamiento*, 2023. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Pirolisis.aspx>
- [52] E. Swatsitang, A. Niyompan, and T. Putjuso, “Giant dielectric, low dielectric loss, and non-ohmic properties of nanocrystalline CaCu₃Ti₄O₁₂,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, no. 9, pp. 3514–3520, 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1278-z.
- [53] P. Mao, J. Wang, S. Liu, L. Zhang, Y. Zhao, and L. He, “Grain size effect on the dielectric and non-ohmic properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics prepared by the sol-gel process,” *J. Alloys Compd.*, vol. 778, pp. 625–632, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.200.
- [54] J. Liu, R. W. Smith, and W.-N. Mei, “ ChemInform Abstract: Synthesis of the Giant Dielectric Constant Material CaCu₃Ti₄O₁₂ by Wet-Chemistry Methods. ,” *ChemInform*, vol. 39, no. 8, pp. 6020–6024, 2008, doi: 10.1002/chin.200808028.

- [55] A. A. Felix, J. L. M. Rupp, J. A. Varela, and M. O. Orlandi, “Multi-functional properties of CaCu 3Ti 4O 12 thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 5, 2012, doi: 10.1063/1.4751344.
- [56] Z. Chen *et al.*, “Hydrogen sensors based on Pt-decorated SnO 2 nanorods with fast and sensitive room-temperature sensing performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 811, p. 152086, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152086.
- [57] Danielrdz3@gmail.com, “¿Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria?,” *Espectrometria*, 2020. <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/>
- [58] M. Perutz, “Dispersión y difracción. Ley de Bragg,” *CSIC Cristalografía*, 1996. https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html
- [59] “química y microscopía Microscopía Electrónica,” pp. 1–28.
- [60] T. Scientific, “Espectroscopia de energía dispersiva,” *ThermoFisher*, 2023. <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/eds-technology.html>
- [61] Shimadzu, “Espectroscopia de Rayos X Dispersivo En Energia EDX,” *cromtek*, 2019. <https://www.cromtek.cl/producto/edx/>
- [62] M. Bradley, “Conceptos básicos de FTIR,” *ThermoFisher*, 2023. <https://www.thermofisher.com/cl/es/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html#:~:text=¿En qué consiste la técnica,la>
- [63] Bruker, “¿Qué es la espectroscopía infrarroja y FT-IR?¿Hay alguna diferencia?,” *Guía de espectroscopía infrarroja*, 2023. <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [64] T. Russ *et al.*, “In Operando Investigation of the Concentration Dependent NO₂Sensing Mechanism of Bi₂S₃Nanorods at Low Temperatures and the Interference of O₃,” *ACS Sensors*, vol. 7, no. 10, pp. 3023–3031, 2022, doi: 10.1021/acssensors.2c01319.
- [65] G. Isapour *et al.*, “In situ DRIFT studies on N₂O formation over Cu-functionalized zeolites during ammonia-SCR,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 12, pp. 3921–3936, 2022, doi: 10.1039/d2cy00247g.
- [66] H. Y. Chen *et al.*, “Formation of NO⁺ and its possible roles during the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ on Cu-CHA catalysts,” *Catal. Today*, vol. 320, pp. 61–71, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2017.12.022.
- [67] M. J. Pavlovich *et al.*, “Air spark-like plasma source for antimicrobial NO_x generation,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 50, 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/50/505202.

- [68] S. Roso, D. Degler, E. Llobet, N. Barsan, and A. Urakawa, "Temperature-Dependent NO₂ Sensing Mechanisms over Indium Oxide," *ACS Sensors*, vol. 2, no. 9, pp. 1272–1277, 2017, doi: 10.1021/acssensors.7b00504.
- [69] T. Ueda, I. Boehme, T. Hyodo, Y. Shimizu, U. Weimar, and N. Barsan, "Effects of Gas Adsorption Properties of an Au-Loaded Porous In₂O₃ Sensor on NO₂-Sensing Properties," *ACS Sensors*, vol. 6, no. 11, pp. 4019–4028, 2021, doi: 10.1021/acssensors.1c01412.
- [70] D. Wang, C. Han, C. Zheng, H. Fang, D. Xu, and H. Zhao, "Fabrication of a ppb-level NO₂ gas sensor by sensitizing nanobundles assembled by In₂O₃ nanotubes with TiO₂ quantum dots," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 387, no. 2, p. 133833, 2023, doi: 10.1016/j.snb.2023.133833.
- [71] D. Chen *et al.*, "High sensitive room temperature NO₂ gas sensor based on the avalanche breakdown induced by Schottky junction in TiO₂-Sn₃O₄ nanoheterojunctions," *J. Alloys Compd.*, vol. 912, no. 2, p. 165079, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.165079.

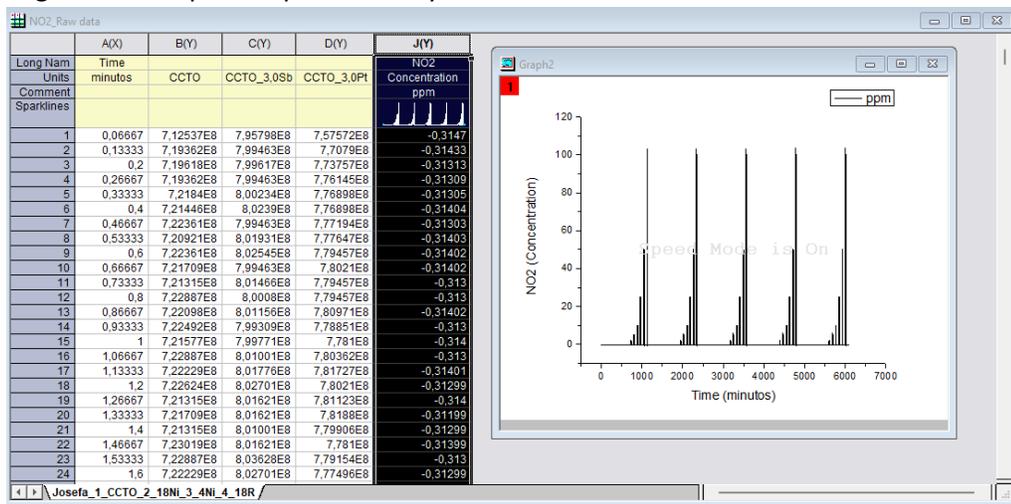
ANEXOS

ANEXO A: Procesamiento de datos en Brasil

- Cabe destacar que todos los datos fueron entregados en un solo archivo, donde están las mediciones a todas las temperaturas y a todas las concentraciones

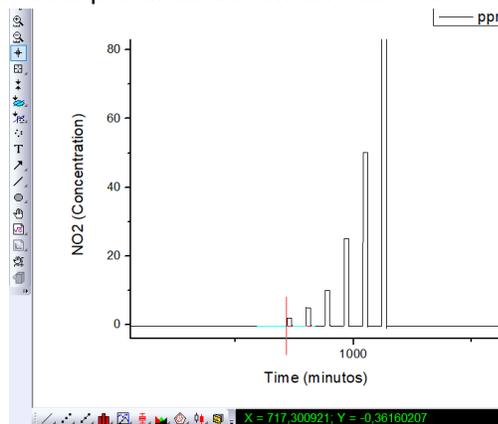
ANEXO A.1 Obtención de gráficos de Señal de Sensor

1. Pasar el Tiempo a minutos, y graficar la concentración del gas, de esta manera se pueden averiguar los tiempos en que se inicia y se termina cada una de las mediciones



En la Figura, se aprecian 5 tramos de gráficos, cada uno corresponde a los datos de las temperaturas a 100°C, 150°C, 200°C, 250°C y 300°C, en ese orden, de manera ascendente o descendente.

2. Una vez finalizado todo, se realiza un zoom a cada uno de los tramos, y se observa el tiempo en el que comienzan las medidas, una vez visto eso, se eligen los datos una hora antes y una hora después de la presencia de concentraciones



- Una vez conocido los valores, se realiza la separación de los datos por Temperatura, y se separan por carpetas, y se agregaron nuevas columnas que corresponden a las señales sensoras.

Long Name	Time	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)
Units	Seconds	CCTO	CCTO_3_0Sb	CCTO_3_0Pt	NO2	CCTO	CCTO-3b	CCTO-3Pt
Comments					concentratio			
					ppm			
1	0	6,39821E8	7,02691E8	6,67555E8	-0,30593	1	1	1
2	0,06667	6,39411E8	7,01975E8	6,68782E8	-0,30695	0,99936	0,99898	1,00184
3	0,13333	6,39821E8	7,02333E8	6,69564E8	-0,30694	1	0,99949	1,00301
4	0,2	6,39204E8	7,02452E8	6,68446E8	-0,30795	0,99904	0,99966	1,00133
5	0,26667	6,39717E8	7,02094E8	6,69677E8	-0,30594	0,99984	0,99915	1,00318
6	0,33333	6,39717E8	7,01384E8	6,67891E8	-0,30695	0,99984	0,99814	1,0005
7	0,4	6,39101E8	7,02333E8	6,67336E8	-0,30594	0,99887	0,99949	0,99967
8	0,46667	6,39925E8	7,01741E8	6,67779E8	-0,30694	1,00016	0,99865	1,00034
9	0,53333	6,39411E8	7,03644E8	6,68558E8	-0,30694	0,99936	1,00136	1,0015
10	0,6	6,39308E8	7,02452E8	6,66778E8	-0,30694	0,9992	0,99966	0,99884
11	0,66667	6,39514E8	7,02452E8	6,68226E8	-0,30594	0,99952	0,99966	1,00101
12	0,73333	6,38791E8	7,0293E8	6,69677E8	-0,30694	0,99839	1,00034	1,00318

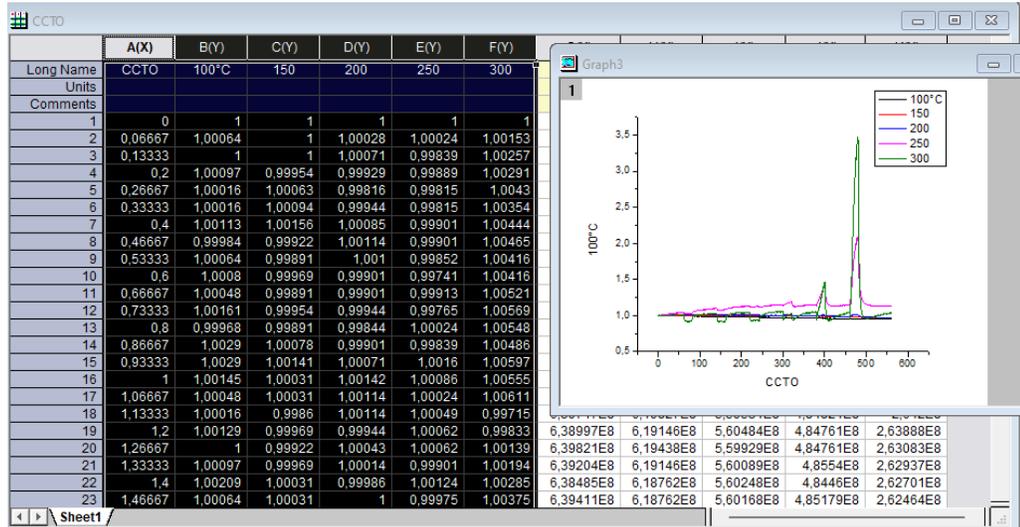
- Para agregar las columnas de las señales sensoras, se coloca la relación entre los valores entregados por la columna donde están los datos de todas las resistencias con el primer valor que aparece, que se toma como la resistencia base.

Long Name	Time	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)
Units	Seconds	CCTO	CCTO_3_0Sb	CCTO_3_0Pt	concentratio	CCTO
Comments					ppm	
1	0	6,39821E8	7,02691E8	6,67555E8	-0,30593	0,99936
2	0,06667	6,39411E8	7,01975E8	6,68782E8	-0,30695	1
3	0,13333	6,39821E8	7,02333E8	6,69564E8	-0,30694	0,99904
4	0,2	6,39204E8	7,02452E8	6,68446E8	-0,30795	0,99984
5	0,26667	6,39717E8	7,02094E8	6,69677E8	-0,30594	0,99984
6	0,33333	6,39717E8	7,01384E8	6,67891E8	-0,30695	0,99887
7	0,4	6,39101E8	7,02333E8	6,67336E8	-0,30594	1,00016
8	0,46667	6,39925E8	7,01741E8	6,67779E8	-0,30694	0,99936
9	0,53333	6,39411E8	7,03644E8	6,68558E8	-0,30694	0,9992
10	0,6	6,39308E8	7,02452E8	6,66778E8	-0,30694	0,99952
11	0,66667	6,39514E8	7,02452E8	6,68226E8	-0,30594	0,99839
12	0,73333	6,38791E8	7,0293E8	6,69677E8	-0,30694	1,00032
13	0,8	6,40028E8	7,03165E8	6,67001E8	-0,30694	0,99711
14	0,86667	6,3797E8	7,0293E8	6,70239E8	-0,30795	1,00034
15	0,93333	6,3797E8	7,0293E8	6,70465E8	-0,30493	1,00436
16	1	6,38894E8	7,01856E8	6,68003E8	-0,30594	0,99855
17	1,06667	6,39514E8	7,01741E8	6,6867E8	-0,30694	0,99881
18	1,13333	6,39717E8	7,02213E8	6,67443E8	-0,30694	1,00067
19	1,2	6,38997E8	7,0496E8	6,68003E8	-0,30594	0,99952
20	1,26667	6,39821E8	7,01384E8	6,68446E8	-0,30593	0,99865
21	1,33333	6,39204E8	7,01741E8	6,68558E8	-0,30594	0,99932
22	1,4	6,38485E8	7,03165E8	6,69007E8	-0,30594	0,99871
23	1,46667	6,39411E8	7,01384E8	6,69789E8	-0,30695	1,00323
24	1,53333	6,38791E8	7,03045E8	6,69902E8	-0,30493	0,99814

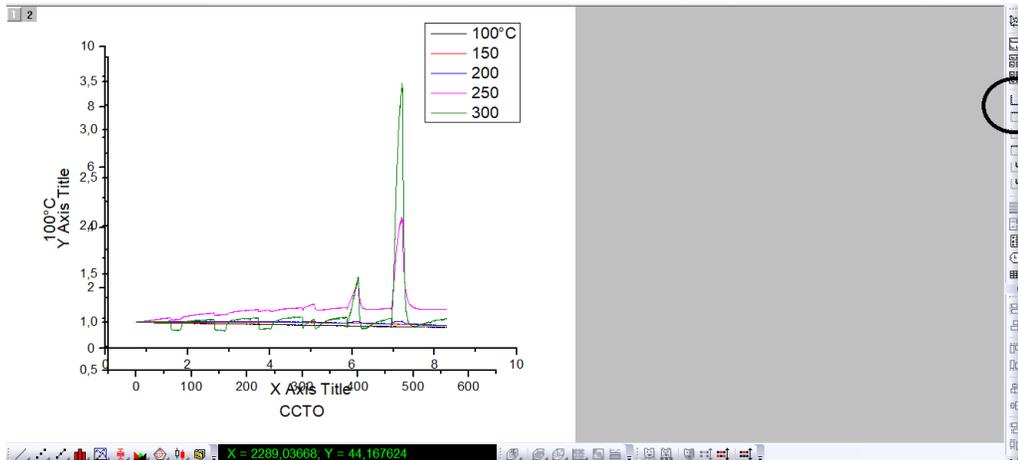
- Una vez que se obtienen las relaciones de las señales, se obtiene una nueva carpeta con el nombre del material de interés, y acá cada una de las columnas corresponde a las temperaturas de trabajo.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)	J(Y)	K(Y)
Long Name	CCTO	100°C	150	200	250	300	100	150	200	250	300
Units											
Comments											
1	0	1	1	1	1	1	6,39821E8	6,18956E8	5,60168E8	4,85059E8	2,63448E8
2	0,06667	1,00064	1	1,00028	1,00024	1,00153	6,39411E8	6,18956E8	5,60009E8	4,84941E8	2,63047E8
3	0,13333	1	1	1,00071	0,99839	1,00257	6,39821E8	6,18956E8	5,5977E8	4,85839E8	2,62773E8
4	0,2	1,00097	0,99954	0,99929	0,99889	1,00291	6,39204E8	6,19243E8	5,60564E8	4,85598E8	2,62682E8
5	0,26667	1,00016	1,00063	0,99816	0,99815	1,0043	6,39717E8	6,18568E8	5,61201E8	4,8596E8	2,62319E8
6	0,33333	1,00016	1,00094	0,99944	0,99815	1,00354	6,39717E8	6,18374E8	5,60484E8	4,8596E8	2,62519E8
7	0,4	1,00113	1,00156	1,00085	0,99901	1,00444	6,39101E8	6,17991E8	5,5969E8	4,8554E8	2,62283E8
8	0,46667	0,99984	0,99922	1,00114	0,99901	1,00465	6,39925E8	6,19438E8	5,59531E8	4,8554E8	2,62228E8
9	0,53333	1,00064	0,99891	1,001	0,99852	1,00416	6,39411E8	6,19632E8	5,59611E8	4,85779E8	2,62355E8
10	0,6	1,0008	0,99969	0,99901	0,99741	1,00416	6,39308E8	6,19146E8	5,60724E8	4,8632E8	2,62355E8
11	0,66667	1,00048	0,99891	0,99901	0,99913	1,00521	6,39514E8	6,19632E8	5,60724E8	4,8548E8	2,62084E8
12	0,73333	1,00161	0,99954	0,99944	0,99765	1,00569	6,38791E8	6,19243E8	5,60484E8	4,86199E8	2,61957E8
13	0,8	0,99968	0,99891	0,99844	1,00024	1,00548	6,40028E8	6,19632E8	5,61041E8	4,84941E8	2,62011E8
14	0,86667	1,0029	1,00078	0,99901	0,99839	1,00486	6,3797E8	6,18471E8	5,60724E8	4,85839E8	2,62174E8
15	0,93333	1,0029	1,00141	1,00071	1,0016	1,00597	6,3797E8	6,18087E8	5,5977E8	4,84283E8	2,61884E8
16	1	1,00145	1,00031	1,00142	1,00086	1,00555	6,38894E8	6,18762E8	5,59375E8	4,8464E8	2,61993E8
17	1,06667	1,00048	1,00031	1,00114	1,00024	1,00611	6,39514E8	6,18762E8	5,59531E8	4,84941E8	2,61848E8
18	1,13333	1,00016	0,9986	1,00114	1,00049	0,99715	6,39717E8	6,19827E8	5,59531E8	4,84821E8	2,642E8
19	1,2	1,00129	0,99969	0,99944	1,00062	0,99833	6,38997E8	6,19146E8	5,60484E8	4,84761E8	2,63888E8
20	1,26667	1	0,99922	1,00043	1,00062	1,00139	6,39821E8	6,19438E8	5,59929E8	4,84761E8	2,63083E8
21	1,33333	1,00097	0,99969	1,00014	0,99901	1,00194	6,39204E8	6,19146E8	5,60089E8	4,8554E8	2,62937E8
22	1,4	1,00209	1,00031	0,99986	1,00124	1,00285	6,38485E8	6,18762E8	5,60248E8	4,8446E8	2,62701E8
23	1,46667	1,00064	1,00031	1	0,99975	1,00375	6,39411E8	6,18762E8	5,60168E8	4,85179E8	2,62464E8

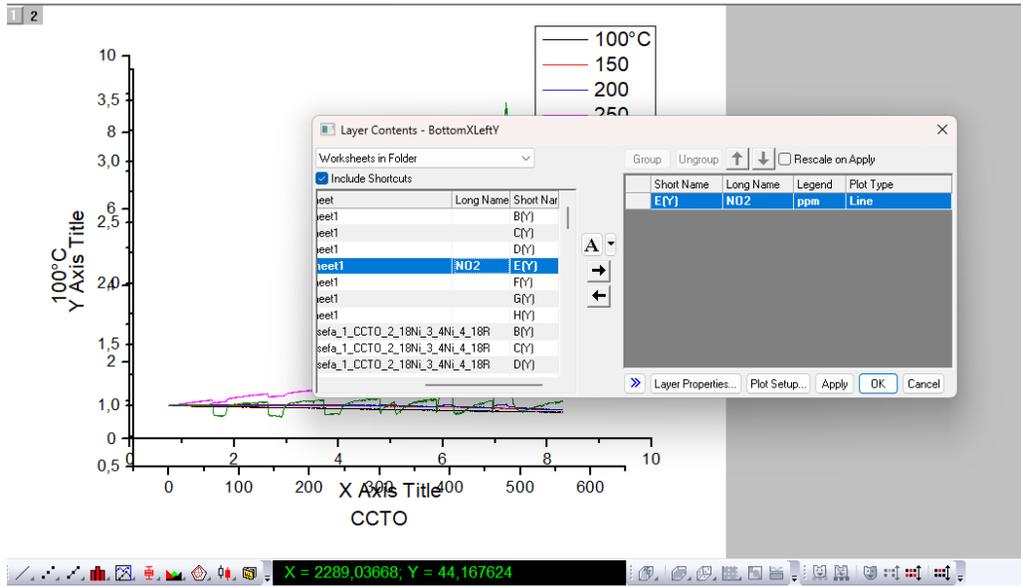
5. Aquí ya se obtienen los gráficos de la Señal Sensora, y se comienzan a agregar los respectivos datos para obtener los gráficos finales.



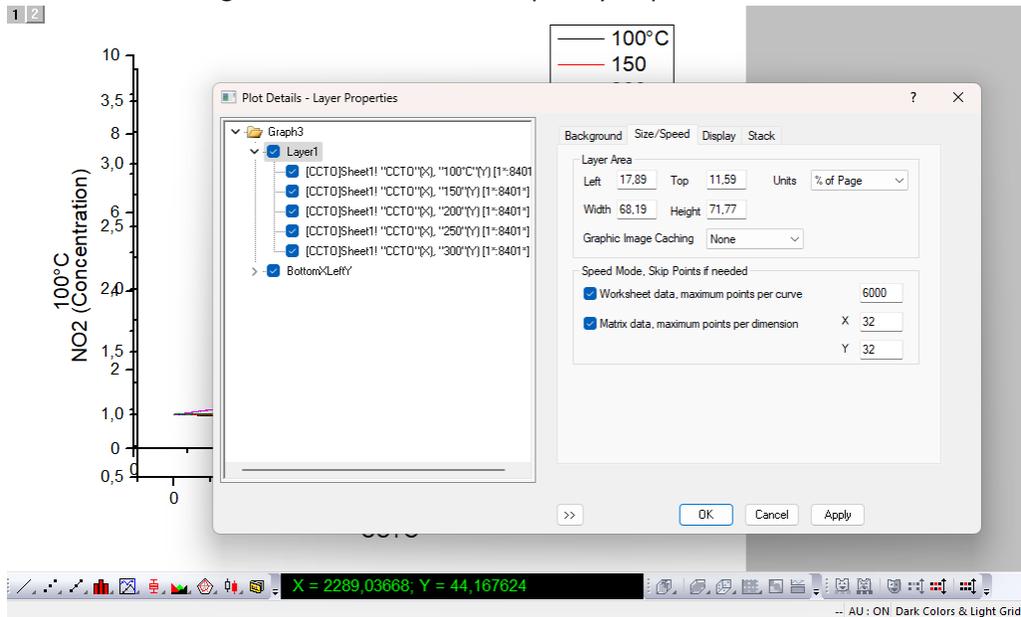
a. Para agregar el segundo gráfico, que presenta la variación de las concentraciones en el tiempo, se selecciona el ítem marcado en negro que está al lado derecho.



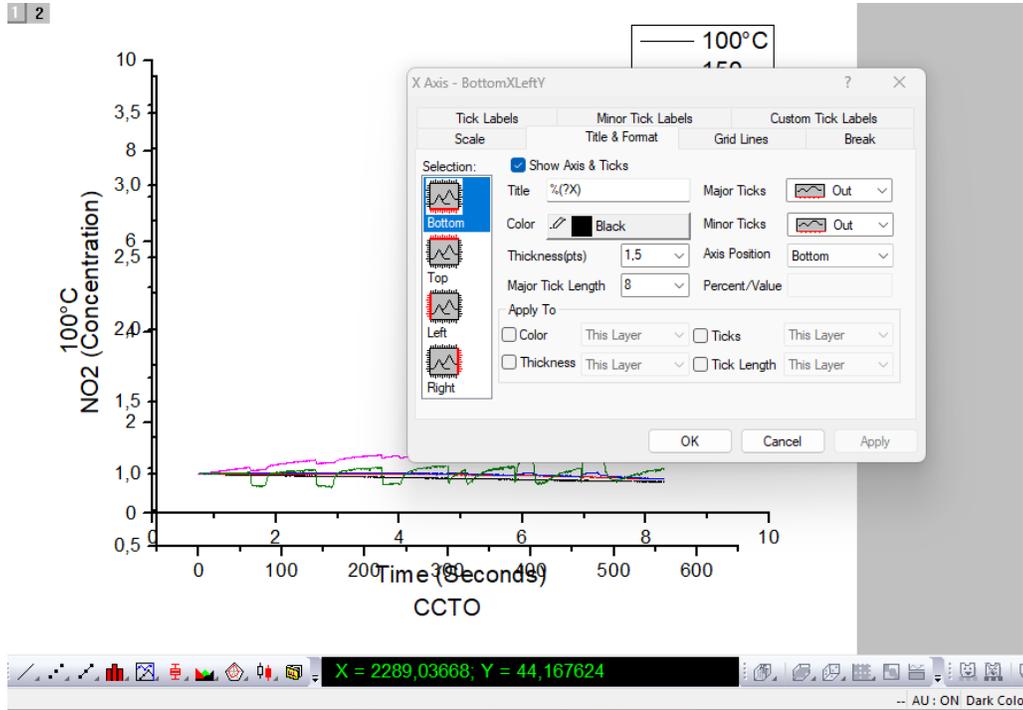
- b. Para agregar los valores respectivos, se selecciona el número 2, se busca el dato de interés, se selecciona y se agrega colocando OK.



- c. Para que un gráfico quede en la parte superior y el otro en la parte inferior, se regulan los valores de Size/Speed y se presiona OK.



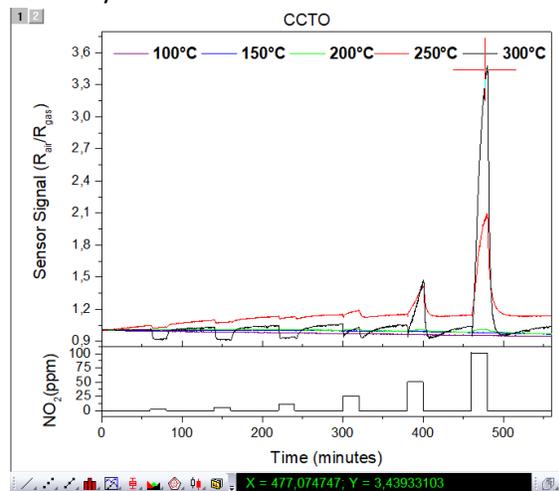
- d. Para rotular los valores de los ejes X e Y, de tiempo y de la señal para el gráfico de la parte superior y el otro de tiempo y de concentración en la parte inferior, se presiona en los ejes para que aparezca el siguiente cuadro, y se manipula en Scale, Tick Labels y Title&Format



ANEXO A.2 Obtención de gráficos observando la variación de concentración y temperatura

Para hacer estos gráficos, se realizan medidas, ante distintos gases y a la temperatura de interés.

- 1) Para hacer los gráficos, se obtienen los valores más altos y más bajos en cada una de las concentraciones en la mejor Temperatura, para eso se selecciona con el uso de screen reader y se selecciona el máximo y el mínimo.



- 2) Obtenidos los datos, se realiza una tabla manual donde se anota el valor de la relación de esto, donde el valor de la tabla es el cuociente entre el máximo y mínimo.

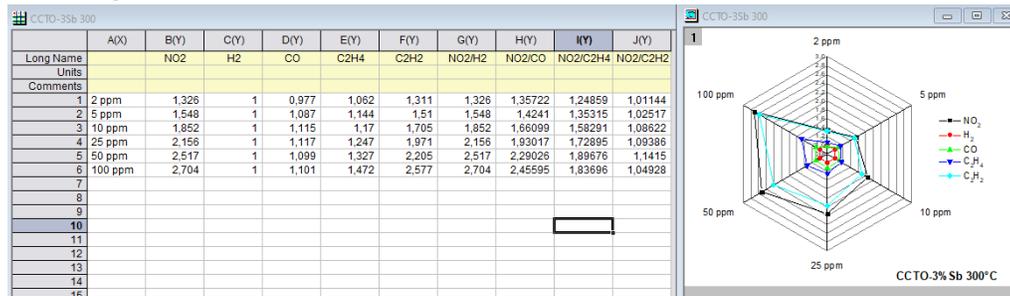
$$\text{Valor de tabla: } \frac{\text{Valor máximo de la señal}}{\text{Valor mínimo de la señal}}$$

*El valor mínimo de la señal debe ser un valor **constante** de base sin presencia de señal.

- 3) Cuando se considera todas las temperaturas en el gas de interés se obtienen los gráficos en la relación de Temperatura y Concentración.

ANEXO A.3 Obtención de gráficos de selectividad

- 1) Una vez definida la mejor o las mejores Temperaturas, se realiza el análisis de la exposición del material ante los otros gases.
- 2) Aquí nuevamente, se procede a sacar la relación entre el valor más alto de la señal sensora y el valor basal a todas las concentraciones ante todos los gases.
 - a) Una vez obtenida la tabla, donde están todos los valores de todos los gases se procede a hacer el gráfico araña.



- b) Para el otro gráfico, se realiza en la misma tabla, se agregan columnas que presenta la relación entre el gas de interés y los otros gases.

$$\text{Selectividad: } \frac{\text{Gas de interés}}{\text{Gas de estudio}}$$

- c) En este caso, solo se considera el valor de una sola concentración de interés, en este caso 100 ppm y se grafican las columnas.

