

Ainoa Cervelló Almansa

**SISTEMA PER A LA DETECCIÓ D'HIDROGEN AMB COMUNICACIONS
SENSE FILS**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per Eduard Llobet Valero

Grau d'Enginyeria de Sistemes i Serveis de Telecomunicacions



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2024

Agraïments

M'agradaria expressar el meu agraïment a totes aquelles persones que han contribuït al desenvolupament d'aquest projecte.

En primer lloc, m'agradaria donar les gràcies al meu tutor, Dr. Eduard Llobet Valero, per acompanyar-me en tot aquest procés, i posar-me en contacte amb l'Èric Navarrete Gatell, qui m'ha proporcionat tots els recursos necessaris per a la realització del treball.

En segon lloc, expresso el meu agraïment a Xavier Blanch Martínez, qui m'ha donat suport en tot moment en els aspectes tècnics per desenvolupar el meu sistema.

Per acabar, agraeixo el suport de la meva família, dels meus pares i la meva germana, per fer-me costat davant qualsevol situació.

Resum

Aquest treball presenta el disseny i desenvolupament d'un sistema de detecció d'hidrogen utilitzant sensors d'òxid metàl·lic (MOX) i una xarxa de sensors sense fils (WSN). Es du a terme el procés de fabricació de dos sensors anàlegs a base de nanofil·ls de triòxid de tungstè (WO_3 NWs) decorats amb nanopartícules de pal·ladi amb una metodologia de dos passos AA-CVD. A continuació es realitza una caracterització d'aquests amb els microscopis FE-SEM i HR-TEM. Pel desenvolupament del sistema de comunicacions sense fils s'utilitzen dos mòduls ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1. Es connecten els dos sensors a un mòdul que actua com a node, enviant les dades a través de LoRaWAN a l'altre mòdul, que actua com a gateway. Aquest últim es connecta a un punt d'accés d'Internet i puja les dades a la plataforma ThingSpeak mitjançant Wi-Fi.

Abstract

This work presents the design and development of a hydrogen detection system using metal oxide sensors (MOX) and a wireless sensor network (WSN). The fabrication process of two analogous sensors based on tungsten trioxide nanowires (WO_3 NWs) decorated with palladium nanoparticles with a double AA-CVD system is carried out. Next, a characterization of these is done with the FE-SEM and HR-TEM scientific resources. For the wireless communication system two LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1 ESP32 modules are used. The two sensors are connected to a module that acts as a node, sending the data via LoRaWAN to the other module, which acts as a gateway. The last one is connected to an Internet access point and uploads the data to the ThingSpeak platform via Wi-Fi.

Índex

1.Introducció	10
1.1.Context	10
1.2.Objectius	10
Marc Teòric	12
2. L’hidrogen en la indústria	12
2.1. Tipus de sensors per la detecció d’hidrogen	13
2.1.2 Sensors electroquímics	13
2.1.2 Sensors catalítics	13
2.1.3. Sensors de semiconductors d’òxid metàl·lic	14
3. Xarxes de sensors sense fils en la IoT	16
3.1. Estructures en les WSN	18
3.2. Comparació de tecnologies de comunicació en les WSN	18
3.2.1. LoRaWAN	21
3.2.1.1. Classes	21
3.2.1.2. Arquitectura	21
3.2.1.3. Seguretat	23
Part experimental	25
1.Fabricació dels sensors	25
2.Caracterització dels sensors	27
2.3. FE-SEM	27
2.3.HR-TEM	30
3. Xarxa de comunicacions sense fils	34
3.1.Mòduls programables	34
3.1.1.Node	37
3.1.2.Gateway	39
3.2.Entorn de programació	39
3.3.Entorn de visualització de dades	40
4.Disseny del sistema de mesura	41
5.Mesures realitzades	42
5.1.Mesures inicials	43
5.2.Mesures datalogger (Condicions de treball òptimes)	44
5.3.Mesures finals	45
6.Pressupost	49
7.Conclusions	50
7. Referències i webgrafia	52
8. Annexos	55

8.1. Programa Arduino per al mòdul que actúa com a node	55
8.2. Programa Arduino per al mòdul que actúa com a Gateway	58

Figures

Figura 1: Esquema d'un sensor electroquímic.....	13
Figura 2. Esquema d'un sensor catalític.	14
Figura 3. Representació del funcionament d'un sensor semiconductor d'òxid de metall. ..	15
Figura 4. Esquema del sistema AA-CVD utilitzat.	26
Figura 5. Procés de recuit dels sensors.....	26
Figura 6. Interior de la cambra on es col·loquen els sensors per a analitzar la seva morfologia. A dalt es poden veure els diferents detectors incorporats a l'equip així com la columna central del feix d'electrons.....	27
Figura 7. Imatge dels nanofils obtinguda amb el FE-SEM.	28
Figura 8. Imatge representativa de la longitud dels nanofils, obtinguda amb el FE-SEM.	28
Figura 9. Mapa de la composició química de la capa de nanofils.....	29
Figura 10. Mapa representatiu de la distribució de carboni.	29
Figura 11. Mapa representatiu de la distribució d'oxigen.	29
Figura 12. Mapa representatiu de la distribució de pal·ladi.	29
Figura 13. Mapa representatiu de la distribució de tungstè.....	29
Figura 14. High Resolution Tunneling Electron Microscope (HR-TEM).	30
Figura 15. Imatge d'alta resolució dels nanofils de triòxid de tungstè amb les nanopartícules de pal·ladi adherides a la seva superfície.	31
Figura 16. Imatge d'alta resolució dels nanofils de triòxid de tungstè amb les nanopartícules de pal·ladi adherides a la seva superfície.	31
Figura 17. Mapa químic del nanofil amb la superposició d'ambdós materials.....	32
Figura 18. Mapa químic del pal·ladi	32
Figura 19. Mapa químic del tungstè.....	32
Figura 20. Anàlisi composicional de la mostra.	33
Figura 21. ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1.	35
Figura 22. Diagrama de pins de la ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1.	36
Figura 23. Muntatge per a les mesures dels sensors.....	37
Figura 24. Esquema de les connexions pel circuit de mesura.	38
Figura 25. Esquema representatiu dels elements del sistema de mesura.	41
Figura 26. Representació a FlowPlot del cicle de flux, on el color verd representa l'hidrogen i el color groc l'aire sintètic.	42
Figura 27. Captura de pantalla del Software per introduir els valors de configuració a 250 °C.	43
Figura 28. Visualitzacions a ThingSpeak de les dades obtingudes dels sensors a 250 °C.	43
Figura 29. Representació a Matlab de les dades recollides dels sensors a 250 °C durant dos cicles.	44
Figura 30. Representació a Matlab de les dades dels sensors obtingudes amb el datalogger a una temperatura de 250 °C durant dos cicles.	45
Figura 31. Captura de pantalla del Software per introduir els valors de configuració a 150 °C.	46
Figura 32. Visualitzacions a ThingSpeak de les dades obtingudes dels sensors a 150 °C.	46
Figura 33. Representació a Matlab de les dades dels sensors obtingudes amb el datalogger a una temperatura de 150 °C durant dos cicles.	47
Figura 34. Representació filtrada a Matlab de les dades dels sensors a una temperatura de 150 °C durant dos cicles.	47

Taules

Taula 1. Comparativa de les característiques de diferents protocols de comunicació.	20
Taula 2. Valors semi-quantitatius obtinguts de l'anàlisi per (EDX) dut a terme al FE-SEM.	30
Taula 3. Característiques de la ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1.....	35
Taula 4. Pressupost per a la implementació del sistema.....	49

Llistat d'acrònims

AA-CVD: Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition (Deposició Química en Fase Vapor Assistida per Aerosol).

BLE: Bluetooth Low Energy (Bluetooth de Baixa Energia).

CVD: Chemical Vapor Deposition (Deposició Química en Fase Vapor).

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscòpia de Dispersió d'Energia).

ESP32: Microcontrolador d'Espressif Systems amb Wi-Fi i Bluetooth.

FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope (Microscopi Electrònic d'Escombrat per Emissió de Camp).

HR-TEM: High Resolution Transmission Electron Microscope (Microscopi Electrònic de Transmissió d'Alta Resolució).

I2C: Inter-Integrated Circuit (Circuit Inter-Integrat).

I2S: Inter-Integrated Sound (So Inter-Integrat).

IoT: Internet of Things (Internet de les Coses).

LoRaWAN: Long Range Wide Area Network (Xarxa d'Àrea Àmplia de Llarg Abast).

LPWAN: Low Power Wide Area Network (Xarxa d'Àrea Àmplia de Baixa Potència).

MFC: Mass Flow Controller (Controlador de Flux Màssic).

MOX: Metal-Oxide (Òxid Metà·lic).

CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor (Semiconductor Complementari d'Òxid Metà·lic).

PHY: Physical Layer (Capa Física).

CRC: Cyclic Redundancy Check (Comprovació de Redundància Cíclica).

MAC: Media Access Control (Control d'Accés al Medi).

MIC: Message Integrity Code (Codi d'Integritat del Missatge).

FHDR: Frame Header (Encapçalament de trama).

PHDR: Physical Layer Header (Encapçalament de la Capa Física).

OTAA: Over-The-Air Activation (Activació per l'Aire).

ABP: Activation By Personalization (Activació per Personalització).

SPI: Serial Peripheral Interface (Interfície Perifèrica Serial).

UART: Universal Asynchronous Receiver-Transmitter (Receptor-Transmissor Asíncron Universal).

MCU: Microcontroller Unit (Unitat de Microcontrolador).

WSN: Wireless Sensor Network (Xarxa de Sensors sense fils).

1.Introducció

1.1.Context

Actualment, cada vegada són més les aplicacions en què s'utilitza l'hidrogen. El podem trobar present en una diferents segments del mercat, principalment on té actualment més pes es dins de les indústries, que inclouen l'energia, la indústria química i petro-química i en menor mesura al transport on s'estan dedicant grans esforços per a desenvolupar vehicles que utilitzin hidrogen com a combustible net.

L'hidrogen no és un gas tòxic, però no té olor ni color, i és un gas altament inflamable. El seu pes és 14 vegades inferior al de l'aire, i això fa que es dispersi més ràpidament en totes direccions. És per això que la utilització de sensors d'hidrogen és clau per tal de detectar una fuga a temps, i donar seguretat tant als fabricants, distribuïdors o consumidors [1].

Així doncs per a dotar de la seguretat necessària per al seu ús, les tecnologies de comunicació sense fils són clau en aquests entorns, on el monitoratge constant és primordial. A més a més, aquestes tecnologies permeten implementar unes xarxes sense fils que presenten gran flexibilitat i sobretot una escalabilitat significativa.

Així doncs, com a resposta a aquesta necessitat s'han fabricat dos sensors de detecció d'hidrogen i s'ha dissenyat una xarxa de comunicacions sense fils per tal de garantir la seguretat en aquells entorns on s'utilitzi aquest gas.

L'estructura del treball es divideix en dues parts diferenciades, el marc teòric i la part experimental.

La primera secció ens posa en context el paper de l'hidrogen en la indústria i la importància de la seva utilització. Seguidament es fa una descripció dels sensors que trobem actualment per a la detecció de gasos com l'hidrogen i els seus principis de funcionament. Es descriuen els sensors electroquímics, catalítics i semiconductors d'òxid metàl·lic. Aquesta primera secció continua amb la introducció a la IoT (Internet of Things), i es centra en les WSN (Wireless Sensor Networks). Seguidament es comparen les diferents tecnologies i protocols més utilitzats en les WSN per tal d'escollir el que s'adapta millor a la nostra aplicació i s'explica amb detall el protocol LoRaWAN que és essencial per a la comunicació entre nodes.

En la part experimental s'explica el procés de fabricació dels sensors utilitzats per a la detecció d'hidrogen, i la caracterització d'aquests a través de dos recursos científics: FE-SEM i HR-TEM. A continuació es fa una descripció detallada de la xarxa sense fils que s'ha implementat, els mòduls utilitzats per a les comunicacions, l'entorn de programació i l'entorn per a la visualització de les dades transmises. Finalment, es fa una explicació de l'entorn utilitzat per dur a terme les mesures amb hidrogen i el seu funcionament. Per acabar es mostren els resultats obtinguts a través de l'aplicació per visualitzar les dades, ThingSpeak, i es fa una explicació dels problemes que s'han pogut presentar.

1.2.Objectius

Els objectius a assolir amb la realització d'aquest treball són els següents:

- La fabricació de sensors MOX per la detecció d'hidrogen, la seva caracterització i funcionament.

- L'estudi de les xarxes sense fils i els diferents protocols per a la transmissió de les dades.
- El desenvolupament d'un sistema de comunicacions sense fils per la transmissió de dades recollides pels sensors.

Marc Teòric

2. L'hidrogen en la indústria

En la indústria actual ens trobem amb la necessitat de reduir les emissions de gasos d'efecte hivernacle causants del canvi climàtic. És per això que es presenta el concepte de transició energètica, que té com a objectiu reemplaçar les fonts fòssils per fonts renovables. Aquí és on entra el paper de l'hidrogen, que té un gran potencial com a energia neta i renovable.

L'hidrogen s'ha convertit en un protagonista indiscutible en la indústria moderna gràcies a la seva versatilitat i propietats físico-químiques úniques. Tot i que fa temps que s'utilitza en aquest àmbit, recentment ha pres importància com a potencial font d'energia renovable en el marc de la transició ecològica i la descarbonització industrial i energètica. Això és degut al fet que en reaccionar amb oxigen produeix únicament vapor d'aigua com a subproducte, sense alliberar gasos contaminants que puguin contribuir en l'efecte hivernacle [2].

En l'àmbit industrial s'utilitza l'hidrogen en una gran varietat d'aplicacions:

- **Indústria química:** S'utilitza l'hidrogen per la producció d'una àmplia gamma de productes com l'amoníac i per a refinar petroli o productes derivats d'aquest. A més a més, és essencial per a la producció de metanol i altres petroquímics.
- **Indústria alimentària:** La hidrogenació de grasses i olis és un procés clau en la producció d'elements processats.
- **Transport:** S'utilitza hidrogen com a combustible net i eficient en vehicles de transport.
- **Emmagatzematge d'energia:** Una de les solucions per emmagatzemar energies renovables és la utilització d'hidrogen [3].

A causa de la gran varietat d'aplicacions que utilitzen aquest gas neix la necessitat d'implementar sensors de detecció d'hidrogen per tal de garantir la seguretat en qualsevol instal·lació on es produeixi, s'emmagatzemi o s'utilitzi. L'hidrogen per ell mateix no és tòxic, però té alguns factors de risc que podem evitar amb la utilització d'una xarxa de sensors per a la seva detecció:

- **Inodor i incolor:** L'hidrogen no té ni olor ni color, per tant, resulta indetectable per l'ésser humà.
- **Explosivitat:** L'hidrogen és un gas altament inflamable i explosiu. Els límits d'explosivitat de l'hidrogen en l'aire són els següents:
 - Límit inferior d'explosivitat (LIE): aproximadament 4% en volum d'hidrogen en l'aire.
 - Límit superior d'explosivitat (LSE): aproximadament 75% en volum d'hidrogen en l'aire.

Si la concentració d'hidrogen en l'aire està entre el 4% i el 75%, el gas pot formar una mescla explosiva. Fora d'aquest interval, l'hidrogen no serà explosiu perquè no hi haurà prou hidrogen o prou oxigen per mantenir la combustió.

- **Flama invisible:** Aquest gas té una flama que és gairebé invisible a la llum del dia i és molt difícil de detectar pels humans.
- **Fugues:** L'hidrogen té una densitat més baixa que altres gasos, i això pot provocar que es produeixin més fugues en canonades o altres estructures amb més facilitat.

- **Bosses de gas:** La presència d'hidrogen no es percep a nivell del terra, en ser un gas menys dens que l'aire es formen bosses d'hidrogen sota els sostres interiors dels edificis [4].

2.1. Tipus de sensors per la detecció d'hidrogen

L'objectiu d'aquest apartat és fer una breu revisió dels tipus de sensors que trobem actualment al mercat per a la detecció de gasos, i en especial, la detecció d'hidrogen.

2.1.2 Sensors electroquímics

Els sensors electroquímics s'utilitzen bàsicament per a detectar oxigen i gasos tòxics. El seu funcionament es basa en el principi de la valoració potenciomètrica sensible als ions.

Els sensors contenen un conductor iònic (generalment un electròlit líquid) en el que s'hi disposen tres elèctrodes, entre els quals hi ha un camp elèctric. Finalment, es col·loca una membrana permeable als gasos per tal d'evitar que l'electròlit s'evapori i que la humitat ambiental pugui afectar a la cèl·lula.

Operen en mode de difusió, en el que el gas a detectar entra a través d'una membrana permeable a la cara de la cèl·lula [5,6].

Quan el gas arriba a l'elèctrode de treball es produeix una reacció electroquímica: una oxidació o una reducció, segons el tipus de gas. En una reacció per oxidació es produeix un flux d'electrons des de l'elèctrode de treball fins al contraelèctrode. En canvi, en una reacció per reducció el flux d'electrons fa el camí contrari, des del contraelèctrode fins a l'elèctrode de treball. Aquest flux d'electrons produeix un corrent elèctric proporcional a la concentració del gas [7].

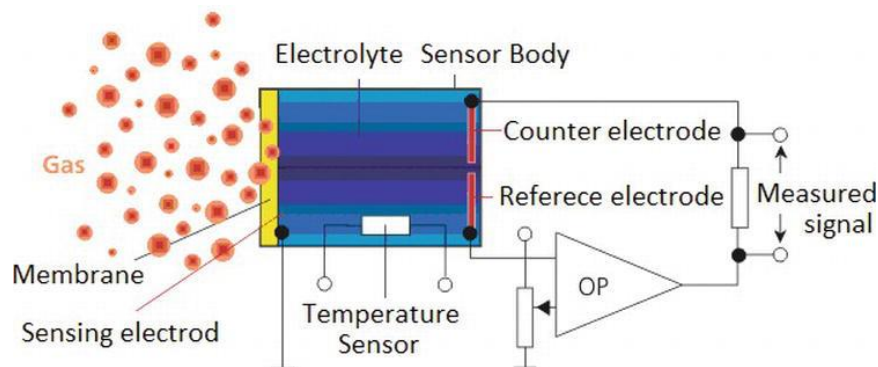


Figura 1: Esquema d'un sensor electroquímic.

Font: M. M. Rahman and A. M. Asiri, Eds., "Electrochemical Sensors Technology".

2.1.2 Sensors catalítics

Els sensors catalítics són els més utilitzats per detectar vapors i gasos combustibles. El seu funcionament és a base de bobines de fil de platí.

Aquestes bobines de platí primerament es cobreixen d'una perla de ceràmica porosa com l'alúmina i finalment d'una capa externa de pal·ladi o rodi dispersat en un substrat de tori [8].

A continuació es connecta el sensor a un circuit on s'aplica una tensió constant i alhora a una resistència equilibrada, un pont de Wheatstone, que detecta qualsevol canvi en la resistència del fil de platí [7].

Quan una barreja d'aire i combustible passa per damunt de la superfície calenta del catalitzador, es produeix la combustió, i la calor que aquesta comporta augmenta la temperatura de la perla del sensor. És aquest fet el que canvia la resistència de la bobina de platí, que està directament relacionada amb la concentració del gas que volem mesurar [8].

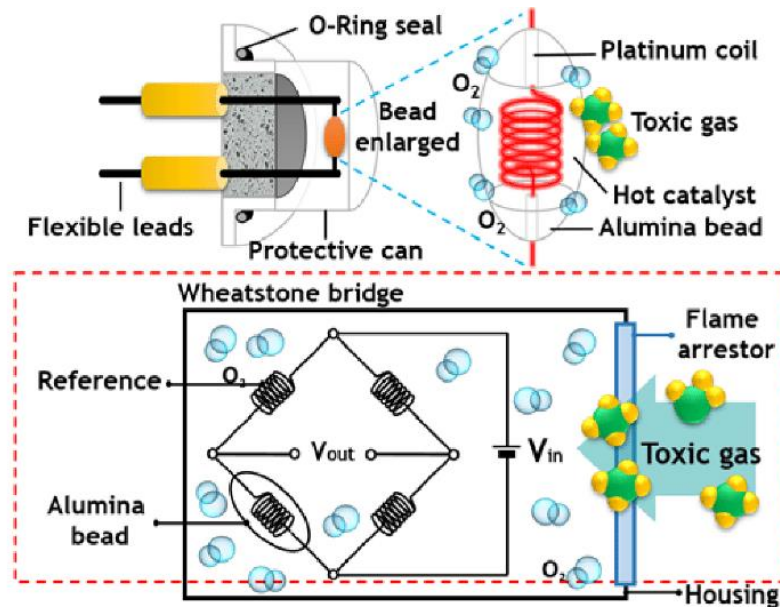


Figura 2. Esquema d'un sensor catalític.

Font: <https://www.hengko.com/es/gas-filter-for-gas-sensor/>

2.1.3. Sensors de semiconductors d'òxid metàl·lic

Els sensors de semiconductors d'òxid metàl·lic, coneguts com a sensors MOX (Metal-Oxide), permeten detectar gasos amb una alta sensibilitat i, en determinats casos, es poden fer compatibles amb tecnologies CMOS (Semiconductor Complementari d'Òxid Metàl·lic) [10]. Habitualment els semiconductors emprats en la detecció de gasos són tipus n.

Un sensor MOX és una superfície escalfada d'un òxid metàl·lic que canvia la seva resistència elèctrica en funció de la quantitat d'oxigen que es troba en aquesta superfície. En un MOX tipus n, la resistència augmenta quan es troba amb gasos oxidants com el NO_x o el O_3 que produeixen un increment de l'oxigen adsorbit en el sensor. En canvi, la resistència disminueix quan es troba amb gasos que consumeixen oxigen (reductors) en ser cremats a la superfície [9].

En el nostre cas, l'hidrogen és un gas reductor, per tant, el sensor disminuirà la resistència quan es trobi amb aquest gas. Això es deu a l'augment d'electrons disponibles en la banda de conducció de l'òxid metàl·lic quan l'hidrogen reacciona amb l'oxigen superficial formant vapor d'aigua, el que es tradueix amb un augment de la conductivitat en el sensor. Ens trobem en el cas d'un semiconductor de tipus-N [11].

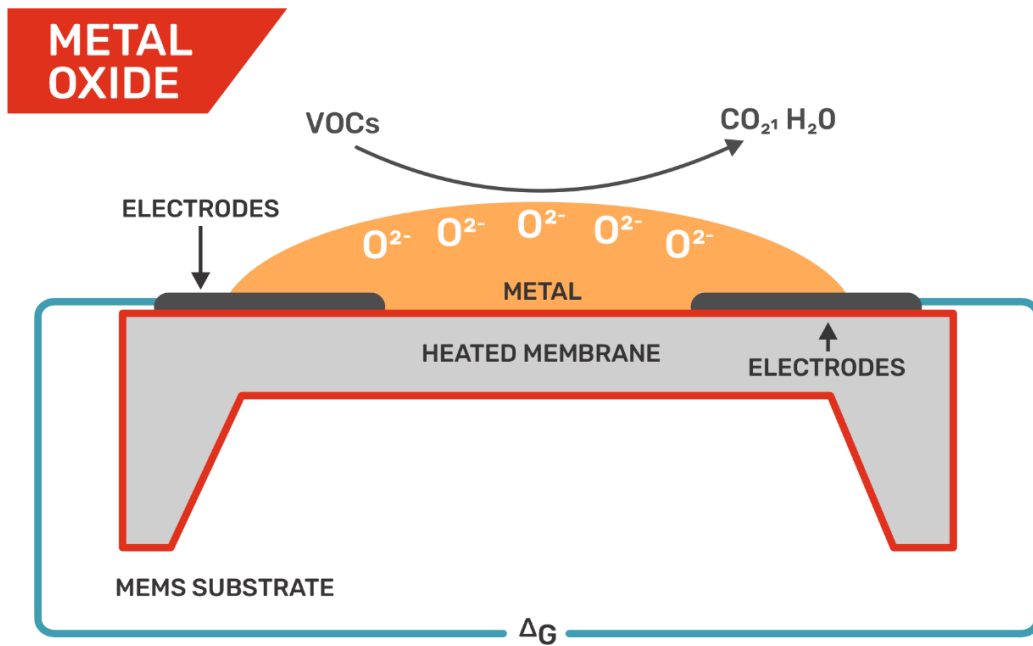


Figura 3. Representació del funcionament d'un sensor semiconductor d'òxid de metall.

Font: <https://www.sparkfun.com/news/8952>

Una vegada vists els tipus de sensors que podríem escollir pel nostre sistema de detecció d'hidrogen hem de seleccionar el més adequat.

Per una banda, tot i que els sensors catalítics són molt utilitzats per detectar gasos combustibles no són adequats per a la nostra aplicació ja que necessitem mesurar hidrogen de manera selectiva.

Per altra banda, els sensors electroquímics, tot i que són altament sensibles, requereixen un manteniment regular i la presència d'un electròlit líquid, cosa que ens dificulta l'elaboració d'un sensor petit i senzill.

En canvi, els sensors MOX ens ofereixen una sèrie d'avantatges que el fan ideal per a la nostra aplicació. Són sensors versàtils, resistents i es poden fer molt selectius.

3. Xarxes de sensors sense fils en la IoT

El terme IoT o Internet de les Coses es refereix a un conjunt d'objectes físics que incorporen sensors i actuadors amb l'objectiu de transmetre dades a través d'una xarxa sense la necessitat de supervisió humana [12].

Així doncs, permet a aquests objectes físics comunicar-se els uns amb els altres i amb altres dispositius que tenen la capacitat de connectar-se a Internet per tal d'intercanviar dades i executar tasques de manera autònoma [13].

La IoT ha de ser capaç d'interconnectar bilions d'objectes a través d'Internet, per tant, és necessària una arquitectura per capes per poder gestionar tot aquest volum. Una arquitectura és una estructura pels components físics d'una xarxa, per la seva configuració i pels seus procediments operatius, així com el format de dades que utilitza en les seves operacions.

El model bàsic d'arquitectura de la IoT està basat en 3 capes, però trobem també un model més avançat de 5 capes, que està millor considerat:

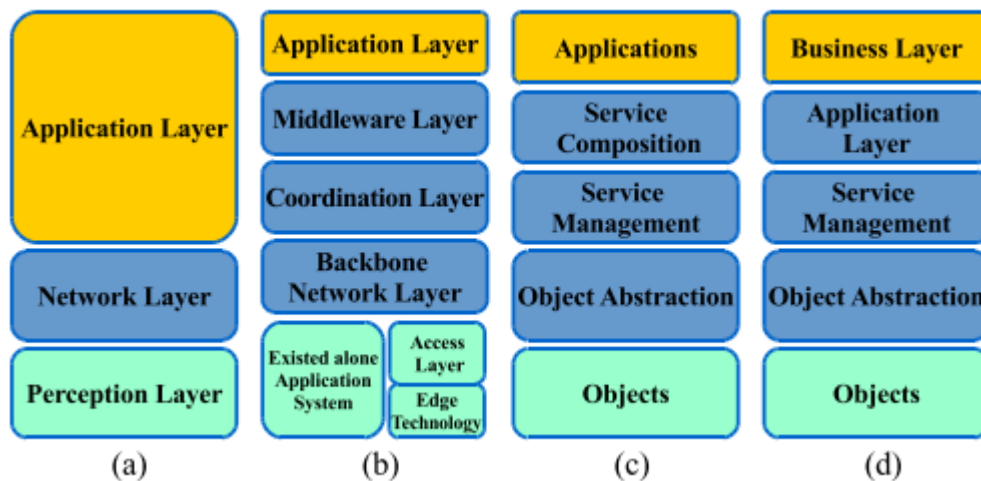


Figura 4. Models d'arquitectura de la IoT: a) Tres capes; b) Basat en Middleware; c) Basat en SOA; d) Cinc capes.

Font: https://doi.org/10.1007/978-3-030-71017-0_46

El model de 5 capes està format per:

-Capa d'objectes: Aquesta és la primera capa de l'arquitectura IoT, on s'utilitzen sensors i actuadors per recollir i processar informació com la detecció de gasos, temperatura, humitat, etc. La funció principal és obtenir informació de l'entorn i passar-la a la capa d'abstracció.

-Capa d'abstracció d'objectes: Transfereix les dades produïdes a la capa d'objectes cap a la capa de gestió de serveis a través de diferents tecnologies com LTE-M, NB-IoT, Sigfox, Bluetooth, LoRaWAN, Zigbee i Wi-Fi, les quals descriurem més endavant. Tota la transferència de dades es fa de manera segura i confidencial.

-Gestió de serveis: Emmagatzema tot el conjunt de dades i vincula un servei amb qui l'ha sol·licitat basant-se en les adreces i noms del dispositiu. També pot prendre decisions basant-se en càlculs realitzats a partir de les dades obtingudes dels sensors.

-Capa d'aplicació: Aquesta capa proporciona els serveis sol·licitats pels clients. Cobreix tots els mercats verticals o dominis d'aplicació específics.

-Capa Empresarial: A partir de les dades rebudes aquesta capa construeix gràfics, diagrames, models de negoci, etc. A més a més, dona suport als processos de presa de decisions basats en l'anàlisi de Big Data [14-15].

En l'escenari del IoT podem connectar els diferents objectes de la xarxa amb fils o sense, depenent dels objectius de la nostra aplicació. Les tecnologies sense fils (Wireless Sensor Network) són més interessants, ja que no requereixen obra civil, que és la part més cara dels sistemes de comunicació [16].

Una xarxa de sensors sense fils és un sistema dissenyat per poder supervisar i controlar de manera remota condicions físiques o ambientals. Està constituïda principalment per tres elements [17]:

-Sensors: Un sensor és un element capaç de variar una propietat davant de magnituds físiques o químiques i transformar-les en variables elèctriques. En el nostre cas el que volem detectar és la presència d'hidrogen, i la variable elèctrica esdevindrà una resistència elèctrica [18].

-Nodes: Una xarxa de sensors sense fils pot tenir milers de nodes. Aquests són elements que es poden comunicar entre ells utilitzant senyals de ràdio. La seva funció principal és rebre els senyals provinents dels sensors, convertir-los en dades i enviar-les a un gateway. Cada node està format per diferents parts: un transceptor de ràdio amb una antena, un microcontrolador que processa la sortida del sensor, un circuit electrònic on es connecta el sensor i una font d'alimentació [16].

-Gateway: És un dispositiu que permet la interconnexió entre els nodes i l'usuari final. El seu funcionament és el d'una porta d'enllaç, que permet connectar diferents xarxes amb protocols i arquitectures diferents a tots els nivells de comunicació [17].

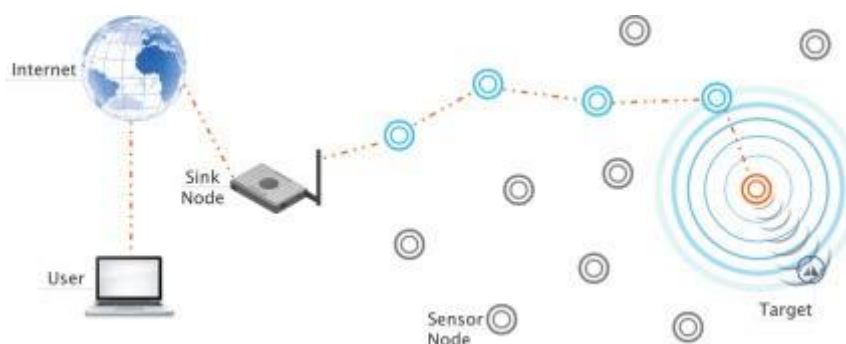


Figura 5. Esquema d'una xarxa de sensors sense fils (WSN).

Font: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/wireless-sensor-network>

3.1. Estructures en les WSN

Els nodes d'una xarxa de sensors sense fils estan típicament organitzats amb una topologia de xarxa específica. La implementació de l'estructura dependrà dels requisits i objectius de l'aplicació. Utilitzar una topologia o una altra afectarà en la latència, la capacitat, la robustesa i l'encaminament de les dades. Trobem quatre tipus d'estructures que s'utilitzen en les WSN [19]:

- **Topologia de malla:** En la xarxa de malla els nodes estan connectats entre ells i creen diverses rutes. Les dades viatgen pel camí disponible de major confiabilitat.
- **Topologia d'estrella:** En aquesta configuració cada node es connecta directament al gateway.
- **Topologia d'arbre:** Cada node es connecta a un node de major jerarquia en un arbre i després al gateway. Les dades s'encaminen al gateway des del node de menor jerarquia [20].
- **Topologia de punt a punt o bus:** En aquesta topologia els sensors de la xarxa es comuniquen entre ells sense la necessitat d'una gateway [19].

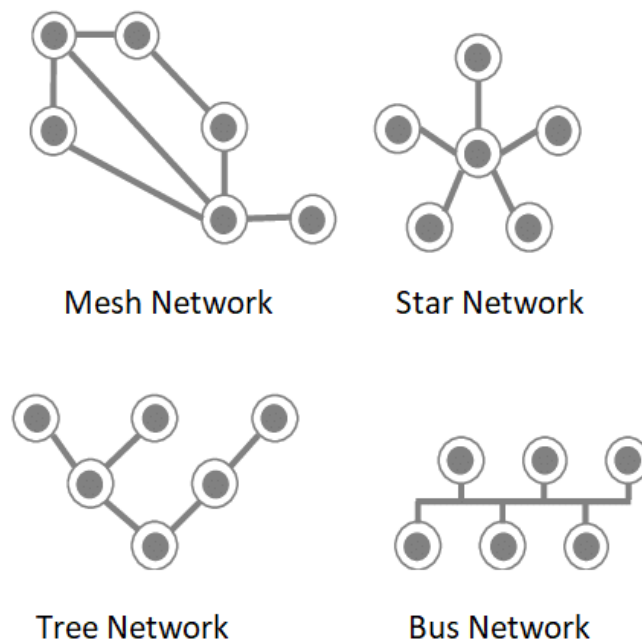


Figura 6. Esquema de les diferents topologies en les WSN.

Font: <https://geekflare.com/wireless-sensor-networks-explained/>

3.2. Comparació de tecnologies de comunicació en les WSN

Existeixen diverses tecnologies per a implementar una xarxa de sensors sense fils, cadascuna amb els seus avantatges i desavantatges. En aquest apartat analitzarem i compararem les tecnologies LTE-M, NB-IoT, Sigfox, Zigbee, Bluetooth, LoRaWAN i Wi-Fi per tal de demostrar quines serien les més adequades per implementar la nostra aplicació.

LTE-M

LTE-M (Long Term Evolution – Machine Type Communication) és una LPWAN (Low Power Wide Area Network) desenvolupada per 3GPP que ofereix comunicacions a llarga distància. L'especificació de LTE-M 3GPP és la versió 13 (LTE Cat M1), que inclou comunicació de tipus màquina millorada [16]. Aquesta tecnologia coexistirà amb les diferents xarxes mòbils i es beneficiarà de totes les característiques de seguretat i privacitat que proporcionen aquestes. A més a més, proporciona una gran cobertura, ja que utilitza les bases instal·lades de LTE [21].

NB-IoT

NB-IoT (Narrow Band IoT) també forma part de les xarxes LPWAN i també està desenvolupada per 3GPP [16]. Aquesta tecnologia és semblant a la LTE Cat M1, però està dissenyada expressament per xarxes de sensors i monitorització de dades amb un consum d'energia extremadament baix i que no requereixin una gran velocitat de transmissió de dades. NB-IoT utilitza un ample de banda estret i un protocol de comunicació específic per aconseguir una llarga duració de la bateria [22].

Sigfox

Sigfox es basa en una estructura d'antenes i estacions base repartides pel territori que es comuniquen amb els sensors finals i el servidor Sigfox [23]. Continua sent una xarxa LPWAN, però la connectivitat no està basada en xarxes de companyies mòbils com passa amb LTE-M i NB-IoT [16]. Sigfox utilitza la banda UNB (Ultra Narrow Band), que està dissenyada per funcionar a baixes velocitats i baix consum [23].

LoRaWAN

La tecnologia LoRaWAN és un protocol LPWAN dissenyat per a la comunicació d'objectes en xarxes sense fils. Les seves principals característiques són el baix consum i la capacitat de comunicació en grans distàncies. És particularment adequada per aplicacions en àrees rurals on la infraestructura de xarxa és limitada. A més a més, disposa d'una comunicació bi-direccional i d'una seguretat end-to-end. L'especificació LoRaWAN és desenvolupada i mantinguda per LoRa Alliance, una associació oberta de membres col·laboradors [24].

És important distingir els conceptes de LoRaWAN i LoRa, on aquest últim es correspon a la capa física o la modulació sense fils utilitzada per crear els enllaços de comunicacions en llargues distàncies [16].

Zigbee

Zigbee és un conjunt de protocols de comunicació sense fils que permet la creació de WPANs (Wireless Personal Area Network). Una de les seves principals característiques és el seu reduït consum d'energia, que ens aporta una duració de les bateries d'anys. Aquesta tecnologia és molt eficient, però el seu rang de cobertura es limita a uns quants metres [16].

Bluetooth (BLE)

El Bluetooth és també una tecnologia d'àrea personal per a comunicacions sense fils (WPAN). Aquesta tecnologia disposa d'una variant, el Bluetooth Low Energy (BLE), que està adaptada per a comunicacions a curta distància i baix consum [16].

Wi-Fi

La paraula Wi-Fi prové del terme en anglès Wireless Fidelity. És una tecnologia WPAN que s'utilitza principalment per connectar dispositius a Internet, tot i que també permet la comunicació entre dispositius que es troben en una mateixa xarxa [25].

Taula 1. Comparativa de les característiques de diferents protocols de comunicació.

	LTE-M	NB-IoT	Sigfox	LoRaWAN	Zigbee	BLE	Wi-Fi
Estàndard	3 GPP Release 13	3 GPP Release 13	SigFox	IEEE 802.15.4g	IEEE 802.15.4	IEEE 802.15.1	IEEE 802.11b
Cobertura (metres)	11000	15000	50000	15000	100	10	100
Ample de banda	1.4 MHz	180 kHz	100 Hz	125 kHz, 250 kHz, 500 kHz	2 MHz	1 MHz	20 MHz
Velocitat de pujada	1 Mbps	159 kbps	100 bps	50 kbps	250 kbps	1 Mbps	600 Mbps
Velocitat de baixada	1 Mbps	127 kbps	600 bps	50 kbps	250 kbps	1 Mbps	600 Mbps
Latència	Baixa	Baixa	Alta	Mitja	Baixa	Molt baixa	Molt baixa
Duració de la bateria	Alta	Alta	Molt alta	Molt alta	Alta	Alta	Molt baixa
Bandes de freqüència	Bandes LTE	Bandes LTE i altres	Bandes ISM	Bandes ISM	2.4 GHz	2.4 GHz	2.4 GHz, 5 GHz

En la taula anterior podem veure de manera visual algunes de les característiques més importants de les tecnologies mencionades.

Per tal d'escollir el protocol que utilitzarem per a les comunicacions sense fils hem de tenir clar què és el que volem implementar. El nostre disseny està pensat per ser implementat en grans edificis industrials, per tant, la cobertura que puguem obtenir és un punt important a considerar. Així doncs, tot i que Zigbee i BLE són opcions de tecnologia molt bones, no serien adequades pel nostre projecte degut a la seva limitació en cobertura, ja que Zigbee ofereix una cobertura de fins a 100 metres en interiors i BLE és ideal per a distàncies molt curtes, habitualment fins a 10 metres.

LTE-M i NB-IoT ofereixen una cobertura excel·lent, però tenen un cost de desplegament i subscripció elevat. A més a més, la duració de la bateria no és tan bona com amb LoRaWAN i Sigfox.

Sigfox és força similar a LoRaWAN en cobertura i consum, però té limitacions amb la quantitat de dades que es poden transmetre i la velocitat d'aquestes.

Per tant, LoRaWAN és la millor opció per a la comunicació entre els nodes, ja que ens ofereix una gran cobertura i un baix consum d'energia, entre d'altres.

Per a la pujada de dades a Internet a través del gateway, Wi-Fi és la millor opció. Ens ofereix molt bones característiques, així com la seva baixa latència i velocitat de pujada. A més a més, aquesta tecnologia és àmpliament disponible i fàcil d'integrar.

3.2.1. LoRaWAN

3.2.1.1. Classes

LoRaWAN té tres classes diferents de dispositius end-point per atendre les diferents necessitats en la demanda d'aplicacions. Una xarxa LoRaWAN distingeix entre un LoRaWAN bàsic, que es correspon a la classe A, i LoRaWANs addicionals, que es corresponen a les classes B i C [26].

Classe A – Dispositius finals bidireccionals de menor potència.

Aquesta és la classe per defecte que han de suportar els nodes per fer possible la comunicació. Els nodes finals d'aquesta classe sempre inicien la comunicació de manera asíncrona. Es poden enviar comunicacions uplink en qualsevol moment i, van seguides de dues finestres downlink, cosa que permet una comunicació bidireccional. Això ens permet establir un mode de repòs en els nodes per tal d'estalviar energia.

Classe B – Dispositius finals bidireccionals amb una latència descendent específica.

Els dispositius finals compatibles amb la classe B permeten més ranures de recepció. Aquests se sincronitzen amb la xarxa mitjançant beacons periòdics, paquets generats pel gateway que indiquen el temps que estaran disponibles les finestres de transmissió. La latència es pot configurar fins a 128 segons per adaptar-se a diferents aplicacions i el consum d'energia addicional és prou baix per continuar sent compatible amb aplicacions amb bateries.

Classe C – Dispositius finals bidireccionals amb la latència més baixa

La classe C redueix encara més la latència a l'enllaç descendent mantenint els nodes escoltant la xarxa contínuament igualment que no s'estigui transmetent res. Aquesta classe és adequada quan disposem d'una font d'alimentació, ja que amb una bateria no en tindriem suficient [26-27].

3.2.1.2. Arquitectura

L'arquitectura de xarxa d'aquesta tecnologia es desplega en una topologia d'estrella, on cada node es connecta a un o més gateways, tal com havíem vist anteriorment. Els gateways actuen com un pont, convertint els paquets de RF en paquets IP.

Tots els nodes són capaços de comunicar-se bidireccionalment, i hi ha un suport per grups d'adreçament multicast per tal de fer eficient l'ús de l'espectre durant missatges de distribució massiva.

Trobem una interoperabilitat perfecta entre els fabricants, ja que aquesta tecnologia defineix els paràmetres de la capa física del dispositiu a la infraestructura LoRa i el protocol LoRaWAN [26].

És important no confondre LoRa amb LoRaWAN, ja que l'estàndard LoRa proporciona a aquesta tecnologia les capacitats per funcionar en la capa física, habilitant enllaços de radiofreqüència amb un determinat tipus de modulació. Es complementen l'una amb l'altre, ja que LoRaWAN afegeix a aquesta capa física dues capes més, la capa d'enllaç de dades i la d'aplicació.

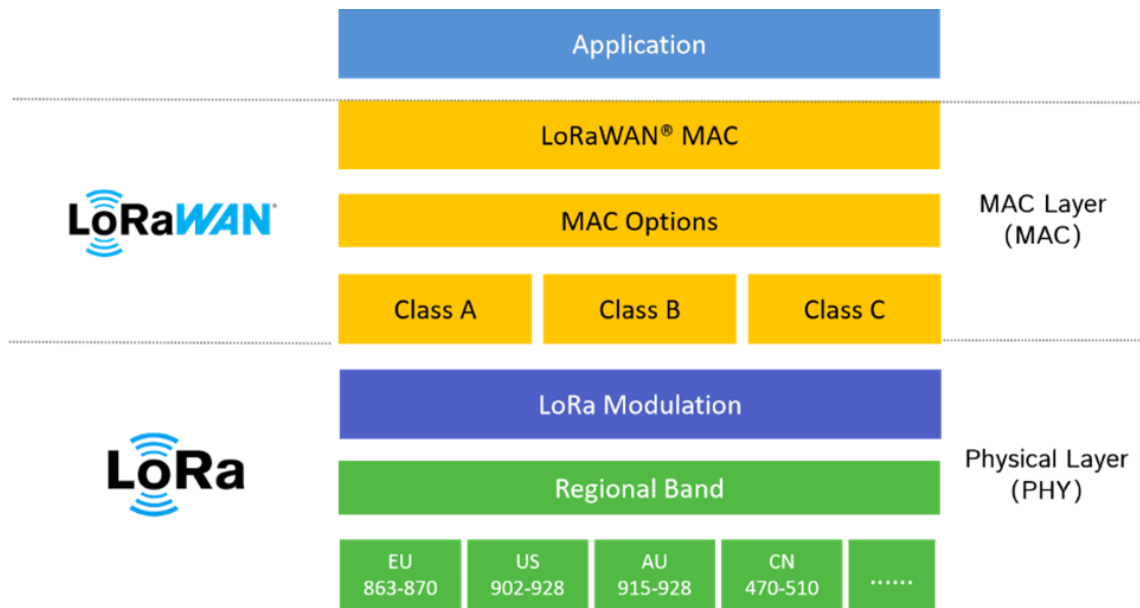


Figura 7. Esquema de l'arquitectura de les tecnologies LoRa i LoRaWAN.

Font: <https://www.vencoel.com/que-es-lora-como-funciona-y-caracteristicas-principales/>

-Capa física LoRa

La capa física LoRa és la base d'aquesta tecnologia i utilitza una tècnica de modulació d'espectre eixamplat, és a dir, transmet dades digitals per radiofreqüència. Aquest mètode amplia la distribució de senyals en freqüència, el que produeix una reducció de l'ample de banda del senyal i la densitat de potència. LoRa pot operar en diverses bandes de freqüència, que varien segons la regió. A Europa concretament utilitzem la freqüència de treball de 868 MHz [29].

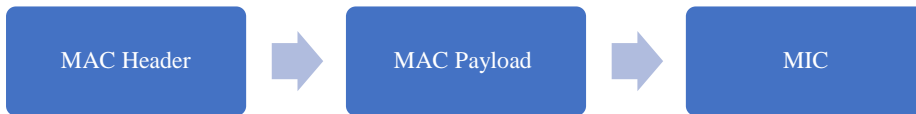
L'estructura de la trama de la capa física LoRa segueix el següent esquema:



La trama comença amb un preàmbul, que ens aporta sincronització i defineix l'esquema de modulació del paquet. Seguidament, trobem una capçalera i un codi de redundància per evitar trames mal formades. A continuació tenim el PHY Payload, que conté la informació que s'ha d'enviar en la trama de capa física. Per últim, el CRC, que ens assegura que la trama és correcta i pot ser processada.

-Capa MAC

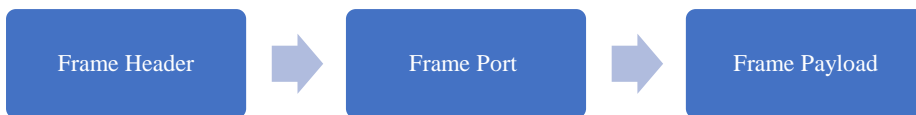
La trama MAC està continguda dins del PHY Payload, i té la següent estructura:



En primer lloc, trobem la capçalera MAC, que ens defineix el protocol utilitzat i el tipus de missatge. Seguidament, trobem el MAC Payload, que conté la trama de l'aplicació. El valor MIC és l'última part de la trama i ens ajuda a evitar la falsificació de missatges i a autenticar el node final.

-Capa d'aplicació

Per últim trobem la trama d'aplicació, que està continguda en el MAC Payload:



El Frame Header ens permet identificar la xarxa, comptabilitzar missatges i la seqüència d'aquests. Seguidament, el valor del Frame Port, que depèn de l'aplicació que utilitzem. Per últim, trobem el Frame Payload, que es xifra amb una clau de sessió d'aplicació (AppKey) [30].

3.2.1.3. Seguretat

Per participar en una xarxa LoRaWAN, cada node final ha d'establir una connexió segura, a través de claus d'activació.

L'activació d'un dispositiu es pot dur a terme de dues maneres, mitjançant **OTAA** (Over-The-Air Activation) o via **ABP** (Activation By Personalization).

Per l'activació **OTAA** els dispositius finals han de seguir un procediment d'unió abans d'intercanviar informació amb un servidor de xarxa. S'inicia un nou procediment d'unió cada vegada que es perd la informació de la sessió. Abans de començar la connexió, cada node final s'ha de personalitzar amb tres claus [28]:

- **DevEUI (End-device identifier):** Aquest és un identificador global del dispositiu final a l'espai d'adreces IEEE EUI64 que identifica de manera única el dispositiu.
- **JoinEUI (Join-Server identifier):** És un identificador d'aplicació global a l'espai d'adreces IEEE EUI64 que identifica de manera única el Join-Server, amb l'objectiu de determinar quin Join Server es farà servir en el procés d'unió.
- **AppKey (Application Key):** Aquesta és una clau AES de 128 bits compartida entre el dispositiu i la xarxa. Sempre que un dispositiu final s'uneix a una xarxa mitjançant OTAA, l'AppKey s'utilitza per obtenir les claus de sessió.

Aquestes claus són part de la configuració del node i serviran perquè el servidor el verifiqui abans de poder establir una connexió [28-31].

En l'activació **ABP**, en canvi, es vincula un dispositiu final directament a una xarxa específica, evitant així el procés de confirmació per part del servidor. Els paràmetres de connexió són:

- **DevAddr (End-device address):** És una adreça de 32 bits que identifica el dispositiu final dins de la xarxa on es troba. Aquesta clau l'assigna el servidor de xarxa del node final.
- **NwkSKey (Network Session Key):** És una clau de xifrat pel dispositiu final i la xarxa per calcular i verificar el MIC (Message Integrity Code) de totes les trames de dades per assegurar la integritat del missatge.
- **AppSKey (Application Session Key):** Aquesta és una clau de xifrat per al servidor d'aplicació i pel dispositiu final per encriptar el payload d'algunes trames de dades.

Quan s'utilitza ABP s'emmagatzemen les claus directament al dispositiu final en comptes de derivar de DevEUI, JoinEUI i AppKey [26].

Part experimental

1. Fabricació dels sensors

Per a la fabricació dels sensors s'ha dut a terme l'elaboració de dos sensors anàlegs a base de nanofils de triòxid de tungstè (WO_3 NWs) decorats amb nanopartícules de pal·ladi.

Com a plataformes per a dipositar els nanofils i on poder elaborar els sensors, es van utilitzar dos substrats d'alúmina comercials on ja hi havia impresos els corresponents elèctrodes. L'alúmina, òxid d'alumini, és un material ceràmic àmpliament emprat en la indústria gràcies a la seva alta resistència tèrmica, el seu bon aïllament elèctric i la seva resistivitat a temperatura ambient. A més a més, aquest material té una excel·lent estabilitat química, i es pot utilitzar amb molts tipus d'àcids i àlcalis a elevades temperatures. [32].

Per tal de dur a terme el creixement dels nanofils de triòxid de tungstè en el substrat es va utilitzar un sistema de deposició química en fase vapor assistida per aerosol (AA-CVD). La tècnica de CVD és un mètode generalment usat per a dipositar pel·lícules de materials per capes, tot i que també és possible generar altres geometries, en la superfície d'un substrat durant la fase de vapor d'una reacció química controlada [33]. Existeixen nombrosos processos que utilitzen aquesta tècnica, però en aquest cas s'ha utilitzat una variant del procés de AACVD, un procés en el qual els precursors es transporten al substrat a través d'un aerosol, que és generat per ultrasons [34].

En primer lloc, es va elaborar una solució d'hexacarbonil de tungstè ($\text{W}(\text{CO})_6$) dissolt en metanol que funcionarà com a precursora química per poder donar lloc als nanofils d'òxid de tungstè (WO_3), que formaran l'estructura principal del sensor.

En segon lloc, es va elaborar una solució de bis (acetilacetonat) de pal·ladi (II) $\text{Pd}(\text{acac})_2$ dissolt en metanol per tal de poder formar les nanopartícules de pal·ladi que es dipositaran sobre la superfície dels nanofils durant l'etapa de creixement.

Així doncs, els nanofils de triòxid de tungstè decorats amb nanopartícules de pal·ladi es van elaborar a través d'un procés doble de AA-CVD que es descriu a continuació.

S'utilitza un equip d'ultrasons per generar un aerosol. Aquest aerosol conté els solvents i precursors i és arrossegat cap al reactor mitjançant un flux de N_2 ajustat a 0.5 L/min a un reactor CVD de paret calenta a 400 °C. Aquest corrent arrossega el precursor de la reacció que s'ha generat amb les dissolucions que hem descrit anteriorment i s'han evaporat a un evaporador rotatiu. Tal com hem mencionat anteriorment, és un procés doble, per tant, en la primera etapa el precursor de la reacció és l'hexacarbonil de tungstè, i en la segona etapa el bis (acetilacetonat) de pal·ladi.

Per tal de dur a terme el procés d'AACVD utilitzem el nitrogen com hem descrit anteriorment, ja que és un gas inert que no reacciona amb els precursors químics, i l'únic paper que realitza és el de gas portador. El flux de nitrogen s'encamina cap a dins del matràs aforat on recull l'aerosol del precursor, i el condueix cap a la cambra de reacció del CVD. La cambra ha estat prèviament pre-escalfada a 400 °C i s'hi ha introduït prèviament el suport del nostre sensor protegint els elèctrodes per tal que només es dipositi el material en la part que ens interessa. En la primera etapa es formen els nanofils de WO_3 i en la segona les nanopartícules que quedaran dipositades sobre els nanofils d'òxid de tungstè.

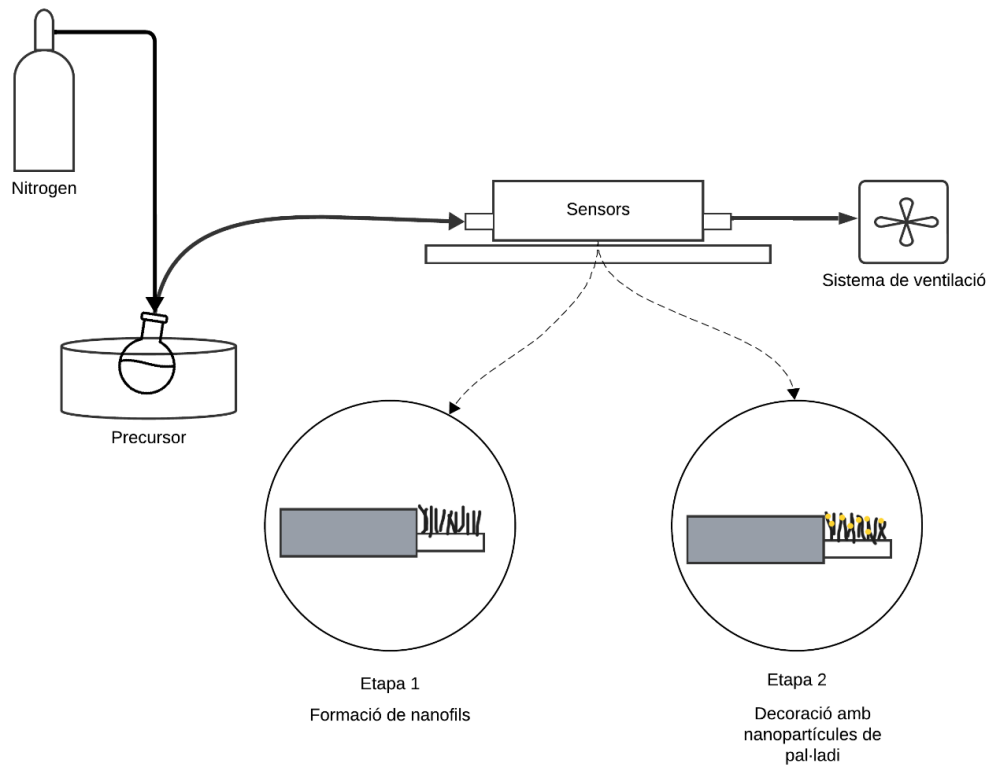


Figura 4. Esquema del sistema AA-CVD utilitzat.

En finalitzar la síntesi, s'havia format una capa de color negre a causa de la presència de carboni durant la combustió de l'aerosol i els components orgànics que el formen, per això l'últim pas consisteix a fer un recuit. Aquesta tècnica es basa a escalfar els sensors a una temperatura específica durant un temps específic i refredar-los de manera controlada. En el nostre cas es va fer un recuit a 500 °C per tal d'oxidar el WO_3 , eliminar les restes de carboni que poguessin quedar i millorar-ne tant l'estat d'oxidació com la seva cristal·linitat. Aquest procés es duu a terme dues vegades, una un cop es fa el dipòsit de WO_3 inicial, i després un cop s'ha fet la decoració amb les nanopartícules de pal·ladi.



Figura 5. Procés de recuit dels sensors.

2. Caracterització dels sensors

Per tal de comprendre i analitzar l'estructura i composició dels sensors fabricats es van utilitzar els microscopis Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) i el High Resolution Tunneling Electron Microscope (HR-TEM) els quals es troben a les instal·lacions dels Serveis de Recursos Científics i Tècnics (SRCiT) de la Universitat Rovira i Virgili.

2.3. FE-SEM

Per a la caracterització dels sensors primerament es va utilitzar el microscopi FE-SEM. El funcionament d'aquest microscopi és similar al funcionament dels microscòpics electrònics d'escaneig convencionals, coneguts com a SEM. Un feix d'electrons enfocat per lents electromagnètiques escaneja la superfície dels sensors, i els electrons que hi interactuen creen una imatge de la mostra [35].

Concretament, es va utilitzar el FE-SEM, un microscopi electrònic de rastreig d'alta resolució que integra un feix d'electrons.

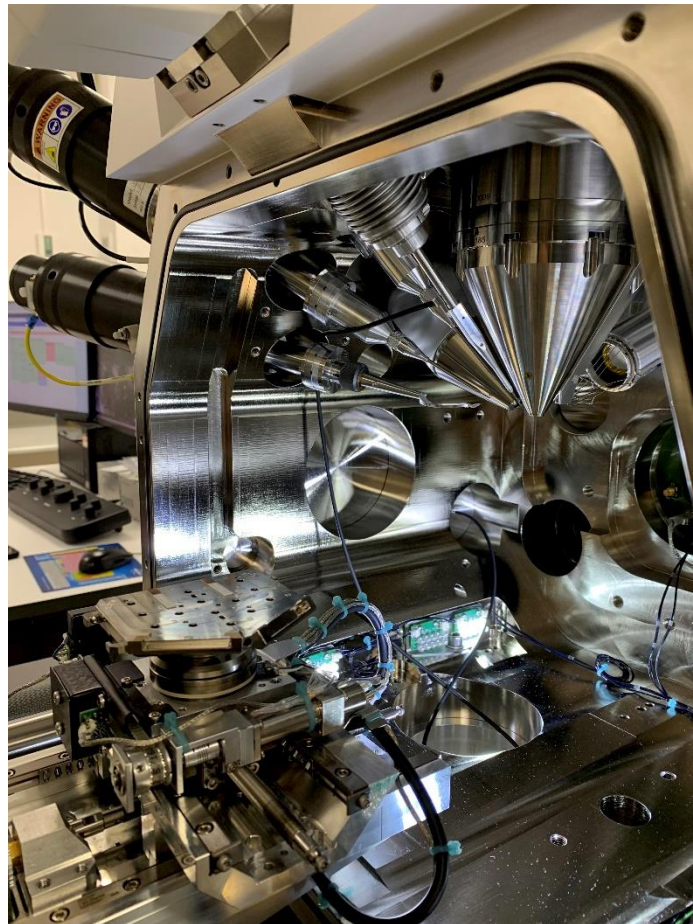


Figura 6. Interior de la cambra on es col·loquen els sensors per a analitzar la seva morfologia. A dalt es poden veure els diferents detectors incorporats a l'equip així com la columna central del feix d'electrons.

Aquesta tècnica serveix per a l'obtenció d'imatges d'ultra alta resolució, preparació de mostres per microscòpia de transmissió i caracterització 3D de tota mena de materials, incloent-hi fins i tot magnètics i aïllants. Disposa d'un detector d'espectrometria de dispersió d'energia de raigs X, d'un micromanipulador i de 4 injectors de gasos que permeten el disseny de nano-estructures d'alta resolució o el decapat de zones concretes [36].

Gràcies a aquesta tecnologia vam poder obtenir imatges com les de les figures 7 i 8, on es poden observar els nanofils decorats amb nanopartícules de pal·ladi distribuïts de manera homogènia amb una orientació perpendicular al substrat.

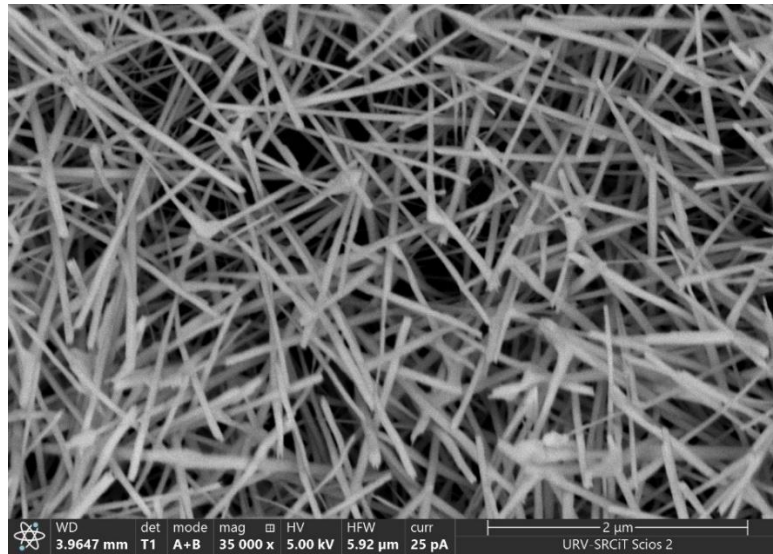


Figura 7. Imatge dels nanofils obtinguda amb el FE-SEM.

A més a més, es va poder conèixer la longitud d'aquests nanofils, que tenen un valor d'aproximadament 3 μm, tal com podem veure en la figura 8.

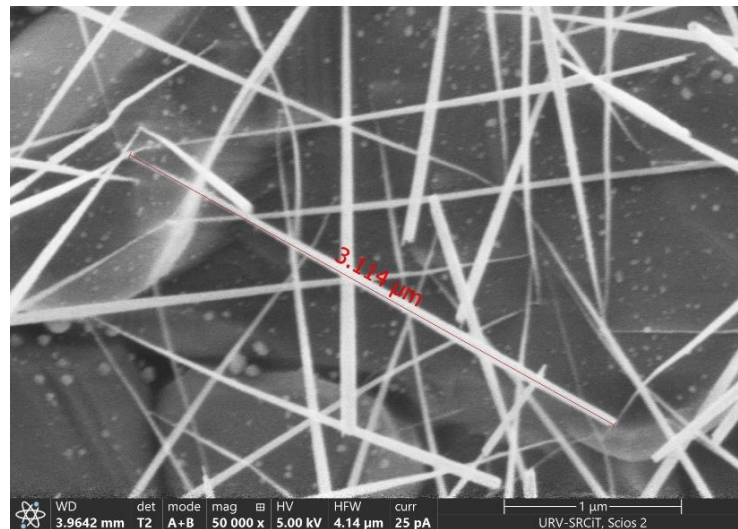


Figura 8. Imatge representativa de la longitud dels nanofils, obtinguda amb el FE-SEM.

Finalment, vam obtenir informació morfològica i composicional de la mostra utilitzant alguns dels detectors integrats i vam poder obtenir les imatges que trobem a continuació. La primera imatge representa una part de la nostra mostra, on cada color es correspon a un element diferent i les altres es corresponen a la mateixa part de la mostra, però només representen un sol element.

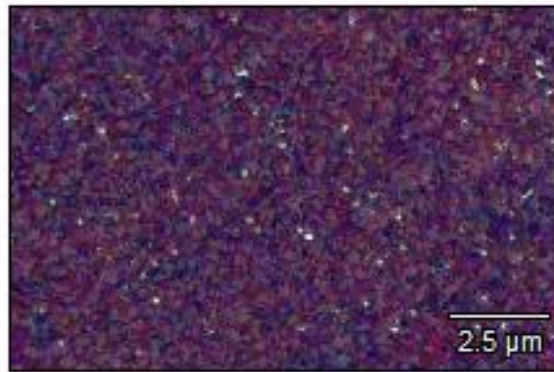


Figura 9. Mapa de la composició química de la capa de nanofils.

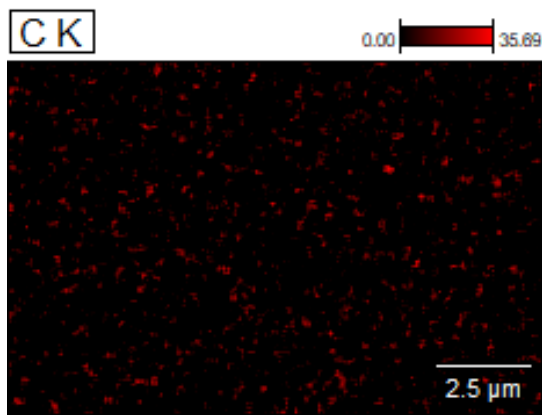


Figura 10. Mapa representatiu de la distribució de carboni.

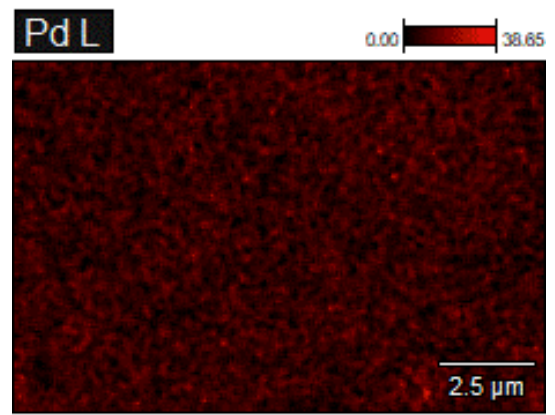


Figura 12. Mapa representatiu de la distribució de pal·ladi.

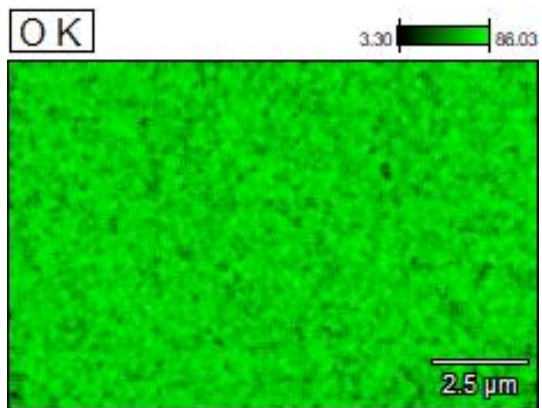


Figura 11. Mapa representatiu de la distribució d'oxigen.

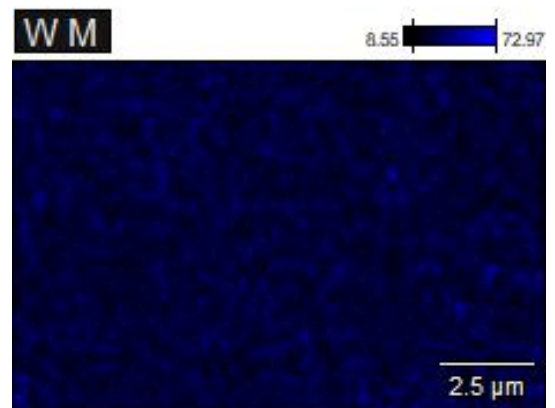


Figura 13. Mapa representatiu de la distribució de tungstè.

Tal com podem veure, aquestes imatges ens indiquen que el nostre sensor conté els elements que esperàvem: pal·ladi, oxigen i tungstè amb una distribució homogènia. En particular per al correcte funcionament d'aquests sensors és important que la distribució de la decoració

ho sigui. També hi trobem un quart element, el carboni, però en molt poca quantitat, és degut a la presència de carboni present l'aire.

Per tal de veure amb més detall les quantitats de cada element en tota la mostra, s'obtenen les dades i es representen en la següent taula.

Taula 2. Valors semi-quantitatius obtinguts de l'anàlisi per (EDX) dut a terme al FE-SEM.

	Pes %	Pes % err	Àtom %
C	2.30	0.02	10.78
O	17.52	0.10	61.57
Pd	14.08	0.12	7.44
W	66.09	0.25	20.21

Una vegada més podem afirmar que la mostra conté els elements que esperàvem i també en les quantitats que volem.

2.3.HR-TEM

Per tal d'obtenir informació més detallada en la caracterització dels sensors es va utilitzar un JEOL F200 TEM ColdFEG operat a 200 kV.

El JEOL F200 és un microscopi electrònic de transmissió que destaca per la seva versatilitat en una àmplia gama de camps. És ideal per a la caracterització de mostres tant en ciències de materials com en ciències de la vida.



Figura 14. High Resolution Tunneling Electron Microscope (HR-TEM).

El seu sistema condensador de 4 lents ofereix una gran flexibilitat en les condicions d'il·luminació, permetent un control independent de la mida del feix electrònic i l'angle de convergència. Això permet adaptar el microscopi a les condicions específiques de cada experiment, optimitzant així el temps d'ús de l'equip i minimitzant la necessitat de preparació de noves mostres.

Les imatges TEM es van adquirir amb una càmera Gatan OneView, un detector basat en CMOS i acoblat a fibra òptica de 4096 per 4096 píxels. Per processar les imatges es va utilitzar el programa Gatan Digital Micrograph [37].

A causa de les limitacions intrínseques del microscopi, no es poden introduir els sensors directament, així doncs es va rascar la superfície d'aquests per extreure una mostra de la capa d'ambdós sensors. Les mostres de nanofils es van suspendre en etanol dins d'un Eppendorf. Un cop la mostra va estar dispersa es va pipetejar una gota de cada una de les solucions, es van transferir a una reixeta TEM de coure i es van deixar evaporar per tal que el material quedés transferit en aquests suports. Un cop evaporat l'etanol es van col·locar les reixetes a dins del porta mostres i es van introduir en un suport de doble inclinació JEOL de beril·li per a espectroscòpia de rajos X de dispersió d'energia.

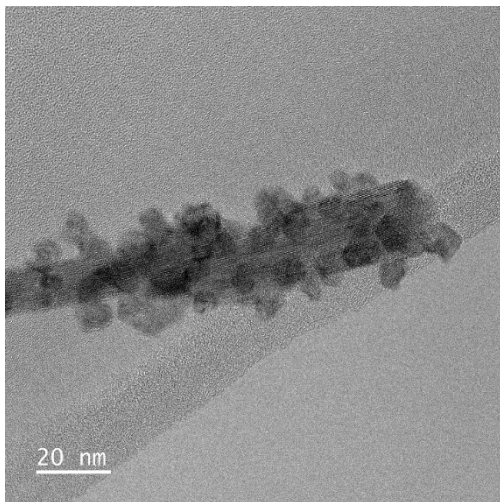


Figura 15. Imatge d'alta resolució dels nanofils de triòxid de tungstè amb les nanopartícules de pal·ladi adherides a la seva superfície.

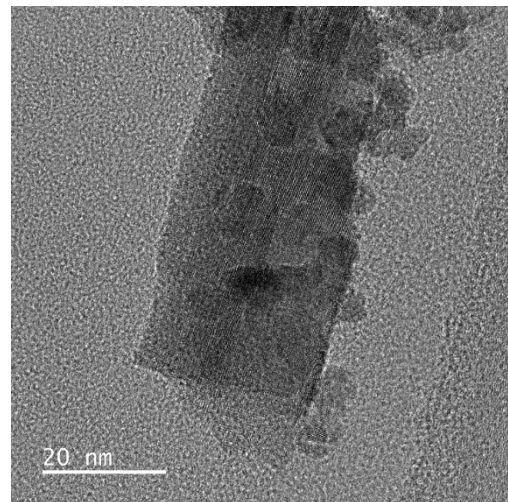


Figura 16. Imatge d'alta resolució dels nanofils de triòxid de tungstè amb les nanopartícules de pal·ladi adherides a la seva superfície.

En les figures 15 i 16 podem veure imatges obtingudes del material present en els dos sensors sintetitzats utilitzats. En aquest cas podem observar clarament els plans cristal·lins, indicatiu que la mostra presenta una gran cristal·linitat. A més a més, podem veure com les partícules adherides a la superfície del nanofil també presenten un alt grau de cristal·linitat, ja que també s'observen clarament els plans cristal·lins.

Per tal d'analitzar la composició de la mostra i la distribució espacial dels diferents elements es van realitzar mapes STEM-EDS que es van processar amb el software JEOL Analysis. Els mapes EDS permeten visualitzar la distribució dels elements que constitueixen la mostra mitjançant la visualització bidimensional de les intensitats de raigs X o de les concentracions dels elements.

En el mapeig mitjançant EDS, un feix d'electrons s'escaneja sobre una àrea de la mostra i els espectres de raigs X generats pel feix d'electrons s'adquireixen píxel per píxel [38].

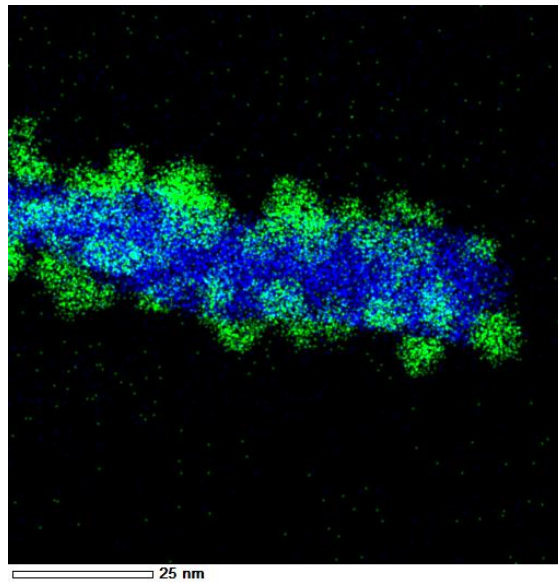


Figura 17. Mapa químic del nanofil amb la superposició d'ambdós materials.

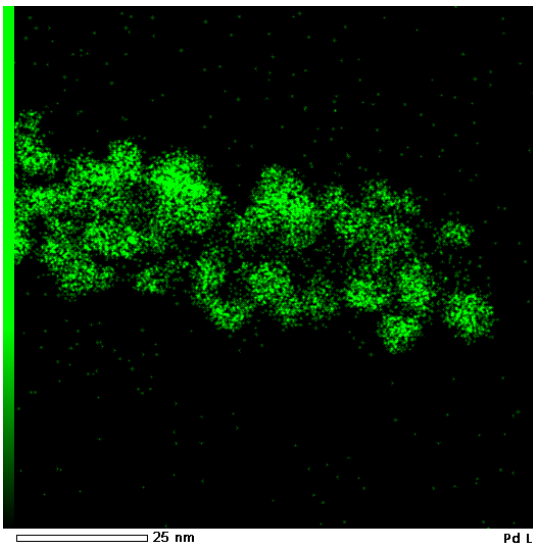


Figura 18. Mapa químic del pal·ladi

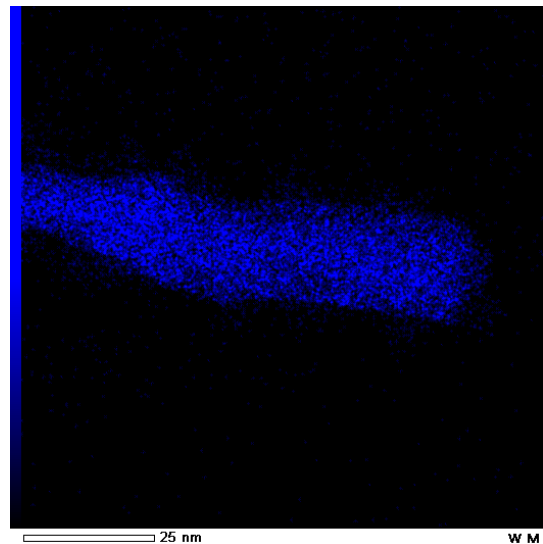


Figura 19. Mapa químic del tungstè.

En les figures 17-19 podem veure la distribució espacial dels elements en l'estructura de la mostra. Com podem observar, cada color representa un element diferent, i la intensitat dels colors varia segons la concentració dels elements detectats. En aquest cas, podem identificar que el color blau representa el tungstè, i els clústers de color verd al seu voltant representen el pal·ladi.

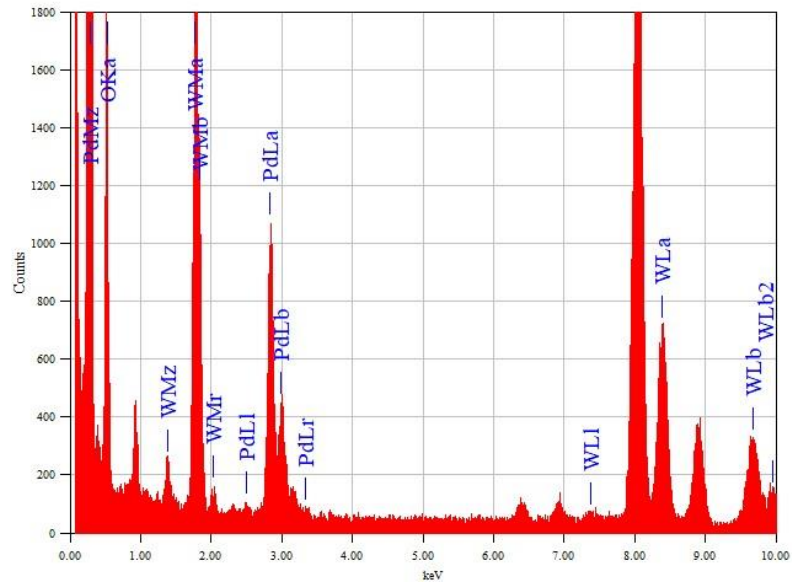


Figura 20. Anàlisi composicional de la mostra.

En la figura 20 hi trobem la representació espectral de la mostra, on la posició dels pics identifiquen l'element, mentre que la intensitat del senyal es correspon a la concentració de l'element.

Una vegada més podem confirmar que en la mostra s'hi troben els elements que esperàvem: tungstè, oxigen i pal·ladi.

3. Xarxa de comunicacions sense fils

En aquest apartat descriurem amb detall tots els elements que fan possible la xarxa de comunicacions sense fils en aquest projecte. Per tal de poder llegir i acabar visualitzant les dades dels nostres sensors són necessaris una sèrie de components clau.

El sistema de comunicacions que s'ha dissenyat consta de dos mòduls programables que es comuniquen entre ells a través del protocol LoRaWAN, un node i un gateway. El mòdul del node final es connecta a un punt d'accés d'Internet a través de tecnologia Wi-Fi per tal de poder pujar les dades a la plataforma ThingSpeak.

3.1. Mòduls programables

Els mòduls programables tenen una funció clau en el funcionament de la nostra xarxa de comunicacions sense fils, i perquè sigui possible desenvolupar-ho han de complir uns requisits.

S'han estudiat i provat diferents tipus de mòduls per a actuar com a nodes i com a gateways, però finalment s'ha escollit un mateix model per a desenvolupar les dues funcions.

Un dels mòduls més utilitzats per a comunicacions de connectivitat sense fils en la IoT és el ESP32. Aquests microcontroladors es caracteritzen pel seu baix cost i el seu baix consum, i són una molt bona opció gràcies als múltiples entorns de programació als quals es poden adaptar.

Els mòduls ESP32 són una única solució de Wi-Fi i Bluetooth integrada que proporcionen una ràdio sense fils i un processador integrat amb interfícies per connectar-se a diversos perifèrics. Aquests processadors contenen dos nuclis amb freqüències operatives entre els 80 i els 240 MHz [39]. Els perifèrics del processador faciliten les connexions a una varietat d'interfícies, com poden ser:

- **I2C (Inter Integrated Circuit):** És un port i protocol de comunicació serial que permet la interconnexió de dos dispositius. Aquest port inclou dos cables de comunicació, un per dades (SDA) i un altre de rellotge (SCL) [40].
- **SPI (Serial Peripheral Interface):** És una interfície serial síncrona prevista per a la comunicació entre dispositius. La sincronització i transmissió de dades es realitza mitjançant quatre línies de senyal: dades d'entrada i sortida, una línia de rellotge i una línia de selecció [41].
- **UART (Universal Asynchronous Receiver-Transmitter):** És un protocol o conjunt de normes per l'intercanvi de dades en sèrie entre dispositius. Només utilitza dues línies entre transmissor i receptor per rebre i transmetre alhora [42].
- **I2S (Inter-Integrated Circuit Sound):** És un protocol de comunicació serial síncrona per transmetre dades d'àudio digitals entre dispositius. Aquest protocol utilitza tres línies principals: de rellotge, de rellotge de paraula i de dades [43].

Al mercat actualment trobem molts mòduls ESP32, però n'hem d'escollir un que s'adapti de la millor manera possible al projecte. En el nostre cas ens interessa un ESP32 que incorpori un mòdul LoRa, per això finalment s'han escollit dos mòduls programables ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1.

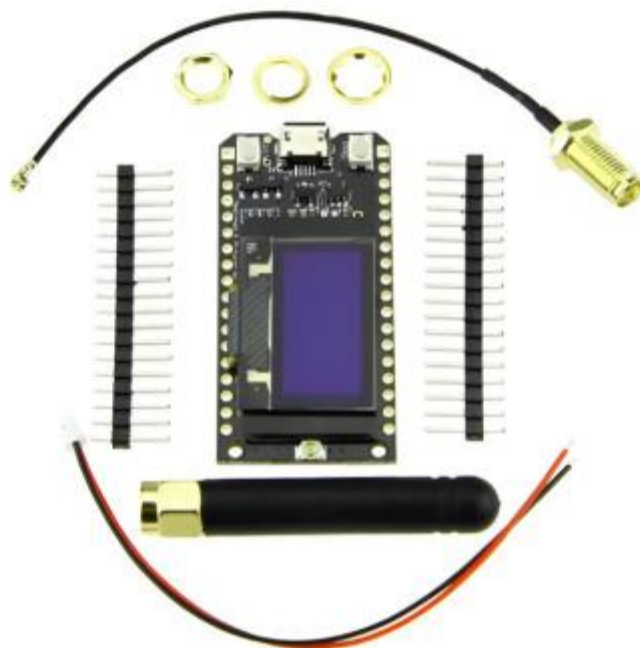


Figura 21. ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1.

Font: <https://tienda.bricogeek.com/lora/1122-ttgo-lora32-esp32-con-oled-900-mhz.html>

Aquest mòdul combina les potents capacitats dels ESP32 amb algunes característiques addicionals que el fan ideal per a la nostra aplicació. A continuació s'enumeren els trets més interessants sobre aquests mòduls:

- Microcontrolador ESP32: Tal com ja hem estat mencionant tota l'estona, incorpora un potent microcontrolador d'Espressif Systems amb una arquitectura de doble nucli Xtensa LX6 i velocitats de rellotge fins a 240MHz.
- Connectivitat LoRa: Està equipat amb un mòdul LoRa SX1276 900 MHz que proporciona una connectivitat a llarga distància. En ser la versió de 900 MHz es pot configurar per software a 868 o 915 MHz.
- Connectivitat Wi-Fi: Ofereix connectivitat sense fils 802.11 b/g/n.
- Pantalla OLED integrada: Incorpora una pantalla OLED de 128x64 píxels que proporciona una interfície visual per mostrar dades en temps real.
- Connexió MicroUSB: Ens permet alimentar i programar el mòdul.
- Antena: El mòdul ens incorpora una antena de 2dBi amb rosca SMA [44].

A més a més, en la següent taula podem veure el resum de les especificacions més importants:

Taula 3. Característiques de la ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1

Característiques	Especificacions
MCU	ESP32
Chip LoRa	SX126
Flash	4M
USB a chip TTL	CH910X
Antena	-Antena WiFi integrada

	-Suport IPEX antena LoRa
OLED	0.96 Inch SSD1306 OLED 128*64
Tensió de treball	3.3 V – 7 V
Rang de temperatura de treball	-40 °C – 90 °C
Velocitat de transmissió de dades	150 Mbps @ 11n HT40, 72 Mbps @ 11n HT20, 54 Mbps @ 11g, 11 Mbps @ 11b
Potència de transmissió	19.5 dBm @ 11b, 16.5 dBm @ 11g, 15.5 dBm @ 11n
Sensibilitat	-98 dBm

Per tal de saber els pins que hem d'utilitzar per al projecte, necessitem el diagrama corresponent al nostre mòdul, que el veiem en la següent figura.

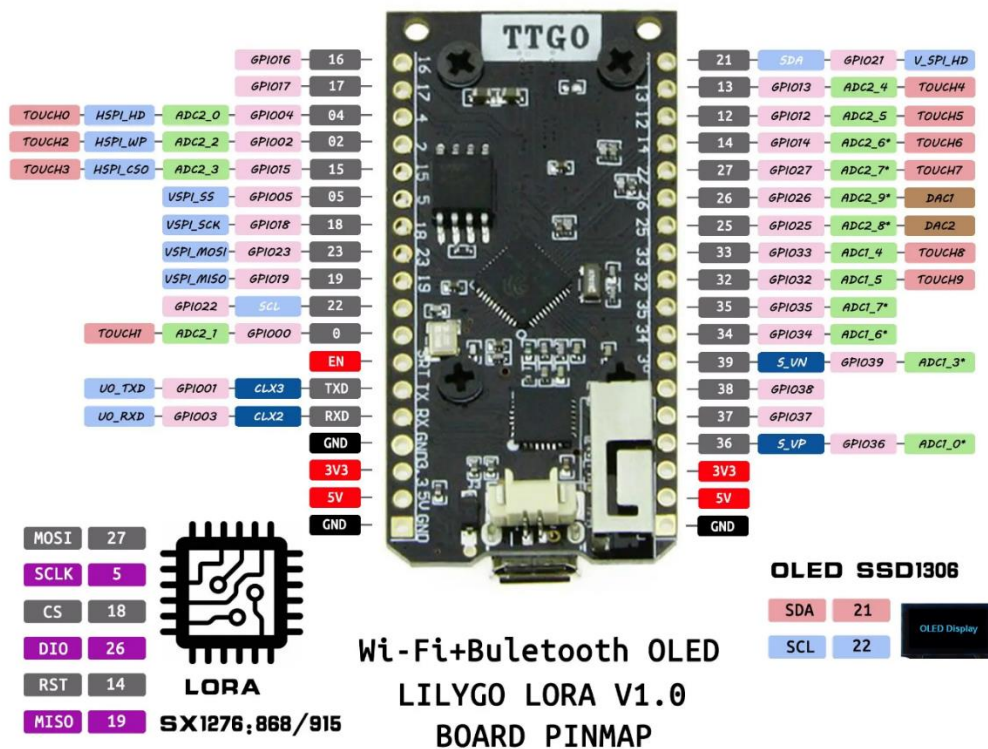


Figura 22. Diagrama de pins de la ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1.

Font: <https://www.electronicclinic.com/esp32-lora-oled-ttgo-lora32-sx1276-with-arduino-range-test/>

Observant el diagrama anterior podem veure quins són els principals pins que necessitem identificar per a la realització del disseny.

En primer lloc, per tal de configurar tant el node com el gateway, hem d'identificar els pins que interconnecten el chip LoRa SX1276 amb la ESP32:

- MOSI (GPIO27 – Master Out Slave In): Transfereix les dades del mestre a l'esclau, és a dir, del microcontrolador al dispositiu de ràdio LoRa.
- SCLK (GPIO5 – Serial Clock): Es correspon al senyal de rellotge, que està generada pel mestre i sincronitza la transferència de dades.

- CS (GPIO 18 – Chip Select): És un senyal de control per seleccionar el dispositiu perifèric amb el qual el microcontrolador es vol comunicar.
- DIO (GPIO 26 – Digital Input/Output): Pin d'entrada o sortida per propòsits generals.
- RST (GPIO 14 – Reset): Pin per a reiniciar el dispositiu perifèric.
- MISO (GPIO 19 – Master In Slave Out): Transfereix les dades de l'esclau al mestre, és a dir, del dispositiu de ràdio LoRa al microcontrolador [45-46].

3.1.1. Node

El node que s'ha dissenyat consta d'un mòdul ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1, dos sensors d'hidrogen i una protoboard amb resistències per tal de realitzar mesures adequades i que siguin llegibles pels nostres mòduls.

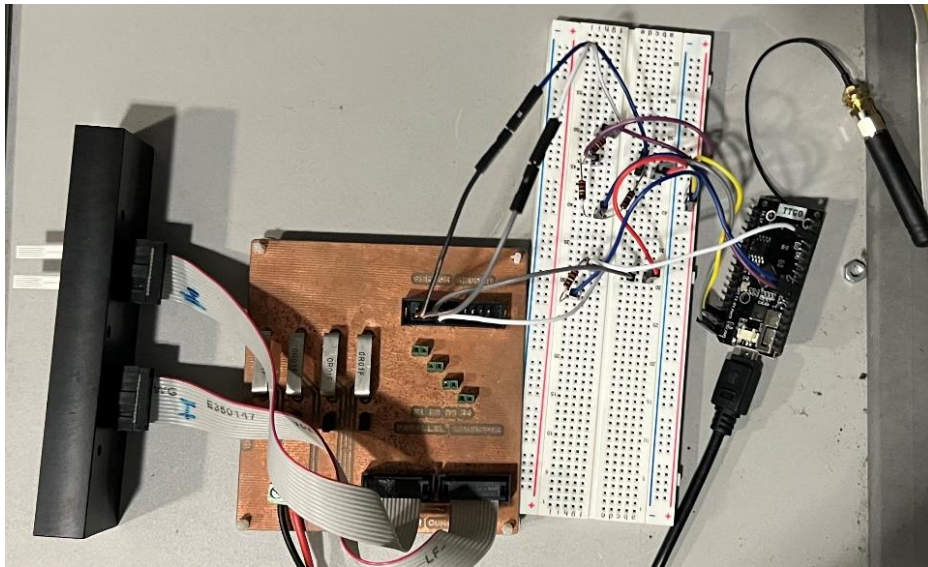


Figura 23. Muntatge per a les mesures dels sensors.

Els sensors utilitzats ens proporcionen com a mesura un valor de resistència, que disminuirà quan es detecti hidrogen. Per tal de poder mesurar aquestes resistències necessitem un circuit extern que ens permeti mesurar un valor de tensió que sigui llegible per la nostra ESP32.

Per fer aquest condicionament del senyal de manera senzilla podem implementar un pont de Wheatstone o un divisor de tensió. L'elecció entre aquests dos mètodes depèn de les necessitats de l'aplicació i de les característiques dels sensors que s'estiguin utilitzant. Per tal de comprovar quin seria el millor mètode per la nostra aplicació, s'ha implementat un pont de Wheatstone per un sensor i un divisor de tensió per l'altre.

En la següent figura veiem un esquema de les connexions realitzades i les resistències escollides.

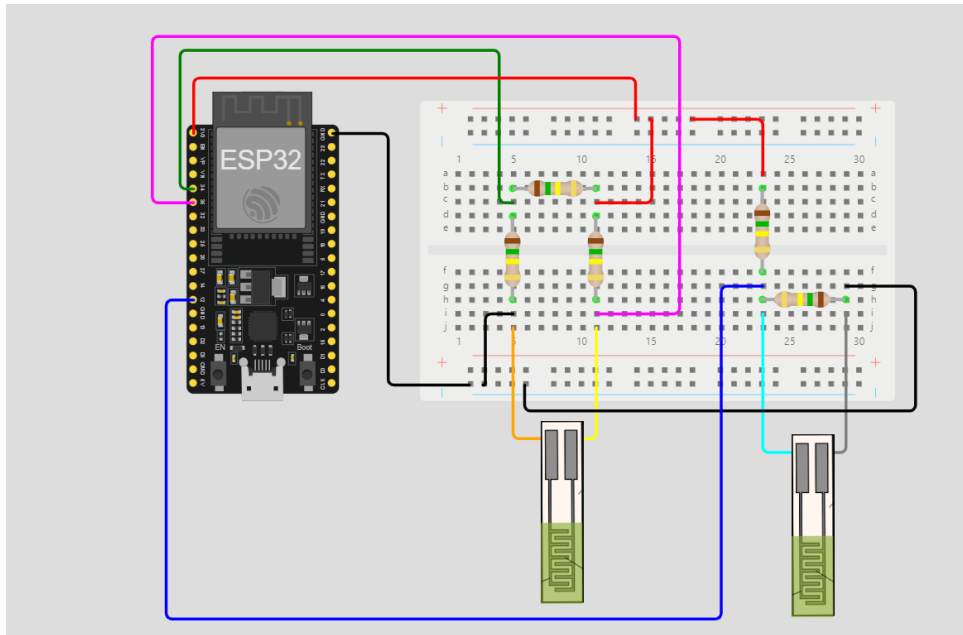


Figura 24. Esquema de les connexions pel circuit de mesura.

En l'esquema anterior podem veure que en la configuració s'utilitzen resistències de 150 kΩ i que s'alimenta el circuit amb 3.3V. Ara podem calcular la resistència que té el nostre sensor a partir de les resistències conegudes i dels valors de tensió.

Pel cas del sensor 1:

Per mesurar la resistència del sensor 1 s'ha implementat un pont de Wheatstone tal com hem vist anteriorment. Aquesta configuració està formada per tres resistències i el sensor, és a dir, quatre en total. Les tres resistències són les conegudes i a partir d'aquestes hem de trobar la resistència del sensor. Per calcular-la aplicarem la següent fórmula:

$$V_o = V_b - V_a = \left(\frac{R_x}{R_3 + R_x} - \frac{R_2}{R_1 + R_2} \right) * V_{CC} \quad (1)$$

Si aïllem R_x , que és el valor que ens interessa, obtindrem:

$$R_x = \frac{-V_o * R_2 * R_3 - V_o * R_3 * R_1 - R_2 * R_3 * V_{CC}}{V_o * R_1 + V_o * R_2 - V_{CC} * R_1} \quad (2)$$

Pel cas del sensor 2:

En aquest cas finalment s'ha implementat un divisor de tensió i s'ha col·locat una resistència en paral·lel al sensor per tal d'acotar el rang de mesura. Aquesta configuració consisteix en dues resistències conegudes i la resistència del nostre sensor. Per calcular-la partim de la següent fórmula:

$$V_o = \frac{R_x}{R_4 + R_p} * V_{CC} \quad (3)$$

Si aïllem R_p obtindrem:

$$R_p = \frac{V_o * R_4}{V_{CC} - V_o} \quad (4)$$

Al tenir una resistència en paral·lel amb el sensor, hem d'aplicar la següent fórmula:

$$Rp = \frac{Rx * R5}{Rx + R5} \quad (5)$$

Si aïllem Rx obtindrem:

$$Rx = \frac{R5}{\frac{R5}{Rp} - 1} \quad (6)$$

Aquests càlculs són importants perquè hauran de fer-se en el mòdul que actua com a node, per tal d'enviar-los a través de LoRa al gateway.

Per poder enviar les dades a través de LoRa s'utilitza la llibreria LoRa.h i algunes de les seves funcions, que s'expliquen més detalladament en el següent apartat.

3.1.2. Gateway

El gateway que s'ha dissenyat consisteix únicament d'un mòdul ESP32 LILYGO TTGO LoRa32-OLED V1. Aquest és una part fonamental per a la nostra xarxa de comunicacions, ja que és el que actuarà de pont entre el node i el destí final.

Per configurar el mòdul que actua com a gateway en la nostra xarxa de comunicacions, s'utilitzen diferents llibreries que simplifiquen en gran mesura el procés de programació:

- LoRa.h: Ens permet realitzar les comunicacions LoRa, enviar i rebre dades. WiFi.h: Ens permet configurar el mòdul perquè es connecti a una xarxa
- Wi-Fi existent i utilitzar aquesta connexió per pujar les dades a Internet.
- ThingSpeak.h: Ens permet configurar la connexió amb el servidor de ThingSpeak, autenticar-nos a la plataforma i enviar les dades al camp corresponent.

3.2. Entorn de programació

Els dos mòduls emprats per a realitzar aquesta aplicació han estat programats amb el Software d'Arduino IDE, ja que és un entorn compatible amb les plaques emprades i amb el qual estic més familiaritzada.

Aquest programari ens permet escriure, depurar, editar i gravar tot el necessari per poder desenvolupar el nostre programa en els mòduls. És un entorn de desenvolupament integrat de codi obert que ens simplifica molt el procés d'escriptura, compilació i execució de codi en les diferents plaques.

El llenguatge de programació que s'usa en aquest escenari és el C++, i es pot dividir en tres grans parts:

Estructura:

- En l'entorn Arduino l'estructura del programa s'organitza en dos funcions principals, setup() i loop().
- La funció setup() s'executa una vegada a l'inici del programa i serveix per inicialitzar variables, configurar pins i altres.
- La funció loop() s'executa immediatament després de la funció setup() en bucle fins que s'interromp l'alimentació de la placa o es reinicia. En aquesta secció hi trobem el codi principal del programa.

Declaració de variables:

- En Arduino IDE els valors poden ser de diferents tipus de dades: bytes, enters, flotants, booleans... Aquests valors s'utilitzen per declarar les diferents variables que es vulguin utilitzar en el programa.
- A més a més també hi trobem constants predefinides que s'utilitzen per interactuar amb el hardware, com per exemple 'HIGH', 'LOW', 'INPUT', 'OUTPUT' entre d'altres.

Funcions:

- Les funcions són blocs de codi que realitzen alguna operació específica i es defineixen a part. D'aquesta manera les podrem cridar tantes vegades com vulguem en el programa sense necessitat de tornar a escriure el mateix codi [47-48].

3.3. Entorn de visualització de dades

L'entorn que usarem per visualitzar les dades que ens proporcionen els sensors és ThingSpeak. Aquest és un servei de plataforma IoT que ens permet recollir dades al núvol i visualitzar-les en directe [49].

Per utilitzar aquest servei ens hem de crear un compte a MathWorks i seguidament un canal. Un canal emmagatzema totes les dades que vulguem recopilar a ThingSpeak, i ens permet representar dades en 8 camps diferents. Quan creem un canal es defineix una clau única per identificar-lo, el 'Channel ID'.

Per tal de poder enviar i llegir les dades al canal que nosaltres volem, hem de conèixer les 'API Keys'. Aquestes consisteixen en dues claus, una 'Write API Key', que és la que ens permet escriure dades al canal, i la 'Read API Key', que permet que altres persones puguin llegir les dades del nostre canal.

ThingSpeak també ens ofereix la possibilitat d'importar o exportar dades al nostre canal. En el nostre cas el que més ens interessa és poder exportar-les, i de fet ho podem fer en un format csv.

Aquesta aplicació és força completa i satisfà les nostres necessitats, però té certes limitacions. Està disponible com un servei gratuït per petits projectes no comercials, i en conseqüència, només ens permet un màxim d'enviament de 3 milions de missatges a l'any o de 8200 missatges al dia. Per tal d'elaborar un projecte més gran o una aplicació comercial hauríem de comprar una llicència. El preu d'aquesta variarà segons el tipus que sigui, el nombre de canals que tingui i el nombre de missatges que es processaran i es guardaran en un any [50].

4. Disseny del sistema de mesura

Per tal de realitzar mesures amb un gas com l'hidrogen és fundamental la implementació d'un sistema de medició controlat. D'aquesta manera podem assegurar resultats fiables i garantir un entorn de treball segur.

En el nostre cas s'han utilitzat recursos de la sala de caracterització del grup de recerca MINOS de la URV implementar el sistema de mesura, el qual veiem representat en la següent figura.

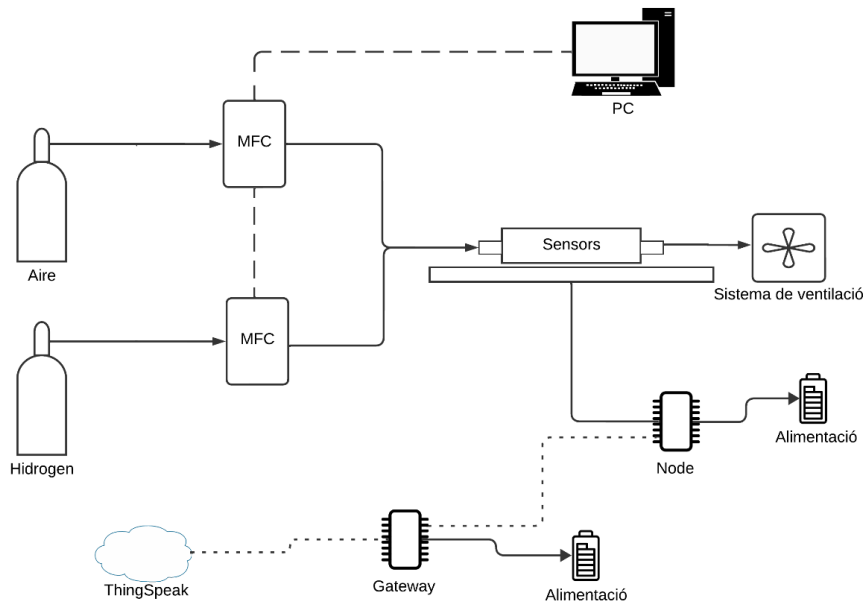


Figura 25. Esquema representatiu dels elements del sistema de mesura.

Aquest sistema consta de dues bombones, una d'aire sintètic i una altra d'hidrogen, amb les quals es subministren els gasos. Cadascuna d'aquestes bombones va connectada a un MFC (controlador de flux massiu), que és un controlador de flux que subministra el caudal de la corresponent ampolla en funció de la concentració desitjada, unint la suma dels dos fluxos, i és conduït cap als sensors de manera precisa i controlada. Per a fer-ho, la concentració del gas en qüestió s'ajusta manualment des del software d'usuari FlowView i el caudal de gas que fluirà a través del dispositiu es mesura mitjançant un sensor intern. Aquest valor de mesura es compara amb el valor que nosaltres hem establert pel FlowView, i una vàlvula de control varia la mida del pas del flux (obrint-lo o tancant-lo) [51]. També tenim l'opció d'automatitzar aquests canvis de flux amb l'eina FlowPlot, que ens resultarà útil per no haver de realitzar manualment els canvis de fluxos que volem experimentar al llarg del temps.

Els dos sensors es dipositen dins d'una caixa que té una entrada, per on rep el flux de gas, i una sortida, per on el flux es conduït cap a un venteig. Els sensors es connecten al node tal i com hem vist en l'esquema de la figura 24, i aquest últim envia les dades rebudes al gateway a través de LoRaWAN. Per últim, el gateway puja les dades a ThingSpeak a través d'un punt d'accés a Internet.

5. Mesures realitzades

Per a realitzar les mesures en el sistema explicat anteriorment, es proposa dur a terme mesures a diferents concentracions d'hidrogen durant uns intervals de temps determinats i amb cicles d'aire sintètic entre mig. D'aquesta manera podem veure la resposta dels sensors d'hidrogen en diferents condicions. El sistema utilitzat es descriu a continuació:

- Aire sintètic: S'inicia el cicle amb aire sintètic durant 1 hora per tal d'eliminar qualsevol element contaminant que pogués afectar les mesures inicials.
- Hidrogen (100 ppm): A continuació s'exposen als sensors a 100 ppm d'hidrogen durant 15 minuts. Aquesta fase ens permet observar la sensibilitat inicial dels sensors a una concentració d'hidrogen baixa.
- Aire sintètic: S'exposen els sensors a aire sintètic durant 30 minuts per tal de recuperar la línia base després de la detecció de gas.
- Hidrogen (500 ppm): Es sotmeten els sensors a una concentració de 500 ppm d'hidrogen durant 15 minuts. Aquesta fase ens permet observar la resposta dels sensors a una concentració mitja.
- Aire sintètic: Tornem a introduir aire sintètic durant 30 minuts per tornar a recuperar els sensors després de l'exposició a l'hidrogen.
- Hidrogen (1000 ppm): Finalment, s'exposen els sensors a 1000 ppm d'hidrogen durant 15 minuts. Aquesta fase ens permet observar la resposta dels sensors a una concentració alta.
- Aire sintètic: S'introdueixen 10 segons d'aire sintètic i torna a començar el cicle.

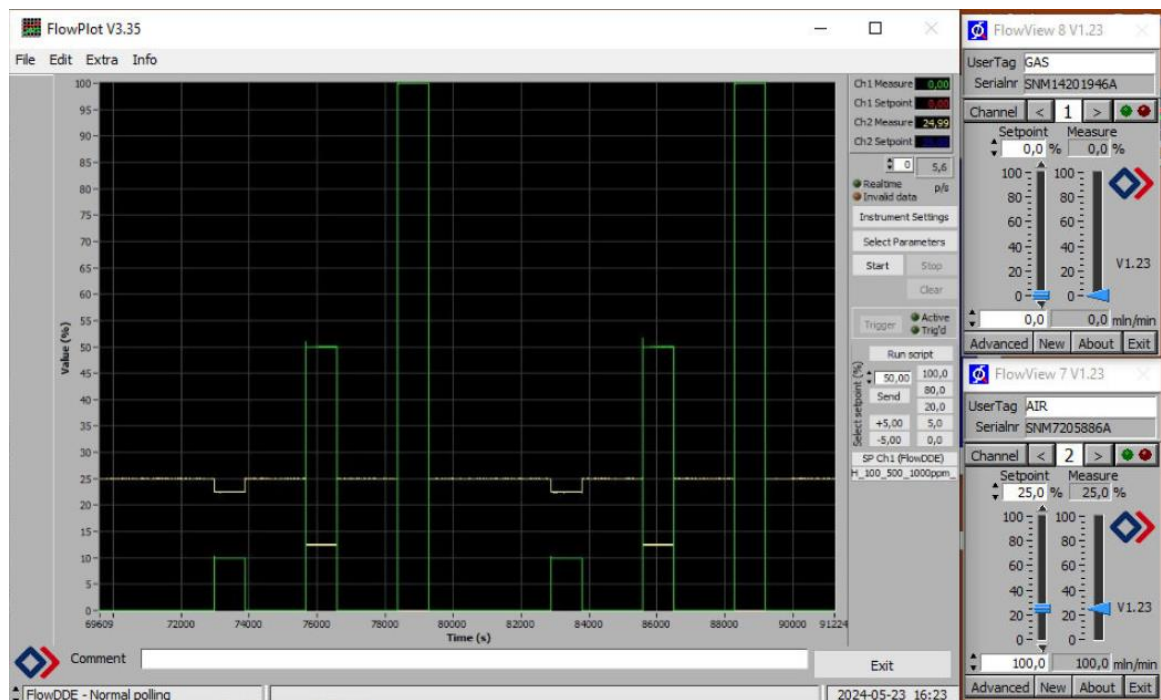


Figura 26. Representació a FlowPlot del cicle de flux, on el color verd representa l'hidrogen i el color groc l'aire sintètic.

5.1. Mesures inicials

Per dur a terme les primeres mesures es tenen en compte les condicions de temperatura òptimes de treball dels nostres sensors.

Està comprovat que els sensors utilitzats tenen una resposta òptima a la temperatura de treball de 250 °C, que es correspon a uns 300 mA de consum aproximadament. Al tenir dos sensors en el sistema, es multiplica aquest valor per 2 i l'objectiu és obtenir aproximadament 600 mA a la sortida de la font (consum dels nostres sensors).

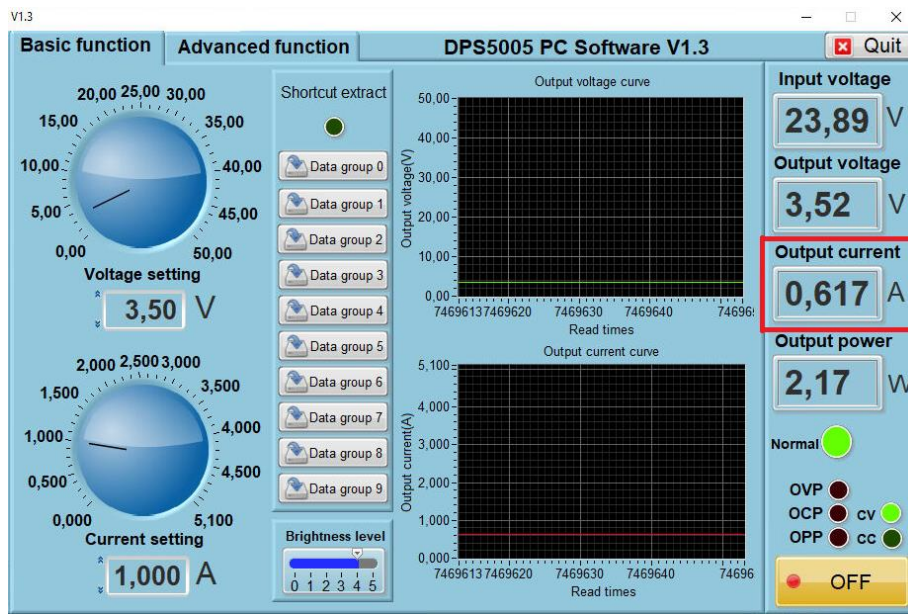


Figura 27. Captura de pantalla del Software per introduir els valors de configuració a 250 °C.

Tal i com podem observar, les dades obtingudes dels nostres sensors arriben a la plataforma ThingSpeak, però ens en adonem ràpidament que els valors obtinguts no són gaire precisos.



Figura 28. Visualitzacions a ThingSpeak de les dades obtingudes dels sensors a 250 °C.

Per tal d'observar millor la integritat de les dades, es fa un anàlisi posterior d'aquestes. Ens descarreguem les dades de la plataforma ThingSpeak en format csv i les representem a través de Matlab.

Per fer aquesta representació agafem dades corresponents a dos cicles sencers, que corresponen a una durada aproximada de 20000 segons.

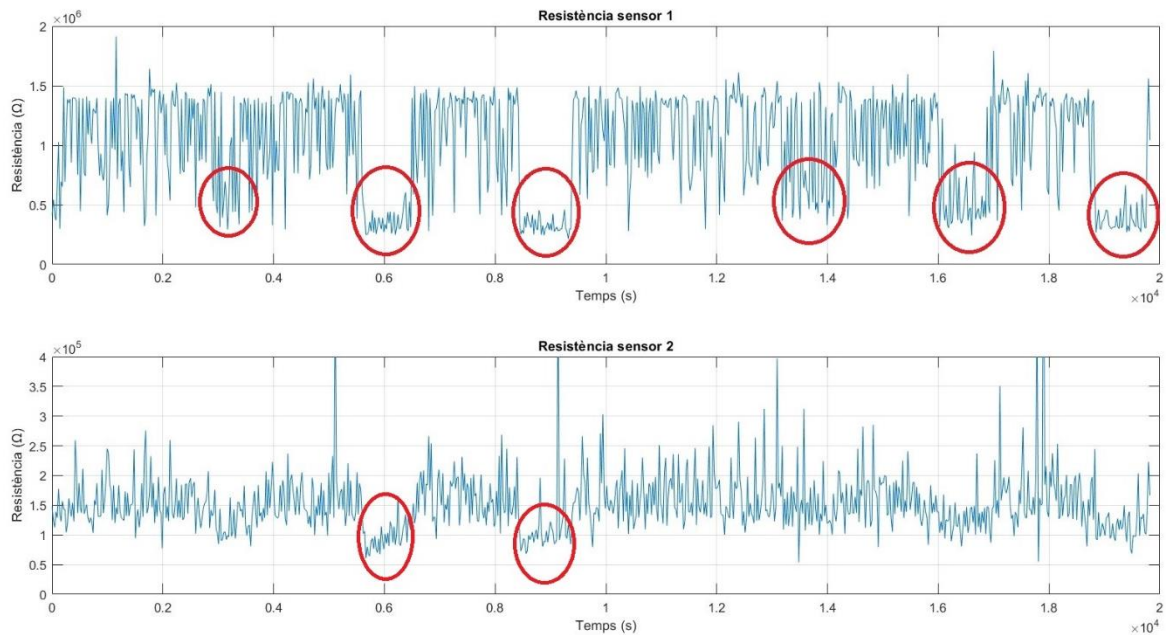


Figura 29. Representació a Matlab de les dades recullides dels sensors a 250 °C durant dos cicles.

Tal i com podem observar, el sensor 1 ens ofereix millor resposta que el sensor 2, ja que visualment podem detectar millor les baixades de resistència, però encara així no podem considerar que estiguem obtenint una bona resposta.

5.2. Mesures datalogger (Condicions de treball òptimes)

Per comprovar la integritat dels nostres sensors els desconnectem del circuit que hem implementat i els connectem a un datalogger, un aparell electrònic que ens permet enregistrar dades en temps real de qualsevol dispositiu connectat a ell externament. L'objectiu de realitzar mesures amb aquest aparell és conèixer amb precisió la resposta que ens haurien de donar els nostres sensors.

Descarreguem les mesures fetes amb el datalogger també en format csv i les representem amb Matlab. Per tal de veure la diferència amb el gràfic anterior, es representen també 2 cicles de manera anàloga pels dos sensors.

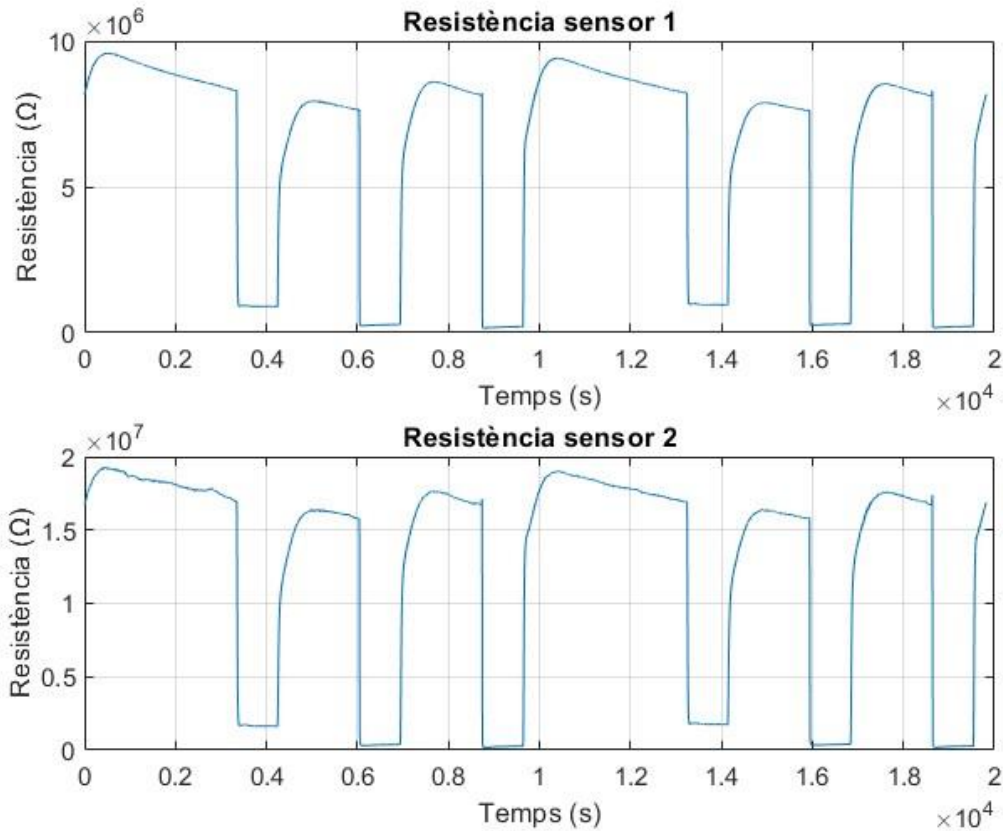


Figura 30. Representació a Matlab de les dades dels sensors obtingudes amb el datalogger a una temperatura de 250 °C durant dos cicles.

En els gràfics anteriors podem observar sis caigudes de la resistència ja que hi estem representant dos cicles sencers, per tant, es detecta hidrogen sis vegades. A més a més, podem identificar que la resistència disminueix segons la concentració d'hidrogen que s'estigui detectant en els sensors. La primera decaiguda es correspon als 100 ppm que introduïm d'hidrogen, la segona a 500 ppm i la tercera a 1000 ppm.

Ara sabem amb certesa com s'han de visualitzar les dades que volem obtenir dels nostres sensors, i hem comprovat que aquests funcionen correctament. Per tant, podem concloure que el problema que tenim per enregistrar les dades correctament en el nostre sistema no és culpa dels sensors.

5.3. Mesures finals

Per dur a terme aquestes mesures es disminueix la temperatura de mesura dels nostres sensors per tal de treballar amb diferències de resistència més baixes. En comptes de realitzar mesures a 250 °C, es faran a 150 °C. Per tant, ara el corrent de sortida dels sensors es correspondrà a uns 460 mA.

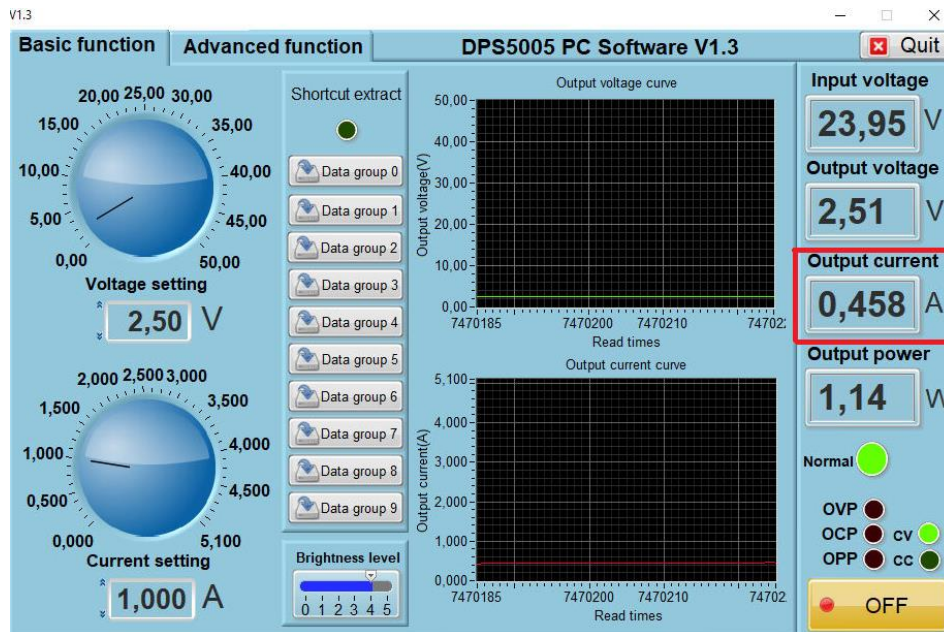


Figura 31. Captura de pantalla del Software per introduir els valors de configuració a 150 °C.

Ara les dades obtingudes dels sensors arriben a la plataforma ThingSpeak, i de la forma que esperavem. Ara sí que podem observar les caigudes de resistència amb claredat quan es detecta hidrogen.

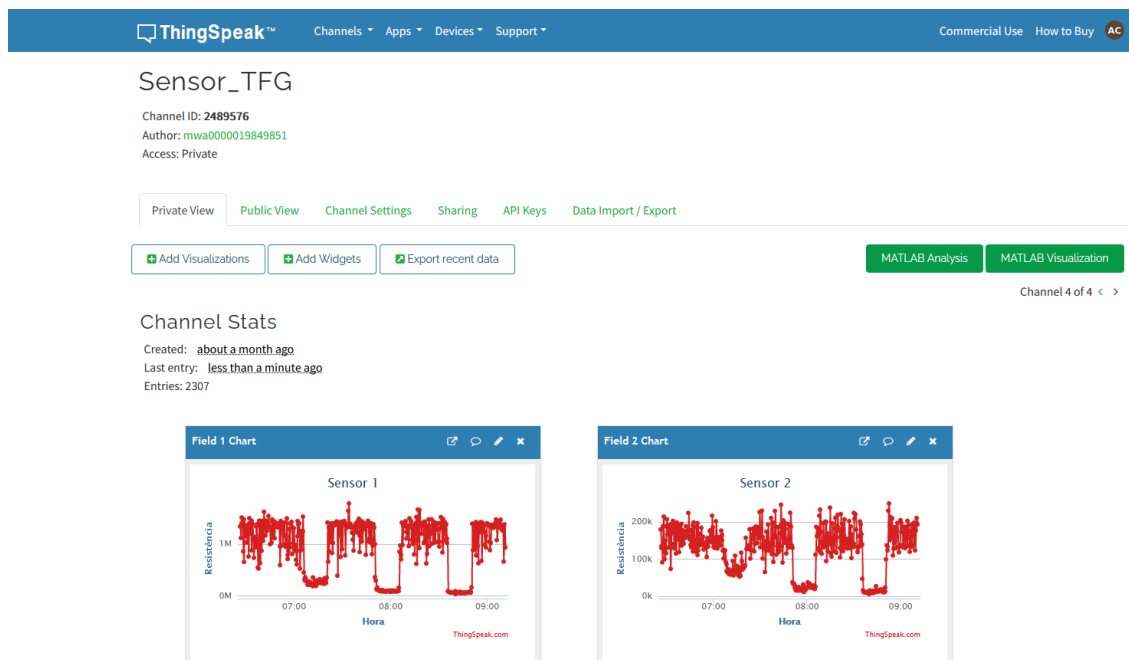


Figura 32. Visualitzacions a ThingSpeak de les dades obtingudes dels sensors a 150 °C.

Es representen novament les dades obtingudes durant dos cicles mitjançant Matlab. Veiem que les respostes dels sensors són bones, ja que observem les sis caigudes de resistència amb claredat i s'observa que la resistència disminueix segons la concentració d'hidrogen que s'introdueix al sistema.

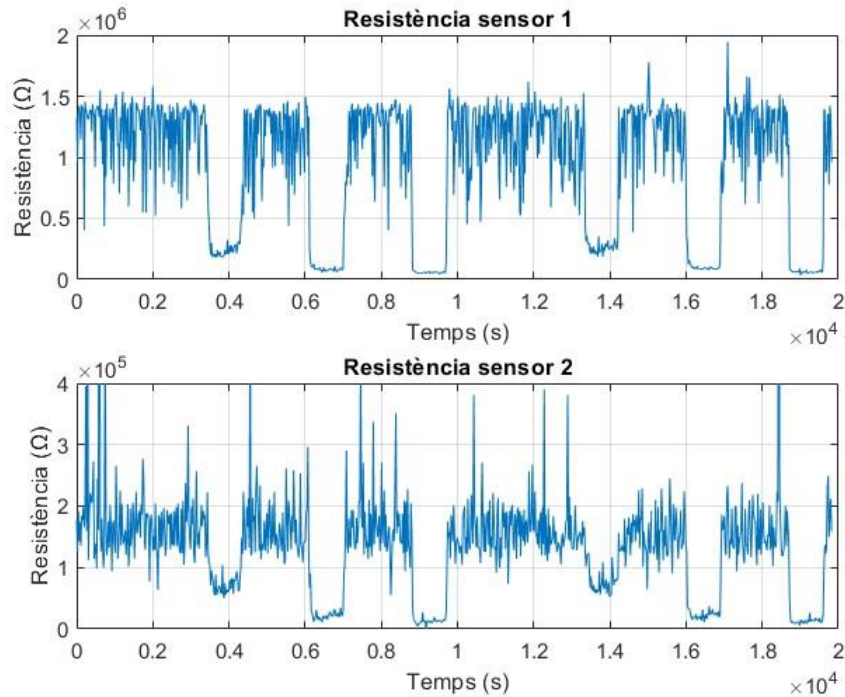


Figura 33. Representació a Matlab de les dades dels sensors obtingudes amb el datalogger a una temperatura de 150 °C durant dos cicles.

Per veure-ho més clar es fa un filtrat del senyal amb Matlab utilitzant un tipus de finestra anomenat movmean de mida 10 i es representa de nou. Aquest procediment també és anomenat smooth, i fa que les petites interferències de soroll en la mesura s'atenuïn i el senyal resultant es vegi més clar.

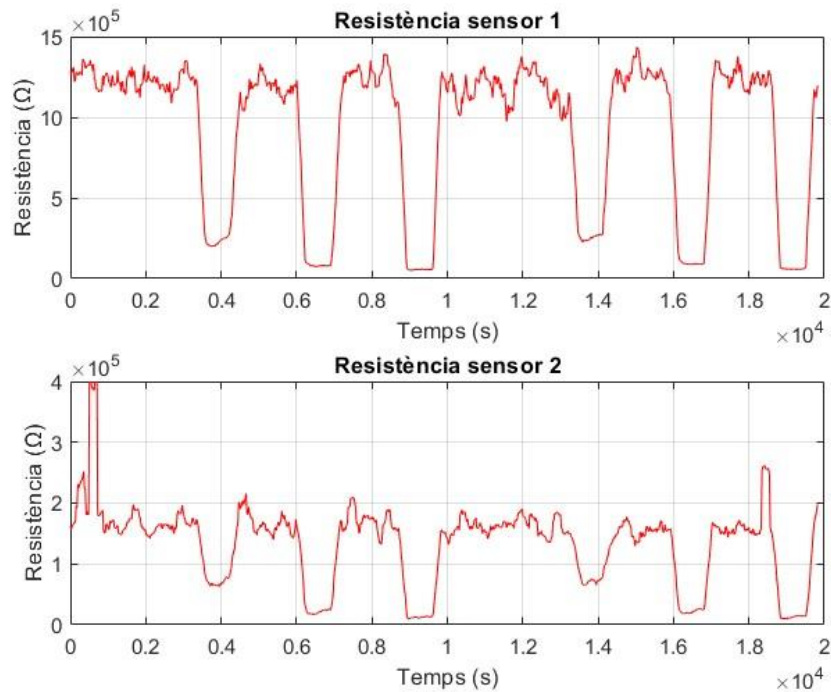


Figura 34. Representació filtrada a Matlab de les dades dels sensors a una temperatura de 150 °C durant dos cicles.

Podem observar la mateixa representació que s'havia fet anteriorment però amb una clara millora en la visualització i l'anàlisi dels resultats.

Si ens fixem en les figures 33 i 34 podem avaluar finalment quin dels dos sistemes implementats és més acurat. En la mesura de resistència del sensor 1, configurat amb un pont de Wheatstone, observem una resposta més precisa, estable i sensible en la detecció d'hidrogen. Per un altra banda, el sensor 2, configurat amb un divisor de tensió i una resistència en paral·lel, tot i que és un sistema més simple, presenta més variabilitat i soroll en les mesures, el que ens indica menys precisió i estabilitat.

6.Pressupost

En aquest apartat es detalla el pressupost necessari per dur a terme el nostre sistema per a detecció d'hidrogen amb comunicacions sense fils. S'inclouen les despeses del material per a fabricar el sensor, els mòduls utilitzats per a les comunicacions sense fils i alguns altres components necessaris per poder realitzar les mesures.

En l'apartat anterior s'ha vist que el sistema de mesura que millor funciona en el nostre projecte és la implementació del Pont de Wheatstone, per tant, es fa un pressupost considerant la utilització d'aquest sistema pels dos sensors.

Taula 4. Pressupost per a la implementació del sistema.

Material	Unitats	Preu unitari	Preu total
Substrat alumina	2	7.00 €	14.00 €
Tungstè	0.04 g	31.72 €	2.54 €
Pal·ladi	0.001 g	77.20 €	0.16 €
ESP32 LoRa32-OLED V1	2	19.95 €	39.9 €
Resistència 150 kΩ	6	0.09 €	0.54 €
Protoboard	1	4.15 €	4.15 €
Suma total: 61.29 €			

7. Conclusions

En aquest treball s'ha fet una implementació d'un sistema de detecció d'hidrogen a través de dos sensors MOX a base de nanofil·ls de triòxid de tungstè decorats amb pal·ladi i la transmissió de les dades d'aquests a través d'una xarxa sense fils basada en LoRaWAN, on finalment es puguen les dades a través de Wi-Fi a la plataforma ThingSpeak.

Els sensors, fabricats mitjançant un procés de depositació química en fase de vapor assistida per aerosol (AA-CVD), han demostrat una correcta morfologia i composició químiques gràcies a la caracterització d'aquests a través dels microscopis FE-SEM i HR-TEM. S'ha pogut verificar l'estructura formada per nanofil·ls de triòxid de tungstè decorats amb nanopartícules de pal·ladi i la concentració dels elements que els formen. A més a més, s'ha pogut demostrar la seva capacitat per a la detecció d'hidrogen en diferents concentracions amb una bona sensibilitat i selectivitat. S'han dut a terme mesures dels sensors en diferents intervals exposats a hidrogen i aire sintètic, cosa que ens ha permès visualitzar la capacitat de resposta i recuperació dels nostres sensors.

S'ha implementat un sistema de mesura amb dos configuracions diferents, un sensor en un pont de wheatstone, i l'altre en un divisor de tensió juntament amb una resistència en paral·lel per tal de d'ajustar-li el rang de mesura. Hem pogut comprovar que, per al nostre sistema, la configuració que ens aporta millors resultats és la del pont de wheatstone, ja que ens ofereix una resposta més precisa, amb menys soroll i major estabilitat. Tot i així, ens en adonem que qualsevol de les dues configuracions seria vàlida si tinguéssim un potenciòmetre digital variable que ajustés automàticament la resistència de polarització per tal de tenir un rang de mesura més ampli i poder utilitzar el sistema en tot el rang de valors donat pels diferents esglaons de temperatura.

La implementació de LoRaWAN per a la comunicació entre els nodes i la configuració Wi-Fi per a la pujada de dades a la plataforma ThingSpeak ha demostrat ser una solució ideal per al nostre sistema. LoRaWAN ens proporciona una transmissió eficient de les dades a llargues distàncies i de baix consum energètic. La plataforma ThingSpeak ens permet visualitzar les dades correctament i en temps real, tot i que té certes limitacions. És important considerar la possibilitat d'utilitzar aplicacions alternatives a ThingSpeak per a línies futures. Tot i que pel nostre projecte ha estat útil, per un entorn industrial amb necessitat de pujar dades contínuament i sense limitacions no seria la millor opció.

Per tal de donar valor al nostre sistema es consideren algunes línies futures. En primer lloc, es té en compte la possible ampliació del sistema amb més sensors i nodes per tal d'adaptar-nos a una situació real. La implementació de LoRaWAN ens permet ampliar el nombre de nodes fàcilment, ja que té una gran escalabilitat, per tant, no tindriem problemes per ampliar el nostre sistema. A més a més, es podria considerar optimitzar el codi programat en els nodes per reduir el consum d'aquests el màxim possible, i així fer un entorn més ampli i autònom.

Per últim, es considera el disseny d'un sistema més compacte i robust. Al utilitzar sensors MOX, que són senzills i de mida petita, es podria fer una integració de tots els components per tal d'adaptar el sistema a una possible comercialització.

Aquest treball ha complert tots els objectius que ens havíem proposat de manera exitosa. Desenvolupar-lo ha estat una experiència molt enriquidora, que m'ha permès conèixer més àmpliament les comunicacions de xarxes sense fils (WSN), i també posar en pràctica molts coneixements teòrics per primera vegada. A més a més, la fabricació i estudi dels sensors utilitzats m'ha permès aprendre coneixements d'alguns camps que no són propis de les

telecomunicacions, però molt enriquidors. Aquesta interdisciplinarietat ha estat clau per comprendre la importància de dominar diferents àrees de coneixement per tal de desenvolupar projectes que es puguin dur a terme en un context real.

7. Referències i webgrafia

- [1] Tuev Nord. “Hydrogen: Properties, Safety, Dangers”. [Accés: 02/04/2024]. URL: <https://www.tuev-nord.de/en/company/energy/hydrogen/hydrogen-properties-safety-hazards/>
- [2] Intrafluid. “Usos del hidrógeno en industria”. [Accés 22/05/2024]. URL: <https://intrafluid.es/usos-hidrogeno-industria/>
- [3] La Industrial. “Aplicaciones Industriales del Hidrógeno”. [Accés 22/05/2024]. URL: <https://www.laindustrialeventos.com/aplicaciones-industriales-del-hidrogeno/>
- [4] Dräger. “Seguridad del hidrógeno: una nueva fuente de energía con riesgos especiales”. [Accés 22/05/2024]. URL: https://www.draeger.com/es_es/Safety/Clean-Energy-Solutions/hydrogen-safety-for-the-industry
- [5] Crowcon. “Electroquímica”. [Accés 02/04/2024]. URL: <https://www.crowcon.com/es/electrochemical/>
- [6] Academia Testo. “Sensores electroquímicos”. [Accés 02/04/2024]. URL: <https://www.academiatesto.com.ar/cms/sensores-electroquimicos>
- [7] Industrial Scientific. “¿Cuáles son los tipos de sensores comunes en la detección de gas?”. [Accés 03/04/2024]. URL: <https://www.indsci.com/es/blog/cu%C3%A1les-son-los-tipos-de-sensores-comunes-en-la-detecci%C3%B3n-de-gases>
- [8] DSA Suppliers. “Principles of Gas Detection: Combustible Gas & Catalytic Sensor”. [Accés 03/04/2024]. URL: <https://es.dsasuppliers.com/blog/principles-of-gas-detection-combustible-gas-catalytic-sensors/>
- [9] Álvarez-Simón, Luis Carlos, i Gómez-Ramírez, Emmanuel. Circuito CMOS para el control de temperatura de sensores de gas MOX. Ingeniería, investigación y tecnología, 2019, 20, 36.
- [10] Sensirion. “What is a metal oxide (MOX) sensor?”. [Accés 03/04/2024]. URL: https://sensirion.com/media/documents/0083CDF4/6294DFEA/Info_Note_MOX_sensor.pdf
- [11] Wikipedia. “N-type semiconductor”. [Accés 11/05/2024]. URL: https://simple.wikipedia.org/wiki/N-type_semiconductor
- [12] Oracle. “What is IoT?”. [Accés 11/05/2024]. URL: <https://www.oracle.com/internet-of-things/what-is-iot/>
- [13] Ibm. “What is the Internet of Things (IoT)?”. [Accés 11/05/2024]. URL: <https://www.ibm.com/topics/internet-of-things>
- [14] Geeks for geeks. “5 Layer Architecture of Internet of Things”. [Accés 11/05/2024]. URL: https://www.geeksforgeeks.org/5-layer-architecture-of-internet-of-things/?ref=ml_lbp
- [15] David Girbau. “Tema 2. Internet de les coses”. Tecnologies per a les Xarxes de Sensors, la IoT i les Smart Cities. 2019, 34.
- [16] David Girbau i Ramón Villarino. “Tema 3. Wireless Sensor Networks”. Tecnologies per a les Xarxes de Sensors, la IoT i les Smart Cities. 2019, 69.
- [17] University of Florida. “What is a Wireless Sensor Network?”. [Accés 13/05/2024]. URL: <https://edis.ifas.ufl.edu/publication/AE521>
- [18] Wikipedia. “Sensor”. [Accés 13/05/2024]. URL: <https://es.wikipedia.org/wiki/Sensor>
- [19] Geekflare. “Redes de sensores inalámbricos (WSN) explicadas en 5 minutos o menos”. [Accés 13/05/2024]. URL: <https://geekflare.com/es/wireless-sensor-networks-explained/>
- [20] Zona Movilidad. “Redes de sensores inalámbricos”. [Accés 14/05/2024]. URL: <https://www.zonamovilidad.es/noticia/6731/reportajes/redes-de-sensores-inalambricos.html>
- [21] Telcel. “El Internet de las Cosas se está valiendo de una diversidad de redes y plataformas para funcionar, LTE-M es una de ellas”. [Accés 19/05/2024]. URL: <https://www.telcel.com/empresas/tendencias/notas/Item-red-de-maquinas>
- [22] Wherever SIM. “LTE-M y NB-IoT: la tecnología adecuada para su proyecto de IoT”. [Accés 19/05/2024]. URL: <https://es.whereversim.de/lte-m-y-nb-iot>
- [23] Dset Energy. “Tecnología Sigfox: Internet de las cosas”. [Accés 19/05/2024]. URL: <http://productos-iot.com/sigfox-3/>

- [24] LoRa Alliance. “What is LoRaWAN Specification”. [Accés 15/05/2024]. URL: <https://lora-alliance.org/about-lorawan/>
- [25] Xataka. “WiFi vs Bluetooth: qué diferencia a estas dos tecnologías inalámbricas”. [Accés 20/05/2024]. URL: <https://www.xataka.com/basics/wifi-vs-bluetooth-que-diferencia-a-estas-dos-tecnologias-inalambricas>
- [26] LoRa Alliance Technical Committee. LoRaWAN L2 1.0.4 Specification. 2020, 90.
- [27] INCIBE-CERT. “LoRaWAN y su aportación a las tecnologías IoT”. [Accés: 15/05/2024]. URL: <https://www.incibe.es/incibe-cert/blog/lorawan-y-su-aportacion-las-tecnologias-iiot>
- [28] LoRa Alliance. “What is LoRaWAN Specification”. [Accés 15/05/2024]. URL: <https://lora-alliance.org/about-lorawan/>
- [29] Ebyte. “Una introducción a la tecnología LoRa”. [Accés 16/05/2024]. URL: <https://www.es-ebyte.com/news/530>
- [30] Techplayon. “LoRa- (Long Range) Network and Protocol Architecture & Frame Structure”. [Accés 15/05/2024]. URL: https://www.techplayon.com/lora-long-range-network-architecture-protocol-architecture-and-frame-formats/#LoRa_Network_Architecture
- [31] Medium. “Haciendo IoT con LoRa: Capitulo 2.-Tipos y Clases de Nodos”. [Accés 16/05/2024]. URL: <https://medium.com/@Sabasacustico/haciendo-iot-con-lora-capitulo-2-tipos-y-clases-de-nodos-3856aba0e5be>
- [32] Steelceram “Alúmina y sus propiedades mecánicas”. [Accés 26/04/2024]. URL: <https://www.steelceram.com/alumina-y-sus-propiedades-mecanicas/>
- [33] Merck “Deposición química de vapor”. [Accés 26/04/2024]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/applications/materials-science-and-engineering/chemical-vapor-deposition>
- [34] Wikipedia “Deposición química de vapor”. [Accés 26/04/2024]. URL: https://es.wikipedia.org/wiki/Deposici%C3%B3n_qu%C3%ADmica_de_vapor
- [35] Vaccoat. “Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)”. [Accés 23/04/2024]. URL: <https://vaccoat.com/blog/field-emission-scanning-electron-microscopy-fesem/>
- [36] Universitat Rovira i Virgili. Servei de recursos científics i tècnics. “Microscopi electrònic de rastreig d'alta resolució (FESEM-FIB)”. [Accés 05/05/2024]. URL: <https://srcit.urv.cat/ca/serveis/feem-fib/#descripci%C3%B3>
- [37] Universitat Rovira i Virgili. Serveis de recursos científics i tècnics. “Microscopi electrònic de transmissió de resolució atòmica (FETEM)”. [Accés 05/05/2024]. URL: <https://srcit.urv.cat/ca/serveis/fetem/>
- [38] Jeol. “Elemental mapping (EDS)”. [Accés 19/04/2024]. URL: <https://www.jeol.com/words/semterms/20121024.031359.php#gsc.tab=0>
- [39] DigiKey. “Cómo seleccionar y usar el módulo ESP32 con Wi-Fi/Bluetooth adecuado para una aplicación de IoT industrial”. [Accés 27/04/2024]. URL: <https://www.digikey.com/es/articles/how-to-select-and-use-the-right-esp32-wi-fi-bluetooth-module>
- [40] HETPRO. “I2C – Puerto, Introducción, trama y protocolo”. [Accés 28/04/2024]. URL: <https://hetpro-store.com/TUTORIALES/i2c/>
- [41] DigiKey. “Por qué y cómo usar la interfaz periférica serial para simplificar las conexiones entre dispositivos”. [Accés 28/04/2024]. URL: <https://www.digikey.com/es/articles/why-how-to-use-serial-peripheral-interface-simplify-connections-between-multiple-devices>
- [42] Rohde & Schwarz. “Qué es UART”. [Accés 28/04/2024]. URL: https://www.rohde-schwarz.com/es/productos/test-y-medida/essentials-test-equipment/digital-oscilloscopes/que-es-uart_254524.html
- [43] Luís Llamas. “Cómo usar el bus I2S en un ESP32”. [Accés 28/04/2024]. URL: <https://www.luisllamas.es/esp32-i2s/>
- [44] Brico Geek. “TTGO LORA32 ESP32 con OLED - 900Mhz (868Mhz y 915Mhz)”. [Accés 28/04/2024]. URL: <https://tienda.bricogeek.com/lora/1122-ttgo-lora32-esp32-con-oled-900-mhz.html>
- [45] Aprendiendo Arduino. “Bus SPI”. [Accés 29/04/2024]. URL: <https://aprendiendoarduino.wordpress.com/tag/mosi/>
- [46] Alegsa. “Definición de Slave Select (Chip Select)”. [Accés 29/04/2024]. URL: https://www.alegsa.com.ar/Dic/slave_select.php#gsc.tab=0

- [47] Arduino. “Software de Arduino”. [Accés 05/05/2024]. URL: <https://arduino.cl/programacion/>
- [48] Arduino. “Programa tu Arduino”. [Accés 05/05/2024]. URL: <https://arduino.cl/programa-arduino/>
- [49] MathWorks. “ThingSpeak”. [Accés 06/05/2024]. URL: <https://es.mathworks.com/help/thingspeak/>
- [50] ThingSpeak. “License Options”. [Accés 08/05/2024]. URL: <https://thingspeak.com/prices>
- [51] Bronkhorst. “What is a Mass Flow Controller?”. [Accés 25/05/2024]. URL: <https://www.bronkhorst.com/int/service-support-1/technologies/mass-flow-controller-mfc-theory/>

8. Annexos

8.1. Programa Arduino per al mòdul que actúa com a node

```
#include <SPI.h>                // incluim les llibreries
#include <LoRa.h>

#define SCK 5                    //definim els pins necessaris per a les
comunicacions LoRa

#define MISO 19

#define MOSI 27

#define SS 18

#define RST 14

#define DIO 26

const long frequency = 868E6; // Freqüència LoRa a Europa
//Declaració de pins per les lectures analògiques dels sensors
const int va_pin = 35;
const int vb_pin = 34;
const int vc_pin = 12;
//Declaració de les variables del programa
float Va = 0.0f;
float Vb = 0.0f;
float Vab = 0.0f;
float R1 = 150000.0;
float R2 = 150000.0;
float R3 = 150000.0;
float R4 = 150000.0;
float R5 = 150000.0;
float Vc = 0.0f;

void setup() {
  Serial.begin(115200);          // inicialització serial
  while (!Serial);
  analogReadResolution(12);
```

```

analogSetWidth(12);

analogSetAttenuation(ADC_11db);

SPI.begin(SCK, MISO, MOSI, SS);

LoRa.setPins(SS, RST, DIO);

if (!LoRa.begin(frequency)) {
    Serial.println("Ha fallat la inicialització LoRa.");
    while (true);
}

Serial.println("LoRa inicialitzat correctament");
}

void loop() {
    if (runEvery(1000)) {
        Va = analogRead(va_pin); //Llegim els pins analògics corresponents
        Vb = analogRead(vb_pin);
        Vc = analogRead(vc_pin);

        Vab = Vb - Va;

        float R_sensor1 = 0.0f;
        float R_sensor2p = 0.0f;
        float R_sensor2 = 0.0f;
        float Vcc = 4095.0;
        float Vref = 2.450;
        float Vo1 = 0.0f;
        float Vo2 = 0.0f;

        Vo1 = Vab*Vref/Vcc;
        Vo2 = Vc*Vref/Vcc;

        R_sensor1 = (-Vo1*R1*R3 - Vo1*R2*R3 - R2*R3*3.3)/(Vo1*R1 + Vo1*R2 -
3.3*R1);

        R_sensor2p = Vo2*R4/(3.3-Vo2);
        R_sensor2 = R5/(R5/R_sensor2p -1);

        Serial.println("Resistència sensor 1: ");
    }
}

```

```

    Serial.println(R_sensor1);

    Serial.println("Resistència sensor 2: ");

    Serial.println(R_sensor2);

    LoRa_sendMessage(String(R_sensor1),String(R_sensor2)); // Enviem el
missatge a la Gateway

    Serial.println("Missatge enviat!");

}

}

void LoRa_txMode() {

    LoRa.idle(); // standby mode

    LoRa.disableInvertIQ(); // normal mode

}

void LoRa_sendMessage(String ValorSensor1, String ValorSensor2) {

    String ValorSensors = ValorSensor1 + ";" + ValorSensor2; //String amb
els dos valors de resistència separats per ';'

    LoRa_txMode(); //Mode de transmissió

    LoRa.beginPacket(); //Comença el paquet

    LoRa.print(ValorSensors); //Afegim el payload

    LoRa.endPacket(true); //S'acaba el paquet i s'envia

}

boolean runEvery(unsigned long interval){

    static unsigned long previousMillis = 0;

    unsigned long currentMillis = millis();

    if (currentMillis - previousMillis >= interval)

    {

        previousMillis = currentMillis;

        return true;

    }

    return false;

}

```

8.2. Programa Arduino per al mòdul que actúa com a Gateway

```
#include <SPI.h> // incluim llibreries
#include <LoRa.h>
#include <WiFi.h>
#include <ThingSpeak.h>

#define SCK 5 //definim els pins necessaris per a les
comunicacions LoRa

#define MISO 19
#define MOSI 27
#define SS 18
#define RST 14
#define DIO 26

const long frequency = 868E6; //Frequència LoRa a Europa
// variables pertinents al SSID i la contrassenya del punt d'accés.
const char* ssid = "TP-LINK_AP_6CAC";
const char* password = "25095012";

// variables del ID i la WriteKey del canal de ThingSpeak
unsigned long channel_ID = 2489576;
const char* writeApiKey = "LTOYMK3OEHAkSDS2";

WiFiClient client; //client WiFi per accedir a ThingSpeak

void setup() {
  Serial.begin(115200); // inicialitzem serial
  while (!Serial);
  SPI.begin(SCK, MISO, MOSI, SS);
  LoRa.setPins(SS, RST, DIO);
  if (!LoRa.begin(frequency)) {
    Serial.println("Ha fallat la inicialització LoRa.");
  }
}
```

```

    while (true);
}
Serial.println("LoRa inicialitzat correctament.");
LoRa_rxMode();
WiFi.begin(ssid, password);
while (WiFi.status() != WL_CONNECTED) {
    delay(500);
    Serial.print(".");
}
Serial.println("WiFi connectat");
Serial.println("Adreça IP: ");
Serial.println(WiFi.localIP());
ThingSpeak.begin(client);
delay(1000);
}

void loop() {
    int packetSize = LoRa.parsePacket();
    if (packetSize) {
        String message = "";
        while (LoRa.available()) {
            message += (char)LoRa.read(); //Guardem el missatge rebut, que
            conté els dos valors de resistències
        }
        int pos = 0;
        pos = message.indexOf(";");
        int i = 0;
        String valor1 = "";
        String valor2 = "";
        while( i < pos){
            valor1 += message[i]; //Guardem a valor1 el valor de resistència
            del sensor 1.
            i++;
        }
    }
}

```

```

    int messageSize = message.length();
    for(int i = pos+1; i<=messageSize; i++){
        valor2 += message[i];    //Guardem a valor2 el valor de resistència
del sensor 2.
    }

    Serial.println("Valor de resistència 1:" + valor1);
    Serial.println("Valor de resistència 2:" + valor2);
    senderThingspeak(valor1, valor2);
}
}

void senderThingspeak(String valor1, String valor2)
{
    ThingSpeak.setField(1,valor1);
    ThingSpeak.setField(2,valor2);
    ThingSpeak.writeFields(channel_ID,writeApiKey);
    Serial.println("Dades enviades a ThingSpeak!");
    delay(10000);
}

void LoRa_rxMode(){
    LoRa.disableInvertIQ();           // normal mode
    LoRa.receive();                   // receive mode
}

```