

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Desarrollo de tintas de óxido de wolframio para aplicaciones en electrónica impresa y sensores de gases

Autor:

Jon Velasco Allende

Directores:

Ainara Ateka Bilbao

Javier del Campo García

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 ÓXIDOS METÁLICOS	1
1.1.1 Materiales electrocrómicos.....	1
1.2 TRIÓXIDO DE WOLFRAMIO	2
1.2.1 Síntesis.....	5
1.2.1.1 Síntesis en fase de vapor.....	5
1.2.1.2 Síntesis en fase líquida	5
1.2.2 Aplicaciones	6
1.2.2.1 Dispositivos electrocrómicos.....	6
1.2.2.2 Sensores de amoníaco.....	7
1.2.2.3 Diodos impresos	8
2. OBJETIVOS	9
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	10
3.1 MATERIALES	10
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	10
3.2.1 Síntesis.....	10
3.2.2 Desarrollo de tintas	10
3.2.3 Fabricación de electrodos	11
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	11
3.3.1 Fabricación de los dispositivos (electrodos).....	12
3.3.2 Caracterización de tintas.....	12
3.3.3 Análisis de imagen.....	12
3.3.4 Difracción de rayos X.....	12
3.3.5 Microscopio electrónico de barrido	13
3.3.6 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva	13
3.3.7 Reflectancia difusa	13
3.3.8 Superficie específica BET	14
3.3.9 Métodos electroquímicos.....	14
3.3.9.1 Cronoamperometría	14
3.3.9.2 Voltametría cíclica.....	15
3.3.9.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica	16
3.3.9.4 Espectroelectroquímica	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18

4.1 ANÁLISIS DE IMAGEN.....	18
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS	22
4.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	23
4.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)	26
4.5.REFLECTANCIA DIFUSA (BANDA PROHIBIDA)	26
4.6 SUPERFICIE ESPECIFICA BET	27
4.7 VOLTAMETRÍA CÍCLICA	28
4.8 ESPECTROELECTROQUIMICA (SALTOS DE POTENCIAL)	32
4.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	36
5. CONCLUSIONES	38
6. PERSPECTIVA A FUTURO	39
7. NOMENCLATURA.....	40
8. BIBLIOGRAFÍA	42

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ÓXIDOS METÁLICOS

Los metales que se encuentran en la Tierra no son muy estables por lo que crean uniones entre metales (catión) y oxígeno (anión), proporcionando diversas propiedades a estos materiales, por ejemplo, cambios de fases, químicas, físicas y ópticas (propiedad que se desarrolla en este trabajo). Por esta razón, disponen de aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía (Wu, 2018) (Hwang et cols., 2017) (Bessegato et cols., 2015), sensores de gases (Wang et cols., 2010) (Korotcenkov, 2007) (Chavali y Nikolova, 2019), componentes electrónicos (Fortunato et cols., 2012), dispositivos optoelectrónicos (Yu et cols, 2016), reactores de membrana (Qi y Flytzani-Stephanopoulos, 2004) y bioaplicaciones (Gaharwar et cols., 2014), entre otros. También se usan como materiales ferromagnéticos y ferroeléctricos debido a la disponibilidad de electrones localizados.

Basándose en sus propiedades físicas los óxidos metálicos se dividen en dos grupos (Al-Douri et cols., 2020).

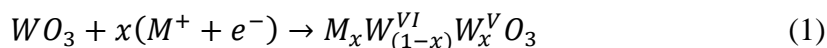
- En los metales de no transición la distancia entre las bandas de valencia llena y de conducción vacía (bandgap) es mayor, por lo que, actúan como aislantes magnéticos. El óxido de magnesio (MgO) y el óxido de silicio (SiO₂) son dos ejemplos de este grupo.
- Por otro lado, los óxidos de metales de transición, también poseen una extraordinaria estructura electrónica, debido a la unión entre el metal de transición y el oxígeno. Son un grupo de materiales muy interesantes al poseer propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas y se dividen en dos subgrupos: en los que el ion metálico tiene una configuración de d⁰, la banda de conducción esta vacía, como por ejemplo, el pentóxido de vanadio (V₂O₅), el trióxido de molibdeno (MoO₃) y el trióxido de wolframio (WO₃); y los que tienen parcialmente completo el orbital d, como por ejemplo, el dióxido de wolframio (WO₂), el monóxido de titanio (TiO) y el dióxido de renio (ReO₂). Mientras que los óxidos con cationes d⁰ con frecuencia pierden el oxígeno al exponerse a altas temperaturas, convirtiéndose en compuestos no estequiométricos, y colocando electrones en la banda de conducción. Los que tienen incompleta la capa d pueden comportarse como metales o semiconductores.

1.1.1 Materiales electrocrómicos

El término del electrocromismo fue introducido por primera vez por Platt (1961), para referirse a unos cambios en los espectros de absorción óptica en moléculas orgánicas de tinte disueltas en un disolvente orgánico a causa de un campo eléctrico. Pero, fueron los dos trabajos de Deb (1969 y 1973), con el trióxido de wolframio, las que dieron inicio a la investigación científica de este amplio campo (Granqvist, 1995).

Como antes se ha mencionado, los óxidos de metales de transición poseen propiedades ópticas, y, en concreto, la capacidad de comportarse como materiales electrocrómicos, cambiar su color y transmitancia óptica en respuesta a una variación del campo eléctrico en el medio. Esta inestabilidad provoca el movimiento de electrones, una reacción redox, y modifica el estado del óxido que resulta en este fenómeno. Uno de los óxidos electrocrómicos más estudiados es el

trióxido de wolframio (WO_3), que se ha usado en este trabajo. La ecuación 1 presenta la reacción redox de este material (Monk et cols., 2007), que será objeto de estudio aquí.




Dependiendo del estado de la forma oxidada y reducida de los compuestos electrocrómicos, estos pueden clasificarse en tres grupos (Mortimer, 2011):

- Tipo I, el material es soluble en ambas formas, reducida y oxidada, como por ejemplo, el metil viológeno (MV) y numerosos complejos metálicos y orgánicos indicadores redox.
- Tipo II, son solubles al estar en un estado redox, en cambio, al producirse la transferencia de electrones forman una capa sólida, como por ejemplo, el heptil viológeno (HV) en agua y el electrodepósito reversible de metales.
- Tipo III, ambos estados redox son sólidos. Estos sistemas se estudian como películas delgadas en un electrodo, como por ejemplo, el trióxido de wolframio (WO_3) y el azul de Prusia (PB).

En función de la coloración del material, estos se pueden dividir también en dos clases, catódicos o anódicos. Los electrocromos catódicos son aquellos que se colorean en el proceso de intercalación iónica (reducción), mientras que los aniónicos lo hacen en el proceso contrario (oxidación). En la Figura 1 se muestra el comportamiento que tienen los siguientes óxidos.

ÓXIDOS ELECTROCRÓMICOS

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																	



Coloración catódica

Coloración anódica

Figura 1. Tabla periódica, sin lantánidos y actínidos, donde aparecen sombreados los metales de transición con coloración anódica y catódica (Granqvist, 1995).

1.2 TRIÓXIDO DE WOLFRAMIO

El trióxido de wolframio (WO_3) es uno de los materiales electrocrómicos inorgánicos que antes se descubrió y por ello está ampliamente descrito, encontrándose en la actualidad infinidad de trabajos que lo menciona, debido a su fácil obtención, bajo coste, variedad de propiedades (Zheng et cols., 2011) y baja toxicidad, comparado con materiales similares. Habitualmente, se encuentra en estado sólido y tiene un color amarillo, aunque en realidad las capas delgadas son transparentes, el color es por la absorción del material en forma de partícula.

Los cristales de WO_3 se organizan en octaedros de WO_6 , compartiendo bordes y esquinas entre moléculas. Dependiendo a la temperatura que se recuece se llegan a obtener cinco fases diferentes: monoclinico II ($\epsilon\text{-WO}_3$); triclinico ($\delta\text{-WO}_3$); monoclinico I ($\gamma\text{-WO}_3$); ortorrómbico ($\beta\text{-WO}_3$); tetragonal ($\alpha\text{-WO}_3$); y WO_3 cúbico. El último corresponde a la forma cristalina “ideal” del WO_3 , que corresponde a la estructura cúbica del ReO_3 (Granqvist, 2000). En la Figura 2 se muestra la evolución de las fases en función de la temperatura.

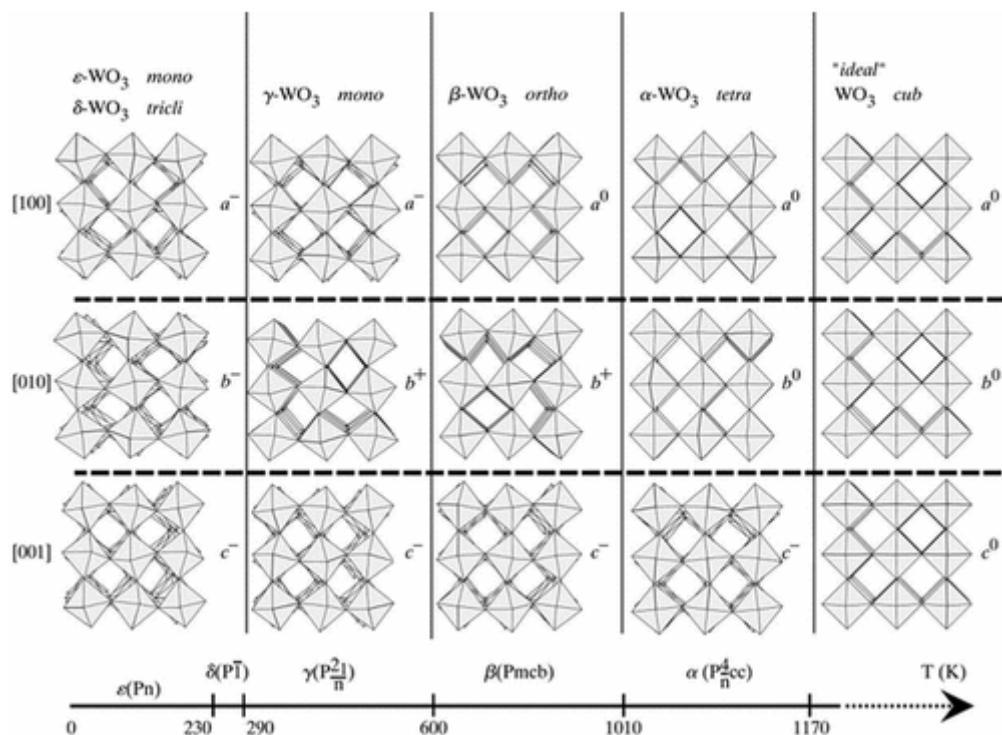


Figura 2. Patrones de inclinación y rango de temperaturas para la estabilidad de los diferentes polimorfos del WO_3 (Roussel et cols., 2000).

Al poseer propiedades no estequiométricas, estas estructuras pueden no mantenerse, al tener una deficiencia de oxígeno. Cuando se produce una pérdida parcial de oxígeno, afecta en la estructura de banda y aumenta su conductividad. Este fenómeno altera sustancialmente la morfología del material. Sus formas no estequiométricas más conocidas, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ y $\text{W}_{24}\text{O}_{68}$. Esta pérdida de oxígeno se produce por el efecto cizallas de cristal (“crystal shear”, [cs]) (Polaczek et cols., 1999). Otro cambio estructural del WO_3 puede deberse a los “ácidos túngsticos”. Y aparecen en las síntesis en estado líquido, al reaccionar con el agua. $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (dihidratado), $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohidratado), $\text{WO}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (hemihidratado) y $\text{WO}_3 \cdot 0.33 \text{H}_2\text{O}$ son los más estudiados.

A pesar de estos cambios en la estructura el WO_3 no pierde la capacidad de cambiar de color en función del estado de oxidación del W dentro de la red cristalina. En su forma reducida se oscurece y al oxidarse se torna transparente, como se puede apreciar en la Figura 3. El pico de reflectancia, en el cambio de color, se debe al intercambio de electrones e iones. En el espectro, el pico de absorbancia aparece para una longitud de onda de 900 nm (Monk et cols., 2007), en la frontera entre las regiones visible e infrarroja.

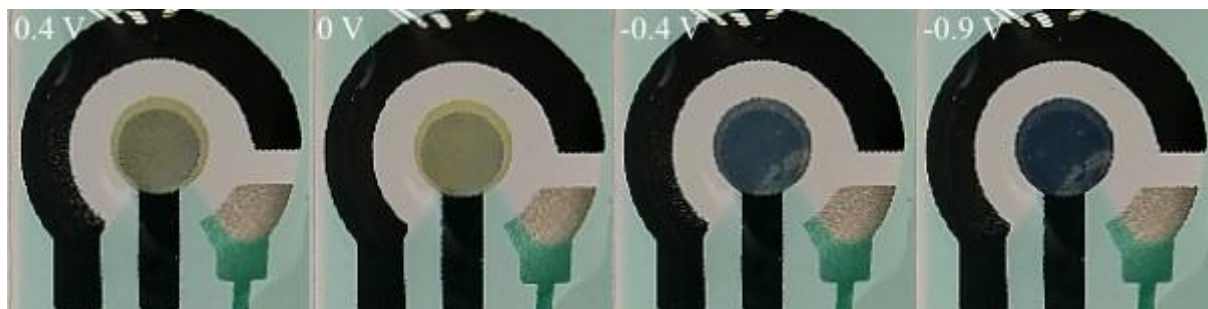


Figura 3. Electrodo serigrafiado con una tinta de wolframio ($\text{WO}_3\text{-ATO}$) a diferentes potenciales.

El WO_3 es un semiconductor tipo n con una amplia separación de bandas, entre 2.4 y 2.8 eV (Nisa et cols., 2022). Al tener electrones libres en la banda de conducción, se comporta como un buen conductor, la cantidad de electrones vuelve a variar debido a su estequiometría. Su conductividad eléctrica varía entre 10 a $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Como material fotocatalítico, la banda de conducción del WO_3 es ligeramente más positiva que el potencial de reducción del agua ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$) y la banda de valencia es mucho más positiva que el potencial de oxidación del agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) (Chen y Wang, 2012) (Bessegato et cols., 2015), como se muestra en la Figura 4, lo que facilita la oxidación de moléculas orgánicas. Además, tiene una alta estabilidad en ambientes ácidos.

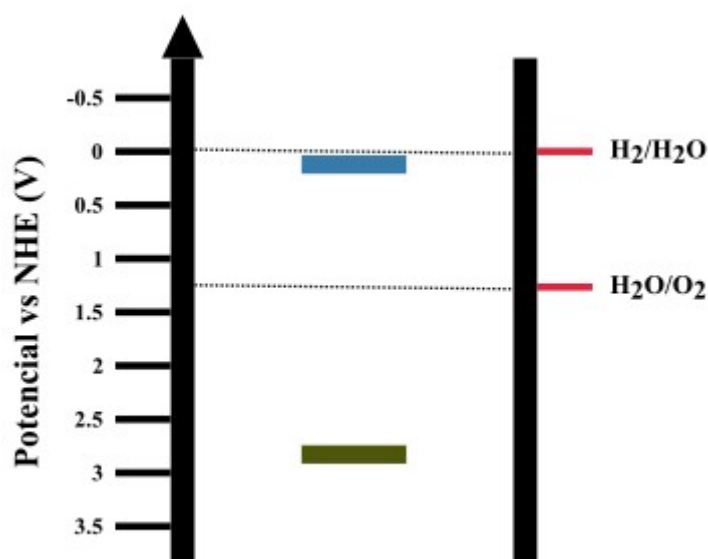


Figura 4. Distribución de las bandas del WO_3 , valencia (verde) y conducción (azul), y los potenciales de la reducción y oxidación del agua.

Otras propiedades del WO_3 como termoeléctricas y ferroeléctricas no están tan estudiadas. En relación al primero, en el rango de temperaturas bajo cero a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ los coeficientes de Seebeck incrementan linealmente con la temperatura. Posterior a este punto en estructuras hidratadas sigue creciendo hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}$, donde finalmente decrece, con un pico de $480 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ ($90 \text{ }^\circ\text{C}$), y en WO_3 estequiométrico se obtiene valor máximo de $600 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ ($200 \text{ }^\circ\text{C}$). En cuanto a la ferroelectricidad, solo aparece en la fase monoclinico II ($\epsilon\text{-WO}_3$).

Por otro lado, puede ser recomendable, combinar el WO_3 con otros metales para potenciar sus propiedades.

1.2.1 Síntesis

Existen muchas maneras de preparar óxido de wolframio, ya sea en forma de nanopartículas o de capas delgadas. A continuación, se resumen los métodos más importantes.

1.2.1.1 Síntesis en fase de vapor

- Depósito por pulverización catódica (sputtering)

Es un proceso que se basa en la expulsión de átomos de un sólido mediante el bombardeo de partículas energéticas, formando una capa cristalina en la estructura. El material sintetizado forma una estructura columnar, con micro- o nano-granos. Es posible precisar el grosor, cristalinidad y la morfología de la nanoestructura al poder controlar las condiciones del proceso (la potencia, temperatura, contenido del gas y presión) con facilidad (Liu et cols., 2022).

- Evaporación termal

Consiste en la evaporación del material usando calor en vacío o ambiente gaseoso controlado a baja presión. Al usar una baja presión, se emplea una temperatura inferior al punto de fusión del WO_3 (1470 °C). Dependiendo de la cristalinidad del material el producto crecerá verticalmente, en una dimensión, o conjuntamente vertical y horizontalmente (Thangala et cols., 2007).

- Pirólisis por pulverización (spray pirolisis)

Se puede realizar a vacío o presión atmosférica y se necesita un automatizador, la disolución precursora, calentadores de sustrato y un controlador de temperatura. La disolución precursora se bombea al automatizador para luego rociar a través de un gas portador (aire u oxígeno), en forma de una niebla al sustrato calentado, Shirpay y Bagheri Mohagheghi (2022) lo calentaron a 400 °C. Finalmente, las gotas se evaporan y el soluto se condensa y se descompone térmicamente para dar como resultado una capa del material. En este proceso la temperatura controla el grosor y cristalinidad de la capa (Granqvist, 2000).

1.2.1.2 Síntesis en fase líquida

- Sol-gel

En este proceso se emplea una solución precursora para crear una estructura de gel. Durante la gelificación tienen lugar varias hidrólisis y policondensaciones. La deposición de la capa se lleva a cabo durante la gelificación, donde el sol-gel se recubre por inmersión, se centrifuga o deposita en el sustrato. Al realizar este proceso es fácil crear WO_3 hidratados. Santato et cols. (2001) utilizan un estabilizador orgánico (polietilenglicol, PEG) para evitar que la solución recién eluida no se quedara ni viscosa, ni opaca al de pocas horas.

- Síntesis hidrotermal

Es un método muy usado y estudiado por su bajo coste. En este caso la disolución se mantiene a 120-300 °C en un recipiente hermético, típicamente teflón, durante un número variable de horas, Lu et cols. (2017) usaron una temperatura de 200°C durante 8 horas, por ejemplo. Al aumentar la presión dentro del recipiente se logra que el agua continúe en fase líquida durante todo el proceso de síntesis, y generarse los productos deseados. Al usar aditivos diferentes varía la morfología del óxido que se produce (Zheng et cols., 2011), o alterando el pH de la síntesis (Nagyné-Kovács et cols., 2020).

- Métodos electroquímicos

Este método se divide en dos técnicas diferentes, anodización electroquímica y electrodeposición.

En la anodización electroquímica dos electrodos se sumergen en una disolución de una sal de W en presencia de un electrolito soporte (NaCl, KCl, u otros, como el KClO₄). Es importante, además, controlar el pH del medio. A continuación, se aplica una corriente o un potencial controlados al electrodo de trabajo, para favorecer la formación del WO₃ en la superficie del electrodo. Las capas que se obtienen son hidratadas (Nishiyama et cols., 2017 y mayormente amorfas. El primer experimento fue llevado a cabo por Mukherjee et cols. (2003). Mientras que en la técnica de electrodeposición el óxido del metal se forma mediante la acumulación de iones presentes en el electrolito. El electrolito más común es una disolución de ácido peroxotúngstico y a veces se añade alcohol (isopropanol o etanol) para aumentar la estabilidad. En este método se emplea un bajo voltaje (-0.5 V vs Ag/AgCl) y entre 1 y 30 minutos, el aumento de voltaje o del tiempo provoca que las capas creadas sean compactas y poco porosas. Como en las anteriores se consigue un material hidratado (Pauporté, 2002).

- Co-precipitación

Consiste en mezclar una solución con diferentes iones, a baja temperatura y presión atmosférica, para formar un producto insoluble en la disolución, para que luego precipite. El uso de temperaturas inferiores al punto de evaporación del agua, Altanany et cols. (2018) realizo la síntesis a temperatura ambiente, implica costes energéticos inferiores a otros métodos, como los basados en sistemas de alto vacío o los métodos hidrotermales. Es el método que se ha empleado en este trabajo, siguiendo la receta de Wang et cols. (2022).

- Descarga de plasma

El plasma es un gas casi neutro compuesto por electrones, iones y neutrones. Hay dos maneras de realizar este proceso: en fase líquida, mediante la evaporación del material; y la reducción de la sal metálica por especies reactivas o electrones energéticos emitidos por el canal de plasma (Boruah et cols., 2020).

1.2.2 Aplicaciones

Aunque este trabajo se va a centrar en tres aplicaciones (dispositivos electrocrómicos, sensores de amoníaco y diodos impresos), no se pueden olvidar el resto de posibilidades que tiene este material debido a sus propiedades: transistores (Grey et cols., 2016); fotoelectroquímica (Kwon et cols., 2012); células fotovoltaicas (Yadav et cols., 2022) (Krebs, 2009) (Hendi et cols., 2017); descomposición del agua (Hisatomi et cols., 2014) (Wang et cols., 2022) (Fan et cols., 2018); sensores de bactericidas (Malode et cols., 2022); agente antimicrobiano (Muzaffar et cols., 2022); sensor de hidracina (Ahmad y Kim, 2022); sensor de pH (Santos et cols., 2014); y como catalizadores en la evolución del hidrógeno (Phuruangrat et cols., 2010) (Chekin et cols., 2013).

A continuación, se presentarán las aplicaciones estudiadas en este trabajo.

1.2.2.1 Dispositivos electrocrómicos

Los dispositivos electrocrómicos se basan en la utilización de un material electrocrómico para representar una imagen o cambiar la tonalidad de un panel. Por lo general consta de 5 componentes, se ha representado en la Figura 5, aunque es posible simplificar la construcción de los dispositivos combinando varios componentes en uno solo. Un ejemplo de dispositivo basado en tres capas es el siguiente sistema: WO₃-Ta₂O₅-LiCO₃ (Klingler et cols., 1995).

Las capas de estos dispositivos constan de capas de tres materiales diferentes.

- **Electrolito:** es el medio que separa las dos capas electrocrómicas y puede ser bien orgánico o inorgánico. Su función es conducir los iones (H^+ , Na^+ , Li^+), que se transfieren durante la reacción redox (Granqvist, 2000).
- **Capa electrocrómica:** conducen tanto iones como electrones por lo que pertenecen a la clase de conductores mixtos. Es el material que tiene la capacidad de alterar su respuesta óptica de manera reversible ante un cambio eléctrico.
- **Conductores transparentes:** son conductores de electrones puros y es de donde provienen los electrones.

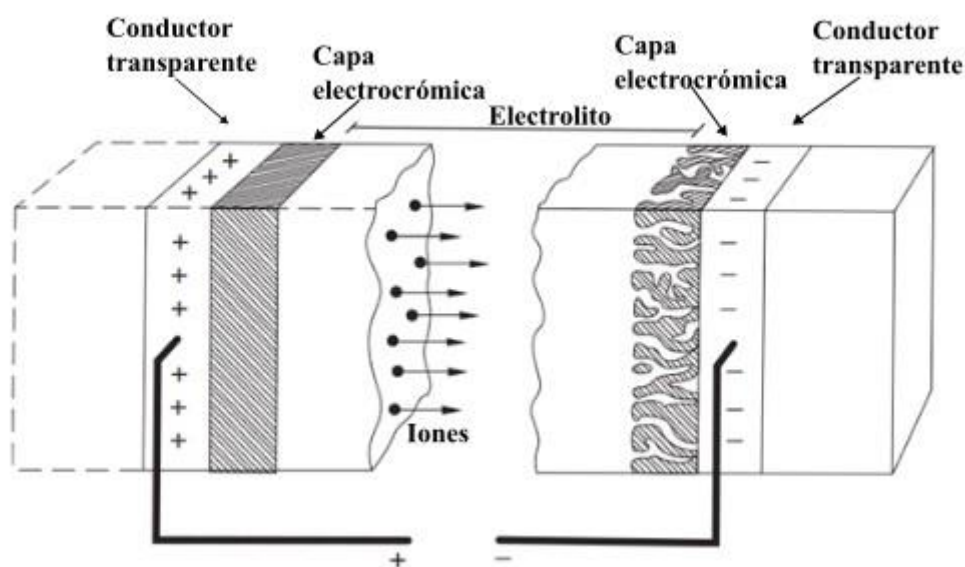


Figura 5. Esquema de un panel electrocrómico de cinco componentes (Granqvist, 2013).

Estos dispositivos poseen características únicas que son vitales para su aplicación: al igual que las baterías, exhiben una memoria de circuito abierto, pueden mantener sus propiedades ópticas y su carga eléctrica durante largos periodos de tiempo, sin consumir energía; la absorción óptica puede ajustarse entre el valor máximo y mínimo, no solo tiene dos posibles respuestas; y tienen la posibilidad de mejorar su transmitancia óptica y lograr una mejor neutralidad de color al combinar dos capas electrocrómicas (Granqvist, 2013).

1.2.2.2 Sensores de amoniac

El funcionamiento de los sensores de gas de WO_x se basan en dos fenómenos: cambios en la resistencia y en la transmitancia óptica. Aunque en ocasiones se dopa con catalizadores metálicos, por ejemplo Pt, para mejorar su sensibilidad reduciendo la activación de energía entre el óxido y el gas (Zheng et cols., 2011).

Al exponerse a gases oxidantes (como por ejemplo, O_3 (Liu et cols., 2017), NO_2 (An et cols., 2012), CO_2 (Stankova et cols., 2006)) los electrones libres de la superficie reducen estos gases para formar iones de oxígeno que se absorben en la superficie, reduciendo proporcionalmente la conductividad del óxido, respecto a la cantidad de gas reducido. Al interactuar con gases reductores (como por ejemplo, H_2 (Ito y Ohgami, 1992), NH_3 , H_2S (Solis et cols., 2001)) aumenta la conductividad.

En la actualidad se está trabajando en el desarrollo de la detección del amoníaco, y una de las metas es reducir la temperatura óptima para tener una gran sensibilidad. A temperaturas 200 °C se ha conseguido medir 40 ppb de amoníaco (Hsieh et cols., 2023), mientras que, a temperatura ambiente solo se ha conseguido 200 ppb (Yao et cols., 2022). Asimismo, la humedad es otro factor que delimita el proceso y, la respuesta del sensor decrece al aumentar la humedad relativa (Chao et cols., 2021).

1.2.2.3 Diodos impresos

Un diodo es un componente eléctrico, basado en las propiedades de los semiconductores, que delimita el flujo de la corriente en una sola dirección. En la actualidad están compuestos por silicio y su aplicación en la impresión es muy complicada. Por ese motivo, se están desarrollando materiales óxidos que tienen similares propiedades al silicio, pero que sean fáciles de imprimir mediante serigrafía u otras técnicas.

Los diodos fabricados mediante la unión p-n están compuestos por un semiconductor p (NiO) y un semiconductor n (WO₃). Un semiconductor n, tiene electrones capaces de ionizarse a temperatura ambiente, liberando electrones a la banda de conducción. En cambio, los semiconductores p, aceptan electrones de la banda de valencia, creando agujeros (Peter 2016).

La estructura más común es superponer verticalmente los dos semiconductores con un conector a cada lado (Yu et cols., 2016). Aunque también se puede realizar estos componentes mediante una estructura horizontalcoplanar.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la fabricación de tintas funcionales de óxido de wolframio para serigrafía. Estas tintas permitirán la fabricación de múltiples dispositivos como paneles electrocrómicos, sensores, diodos y fotodiodos. Para alcanzar este objetivo, se han planteado los siguientes objetivos técnicos:

- Síntesis de óxido de wolframio mediante co-precipitación a baja temperatura, y su caracterización mediante técnicas de microscopía de barrido electrónico y espectroscopía (difracción de rayos X y reflectancia difusa)
- Síntesis de óxido de wolframio sobre partículas conductoras mediante co-precipitación a baja temperatura y su caracterización.
- Formulación de pastas (tintas) para serigrafía a partir de los pigmentos funcionales del objetivo dos.
- Fabricación, mediante serigrafía, de electrodos basados en las tintas obtenidas en el objetivo 3, y su caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, espectroelectroquímica UV-Vis, y espectroscopia de impedancia electroquímica.

La consecución de estos objetivos permitirá en el futuro la realización de dispositivos como los mencionados más arriba, abriendo un importante frente de aplicaciones en el campo de la electrónica impresa.

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

Se han empleado los siguientes reactivos: ácido oxálico ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$, >99.0 %, Merck Aldrich, ES) y tungstato de sodio dihidrato ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{W}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, >99 %, Acros Organics, ES). En la acidificación se ha usado ácido clorhídrico y el agua utilizada siempre ha sido desionizada. Las partículas conductoras Zelec 1610S (ATO, “Antimony Tin Oxide”) provienen de la empresa Milliken, BE.

El disolvente, 2-butoxietil acetato, y la nitrocelulosa se obtuvieron de las empresas Acros Organics y Dupont respectivamente. Asimismo, se ha usado el mismo electrolito, $1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

En la fabricación de electrodos se han empleado las siguientes tintas: la tinta de carbono (EDGA 440B E&C Loctite-Henkel, FR); la tinta de plata (Loctite EDGA 725^a, Tetrachim, FR); y la tinta dieléctrica fotocurable (Loctite EDAG PF 455B Tetrachim, FR). Para la impresión se han usado pantallas (Paymsar, Cernayola del Vallés, Barcelona) entaladas con malla SEFAR PET 1500 con una cantidad de hilos 77 cm^{-1} y marco de aluminio. Finalmente, el PET (tereftalato de polietileno) usado es ST506 (Sabic Snij-Unie, NL).

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Síntesis

Para la síntesis de nanopartículas de WO_3 se ha disuelto, en 200 mL de agua desionizada, 5.4 g tungstato de sodio dihidrato ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{W}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y 1.4 g ácido oxálico ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$). Una vez ajustado el pH a 1, para conseguir precipitar el wolframio, con ácido clorhídrico (HCl) se mezcló a 500 rpm durante 21 horas, a una temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$. La disolución se tapó con parafilm para evitar que el agua se evaporara por completo.

Se ha ensayado la síntesis con distintas concentraciones de oxalato, en concentraciones equimolares (Wang et cols., 2022) y el doble, para comprobar el efecto sobre el producto final. El oxalato es el agente precipitante elegido que, también, forma complejos estables con el W. Esto hace que en presencia de un exceso de oxalato, la precipitación del óxido resulte más lenta y que se recupere mucha menor cantidad de material una vez transcurrido el tiempo de reacción.

La síntesis del WO_3 también se ha llevado a cabo sobre la superficie de micropartículas recubiertas de ATO (antimony tin oxide, de sus siglas en inglés). Las proporciones en peso de precursor de wolframio partículas conductoras han sido: 1.43:1; 1.43:2.5; 1.43:5; 1.43:10; y 1.43:20.

Una vez terminada la síntesis, el producto se ha filtrado en vacío para separar y limpiar con agua desionizada el precipitado. Como filtro se ha usado el papel de laboratorio, de 75 g m^{-2} (ref. RM42520075, Scharlab, ES), plegado tres veces. Al acabar se secaron las micropartículas en una estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 horas. Una fracción de las partículas se sometió, adicionalmente, a un tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas.

3.2.2 Desarrollo de tintas

El primer paso ha sido pulverizar las partículas (WO_3 -ATO) romper agregados y reducir el tamaño de partícula. Para ello se ha usado el mortero de ágata.

Para la fabricación de las tintas se ha usado como aglutinante nitrocelulosa disuelta en 2-butoxietil acetato (20% nitrocelulosa en peso). A la hora de añadir el material funcional se ha mantenido la

relación pigmento nitrocelulosa de 2.5:1 (en trabajos anteriores se ha visto que es la relación más óptima (Sánchez et cols., 2023)). En caso de que la viscosidad fuese demasiado alta, se añade más disolvente hasta lograr una textura similar a la del yogur o la miel. Finalmente, para homogeneizar la tinta se ha usado un molino trecilíndrico.

Una vez fabricada la pasta se han realizado dos pruebas para comprobar su calidad. Primero, mediante el grindómetro Hegman se ha determinado el tamaño de las partículas. En la serigrafía el tamaño de la abertura en las pantallas que se han usado en este estudio, entre 77 y 90 hilos cm⁻¹, es de entre 77 y 55 micras, por lo que se ha buscado que el tamaño máximo de partícula en las tintas no supere las 10 micras, para evitar el bloqueo de la pantalla. Después, se ha determinado su viscosidad como referencia.

3.2.3 Fabricación de electrodos

La fabricación de electrodos mediante serigrafía consta de varios pasos. En primer lugar, se selecciona el sustrato, que en este caso son láminas de tereftalato de polietileno (PET). A partir de ahí, se imprimen las pistas conductoras y los contactos con la tinta de plata, seguidas de los electrodos auxiliar y de trabajo con la tinta de carbono Henkel, una capa de dieléctrico para definir superficies de trabajo y, por último, la aplicación de los materiales funcionales basados en WO₃. Para asegurar cubrir por completo el electrodo de trabajo se ha depositado un disco de 3 mm de diámetro sobre el electrodo de grafito, de 2.5 mm, en la Figura 6 se muestra la estructura del electrodo. El proceso de curado de las tintas no ha sido el mismo. En el caso de la de plata y carbono se han metido a una estufa a 110°C durante 20 y 30 minutos respectivamente. En cambio para las tintas de WO₃-ATO, se ha bajado la temperatura a 80°C y durante 15 minutos. El caso del dieléctrico es diferente al ser una tinta fotocurable, se ha irradiado con luz ultravioleta durante un minuto aproximadamente.



Figura 6. Partes de un electrodo de grafito (izquierda) y con la tinta WO₃-ATO (derecha).

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se enumeran los diferentes equipos que se han utilizado para la caracterización del WO₃ y nociones básicas de las técnicas de caracterización empleadas.

3.3.1 Fabricación de los dispositivos (electrodos)

Los electrodos se han fabricado mediante la técnica de serigrafía y en función de las necesidades se han empleado diferentes equipos y pantallas. A la hora de imprimir en más de una ocasión y de manera continuada, se ha utilizado una semiautomática (Shenzhen Dstar Machine DX-3050D), para disminuir el error de cada impresión. En cambio, a la hora de realizar una única impresión se ha utilizado una mesa de impresión (Wenzhou Zhengchang Machinery ZH3040H), en la Figura 7 se muestran los dos equipos.

La serigrafía es una técnica de impresión donde se transfiere una tinta a un sustrato a través de una malla tensada, y en la que la transferencia de la tinta se delimita por el uso de una emulsión en la malla, mediante la presión de nuestros brazos o una máquina. Se trata de una de las técnicas más comunes de impresión debido a su sencillo funcionamiento y fácil aplicación a pequeña y gran escala.

Esta técnica se basa en dos pasadas. La primera se realiza una vez echado la tinta en la pantalla para activar todos los poros de la malla, pero sin ejercer fuerza. Después en la segunda se ejerce fuerza y es con la que se transfiere la tinta al sustrato deseado.

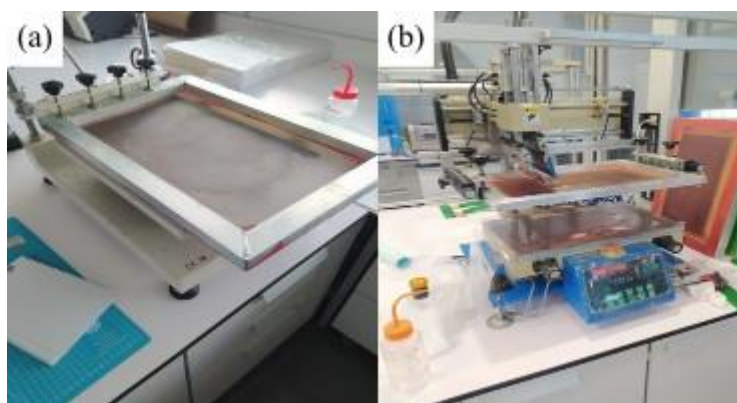


Figura 7. Imagen de los dos equipos de serigrafía: (a) la mesa de impresión manual, (b) equipo semiautomático.

3.3.2 Caracterización de tintas

Para determinar la calidad de las tintas, para serigrafía, se ha determinado el tamaño de partículas mediante un grindómetro Hegman, con una escala de 25 μm . Para medir la viscosidad se ha utilizado un viscosímetro Brookfiel Ametek DV2TRVCI10 modelo RV con un eje CPA-52Z.

3.3.3 Análisis de imagen

El programa ImageJ (Schneider et cols., 2012) es un software de dominio público desarrollado en lenguaje JAVA. Para el análisis se han escaneado las muestras a 4800 dpi mediante un escáner CanoScan 9000F Mark II (Canon, JP).

3.3.4 Difracción de rayos X

Para conocer la pureza y morfología de las partículas sintetizadas se han examinado mediante la difracción de rayos X (X-Ray Diffraction - XRD), y se han ajustado con el programa FullProf. Gracias al difractor automático Philips X'Pert PRO se han conseguido los patrones de difracción de rayos X. Sus condiciones de trabajo han sido 40 kV y 40 mA, configuración Cu-K α ($\lambda = 1.5418$

Å) con geometría Theta-Theta, monocromador secundario y detector ultrarrápido PIXcel (longitud activa en 2θ 3.347°). Los datos se han almacenado en $5-85^\circ$ (2θ), cada 120 segundos.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética. Al contrario que la luz visible, tienen la capacidad de atravesar objetos, al tener más energía. La difracción es un fenómeno físico que se da al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una estructura cristalina. El comportamiento de las mismas se describe mediante la ley de Bragg, ecuación 2.

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

Donde n es un número entero; λ , la longitud de onda de los rayos X; d , la distancia entre los planos de la red cristalina y θ , el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

3.3.5 Microscopio electrónico de barrido

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy - SEM) se han sacado con un Hitachi S-4800 FEG-SEM, con una tensión de aceleración de 5 kV. Las muestras no conductoras se han cubierto con una capa de oro de 10 nm mediante un vaporizador iónico, Emitech K550x.

A diferencia de los microscopios convencionales la muestra es bombardeada por un haz de electrones, el cual interacciona con la superficie de la muestra. Gracias a unos detectores se crea una imagen en la cual se puede observar las características superficiales de la muestra. Aparte de un examen estructural también es posible realizar un examen morfológico.

3.3.6 Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva

La caracterización morfológica y la composición elemental fueron analizadas por SEM-EDS empleando un equipo Carl Zeiss EVO 40 (Oberkochen, DE) equipado con un detector EDS Oxford Instrument X-Max (Abingdon, GB). Las condiciones de observación y medida fueron alto vacío, un voltaje de 20 kV, una corriente de 100-200 pA y una distancia de trabajo de 8.5 mm. La muestra se montó en un portamuestras de aluminio con cinta de grafito (eléctricamente conductor), se cubrió con una capa de oro de unos 15 nm (metalizador Emitech K500x) y se observó y fotografió a distintos aumentos realizando el análisis elemental sobre diversas partes de la misma (tanto de manera puntual como a través de mapas de distribución elemental).

El EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) es una medida analítica que permite examinar la caracterización química de una muestra. El funcionamiento de esta medida se basa en excitar un electrón mediante una fuente de energía, en el caso de los microscopios electrónicos su haz de electrones. En consecuencia, un electrón de la capa del núcleo del átomo es expulsado y su lugar lo ocupa un electrón externo de mayor energía, de este modo liberando la diferencia de energía en forma de rayo X. En función de los picos e intensidad del espectro de este rayo se determinan los elementos y concentraciones que tenemos en la muestra, ya que cada átomo tiene un espectro característico. Aparte de examinar la muestra en totalidad es posible concretar la posición de cada espectro en la muestra y representar un mapeo de cada elemento, con su correspondiente concentración, en la muestra.

3.3.7 Reflectancia difusa

La medida de espectroscopia de reflectancia difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) se ha llevado a cabo en el rango de longitud de onda de 250-2250 nm utilizando un espectrómetro UV-Visible-NIR V-770 (JASCO, JP), equipado con una esfera integradora de 150 mm de diámetro recubierta con Spectralon, con una resolución espectral de 1 nm. Se ha usado una referencia

Spectralon para medir la reflectancia al 100 % y se han usado atenuadores internos para determinar la reflectancia cero, para eliminar el ruido y fondo.

Las nanopartículas, en forma de polvo, se han colocado en una cubeta de cuarzo, se han sellado, y se han montado en un portamuestras de teflón, para la medida DRS. Los espectros de reflectancia medidos se convirtieron en factores de absorción de Kubelka-Munk, para conocer los espectros de absorción de la muestra. La conversión se ha realizado utilizando la ecuación K-M (ecuación 3):

$$f(R) = \frac{1R^2}{2R} \quad (3)$$

Siendo R la reflectividad láser de las micropartículas.

3.3.8 Superficie específica BET

La medida de la estructura micro- y mesoporosa del catalizador (superficie específica BET, volumen de micro y mesoporos, distribución de tamaño de poro y diámetro medio de poro) se ha obtenido a partir de isothermas de absorción-desorción de N₂, con un equipo ASAP 2010 de Micromeritics, US.

El procedimiento de análisis consta de una etapa previa de acondicionamiento de la muestra, en la que se realiza una desgasificación a 150 °C y a vacío (10⁻³ mmHg) durante 8 horas, para la eliminación de impurezas, así como retirar el contenido de H₂O absorbida en la superficie del sólido y facilitar la absorción de N₂ en la misma; y una etapa de análisis donde se dan una serie de etapas de equilibrio de absorción-desorción de N₂ hasta la saturación de la muestra a temperatura criogénica del N₂ líquido (-196 °C).

3.3.9 Métodos electroquímicos

Las técnicas electroquímicas miden la corriente, resistencia, voltaje y carga generadas por el movimiento iónico o electrónico, en una celda o electrodo. A continuación, se han resumido las técnicas utilizadas para la caracterización de los electrodos basados en las tintas de óxido de wolframio sobre partículas conductoras.

3.3.9.1 Cronoamperometría

En la cronoamperometría la corriente del material aparece en función del tiempo, mientras se aplica el mismo potencial durante un tiempo concreto. Debido a saltos o pulsos de potencial a valores donde la cinética de reducción u oxidación son elevadas, produciéndose la reacción redox, se crea un pico de corriente, debido a la rapidez del salto. Con el tiempo la pendiente del perfil de la especie, reducida u oxidada, decrece, al igual que la corriente, debido a que todo el material ha sido reducido u oxidado, la evolución del potencial y corriente se han representado en la Figura 8. Este comportamiento de la corriente se define con la ecuación de Cottrell (ecuación 4), que para el caso de difusión planar toma la siguiente forma:

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} \quad (4)$$

Donde i es la corriente (A), n es el número de electrones transferidos en la semireacción, F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), A es la superficie del electrodo (m²), D_o es el coeficiente de difusión (m²/s), C_o es la concentración inicial y t es el tiempo (s).

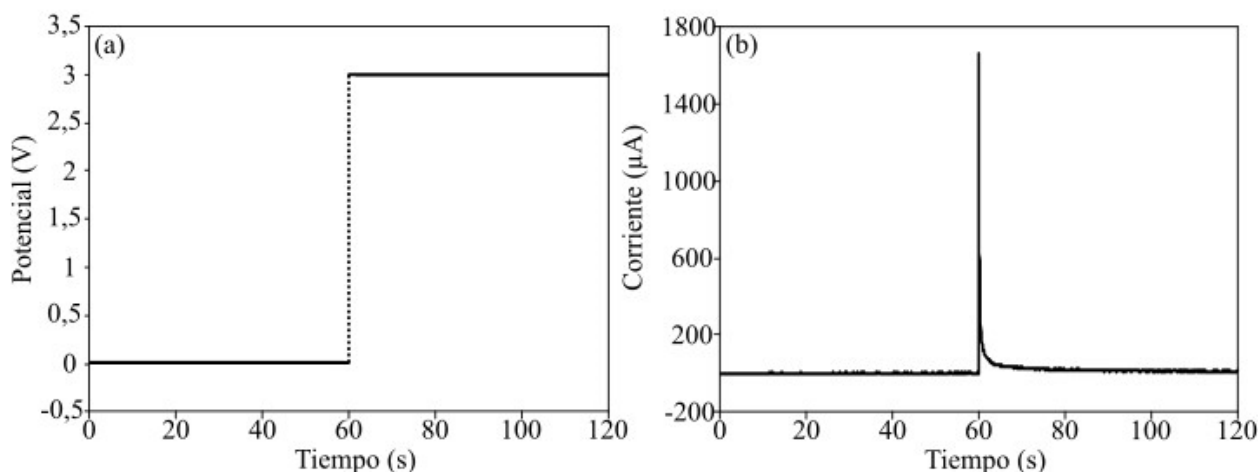


Figura 8. Resultados de una cronoamperometría: (a) potencial vs tiempo, (b) corriente vs tiempo.

3.3.9.2 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una popular técnica electroquímica utilizada para investigar los procesos de oxidación y reducción de una especie y la transferencia electrónica del sistema. En la cual se determina el rango de potenciales que se van a aplicar, cambiando de manera lineal, mientras se muestra la corriente del electrodo, creando así un voltamograma (imagen mostrando los puntos característicos de un voltamograma). En el cual se aprecia los potenciales de inicio (E_0), final (E_f) y los picos de corriente en la oxidación (i_p^{ox}) y reducción (i_p^{red}) y la distancia de picos de potencial (ΔE_p), representados en la Figura 9, que si es menor de 57 mV se considera el proceso reversible. El comportamiento de estos picos se define con la ecuación de Nernst (ecuación 5) (Elgrishi et cols., 2018).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)}{(Red)} = E^0 + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{(Ox)}{(Red)} \quad (5)$$

Donde E es el potencial de la celda, E_0 es el potencial estándar de la especie, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura (K), F es la constante de Faraday, n es el número de electrones y (Ox) y (Red) es la actividad relativa de los analitos en el sistema.

La velocidad de barrido (v), la velocidad del cambio de potencial que se aplica durante la medida, determina el comportamiento del sistema. A altas velocidades la superficie de la capa de difusión es menor y en consecuencia la corriente que se observa mayor. El comportamiento de la transferencia electrónica se determina mediante la relación de los picos de corriente y las velocidades de barrido. Cuando el proceso es controlado por la difusión los picos de corriente y la raíz de las velocidades de barrido tienen una relación lineal y se define mediante la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 6).

$$i_p = 0.446 nFAC^0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Donde A es la superficie del electrodo (m^2), D_0 es el coeficiente de difusión del analito oxidado ($m^2 s^{-1}$), i_p es el pico de corriente (A), v es la velocidad de barrido ($V s^{-1}$) y C_0 es la concentración del analito ($mol m^{-3}$)

En cambio, cuando la superficie controla el proceso es lineal con la velocidad de barrido y se define con la siguiente ecuación 7.

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad (7)$$

Donde Γ es la concentración de la superficie (mol m^{-2}).

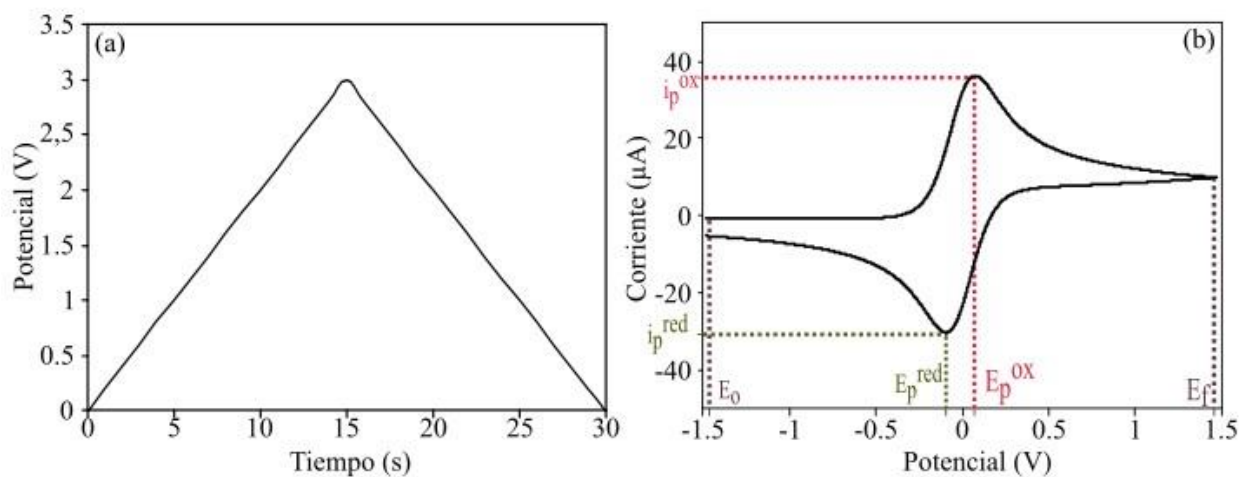


Figura 9. Respuesta de una voltametría cíclica: (a) potencial vs tiempo, (b) corriente vs tiempo.

3.3.9.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Cuando se aplica una función de potencial sinusoidal ($\Delta E \sin \omega t$), la respuesta del sistema en corriente también será sinusoidal, aunque con un cierto desfase ($\Delta i \sin(\omega t + \phi)$). La relación entre el potencial aplicado y la corriente se llama impedancia, análoga a la ley de ohm. La impedancia (Z) tiene una magnitud ($\Delta E / \Delta i$) y fase (ϕ) y es por lo tanto una magnitud vectorial (Cogger y Evans, 1999).

Los resultados de las medidas se representan en dos diagramas diferentes. Las curvas Bode compuesta por un gráfico para magnitud ($\log |Z|$ vs $\log(\omega)$) y otro para la fase (ϕ vs $\log(\omega)$) y Nyquist un gráfico con coordenadas polares ($-Z_{im}$ vs Z_{re}). La respuesta experimental hay que ajustarlos a un circuito equivalente del sistema, derivado de las ecuaciones cinéticas del sistema. El espectro de la impedancia está delimitado por los elementos eléctricos, en forma de resistencias y capacitores, que forman la celda electroquímica.

3.3.9.4 Espectroelectroquímica

La espectroelectroquímica es una técnica analítica multifuncional. Por un lado, se puede conocer el comportamiento electroquímico de un sistema químico, analizando las reacciones que se dan durante la transferencia de electrones. Y por el otro, su comportamiento espectroscópico, analizando la emisión electromagnética del sistema.

La espectroelectroquímica permite caracterizar los materiales electrocromáticos (Monk et cols., 2007). Concretamente, son de interés los siguientes parámetros para determinar la calidad de los materiales producidos durante el trabajo.

- Relación de contraste (Contrast Ratio, CR)

Es una medida cuantitativa de la intensidad del cambio de color del material, que corresponde únicamente con una concreta longitud de onda (ecuación 8).

$$CR = \frac{R_o}{R_x} \quad (8)$$

Donde R_x es la intensidad de la luz reflejada en su estado de color y R_o es la intensidad de la luz reflejado en su estado incoloro.

- Eficiencia de coloración

Es la relación entre el cambio de absorbancia y carga por unidad de área (ecuación 9).

$$\eta = \frac{\alpha d}{Q} = \frac{\Delta A}{Q} \quad (9)$$

Donde α es el coeficiente lineal de absorbancia, d es el grosor de la capa (m), Q la densidad de carga ($C m^{-2}$), ΔA el cambio de absorbancia y η la eficiencia de coloración ($m^2 C^{-1}$).

- Tiempo de respuesta

Es el tiempo que necesita el material electrocrómico para pasar de su estado de color a incoloro, o viceversa, τ (s), para una conversión de reflectancia específica.

- Ciclo de vida

Es una medida de la estabilidad del ECD, indica la cantidad de ciclos (pasar de su estado de color a incoloro) que puede realizar hasta que falla. Esto ocurre debido a cambios físicos o reacciones químicas secundarias.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS DE IMAGEN

Comparando a simple vista las muestras WO_3 -ATO, en estado sólido, en forma de polvo, con y sin exceso de oxalato, se observa que el producto final no es el mismo. Mientras que en las síntesis donde se ha empleado oxalato en exceso el producto final apenas varía en cuanto a la cantidad generada, en la otra tanda, el cambio es muy visible, como se puede apreciar en la Figura 10. En estas últimas muestras se mueven de un amarillo pálido a un gris claro, al reducir la concentración de wolframio.

Al comparar las muestras sin y con tratamiento térmico se observa que en las muestras sin exceso, pierden el color amarillo y no hay apenas diferencia entre ellas. Al aumentar la temperatura, las moléculas del WO_3 se organizan en una red cristalina más homogénea, menos amorfa, cambiando su fase y propiedades ópticas (Zheng et cols., 2011), como se confirmará en los resultados de caracterización en la siguiente sección. Debido al relieve del vial donde se encontraban las muestras puede que el brillo de la luz haya afectado de alguna manera en este análisis.

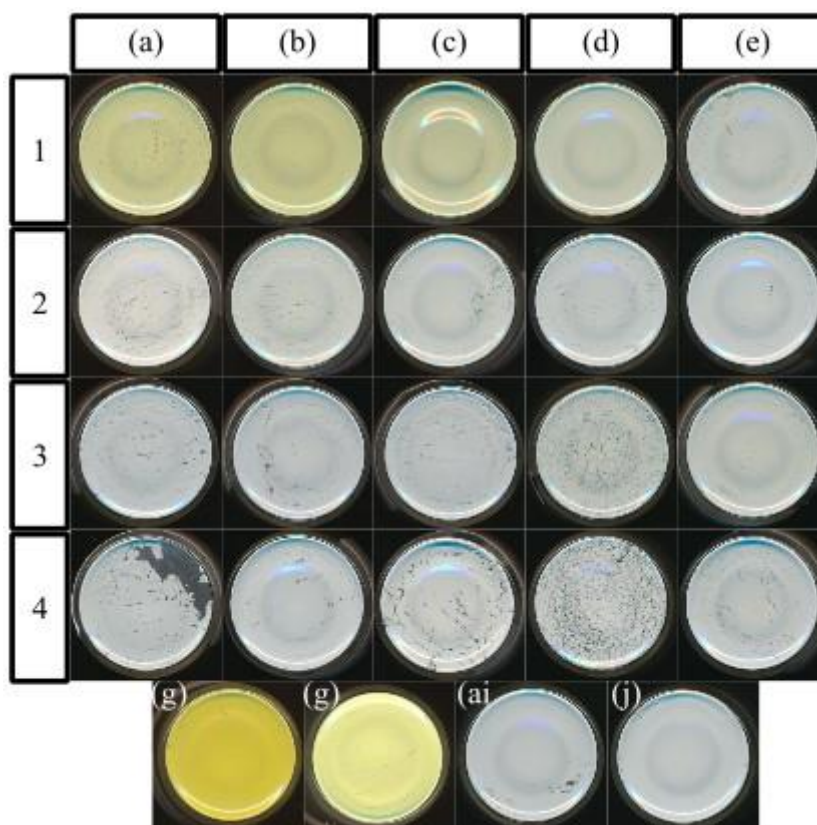


Figura 10. Imágenes de los productos de todas las diferentes síntesis: (a) 1.43:1, (b) 1.43:2.5, (c) 1.43:5, (d) 1.43:10, (e) 1.43:20, (f) WO_3 sin tratamiento térmico, (g) WO_3 con tratamiento térmico, (h) ATO sin tratamiento térmico, (i) ATO con tratamiento térmico, 1 sin tratamiento térmico y sin exceso de oxalato, 2 con tratamiento térmico y sin exceso de oxalato, 3 sin tratamiento térmico y exceso de oxalato, y 4 con tratamiento térmico y exceso de oxalato.

Analizando el cambio de color de una forma más cuantitativa, y comparando el cambio de color en una escala de grises (Figura 11), en las muestras sinterizadas se identifica una tendencia extraña. Las muestras sin tratamiento térmico se encuentran entre el valor del WO_3 y ATO, en su estado puro. En cambio, con el tratamiento térmico, 500 °C durante 4 horas, el WO_3 está más saturado,

más cerca del blanco, que las partículas ATO. Además, la muestra con más wolframio es aún más saturada. Esto puede deberse al tamaño de los cristales de la muestra, que son mucho más grandes, como se confirmará en los resultados de la sección 5.3.

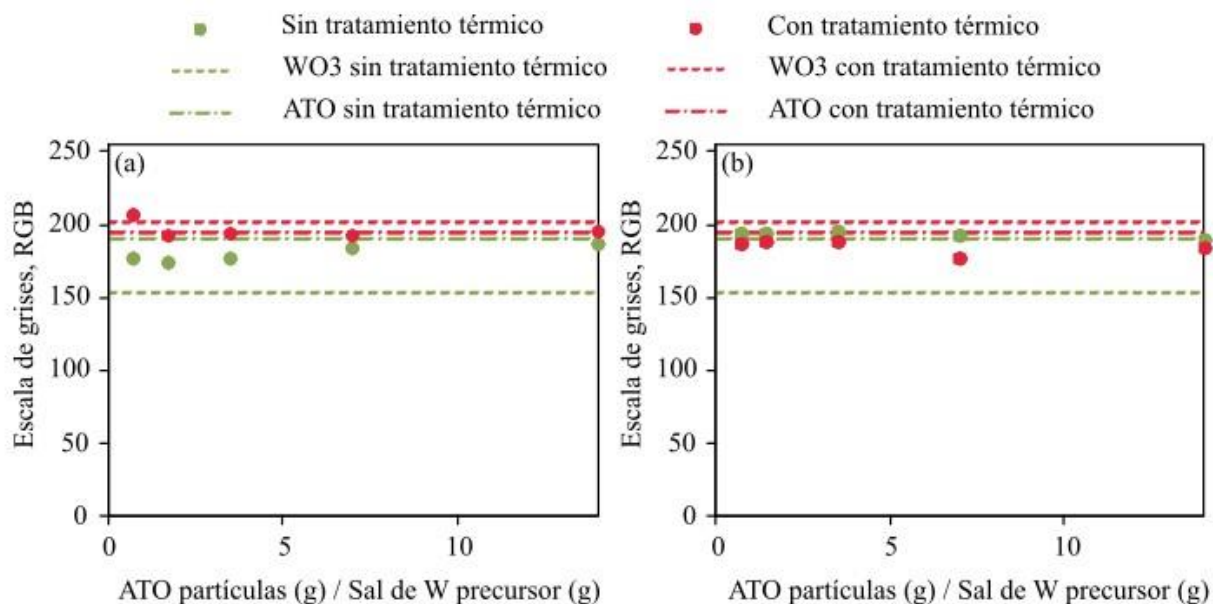


Figura 11. Valores de color RGB de las partículas sintetizadas: (a) sin exceso de oxalato durante la síntesis, (b) con exceso de oxalato durante la síntesis.

Una vez fabricadas las tintas, se ha hecho el mismo examen y a simple vista se notan dos cambios, respecto a las muestras en forma de polvo, por un lado, con el tratamiento térmico ahora se muestra una tendencia más visible: al aumentar la concentración de wolframio la tinta es más clara, como se puede ver en la Figura 12. Por el otro, en las tintas con exceso de oxalato, 1.43:10 y 1.43:20, en las que se ha usado una menor concentración de sal de wolframio en la síntesis, tienen un tono verdoso, similar al de las muestras con menor proporción de oxalato.

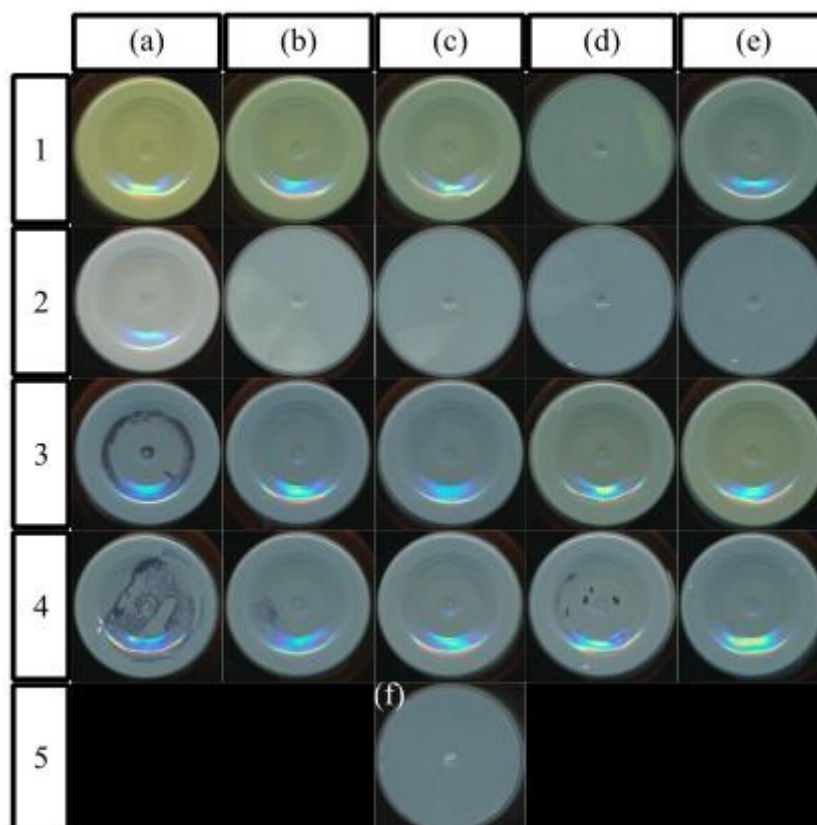


Figura 12. Imágenes de las tintas de WO_3 -ATO: (a) 1.43:1, (b) 1.43:2.5, (c) 1.43:5, (d) 1.43:10, (e) 1.43:20, (f) tinta de ATO, 1 sin tratamiento térmico y sin exceso de oxalato, 2 con tratamiento térmico y sin exceso de oxalato, 3 sin tratamiento térmico y exceso de oxalato, y 4 con tratamiento térmico y exceso de oxalato.

Al hacer el examen un minucioso, Figura 13, se puede observar como las tintas de WO_3 , a cualquier concentración, son más claras que la tinta de partículas de ATO solas. Por lo que al fabricar las tintas, las partículas ATO son las responsables del oscurecimiento, debido a que al aumentar la concentración del WO_3 se blanquea.

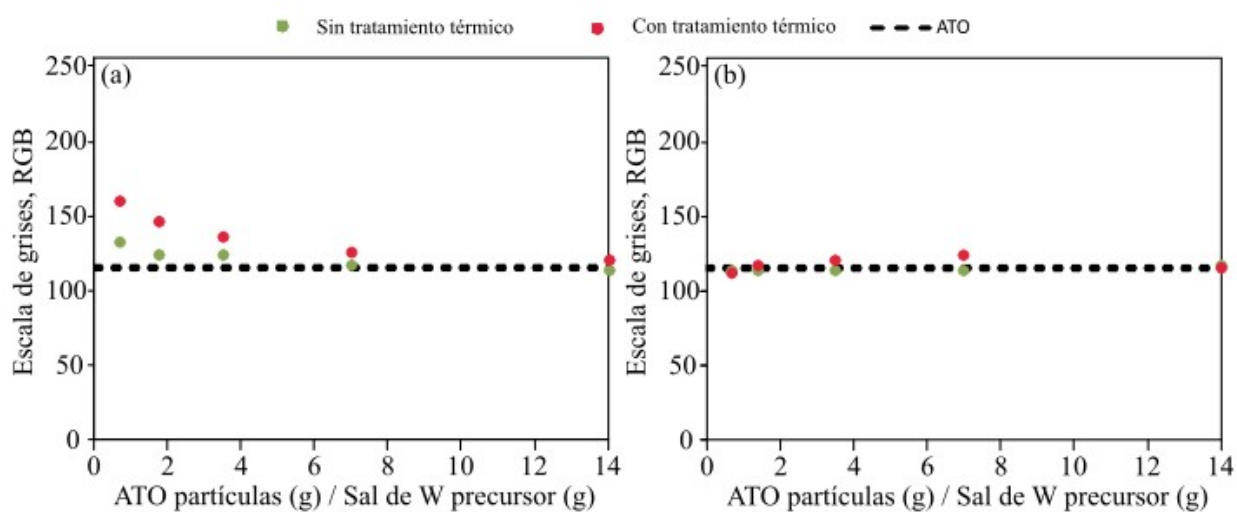


Figura 13. Valores de color RGB de las tintas: (a) sin exceso de oxalato, (b) con exceso de oxalato.

Una vez fabricados los electrodos solo se han visto diferencias en los electrodos sin exceso de oxalato y sin tratamiento térmico, manteniendo el color amarillo, y asimismo, teniendo el mismo valor en la escala de grises, en torno a 192 (sobre 255 de la escala RGB, donde el 0 es negro y el 255 es blanco), como se ve en la Figura 14. En las muestras sinterizadas y sin exceso se puede distinguir una tendencia en forma en U. En las muestras con más concentración de wolframio los cristales son mucho mayores, como se mostrará en un próximo apartado, resultados de las imágenes SEM, y el valor depende de esos cristales al sinterizar y no de las partículas ATO. En el caso contrario tienden al valor de las partículas ATO. En los resultados de las muestras con exceso no se ve ninguna tendencia clara, todos tienen un tono muy similar por lo que se explica como ruido de la caracterización.

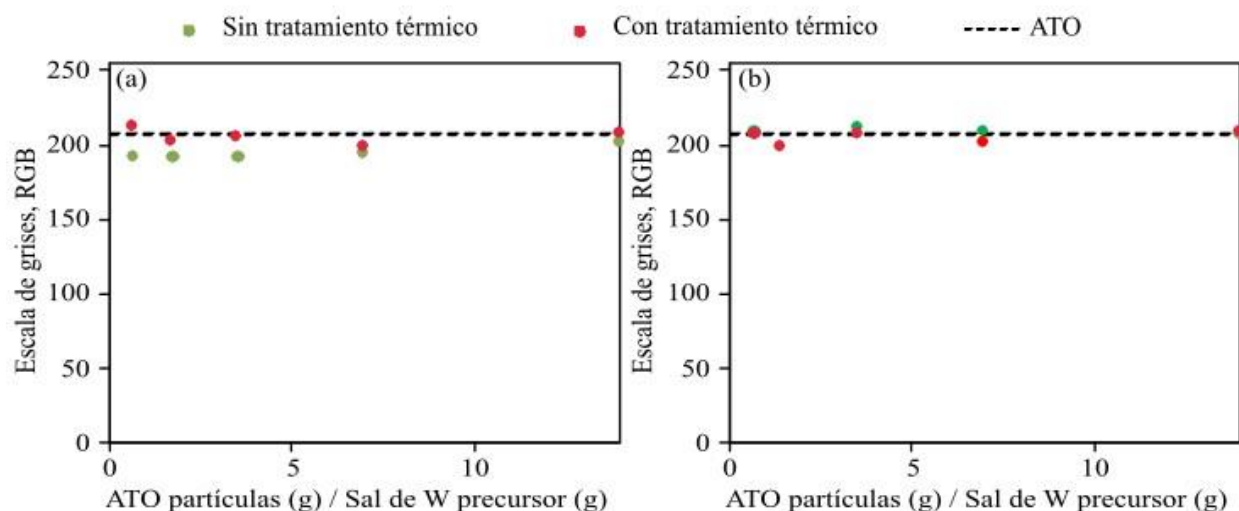


Figura 14. Valores de color RGB del electrodo de trabajo: (a) sin exceso de oxalato, (b) con exceso de oxalato.

El análisis de imagen de los electrodos de trabajo se ha usado para controlar la calidad de la impresión, y poder explicar posibles diferencias de comportamiento tras el análisis electroquímico y espectroelectroquímico. Como las impresiones se han realizado de tres, dos o una columna, se ha examinado la influencia de las posiciones de los electrodos, en los dos ejes. Cada fila de electrodos impresos, con una determinada tinta, se ha identificado con un número, y dentro de cada una se ha especificado su columna (izquierda, medio y derecha). De esta forma se han representado los resultados (Figura 15) y en caso de observar que algún punto que se desviara demasiado del resto, ese electrodo sería descartado, al tener una diferencia de dos puntos y medio, en la escala RGB, con respecto a la media. El mismo análisis se ha hecho de cada columna (1, primera fila; 2, segunda; y 3, tercera). En caso de usar demasiada o menor fuerza en la parte superior o inferior, o izquierda o derecha, se detectaría y en caso de tendencia, se buscaría una solución.

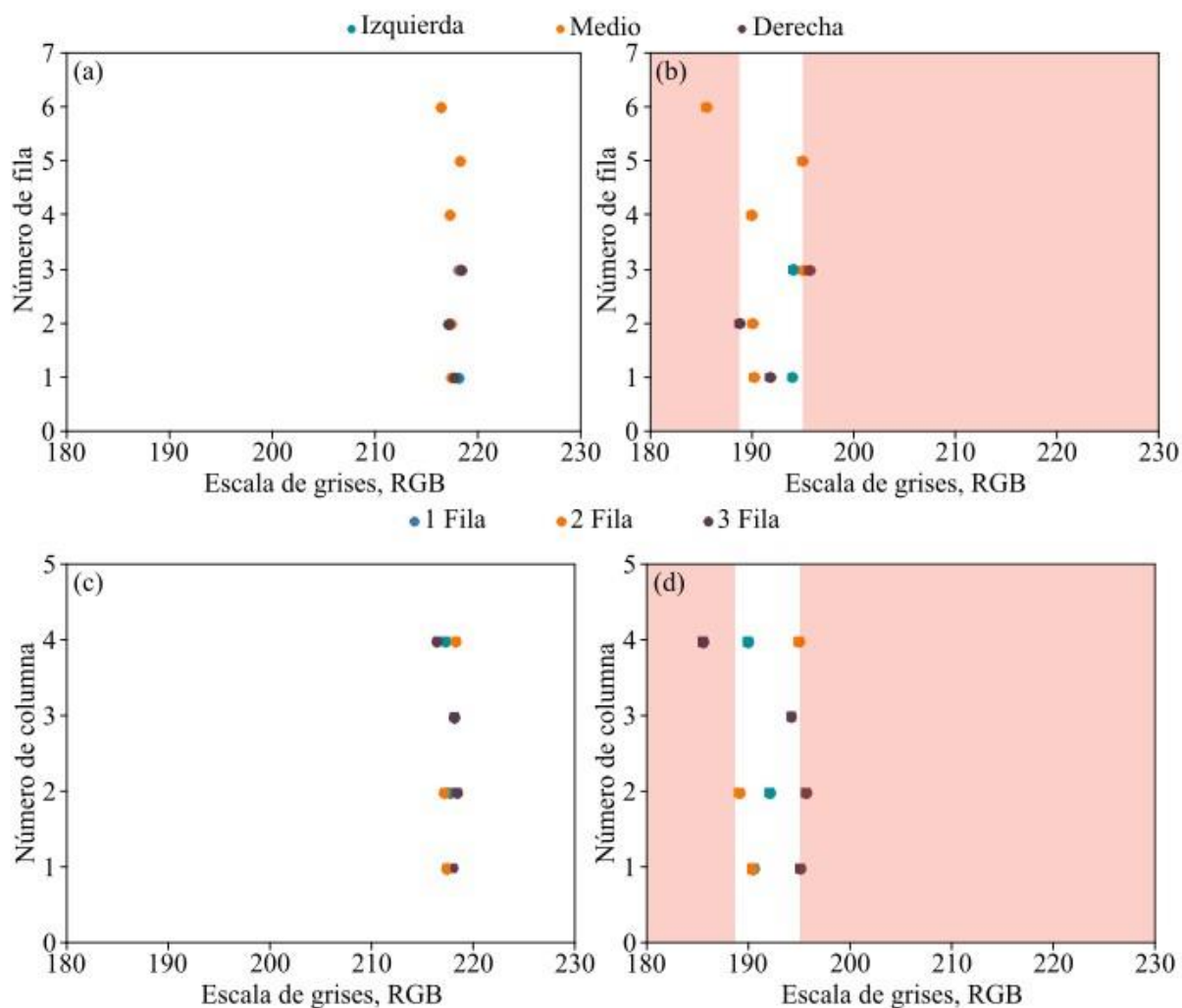


Figura 15. Valores de color RGB de los electrodos de trabajo dependiendo su posición a la hora de imprimir (tinta 1.43:3.5 sin tratamiento térmico): (a) análisis de cada fila, (b) análisis de cada fila haciendo zoom más el rango de descarte, (c) análisis de cada columna, (d) análisis de cada columna haciendo zoom más el rango de descarte.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS

Una vez analizado los resultados se ha visto que en el producto obtenido en las síntesis con exceso de oxalato la proporción de wolframio era menor, aunque, no se ha hecho un estudio más extenso de estas partículas, debido a las mejores respuestas electroquímicas de las muestras sin exceso.

Las diferentes fases que se han encontrado en las muestras sin exceso de oxalato se han representado en la Figura 16, donde se ha visto un cambio claro respecto al tratamiento térmico. En las partículas donde no se ha realizado ningún tratamiento adicional el wolframio obtenido esta hidratado, esto se debe al método que se ha usado en la síntesis. La co-precipitación al ser una síntesis que se realiza en fase líquida es común que el óxido obtenido se encuentre mezclado con agua. En cambio, al realizar el tratamiento térmico el agua se ha evaporado por completo y se ha obtenido la fase monoclinica del WO_3 , y es la fase que se obtiene a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Roussel et cols., 2000), temperatura del tratamiento térmico. En las muestras 1.43:1, en la cual se ha usado una mayor concentración de sal de W precursor, aparece una fase de wolframio con sodio, reactivo sin reaccionar que no se ha eliminado completamente durante la filtración, debido al aumento de difusión durante el tratamiento térmico. Este fenómeno solo ha pasado con las partículas de WO_3

sin ATO, por lo que puede deberse a su gran tamaño de cristales de WO_3 . Los recocidos en las dos muestras se hicieron de manera independiente, días distintos, por lo que puede decirse que no fue un fallo durante el proceso.

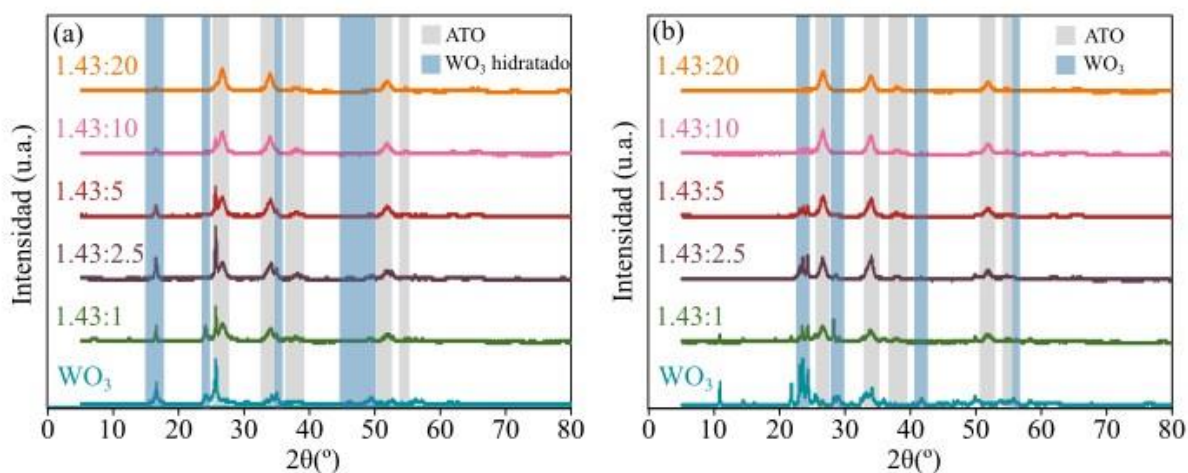


Figura 16. Espectros de la medida de XRD y los picos de cada fase de las muestras sin exceso de oxalato: (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico.

4.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

En las Figuras 17 y 18 se muestran las imágenes SEM de las muestras sin y con exceso de oxalato, respectivamente. En el caso de las muestras con exceso son prácticamente iguales, a diferentes proporciones y sin y con tratamiento térmico. Junto a las muestras de WO_3 -ATO se han puesto imágenes de WO_3 y ATO puro para usar como referencia. Los cristales de WO_3 muestran dos tendencias, al aumentar la concentración de wolframio se ven mucho más grandes, por lo que han crecido de manera heterogénea, y al sinterizar los cristales no se ven tan amorfos, por lo que al aumentar la temperatura se han organizado (Zheng et cols., 2011).

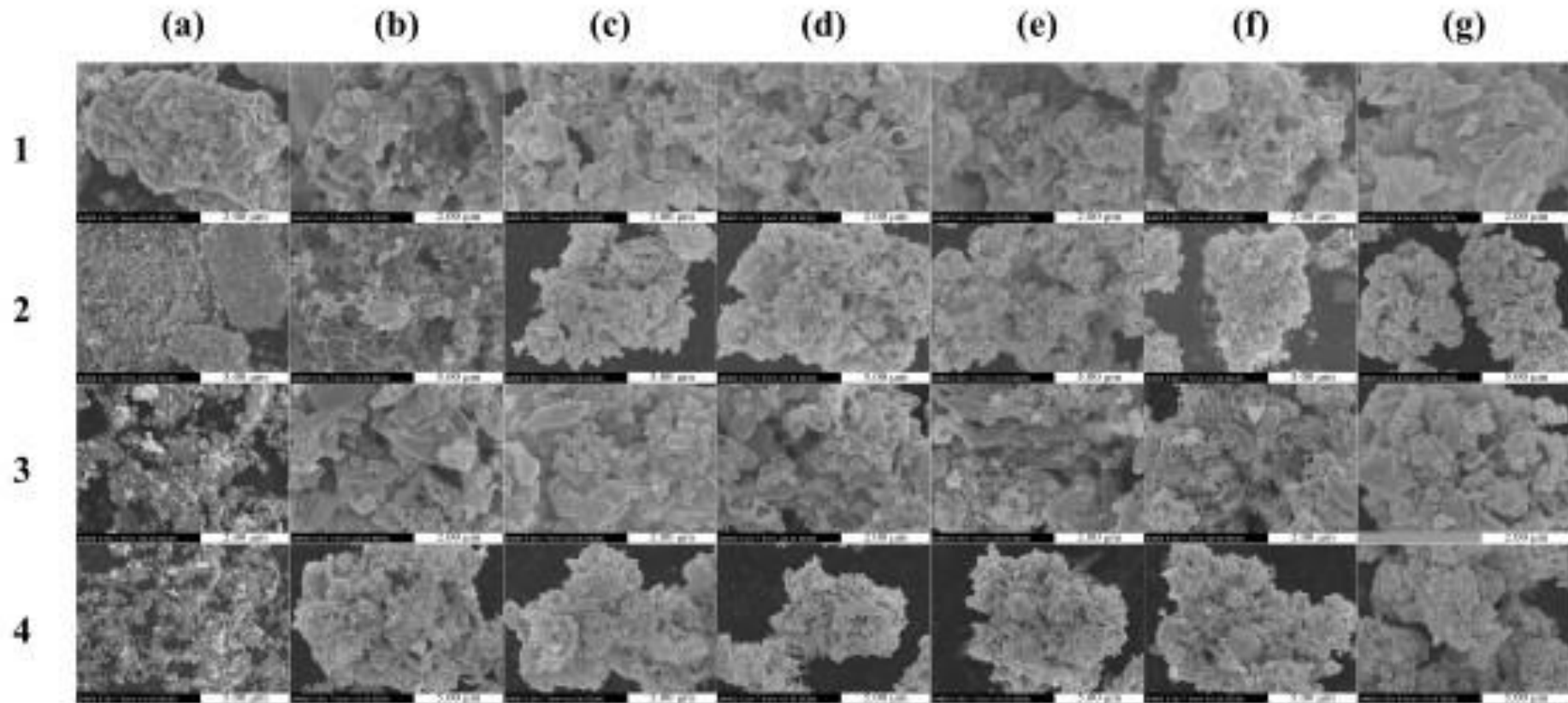


Figura 17. Imágenes SEM de las muestras sin exceso de oxalato: (a) WO₃, (b) 1.43:1, (c) 1.43:2.5, (d) 1.43:5, (e) 1.43:10, (f) 1.43:20, (g) ATO, (1) sin tratamiento térmico y 25 mil aumentos, (2) con tratamiento térmico y 10 mil aumentos, (3) con tratamiento térmico y 25 mil aumentos, (4) con tratamiento térmico y 10 mil aumentos.

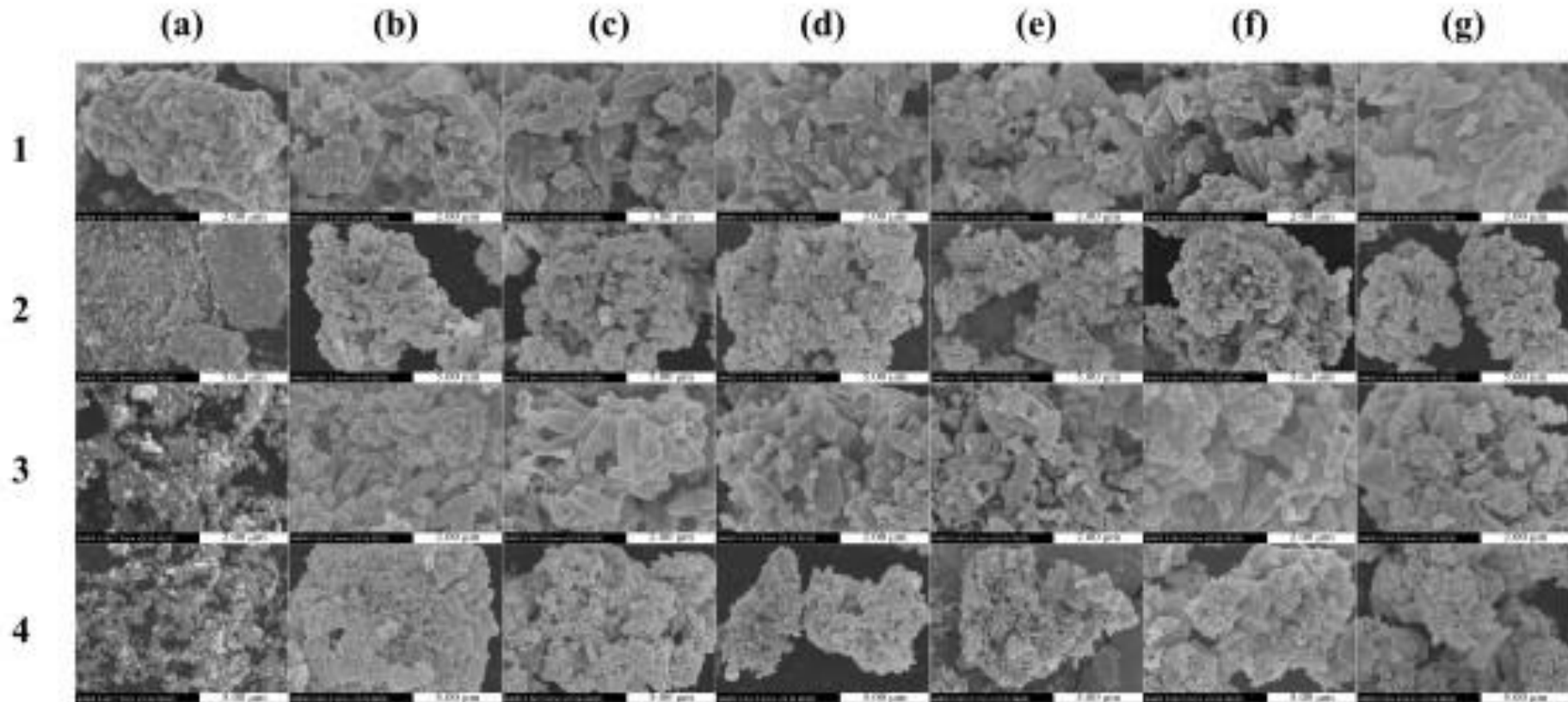


Figura 18. Imágenes SEM de las muestras con exceso de oxalato: (a) WO_3 , (b) 1.43:1, (c) 1.43:2.5, (d) 1.43:5, (e) 1.43:10, (f) 1.43:20, (g) ATO, (1) sin tratamiento térmico y 25 mil aumentos, (2) con tratamiento térmico y 10 mil aumentos, (3) con tratamiento térmico y 25 mil aumentos, (4) con tratamiento térmico y 10 mil aumentos.

4.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)

Debido a un fallo en el equipo solo se han podido realizar las medidas de las partículas obtenidas en las síntesis con exceso de oxalato.

Mediante el EDX se ha obtenido un mapeo de la distribución de cada elemento presente en la muestra, y la intensidad del color representaba la concentración del elemento, cuanto más alta la concentración más oscuro el color. En este trabajo solo se ha trabajado con los resultados del W, color verde. Una vez se han obtenido los mapeos se han analizado con el análisis de imagen, para obtener el histograma de color del verde. Finalmente, se ha calculado el porcentaje de los pixeles donde hay una concentración sustancial de wolframio, los resultados se han representado en la Figura 19.

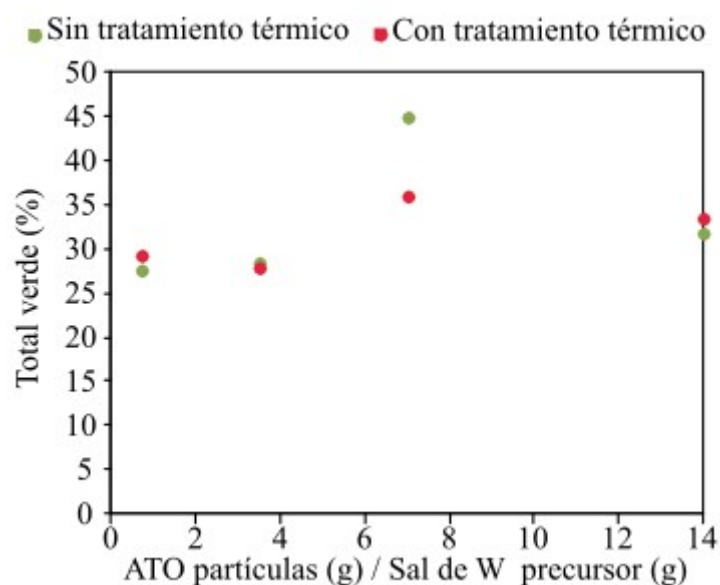


Figura 19. Relación de la cantidad de wolframio con las condiciones de síntesis.

A pesar de que las partículas 1.43:10 y 1.43:20 tuvieron menos concentración de sal de W precursor en la síntesis son en las que más wolframio ha precipitado.

4.5. REFLECTANCIA DIFUSA (BANDA PROHIBIDA)

Mediante la medida de reflectancia difusa se ha calculado de manera experimental la banda prohibida ("bandgap") de nuestros materiales, la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción. Comparando la distancia de bandas experimental del WO_3 , sin tratamiento térmico, 2.5 eV, está dentro del margen de otros trabajos (Nisa et cols, 2022). Smith et cols. (2007) indican como la distancia energética se disminuye con el aumento de la temperatura durante el tratamiento, en el caso del WO_3 . En los resultados se puede observar como aumenta y se acerca a los valores de las partículas ATO (Figura 20). En la medida de reflectancia difusa como el color puede afectar

al resultado, se ha repetido diluyendo en sulfato de bario (BaSO_4), al cincuenta por ciento, pero los resultados prácticamente son iguales, por lo que el tono amarillo del wolframio no altera el resultado de la medida. En el caso de las muestras con exceso de oxalato, no hay ninguna variación respecto al valor del ATO. En cambio, en la síntesis sin exceso se ha conseguido un cambio sustancial respecto a los anteriores, encima, al realizar el tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas se ha conseguido un aumento de $0,7\text{ eV}$, por lo que modificando la temperatura y tiempo del postratamiento se puede ajustar la distancia entre las bandas de conducción y valencia.

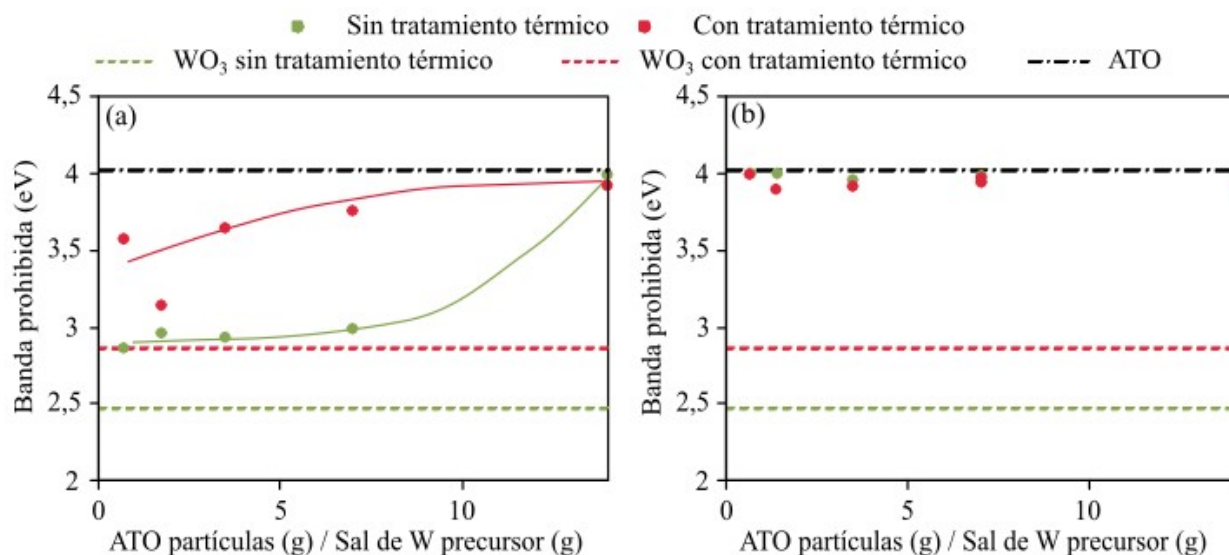


Figura 20. Evolución del valor de la banda prohibida respecto a las condiciones de síntesis: (a) sin exceso de oxalato, (b) con exceso de oxalato.

4.6 SUPERFICIE ESPECIFICA BET

Respecto al análisis BET se observa que el uso del tratamiento térmico reduce considerablemente, un 77% , la superficie específica de la muestra, como se muestra en la Tabla 1. Sin embargo, aunque la aparición del ATO reduce ligeramente la superficie del material, al salir del tratamiento térmico la diferencia de superficie es menor, solo un 40% . Por lo que la adición de las partículas conductoras ayuda a proteger frente al deterioro provocado por el recocido.

Tabla 1. Los datos de superficie específica de muestras de WO_3 preparadas con diferentes métodos.

Identificación (Sal precursor de wolframio (g): Partículas ATO (g))	Mufla	Exceso	Superficie BET (m^2/g)
WO_3	No	No	32.55
WO_3	Si	No	7.35
1.43:1	No	No	30.78
1.43:1	Si	No	18.57

4.7 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

Para conocer la respuesta electroquímica de las tintas de WO_3 -ATO se procedió a usar las medidas de voltametría cíclica, utilizando el esquema de la Figura 21.

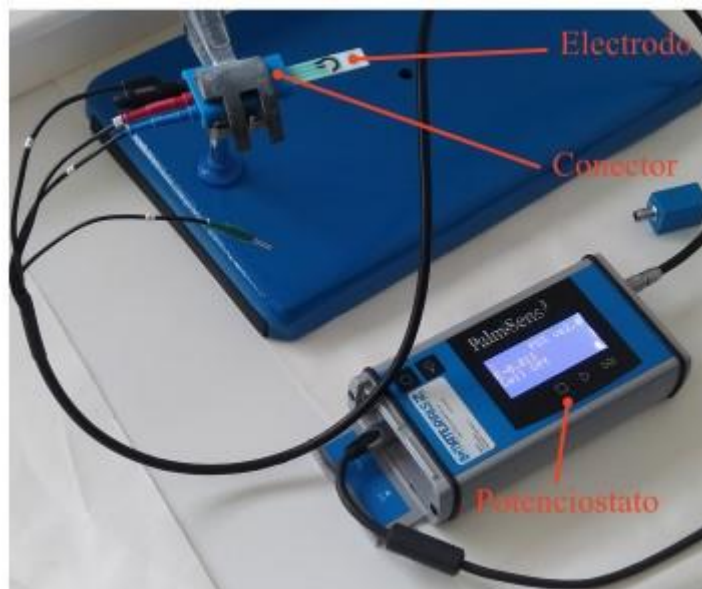


Figura 21. Montaje que se ha usado en para la realización de voltametría cíclicas.

Dependiendo del procedimiento que se ha seguido durante la síntesis, se ha empleado una diferente ventana de potenciales. Para los electrodos, cuyas síntesis del material funcional se realizó con exceso de oxalato, se empleó una ventana más reducida, en voltajes inferiores a -1 V vs Ag se perdía completamente el material del electrodo, debido a la menor cantidad de material funcional en los electrodos. Durante el acondicionamiento y la medida se trabajó entre -0.5 V y 0.6 V vs Ag. Mientras que en los otros electrodos fue entre -0.9 y 1.6 V vs Ag. En ambas situaciones el acondicionamiento fue de 5 ciclos y con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

A continuación, se han expresado los voltamogramas a una velocidad de 50 mV s^{-1} (Figura 22). Al comparar las síntesis, destaca la poca corriente eléctrica que pasa por el electrodo, cuya síntesis fue con exceso de oxalato, condicionado por el poco trióxido de wolframio que tienen. Aunque el orden de magnitud de la corriente es muy baja, y los resultados poco concluyentes, en el electrodo fabricado con la tinta 1:7 (Na_2WO_4 :ATO) se diferencia el pico, correspondiente a la oxidación del wolframio, con más claridad, en el resto es irreconocible, concuerda con los resultados del EDX, es la tinta con una concentración más alta de wolframio. La tendencia de los picos varía en función del uso del postratamiento, Figura 23, en las que se realizó un tratamiento térmico aumenta la corriente cuando el precursor de wolframio es escaso, en cambio, los picos decrecen sin este tratamiento.

En los otros electrodos, sin exceso de oxalato, el pico de la oxidación corresponde con los electrodos en los que se usó una mayor concentración de wolframio durante la síntesis, especialmente en las tintas 1:0.7 y 1:1.75. Comparando el post tratamiento, al sinterizar estos picos se reducen, distancia que se reduce con la disminución de sal de wolframio durante la síntesis. Exceptuando la tinta 1:1.75, donde la diferencia es mucho mayor. En los voltamogramas que aparece un pico a potenciales positivos (Figura 22 (c), (d) y (e)) es por la aparición del ATO (Figura 22 (f)).

La densidad de carga de oxidación (Figura 23) mantiene la misma tendencia que los picos de corriente, ya que es dependiente de la otra. Las cargas se calcularon de unos voltamogramas más lentos, 5 mV s^{-1} , para ver reflejados todos los picos y reducir las cargas faradaicas, debido a la presencia de oxígeno no se ha calculado las de reducción, ya que parte de la carga que se obtendría pertenecería al oxígeno, y no al sistema.

Al comparar los voltamogramas con los de las referencias (Phuruangrat et cols., 2010), la tinta 1:0.7 y 1:1.75, sin sinterizar son las únicas que se parecen.

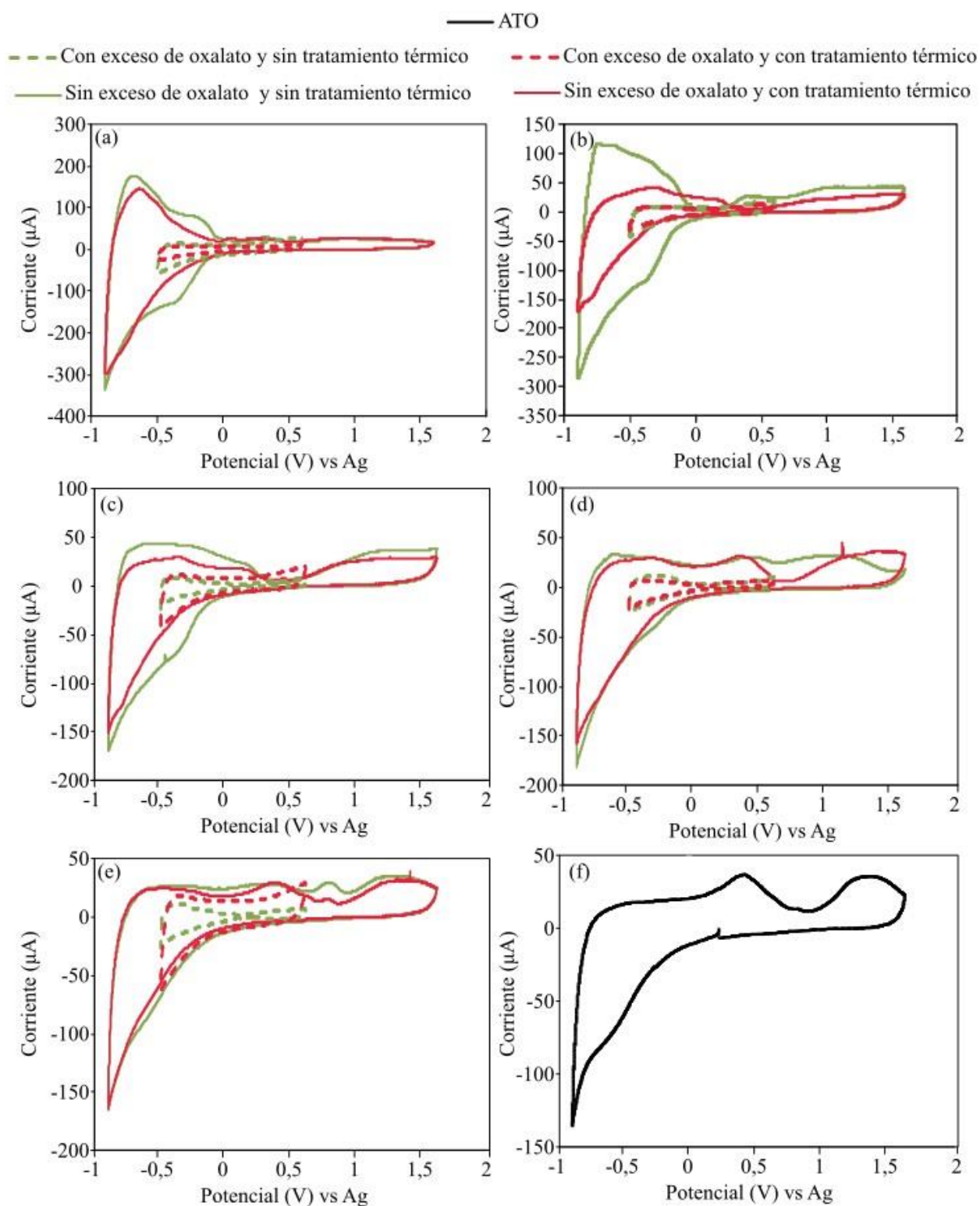


Figura 22. Evolución de los voltamogramas con diferentes métodos de síntesis a 50 mV s^{-1} : (a) 1.43:1, (b) 1.43:2.5, (c) 1.43:5, (d) 1.43:10, (e) 1.43:20, (f) ATO. (Na_2WO_4 :ATO w:w)

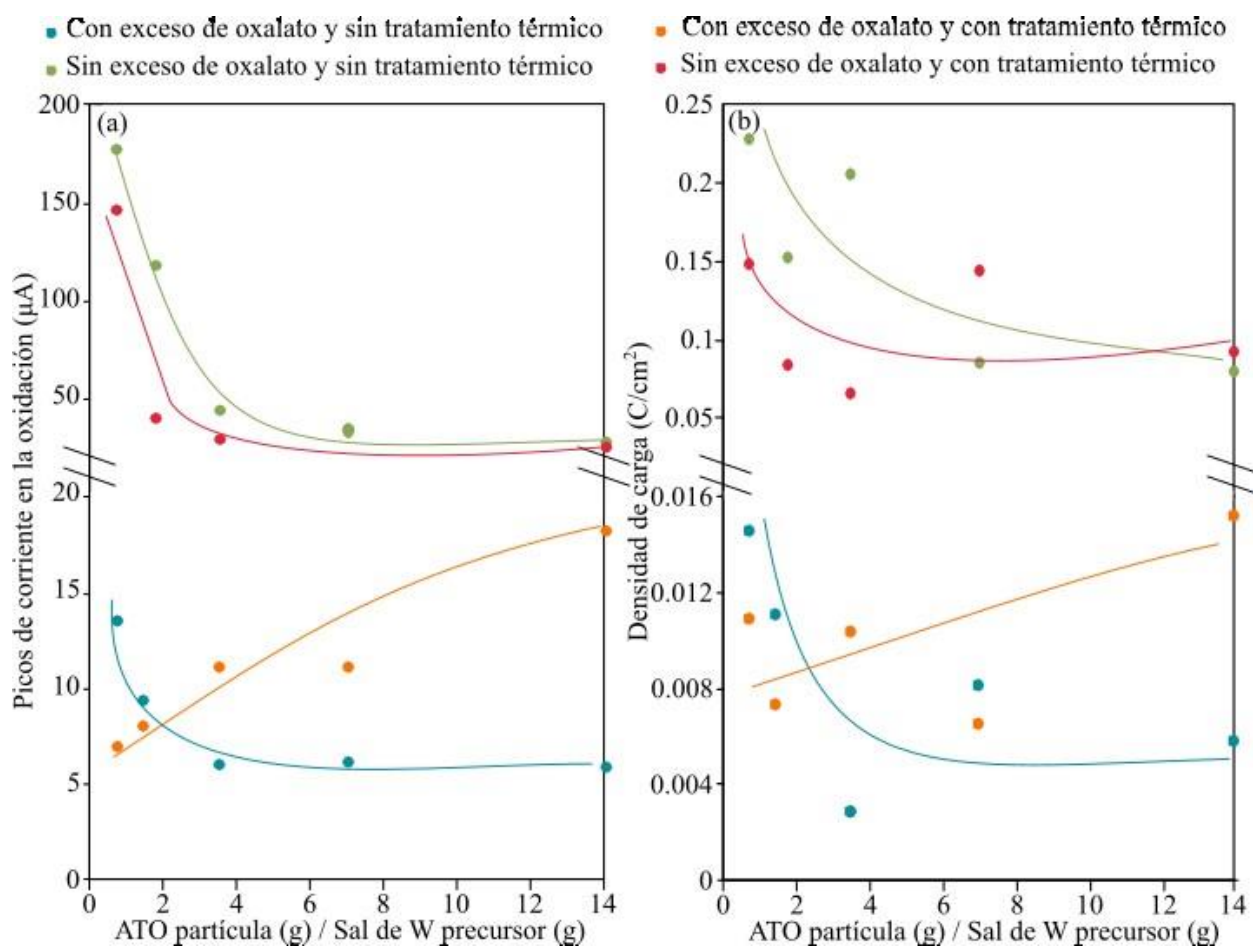


Figura 23. Análisis de los voltamogramas: (a) la evolución de los picos de corriente a 50 mV s^{-1} , (b) evolución de la densidad de carga a 5 mV s^{-1} .

Una vez repetido las medidas a diferentes velocidades de barrido ($5, 10, 20, 50, 100, 200$ y 500 mV s^{-1}), se ha estudiado la transferencia electrónica de los electrones, examinando los valores de la regresión lineal de las curvas, picos de corriente contra velocidad de barrido.

Examinado los valores de Pearson, la calidad de la regresión lineal, las tintas, cuya síntesis se realizó con exceso de oxalato, tienen una mejor regresión con la velocidad, en cambio, las otras tintas con la raíz de la velocidad. En las primeras la superficie controla la transferencia electrónica y en las segundas hay una limitación de tipo difusivo, que podría deberse al intercambio de protones dentro y fuera del material, en la Figura 24 se muestran las regresiones de dos electrodos.

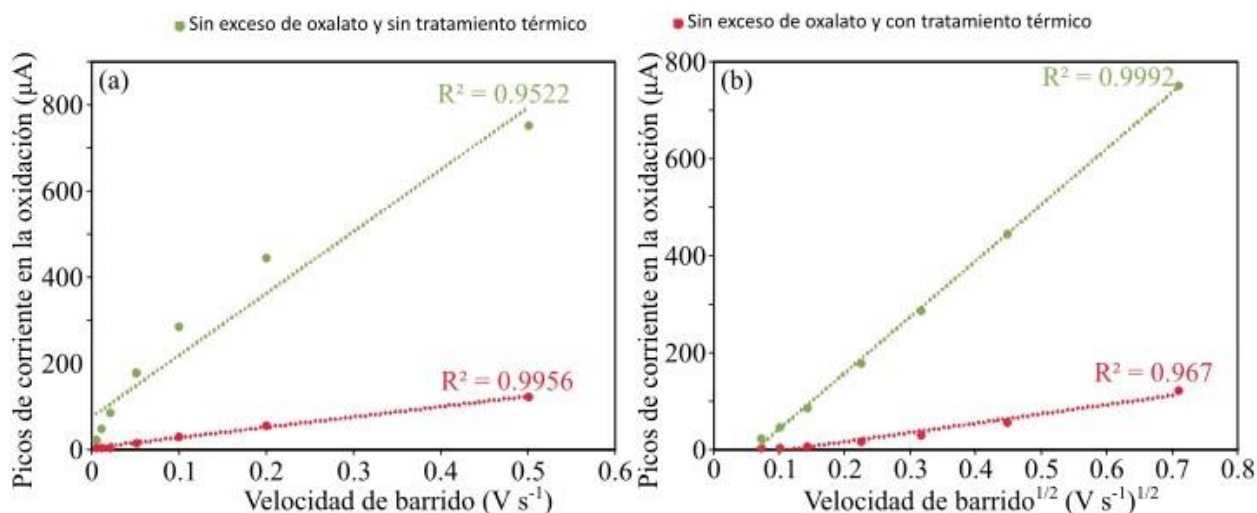


Figura 24. Análisis de la transferencia electrónica en electrodos sin exceso de oxalato en la síntesis: (a) picos de corriente frente velocidad de barrido, (b) picos de corriente frente a la raíz cuadrada de la velocidad de corriente.

Para conocer el voltaje que hay que aplicar para producir hidrógeno en la reducción, y oxígeno en la oxidación, se ha aumentado la ventana de trabajo, de -1.5 V a 2.5 V vs Ag. Este análisis solo se ha aplicado para las tintas sin exceso de oxalato es su síntesis. En el lado del oxígeno, no se refleja ninguna tendencia clara, en todas las proporciones de wolframio ronda los 2.3 V vs Ag (Figura 25). Sin embargo, en el lado del hidrógeno, cuando la concentración de las sales de wolframio aumenta se incrementa el potencial necesario y cuando es bajo se mantiene estable, este no es un material adecuado como catalizador de la catálisis del agua. Este estudio solo se ha realizado con las tintas cuya síntesis se ha realizado sin exceso de oxalato.

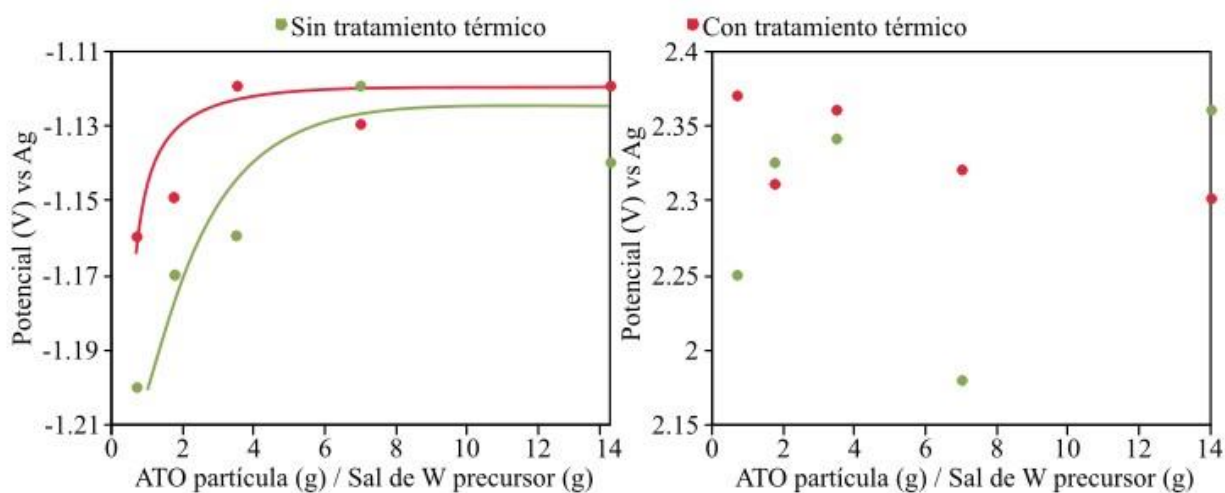


Figura 25. Evolución de hidrogeno y oxígeno en diferentes condiciones de síntesis

4.8 ESPECTROELECTROQUIMICA (SALTOS DE POTENCIAL)

A la hora de examinar las tintas en base a sus propiedades electroquímicas se ha empleado la medida de cronoamperometría con saltos de potencial, se ha usado el montaje de la Figura 26.

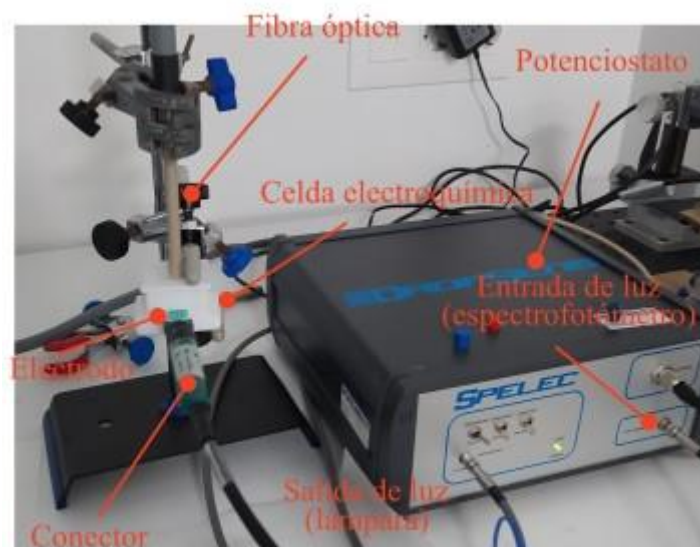


Figura 26. Montaje que se ha usado para las medidas de espectroelectroquímica.

Las condiciones de los saltos en las tintas que tuvieron una síntesis con exceso ha sido de 80 segundos y de -0.5 V a 0.6 V vs Ag, debido al mismo problema que en la sección anterior. En los otros electrodos se aumentó el tiempo a 100 segundos, ya que el espectro de la reflectancia no se equilibraba. La ventana de potencial que se ha usado es de -0.7 V a 0.7 V vs Ag, el rango donde se observó el mayor cambio de color, calculando la derivada de la reflectancia frente al potencial (Figura 27), es posible determinar el potencial formal del proceso asociado al cambio de color, que en este caso se da a -0.3 V vs Ag en la reducción y -0.2 V vs Ag en la oxidación, esta variación no favorece a la estabilidad del electrodo. Todos los resultados se han analizado a 800 nm de longitud de onda, aunque el máximo cambio de reflectancia ronde los 900 nm (Monk et cols., 2007), el espectrofotómetro que se ha usado solo llega a 890 nm, siendo 800 nm el valor más alto sin tanto ruido.

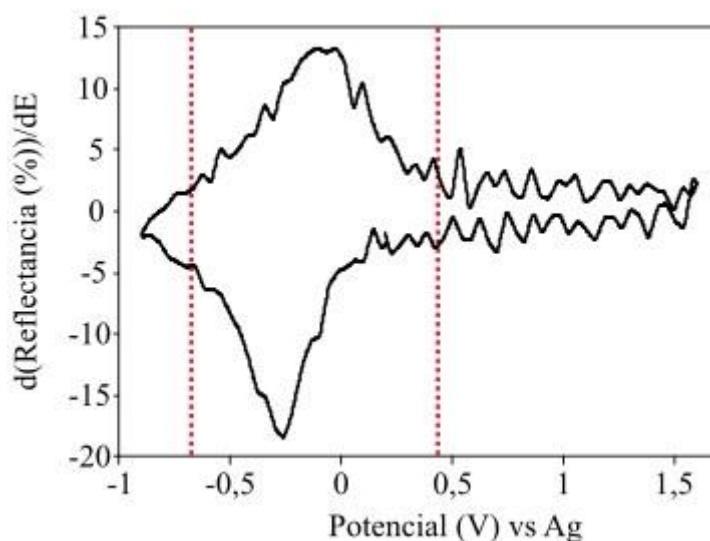


Figura 27. Voltabsorptograma, muestra el cambio de reflectancia con respecto al potencial.

Los resultados de los datos se han plasmado en las siguientes Tablas 2 y 3. Al igual que los resultados de los voltamogramas la diferencia de reflectancia es bastante menor en las tintas con exceso de oxalato, y la tinta con el valor más alto concuerda con la que tenía un pico de oxidación mayor (1:7). En cambio, en las tintas sin exceso, el cambio de reflectancia aumentaba acorde con la concentración de sal de wolframio en las síntesis.

Comparando estos valores con otros trabajos con $\text{SnO}_2/\alpha\text{WO}_3$ (Goei et cols., 2021), son superiores, cuando solo conseguían un cambio de 40% de contraste. De este modo, los electrodos, fabricados en este trabajo, tendrán un mayor rango de respuesta al usarse como sensores o dispositivos ópticos.

Examinando el tiempo necesario para un cambio de reflectancia del 95% en la oxidación y reducción los dos procedimientos durante la síntesis se comportan distintos. En ambos casos al sinterizar el cambio de color lleva más tiempo. Pero al tener exceso, la reducción es más lenta y cuando no, es la oxidación. Comparando estas tendencias con el trabajo de Goei et cols. (2021), la oxidación es más lenta pero no tan rápido como los electrodos fabricados en este trabajo.

Reparando a las eficiencias de coloración de las Tablas 2 y 3, que se han calculado mediante la media de la reducción y oxidación, se han conseguido mejores eficiencias en los electrodos con exceso de oxalato. Sin embargo, comparando con los resultados de las bibliografías (Monk et cols., 2007) no son muy altas, reportan eficiencias desde 50 hasta 115 cm^2/C , dependiendo de la fase y síntesis del WO_3 . En cambio, la media en este trabajo ha sido de 30 cm^2/C y solo dos electrodos han llegado al rango de Monk et cols. Por lo que a pesar de que se ha conseguido un elevado cambio de reflectancia, la carga es demasiado grande.

Tabla 2. Valores de cambio de reflectancia, tiempo de respuesta y eficiencia de coloración en las tintas sin tratamiento térmico.

(Na ₂ WO ₄ : ATO) (w:w)	Con exceso de oxalato				Sin exceso de oxalato			
	ΔR (%)	τ_{95} OX (s)	τ_{95} red (s)	η_{95} (cm^2/Q)	ΔR (%)	τ_{95} OX (s)	τ_{95} red (s)	η_{95} (cm^2/Q)
1:0.7	23.7	13.76	18.1	31	91.6	16.3	1.4	36
1:1.75	19.0	3.2	40.4	32	89	20.2	2.4	28
1:3.5	21.9	3.36	28.32	37	81.6	16.2	2	33
1:7	39.5	24.96	28.5	54	62.3	11	26.3	41
1:14	30.4	14.56	7	35	47.0	30.9	10.6	31

Tabla 3. Valores de cambio de reflectancia, tiempo de respuesta y eficiencia de coloración en las tintas con tratamiento térmico.

(Na ₂ WO ₄ : ATO) (w:w)	Con exceso de oxalato				Sin exceso de oxalato			
	ΔR (%)	τ_{95} OX (s)	τ_{95} red (s)	η_{95} (cm ² /Q)	ΔR (%)	τ_{95} OX (s)	τ_{95} red (s)	η_{95} (cm ² /Q)
1:0.7	23.9	5	56.9	55	56.1	77.4	6.4	12
1:1.75	15.5	4.48	49.6	33	17.2	89.4	50.2	6
1:3.5	16.7	1.3	52.3	31	30.3	89.4	59.2	15
1:7	18.4	3.4	47.9	21	38.3	86	36.9	20
1:14	28.5	33.12	40.9	22	42.9	27.2	21.7	30

Para comprobar la estabilidad del electrodo se ha dejado ciclando durante 40 ciclos. La pérdida de cambio de color al final es prácticamente nula, como se refleja en la Figura 28. Por lo que estos electrodos son muy estables.

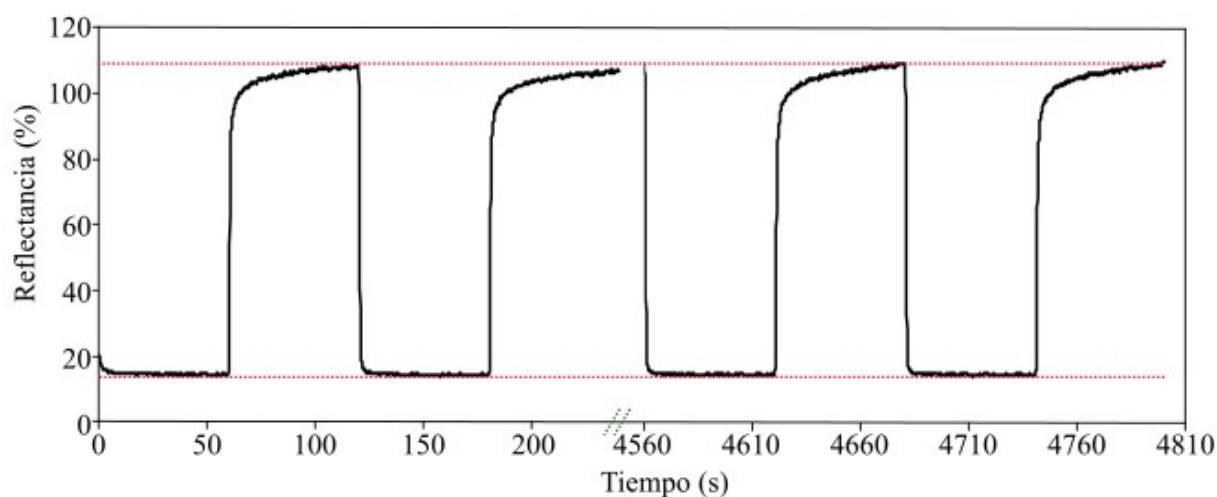


Figura 28. Cambio de reflectancia en los ciclos 1, 2, 39 y 40 con la tinta 1.43:2.5 sin tratamiento térmico.

Teniendo en cuenta que la eficiencia de coloración era inferior a lo esperado, revisando la bibliografía al menos, esto no limita la estabilidad del electrodo, en relación al cambio de reflectancia, como se refleja en la Figura 28. Esto se debe a cargas no farádicas en el sistema que no afectan en la coloración del electrodo, pero si en la carga.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Antes de nada, se ha planteado el circuito equivalente de nuestro sistema, en base a resistencias y capacitadores Figura 29. En los electrodos de grafito la respuesta es prácticamente resistiva, no capacitiva, además esta resistencia respecto al resto del sistema, fundamentalmente a la resistencia del electrolito (1M H₂SO₄), es mínima. Por esta razón se ha reducido el circuito equivalente a la Figura 30. A la hora de diseñar un circuito equivalente hay que reducir los componentes al mínimo, dejando los más resistivos y capacitivos, de este modo el ajuste será más representativo y se evita tener un número excesivo de valores. Los valores de cada componente se han representado en la Figura 30.

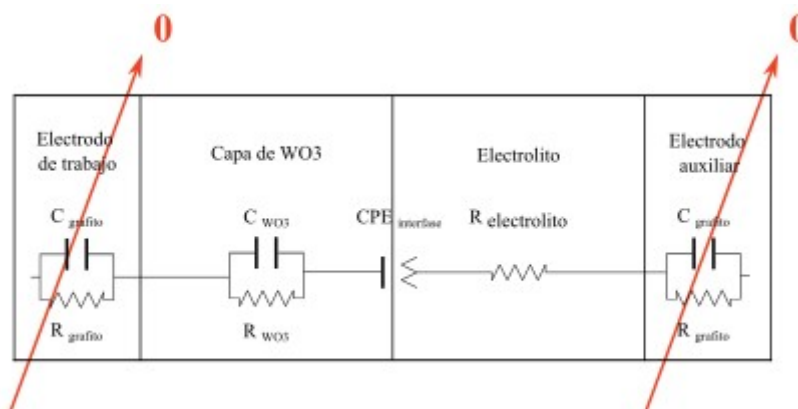


Figura 29. Esquema eléctrico del electrodo.

Durante la medida se ha realizado un barrido de 0.7 V a -0.7 V vs Ag, con 67 frecuencias diferentes, desde 1 MHz a 0.2 Hz, con las tintas 1:1.75 (Na₂WO₄:ATO) sin y con tratamiento térmico.

La resistencia 2 se mantiene constante y similar en las dos medidas. Como se ha explicado antes, corresponde a la suma de la resistencia de la capa de WO₃ y del electrolito. La ligera desviación pertenece a la capa de wolframio al sintetizar, al calentarlo a 500 °C su red cristalina se reorganiza y cambia su respuesta resistiva. En caso de usar otra disolución, ácido perclórico (HClO₄), habría un cambio mayor.

El componente CPE (Constant Phase Element) se utiliza en espectroscopía de impedancias electroquímica en sustitución de los condensadores para reflejar las no-idealidades de, por ejemplo, la doble capa que se forma en la interfase electrodo-electrolito. La fase del condensador ideal es de 90°. Sin embargo, es muy raro encontrar este tipo de comportamiento en sistemas electroquímicos reales. El exponente de la CPE, descrito en la Ecuación 10, refleja la desviación del ángulo de fase con respecto a los 90 grados del condensador ideal.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{K_{CPE}(j\omega)^a} \quad (10)$$

Donde K_{CPE} es su valor de capacitancia, y a es un valor entre 0 y 1; 0 cuando se comporta como una simple resistencia, y 1 como un condensador ideal. Aunque en la figura 29, se muestre que a voltajes negativos la CPE se comporte con un condensador ideal (valores muy próximos a 1), esto se debe a que a frecuencias bajas la fase era superior a 90°, siendo este valor el ideal de un condensador, que no se ha podido interpretar.

Se ha observado que, al pasar a valores positivos se ve un comportamiento diferente del componente, aumentando al mismo tiempo la capacidad eléctrica. Las partículas que se han estudiado muestran una mayor capacidad, aumento de carga, en la reducción que en la oxidación. Este proceso se ve influenciado por la presencia de oxígeno disuelto en el electrolito, que no se ha podido eliminar.

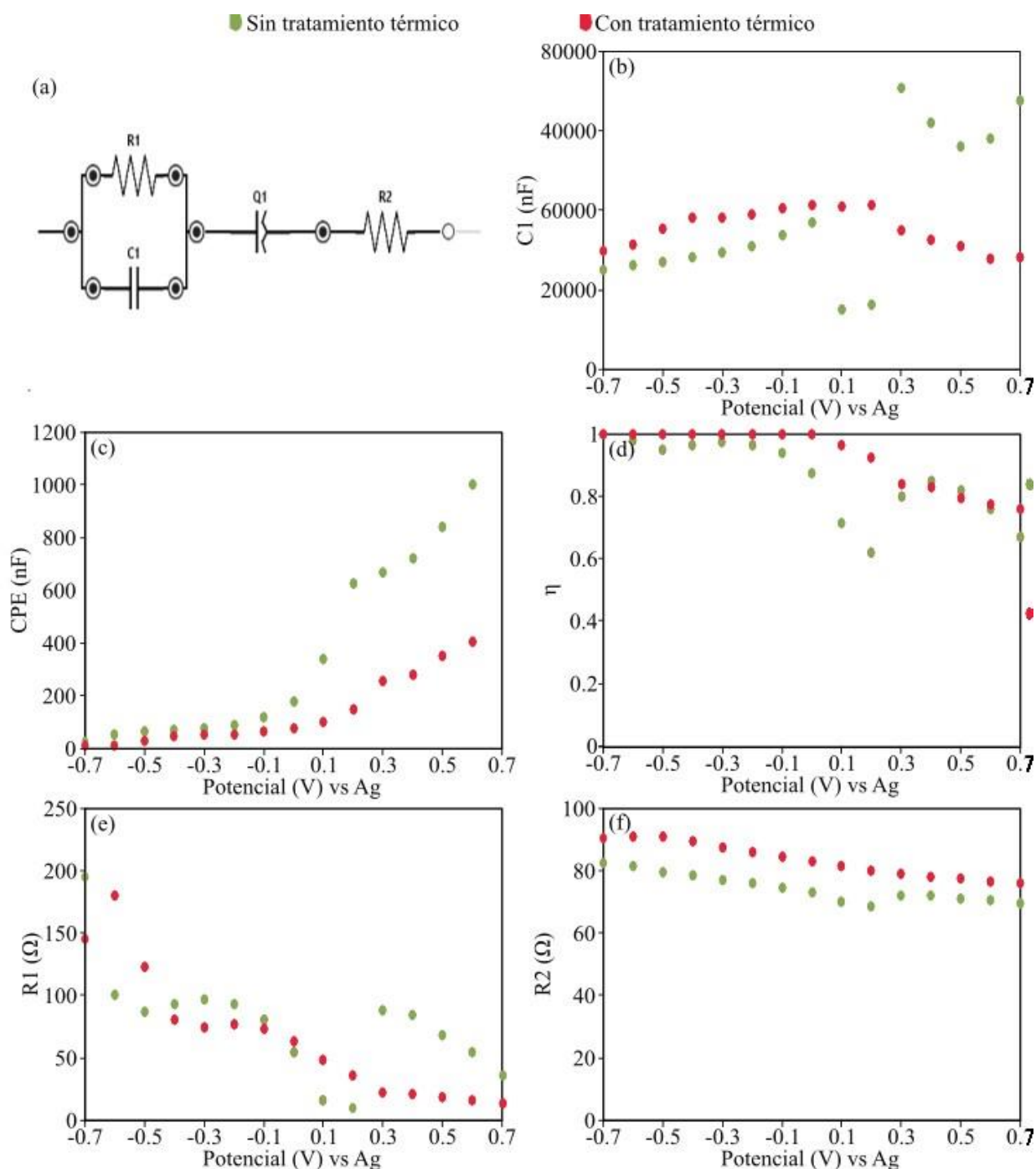


Figura 30. (a) circuito equivalente, (b) valores del C_1 , (c) y (d) valores del CPE, (e) valores de la resistencia del WO_3 , (f) valores de la resistencia del electrolito.

5. CONCLUSIONES

Mediante la técnica de co-precipitación se ha conseguido sintetizar WO_3 sobre partículas conductoras de óxido de estaño y antimonio (ATO). Los datos obtenidos por XRD muestran que tras el tratamiento térmico, se ha obtenido WO_3 en su fase monoclinica. Sin embargo, la respuesta electroquímica de la forma hidratada del óxido es mejor que la del material tratado térmicamente. Las moléculas polimorfas hidratadas no tienen una estructura cristalina homogénea y, posiblemente, las moléculas de agua atrapadas en la red cristalina facilitan el intercambio iónico, que resulta de vital importancia para la expresión del electrocromismo del material. Además, aunque se hayan identificado diferentes fases de WO_3 , estas corresponden en todos los casos a W^{VI} , y se mantienen las propiedades estructurales.

Durante la síntesis se han empleado dos procedimientos diferentes, con y sin exceso de oxalato (ácido oxálico). Se ha observado que al aumentar la concentración de oxalato se recoge mucho menos cantidad de óxido de wolframio. Esto es debido a que el oxalato forma complejos estables con el wolframio.

Sin embargo, se ha visto un pico en la partículas 1.43:10 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: ATO, en peso), las cuales tienen una mejor respuesta electroquímica, como por ejemplo, mayor carga de oxidación y mayor cambio de reflectancia, y en la medida de EDX se ha visto como es la muestra con mayor cantidad de wolframio, junto a la muestra 1.43:20, justamente las dos tintas, que en sus respectivas síntesis se usó una menor concentración de sal de wolframio precursor. Aunque puede deberse a cambios en las condiciones experimentales, no se pudo profundizar en esta parte del estudio por falta de tiempo.

Al comprar los electrodos fabricados con los mencionados en las referencias se ha visto que su comportamiento es bueno, e incluso mejor que el reportado por otros autores en la bibliografía. Asimismo, viendo que los electrodos que mejor funcionan son los que tienen más wolframio, es posible que no se haya llegado a un punto óptimo, y que quede cierto margen de mejora.

En resume, aunque queda mucho trabajo por delante, consideramos que el objetivo inicial, de desarrollar tintas funcionales basadas en óxido de wolframio, se ha alcanzado.

6. PERSPECTIVA A FUTURO

Por un lado, como ya se ha comentado durante el trabajo, ha faltado tiempo para explorar las posibles aplicaciones de las tintas desarrolladas. De cara al futuro, los materiales desarrollados en este proyecto de fin de grado se pondrán a prueba para desarrollar un sensor de amoniaco y diodos impresos por serigrafía.

Por otro lado, aunque se hayan alterado dos condiciones durante la síntesis, la concentración de oxalato y el tratamiento térmico, sería interesante también valorar el uso de otros tratamientos térmicos y estudiar la dependencia del pH.

Finalmente se está elaborando un manuscrito para la publicación de este trabajo en una revista científica internacional.

7. NOMENCLATURA

A	Superficie del electrodo, m^2 .
C	Capacidad eléctrica, F.
C_o	Concentración del analito, $mol\ m^{-3}$.
D_o	Coefficiente de difusión, $m^2\ s^{-1}$.
d	Grosor de la capa, m.
d	Distancia de planos, m.
E_f	Potencial final, V.
E_o	Potencial estándar, V.
E^o	Potencial inicial, V.
F	Constante de Faraday, $C\ mol^{-1}$
I	Corriente, A.
i_p^{ox}	Corriente máxima en la oxidación, A.
i_p^{red}	Corriente máxima en la reducción, A.
n	Número de electrones transferidos, mol.
(Ox)	Actividad relativa de analitos.
T	Temperatura, K
t	Tiempo, s.
R	Reflectividad láser de las micropartículas.
R	Constante de los gases.
R	Resistencia, Ω .
R	Reflectancia, %.
R_o	Intensidad de luz reflejado en se estado incoloro.
R_x	Intensidad de luz reflejada en su estado de color.
(Red)	Actividad relativa de analitos.
Q	Carga, C
α	Coefficiente lineal de absorbancia
Γ	Concentración de la superficie, $mol\ m^{-2}$.

η	Eficiencia de coloración, $\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$.
θ	Angulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, rad.
λ	Longitud de onda, m.
τ	Tiempo de respuesta, s.
v	Velocidad de barrido, V s^{-1}
Φ	Fase, rad.
ω	Velocidad angular, rad s^{-1} .

8. BIBLIOGRAFÍA

Ahmad, K., Kim, H., 2022. Synthesis of MoS₂/WO₃ hybrid composite for hydrazine sensing applications. *Materials Science in Semiconductor Processing* 148, 106803. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106803>

Al-Douri, Y., Wahab, Y.A., Hamizi, N.A., 2020. 1 - Physical studies of metal oxide powders, in: Al-Douri, Yarub (Ed.), *Metal Oxide Powder Technologies*. Elsevier, pp. 1–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817505-7.00001-4>

Altanany, S.M., Gondal, M.A., Baig, U., 2018. Synthesis and characterization of CuO/WO₃ nanocomposite using hybrid method: Simple precipitation and pulsed laser ablation in liquids technique. Presented at the THE SIXTH SAUDI INTERNATIONAL MEETING ON FRONTIERS OF PHYSICS 2018 (SIMFP2018), Gizan, Saudi Arabia, p. 020014. <https://doi.org/10.1063/1.5042381>

An, X., Yu, J.C., Wang, Y., Hu, Y., Yu, X., Zhang, G., 2012. WO₃ nanorods/graphene nanocomposites for high-efficiency visible-light-driven photocatalysis and NO₂ gas sensing. *J. Mater. Chem.* 22, 8525. <https://doi.org/10.1039/c2jm16709c>

Bessegato, G.G., Guaraldo, T.T., de Brito, J.F., Brugnera, M.F., Zanoni, M.V.B., 2015. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis* 6, 415–441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>

Boruah, P.J., Khanikar, R.R., Bailung, H., 2020. Synthesis and Characterization of Oxygen Vacancy Induced Narrow Bandgap Tungsten Oxide (WO_{3-x}) Nanoparticles by Plasma Discharge in Liquid and Its Photocatalytic Activity. *Plasma Chem Plasma Process* 40, 1019–1036. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10073-3>

Chao, J., Liu, Z., Xing, S., Gao, Q., Zhao, J., 2021. Enhanced ammonia detection of gas sensors based on square-like tungsten oxide loaded by Pt nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* 347, 130621. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130621>

Chavali, M.S., Nikolova, M.P., 2019. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Appl. Sci.* 1, 607. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>

Chekin, F., Bagheri, S., Bee Abd Hamid, S., 2013. Synthesis of Tungsten Oxide Nanorods by the Controlling Precipitation Reaction: Application for Hydrogen Evolution Reaction on a WO₃ Nanorods/Carbon Nanotubes Composite Film Modified Electrode. *Jnl Chinese Chemical Soc* 60, 447–451. <https://doi.org/10.1002/jccs.201200298>

Chen, S., Wang, L.-W., 2012. Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of Photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution. *Chem. Mater.* 24, 3659–3666. <https://doi.org/10.1021/cm302533s>

Cogger, N.D., Evans, N.J., 1999. An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement. Solartron Analytical. Technical Report No. 6.

Deb, S.K., 1969. A novel electrophotographic system. *Appl. Opt. Suppl.*, 3, 192 – 195.

Deb, S.K., 1973. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philos. Mag.*, 27, 801–822.

Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T., Dempsey, J.L., 2018. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* 95, 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

Fan, X., Wang, T., Xue, H., Gao, B., Zhang, S., Gong, H., Guo, H., Song, L., Xia, W., He, J., 2018. Synthesis of Tungsten Trioxide/Hematite Core-Shell Nanoarrays for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *ChemElectroChem* 6. <https://doi.org/10.1002/celec.201801181>

Fortunato, E., Barquinha, P., Martins, R., 2012. ChemInform Abstract: Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 24, 2945–86. <https://doi.org/10.1002/adma.201103228>

Gaharwar, A.K., Peppas, N.A., Khademhosseini, A., 2014. Nanocomposite hydrogels for biomedical applications: Nanocomposite Hydrogels. *Biotechnol. Bioeng.* 111, 441–453. <https://doi.org/10.1002/bit.25160>

Goei, R., Ong, A.J., Tan, J.H., Loke, J.Y., Lua, S.K., Mandler, D., Magdassi, S., Yoong Tok, A.I., 2021. Nd–Nb Co-doped SnO₂/ α -WO₃ Electrochromic Materials: Enhanced Stability and Switching Properties. *ACS Omega* 6, 26251–26261. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03260>

Granqvist, C.G., 1995. Handbook of inorganic electrochromic materials. Elsevier, Amsterdam ; New York.

Granqvist, C.G., 2000. Electrochromic tungsten oxide: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 60, 201–262. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4)

Granqvist, C.-G., 2013. Electrochromic Metal Oxides: An Introduction to Materials and Devices, in: *Electrochromic Materials and Devices*. pp. 1–40. <https://doi.org/10.1002/9783527679850.ch1>

Grey, P., Pereira, L., Pereira, S., Barquinha, P., Cunha, I., Martins, R., Fortunato, E., 2016. Solid State Electrochemical WO₃ Transistors with High Current Modulation. *Adv. Electron. Mater.* 2, 1500414. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500414>

Hendi, A.H.Y., Al-Kuhaili, M.F., Durrani, S.M.A., Faiz, M.M., Ul-Hamid, A., Qurashi, A., Khan, I., 2017. Modulation of the band gap of tungsten oxide thin films through mixing with cadmium telluride towards photovoltaic applications. *Materials Research Bulletin* 87, 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.11.032>

Hisatomi, T., Kubota, J., Domen, K., 2014. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Reviews* 43, 7520–7535. <https://doi.org/10.1039/c3cs60378d>

Hsieh, C.-H., Lin, T.-W., Juang, F.-R., Huang, I.-Y., 2023. Micro-gas sensor with a suspended micro-heater for ammonia gas detection. *J. Micromech. Microeng.* 33, 015004. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aca4db>

Hwang, J.-Y., Myung, S.-T., Sun, Y.-K., 2017. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem. Soc. Rev.* 46, 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>

Ito, K., Ohgami, T., 1992. Hydrogen detection based on coloration of anodic tungsten oxide film. *Applied Physics Letters* 60, 938–940. <https://doi.org/10.1063/1.106467>

- Klingler, M., Chu, W.F., Weppner, W., 1995. Three-layer electrochromic system. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 39, 247–255. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00061-5](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00061-5)
- Korotcenkov, G., 2007. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B* 139, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.01.044>
- Krebs, F.C., 2009. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells, Processing and Preparation of Polymer and Organic Solar Cells* 93, 394–412. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>
- Kwong, W.L., Savvides, N., Sorrell, C.C., 2012. Electrodeposited nanostructured WO₃ thin films for photoelectrochemical applications. *Electrochimica Acta* 75, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.019>
- Liu, Y., Huang, J., Gong, Y., Xu, X., Li, H., 2017. Liquid flame spray fabrication of WO₃-reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced O₃-sensing performances. *Ceramics International* 43, 13185–13192. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.012>
- Liu, Z., Yang, J., Leftheriotis, G., Huang, H., Xia, Y., Gan, Y., Zhang, W., Zhang, J., 2022. A solar-powered multifunctional and multimode electrochromic smart window based on WO₃/Prussian blue complementary structure. *Sustainable Materials and Technologies* 31, e00372. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00372>
- Lu, C.-H., Hon, M.H., Leu, I.-C., 2017. Direct Growth of Crystalline Tungsten Oxide Nanorod Arrays by a Hydrothermal Process and Their Electrochromic Properties. *Journal of Elec Materi* 46, 2080–2084. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5132-y>
- Malode, S.J., Prabhu, K., Pollet, B.G., Kalanur, S.S., Shetti, N.P., 2022. Preparation and performance of WO₃/rGO modified carbon sensor for enhanced electrochemical detection of triclosan. *Electrochimica Acta* 429, 141010. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141010>
- Monk, P., Mortimer, R., Rosseinsky, D., 2007. *Electrochromism: Fundamentals and Applications I–XXIII*. <https://doi.org/10.1002/9783527615377.fmatter> [
- Mortimer, R.J., 2011. Electrochromic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* 41, 241–268. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>
- Mukherjee, N., Paulose, M., Varghese, O.K., Mor, G.K., Grimes, C.A., 2003. Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization. *Journal of Materials Research* 18, 2296–2299. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0321>
- Muzaffar, T., Khosa, R.Y., Iftikhar, U., Obodo, R.M., Sajjad, S., Usman, M., 2022. Synthesis and Characterization of WO₃/GO Nanocomposites for Antimicrobial Properties. *J Clust Sci* 33, 1987–1996. <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02116-2>
- Nagyné-Kovács, T., Lukács, I.E., Szabó, A., Hernadi, K., Igricz, T., László, K., Szilágyi, I.M., Pokol, G., 2020. Effect of pH in the hydrothermal preparation of monoclinic tungsten oxide. *Journal of Solid State Chemistry* 281, 121044. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121044>
- Nisa, M.-U., Nadeem, N., Yaseen, M., Iqbal, J., Zahid, M., Abbas, Q., Mustafa, G., Shahid, I., 2022. Applications of graphene-based tungsten oxide nanocomposites: a review. *J Nanostruct Chem.* <https://doi.org/10.1007/s40097-021-00464-z>

Nishiyama, K., Sasano, J., Yokoyama, S., Izaki, M., 2017. Electrochemical preparation of tungsten oxide hydrate films with controlled bandgap energy. *Thin Solid Films* 625, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.044>

Pauporté, T., 2002. A Simplified Method for WO₃ Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society* 149, C539. <https://doi.org/10.1149/1.1509070>

Peter, L., 2016. Photoelectrochemistry: From basic principles to photocatalysis. pp. 3–28. <https://doi.org/10.1039/9781782622338-00001>

Phuruangrat, A., Ham, D.J., Hong, S.J., Thongtem, S., Lee, J.S., 2010. Synthesis of hexagonal WO₃ nanowires by microwave-assisted hydrothermal method and their electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem.* 20, 1683–1690. <https://doi.org/10.1039/B918783A>

Platt J.R., 1961. *J. Chern. Phys.* 34 862-863.

Polaczek, A., Pękała, M., Obuszko, Z., 1999. Magnetic susceptibility and thermoelectric power of tungsten intermediary oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter* 6, 7909. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/6/39/011>

Qi, X., Flytzani-Stephanopoulos, M., 2004. Activity and Stability of Cu–CeO₂ Catalysts in High-Temperature Water–Gas Shift for Fuel-Cell Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 3055–3062. <https://doi.org/10.1021/ie0306170>

Roussel, P., Labbé, P., Groult, D., 2000. Symmetry and twins in the monophosphate tungsten bronze series (PO₂)₄(WO₃)_{2m} (2 ≤ m ≤ 14). *Acta Crystallogr B Struct Sci* 56, 377–391. <https://doi.org/10.1107/S0108768199016195>

Sánchez, A., Shalan, A.E., Rosales, M., Ruiz de Larramendi, I., Javier del Campo, F., 2023. Screen-printed nickel hydroxide electrodes: Semiconducting, electrocatalytic, and electrochromic properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 928, 117052. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117052>

Santato, C., Odziemkowski, M., Ulmann, M., Augustynski, J., 2001. Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10639–10649. <https://doi.org/10.1021/ja011315x>

Santos, L., Neto, J.P., Crespo, A., Nunes, D., Costa, N., Fonseca, I.M., Barquinha, P., Pereira, L., Silva, J., Martins, R., Fortunato, E., 2014. WO₃ Nanoparticle-Based Conformable pH Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 12226–12234. <https://doi.org/10.1021/am501724h>

Schneider, C., Rasband, W., Eliceiri, K., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods* 9. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>

Shirpay, A., Bagheri Mohagheghi, M.M., 2022. Dependence of structure and energy band gap on sensing properties of WO₃:TeO₂ thin films deposited by spray pyrolysis. *Physica B: Condensed Matter* 627, 413615. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413615>

Smith, W., Zhang, Z.-Y., Zhao, Y.-P., 2007. Structural and optical characterization of WO₃ nanorods/films prepared by oblique angle deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 25, 1875–1881. <https://doi.org/10.1116/1.2799968>

Stankova, M., Vilanova, X., Llobet, E., Calderer, J., Vinaixa, M., Gràcia, I., Cané, C., Correig, X., 2006. On-line monitoring of CO₂ quality using doped WO₃ thin film sensors. *Thin Solid Films* 500, 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.021>

Solis, J., Saukko, S., Kish, L., Granqvist, C., Lantto, V., 2001. Nanocrystalline Tungsten Oxide Thick-Films with High Sensitivity to H₂S at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical* 77, 316–321. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00699-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00699-2)

Thangala, J., Vaddiraju, S., Bogale, R., Thurman, R., Powers, T., Deb, B., Sunkara, M., 2007. Large-Scale, Hot-Filament-Assisted Synthesis of Tungsten Oxide and Related Transition Metal Oxide Nanowires. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 3, 890–6. <https://doi.org/10.1002/sml.200600689>

Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D., Gao, R., 2010. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors* 10, 2088–2106. <https://doi.org/10.3390/s100302088>

Wang, S., Jiao, Y., Yin, J., Liu, Y., Li, X., Yang, W., Han, S., Zhao, B., Wu, F., Jiang, J., Zhang, H., 2022. Innovation synthesis of NiS quantum dots modified CdS/WO₃ heterostructures as high-efficiency bifunctional photocatalysts for construction of visible light driven Z-scheme water-splitting and Cr (VI) degradation. *Applied Surface Science* 602, 154226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154226>

Wu, Y., 2018. *Metal oxides in energy technologies*, 1. Ed. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-06082-8>

Yadav, S., Lohia, P., Sahu, A., 2022. Enhanced performance of double perovskite solar cell using WO₃ as an electron transport material. *J Opt.* <https://doi.org/10.1007/s12596-022-01035-3>

Yao, G., Yu, J., Wu, H., Li, Z., Zou, W., Zhu, H., Huang, Z., Huang, H., Tang, Z., 2022. P-type Sb doping hierarchical WO₃ microspheres for superior close to room temperature ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 359, 131365. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131365>

Yu, X., Marks, T.J., Facchetti, A., 2016. Metal oxides for optoelectronic applications. *Nature Mater* 15, 383–396. <https://doi.org/10.1038/nmat4599>

Zheng, H., Ou, J.Z., Strano, M.S., Kaner, R.B., Mitchell, A., Kalantar-zadeh, K., 2011. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. *Adv. Funct. Mater.* 21, 2175–2196. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>