

01178

8

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO



FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS DE
CARBÓN Y SU USO COMO PELÍCULAS ABSORBEDORAS A BAJA
Y ALTA TEMPERATURA".

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERIA
AREA ENERGÍA

P R E S E N T A

JESÚS DAVID MOLINA TORRES

DIRECTORA DE TESIS: DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ

MEXICO D.F

2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIAS

A mi esposa

Miriam Palacios Hernández

Por todo el amor, comprensión, y apoyo moral que me brinda para impulsarme siempre para lograr todas las metas que propongo en lo personal y en lo familiar.

A mi hermoso Bebe

José María Molina Palacios

Por que el es el motivo de esta superación así como la razón de seguir adelante en los proyectos de la vida

A mis padres

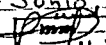
José David Molina Figueroa
María Magdalena Torres Gutiérrez

A mi hermana

Elizabeth Molina Torres

A todos mis amigos

Que en momentos difíciles también estuvieron con migo Alberto Álvarez Castillo, Hugo Aragón Ramos, Luis Romeo Guillen Palacio, Carlos Alberto Pérez Rabago.

la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso
contenido de mi trabajo de investigación
AUTOR: Jesús David Molina
Torres
FECHA: 11 - Junio - 2003
LUGAR:  M.: --

TESIS CON
LA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

A la Doc. Marina E. Rincón González directora del trabajo y de la tesis

Al Doc. Camilo Arancibia Bulnes Codirector de el trabajo y de la tesis.

Al Doc. Alberto Álvarez Castillo por su tiempo dedicado en la elaboración de este proyecto.

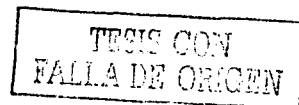
Al Doc. Enrique Barrera Calva por su aportaciones a este proyecto.

Al M. en C. José Campos Álvarez por toda la capacitación en el manejo de diferentes sistemas de medición así como por sus aportaciones a este proyecto.

A Conacyt por el apoyo económico durante los dos años de maestría.

Así como al Dr. Jorge Ayala de Columbia Chemicals Co. Y al Ing. C González Cano de González Cano y Compañía por los materiales y asesorías proporcionados.

Nadie es más grande que quien está dispuesto a que le señalen sus errores



INDICE DE TEMAS.

TEMAS	N° DE PAGINA
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
CAPITULO 1	5
1.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA CONVERSIÓN FOTOTÉRMICA DE LA ENERGÍA SOLAR	5
1.1.1. FLUJO ENERGÉTICO EN LA SUPERFICIE DE UN CONVERTIDOR	5
1.1.2. PERFIL ESPECTRAL DEL CONVERTIDOR IDEAL	7
1.1.3. FIGURA DE MÉRITO PARA SUPERFICIES REALES	7
1.2. TIPOS DE SUPERFICIES ABSORBEDORAS SELECTIVAS	8
1.3. SISTEMAS ABSORBEDORES INORGÁNICOS	10
1.3.1. SISTEMA TÁNDEM: SEMICONDUCTOR-METAL	10
1.4. COMPOSITOS DE METAL-DIELÉCTRICO	11
1.4.1. TEXTURIZADO SUPERFICIAL	11
1.5. SISTEMAS ABSORBEDORES ORGÁNICOS	12
1.5.1. PINTURAS ESPECTRALMENTE SELECTIVAS	12
1.5.2. PROPIEDADES ÓPTICAS DE PINTURAS ABSORBEDORAS	14
1.5.3. INFLUENCIA DE LA FRACCIÓN VOLUMÉTRICA DE PARTÍCULAS ABSORBEDORAS (PIGMENTO) Y DEL ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO	16
1.6. DEGRADACIÓN Y DURABILIDAD DE SISTEMAS ABSORBEDORES	19
1.7. TEORIAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE SUPERFICIES ABSORBEDORAS SELECTIVAS	20
1.7.1. MICROESTRUCTURA	20
1.8. ABSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE LUZ POR PARTÍCULAS DE PIGMENTO EN PINTURAS SOLARES ABSORBEDORAS	21
1.8.1. TEORIA DE KUBELKA-MULK	22
1.8.2. CORRECCION PARA LA REFLECTANCIA SUPERFICIAL	22
1.8.3. FACTORES DE EFICIENCIA	23
CAPITULO 2	25
2.1. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS	25
2.1.1. SISTEMA ITO/TiO ₂ /C ₆₀ (OH) _n	25
Películas substrato de TiO ₂ en ITO	25
Depósito de C ₆₀ (OH) _n	27
2.1.2. SISTEMA ACERO/TiO ₂ /NEGRO DE CARBÓN	28
2.2. HORNEADO DE LAS MUESTRAS	30

D

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3. MEDICION DE ESPESORES	31
2.4. ANALISIS DE TAMAÑO DE GRANO	32
2.5. MEDICIÓN DE CURVAS CORRIENTE vs VOLTAJE	34
2.6. MEDICIÓN DE REFLECTANCIA	35
2.7. CÁLCULO DE ABSORBANCIA Y EMITANCIA TÉRMICA	36
CAPITULO 3	37
3.1. ESPESOR, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS TANDEM ACERO/TIO₂-NEGRO DE CARBÓN.	37
3.1.1. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN EL ESPESO.	37
3.1.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA MICROESTRUCTURA.	38
3.1.3. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA REFLECTANCIA ESPECULAR	48
Compositos de TiO ₂ /A-22773.	48
Compositos de TiO ₂ /RAVEN	51
3.1.4. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA REFLECTANCIA TOTAL EN EL UV-VIS.	55
3.1.5. EFECTO DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN LA REFLECTANCIA ESPECULAR.	61
3.2. CÁLCULO DE ABSORBANCIA Y EMITANCIA EN LOS SISTEMAS TÁNDEM ACERO/TIO₂/NEGRO DE CARBÓN.	67
3.3. MODELADO DE KUBELKA-MUNK DE PELÍCULAS DE TIO₂/NEGRO DE CARBÓN	69
CAPITULO 4	72
4.1. MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS TANDEM ACERO/TIO₂-FULERENOS	72
4.1.1. EFECTO DE LA HIDROXILACIÓN EN LA MICROESTRUCTURA DEL COMPOSITO	72
4.1.2. EFECTO DE LA HIDROXILACIÓN EN LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL COMPOSITO.	77
4.1.3 EFECTO DE LA HIDROXILACIÓN EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DEL COMPOSITO	82
4.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE COMPOSITOS DE TIO₂/FULERENO	86
4.3. RELEVANCIA DE LOS MATERIALES DE TIO₂/FULERENO EN ABSORCIÓN SOLAR	89
CONCLUSIONES	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

E

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

APENDICE A	95
APENDICE B	101
APENDICE C	106
APENDICE D	115

FIGURAS Y TABLAS

	N° DE PAGINA
Figura 1.1 Esquema de un colector solar de platos plano	5
Figura 1.2 Comparación del perfil espectral del Convertidor Ideal	6
Figura 1.3 Diseños esquemáticos de los seis diferentes diseños y tratamientos superficiales para absorción selectiva de la energía solar.	9
Figura 1.4 Esquema del sistema tandem propuesto por Crnjak Orel	12
Figura 1.5 Absorbancia solar (a) y emitancia térmica (b) de la pintura depositada sobre substratos de aluminio	13
Figura 1.6 Absorbancia solar (a) y emitancia térmica (b) de la pintura depositada sobre un substrato de cobre	14
Figura 1.7 Reflectancia directa-hemisférica de pintura depositada sobre un substrato de aluminio.	15
Figura 1.8 Reflectancia total de pinturas de TSSS con espesores diferentes como una función de longitud de onda.	17
Figura 1.9 Reflectancia Total calculada y experimental de pinturas TSSS	18
Figura 1.10 Relación entre el espesor de la pintura, d (μm), y el peso de la pintura seca por unidad de área superficial (g/m^2).	18
Figura 1.11 Modelos microestructurales para cargas absorbedores solares selectivas	20
Figura 2.1 Diagrama de bloques del proceso de depósito químico sol-gel.	27
Figura 2.2 Depósito de las Películas de Fullerenol y Fullerenol	28
Figura 2.3 Diagrama de bloques del proceso de depósito químico sol-gel con la variación de la introducción del negro de carbón	30
Figura 2.4. Diagrama de operación del sistema de tratamientos térmicos	31
Figura 2.5 Escalón requerido en la medición de espesores.	31
Figura 2.6 Sistema de medición I-V.	34
Figura 2.7 Esquema de los electrodos empleados en la caracterización eléctrica de las heteroestructuras elaboradas	34
Figura 3.1 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras Acero/ $\text{TiO}_2/\text{A-22773}$, con 20% en peso de carbón.	39
Figura 3.2 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras Acero/ $\text{TiO}_2/\text{RAVEN}$, con 20% en peso de carbón	40
Figura 3.3 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ $\text{TiO}_2/\text{A-22773}$. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 2 horas	42
Figura 3.4 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de	43

Acero/ TiO₂/A-22773. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 3 horas	
Figura 3.5 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ TiO₂/A-22773. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 4 horas	44
Figura 3.6 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ TiO₂/RAVEN. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 2 horas	45
Figura 3.7 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ TiO₂/RAVEN. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 3 horas	46
Figura 3.8 Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ TiO₂/RAVEN. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 4 horas	47
Figura 3.9 Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO₂ /A-22773. Espesor inicial de película: 3800 nm.	49
Figura 3.10 Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO₂ /A-22773. Espesor inicial de película: 2400 nm.	50
Figura 3.11 Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO₂ / A-22773. Espesor inicial de película: 3120 nm.	51
Figura 3.12 Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO₂ /RAVEN. Espesor inicial de película: 4500 nm.	52
Figura 3.13 Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO₂ /RAVEN. Espesor inicial de película: 3000 nm.	53
Figura 3.14 Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO₂ /RAVEN. Espesor inicial de la película: 3150 nm.	54
Figura 3.15 a) Comparación de el sustrato de acero, con los que tienen un baño con TiO₂ a diferentes tiempos de contacto.	55
Figura 3.15 b) Comparación de las muestras elaboradas con 10% de negro de carbón tipo A-22773, con diferentes tiempos de contacto.	56
Figura 3.16 Reflectancia total de heteroestructuras de Acero/TiO₂/Negro de Carbón: a) A-22773; b) RAVEN; 2 horas	58
Figura 3.17 Reflectancia total de heteroestructuras de Acero/TiO₂/Negro de Carbón: a) A-22773; b) RAVEN; 3 horas	59
Figura 3.18 Reflectancia total de heteroestructuras de Acero/TiO₂/Negro de Carbón: a) A-22773; b) RAVEN; 4 horas	60
Figura 3.19 Comparación de la reflectancia especulare películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón. Tratadas a 300°C.	62
Figura 3.20 Comparación de la reflectancia especulare películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón. Tratadas a 400°C.	63
Figura 3.21 Comparación de la reflectancia especulare películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón. Tratadas a 500°C.	64
Figura 3.22 Comparación de la reflectancia especulare películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón. Tratadas a 600°C.	65
Figura 3.23 Dispersión de la respuesta óptica de sistemas preparados con A-22773 y RAVEN, bajo condiciones idénticas del baño de sol-gel (a), así como después de ser sometidos a 600 °C en ambiente inerte	66
Figura 3.24 Coeficientes normalizados de por la fracción de llenado.	70

Figura 3.25 Coeficientes de absorción y dispersión después de hacer un modelado	71
Figura 4.1 Espectros de Difracción de Rayos X con ángulo de incidencia de 1.5° de heteroestructuras Vidrio/ TiO ₂ /Fulereno-Fulerenol	74
Figura 4.2 Espectros de Difracción de Rayos X con ángulo de incidencia de 1.5° de heteroestructuras ITO/ TiO ₂ /Fulereno-Fulerenol	75
Figura 4.3 Espectros de Difracción de Rayos X con ángulo de incidencia de 5° de heteroestructuras ITO/ TiO ₂ /Fulereno-Fulerenol.	76
Figura 4.4 Curvas I-V de películas de TiO ₂ /Fulereno-Fulerenol depositadas sobre vidrio	78
Figura 4.5 Fotorespuesta de películas de TiO ₂ /Fulereno-Fulerenol depositadas sobre vidrio.	80
Figura 4.6 Curvas I-V de películas de TiO ₂ /Fulereno-Fulerenol, depositadas sobre sustratos de ITO (vidrio conductor).	81
Figura 4.7 Espectros de Transmitancia de los componentes de los sistemas multicapa: TiO ₂ , C ₆₀ y C ₆₀ (OH) _n . Películas sobre vidrio y vidrio conductor (ITO).	83
Figura 4.8 Reflectancia de películas de TiO ₂ /C ₆₀ depositadas sobre sustratos de vidrio.	84
Figura 4.9 Reflectancia de películas de TiO ₂ /C ₆₀ (OH) _n depositadas sobre sustratos de vidrio.	86
Figura 4.10 Efecto del tratamiento térmico en la reflectancia de películas de TiO ₂ /C ₆₀ depositadas sobre vidrio.	87
Figura 4.11 Efecto del tratamiento térmico en la reflectancia de películas de TiO ₂ /C ₆₀ (OH) _n depositadas sobre vidrio.	89
Tabla 1.1 Lista de los mejores absorbedores selectivos del tipo comercial	9
Tabla 2.1 Espesores calculados por la técnica de ALFA-STEP. Tamaños de grano calculados por Difracción de Rayos -X. Películas sin tratamiento Térmico.	32
Tabla 2.2 Parámetros Cristalográficos de Negros de Carbón.	33
Tabla 3.1 Espesores de películas de TiO ₂ /Negro de Carbón sin y con tratamiento térmico.	37
Tabla 3.2 Resultados de la emitancia, absorbancia y el coeficiente entre ambos para determinar cual material se puede adecuar a los resultados a los que se quiere llegar.	68
Tabla A. 1 Distribución espectral de la radiación solar a si como el espectro de un cuerpo negro a 100 °C.	100
Tabla C.1 Fuente de reactivos para la preparación del TiO ₂ .	114
Tabla C 2 Propiedades fisicoquímicas de los negros de carbón utilizados.	114

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCIÓN.

Una de las aplicaciones que resulta interesante en el área de energía opción fototérmica, es la elaboración de materiales absorbedores para ser utilizados en ambientes de alta temperatura, tal como el que existe en concentradores solares de foco puntual. Para lograr altas temperaturas, estas películas requieren de altas absorbancias y el uso de un cuerpo negro es tan efectivo como el uso de una película absorbedora con selectividad espectral. En estos ambientes de alta concentración, el negro de humo es uno de los compuestos empleados como película absorbedora y generalmente se deposita exponiendo el sustrato de interés al humo de una flama. Tal técnica es cuestionable en cuanto a homogeneidad y carece de integridad mecánica, por lo que fácilmente se raya o desprende. Por otro lado, a menores concentraciones solares, el uso de cuerpos negros baja substancialmente la eficiencia del convertidor y en su lugar se prefieren películas absorbedoras selectivas. De estas últimas, los sistemas tándem (secuenciales) semiconductor/metal o compuesto (cermetos)/metal, son los más investigados [1].

De las técnicas de elaboración empleadas en la preparación de películas absorbedoras selectivas, los sistemas físicos son los que predominan en aplicaciones de alta temperatura, particularmente el *D.C. magnetron sputtering*, aunque la elaboración de materiales por la técnica de electrodeposición también ha sido importante [1], como lo son los recubrimientos de cromo negro, la alumina pigmentada con níquel por mencionar algunos. En cuanto al desarrollo de películas absorbedoras para ambientes de baja temperatura, las pinturas selectivas han dado muy buenos resultados en sistemas tipo tándem, y mucho del trabajo desarrollado en Slovenia [2] está dirigido a la elaboración de películas cuya selectividad espectral depende del espesor (películas TSSS, por las siglas en inglés). La técnica de sol-gel, a diferencia de las anteriores, no ha sido lo suficientemente explorada en la elaboración de películas absorbedoras aptas para ambientes de baja y alta temperatura, a pesar de que es una técnica barata y versátil.

La técnica de sol-gel es la preferida en la elaboración de películas de TiO_2 para aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía [3-4]. Su uso se ha explorado en la elaboración de materiales compuestos de TiO_2 con negro de humo o con fulerenos (C_{60} y nanotubos de carbón) [5-7]. Sin embargo, muchas de las aplicaciones reportadas han estado dirigidas a la conversión fotovoltaica o química de la energía solar, y poco se ha reportado sobre el uso de estos materiales compuestos en aplicaciones de conversión fototérmica. La naturaleza nanoestructurada de la titanía (TiO_2), típica de los materiales elaborados por técnicas de sol-gel, se puede aprovechar para bajar el índice de refracción del compuesto, de manera que se evite el uso de películas antirreflejantes. Por otro lado, aunque a altas concentraciones es poco relevante la selectividad espectral, el uso de composites de TiO_2 /negro de carbón daría depósitos más homogéneos y con alta resistencia mecánica

Sumado a lo anterior, es indudable el hecho de que la comunidad internacional y nacional está muy interesada en aumentar el acervo experimental sobre los procesos de síntesis, las propiedades y las aplicaciones de nuevas formas nanométricas de óxidos metálicos y carbón [5-8]. En México, el CIE-UNAM está activo en la preparación y caracterización de materiales compuestos a partir de diferentes formas de nanocarbón.

Entre estos, los fulerenos y sus derivados son materiales nuevos, con propiedades únicas, que han motivado una intensa actividad mundial y se espera que pronto repercutan de manera dramática en varios sectores de la industria. Esto se debe a que se pueden obtener nuevos materiales con interesantes propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas y térmicas, dependiendo de la funcionalidad del fulereno y de la matriz que lo recibe. Por otro lado, el interés por el negro de carbón ha resurgido debido al tamaño nanométrico que presenta, además de que sus propiedades dependen fuertemente del método de síntesis empleado, dando gran flexibilidad al diseño de materiales compuestos.

En esta tesis se reporta la elaboración de materiales compuestos a partir de óxidos metálicos / carbón y su evaluación como películas absorbedoras en ambientes de baja y alta temperatura. La metodología implementada implicó:

1. PREPARACIÓN DE COMPOSITOS DE TiO_2/C POR SOL GEL

Las películas de TiO_2/C se hicieron por el método de sol gel en medios no acuosos, usando surfactantes para auxiliar a la dispersión del carbón. El precursor de Ti empleado fue el tetrapropóxido de Ti. Este se mantuvo fijo y el carbón constituyó la variable de estudio. Con diferentes tipos de negro de carbón se estudió el efecto de las propiedades fisicoquímicas del carbón (geometría, tamaño de partícula, área superficial, grupos funcionales superficiales, reactividad, etc.). Con un carbón específico, se estudió el efecto del espesor de la película de compuesto (número de inmersiones en el baño de sol-gel) y de la fracción volumétrica de carbón. Como sustratos se utilizaron electrodos de acero inoxidable del tipo de los utilizados en los receptores de los concentradores solares.

2. PREPARACIÓN DE SISTEMAS MULTICAPA ITO/ TiO_2 SOL-GEL / FULERENO.

Las películas de TiO_2 se prepararon por la técnica de sol-gel sobre vidrio conductor (ITO: óxido de estaño dopado con indio). Después de tratamientos térmicos en aire a $450^\circ C$, se les depositó el fulereno/fulerenol por goteo/evaporación.

3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y TÉRMICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

3.1 Caracterización Óptica

Se obtuvieron las curvas de Reflectancia Especular y Difusa mediante espectrofotometría UV-VIS y FTIR. Se evaluó la aplicabilidad de los modelos de transferencia radiativa en la evaluación de los parámetros ópticos de interés.

3.2 Caracterización Térmica

La estabilidad térmica de los materiales elaborados en ambientes inertes y en aire (transformaciones de fase, degradación, etc.) se determinó de las pruebas en los hornos de alta temperatura del Diseño de Materiales Solares (DMS), estudiando los cambios

estructurales mediante Difracción de Rayos-X. El cambio en las propiedades ópticas después del horneado, se correlacionó con el cambio morfológico observado.

4. *EVALUACIÓN DEL USO DE LOS MATERIALES CON MAYOR ABSORBANCIA Y MENOR EMITANCIA EN CONCENTRADORES DE BAJA Y ALTA TEMPERATURA.*

Los materiales con las mejores propiedades se evaluaron como posibles candidatos de películas absorbedoras en ambientes de alta y baja temperatura. La absorbancia solar y la emitancia térmica se calculó a partir de los datos de reflectancia de los materiales y de la información de irradiación solar en estas latitudes, usando la metodología implementada por la Coordinación de Concentración Solar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

OBJETIVO.

Elaborar materiales compuestos a partir de óxidos metálicos / carbón y probar su aplicación como películas absorbedoras en ambientes de baja y alta temperatura.

Objetivos específicos:

- Preparar materiales compuestos de TiO_2 /carbón, SnO_2 :In/ TiO_2 /fulereno.
- Estudiar el efecto del tipo de carbón, espesor de la película, tratamiento térmico, en las propiedades ópticas (absorbancia/emisancia) del material compuesto TiO_2 /Carbón.
- Evaluar la aplicabilidad de los modelos de Kubelka-Munk en la determinación de las propiedades ópticas de las partículas absorbedoras (carbón).
- Evaluar la aplicabilidad de los materiales elaborados como películas absorbedoras en ambientes de baja y alta temperatura.

TESIS CON
FALLA DE CATEGORÍA

CAPITULO I MARCO TEÓRICO.

1.1 PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA CONVERSIÓN FOTOTÉRMICA DE LA ENERGÍA SOLAR

1.1.1. Flujo Energético en la Superficie de un Convertidor

Un colector solar eficiente debería de absorber la radiación solar incidente, convertirla en energía térmica, y entregarla a un medio de transferencia de calor, con el mínimo de pérdidas en cada etapa. Usualmente un colector comprende un arreglo aislado térmicamente, con cubierta transparente, de forma que la radiación solar incide en una superficie absorbedora en contacto con un medio de transferencia de calor tal como el agua o el aire. Las pérdidas térmicas se minimizan poniendo la superficie absorbedora debajo de cubiertas de vidrio con capas antirreflejantes o reflejantes en el infrarrojo (Figura 1.1.).

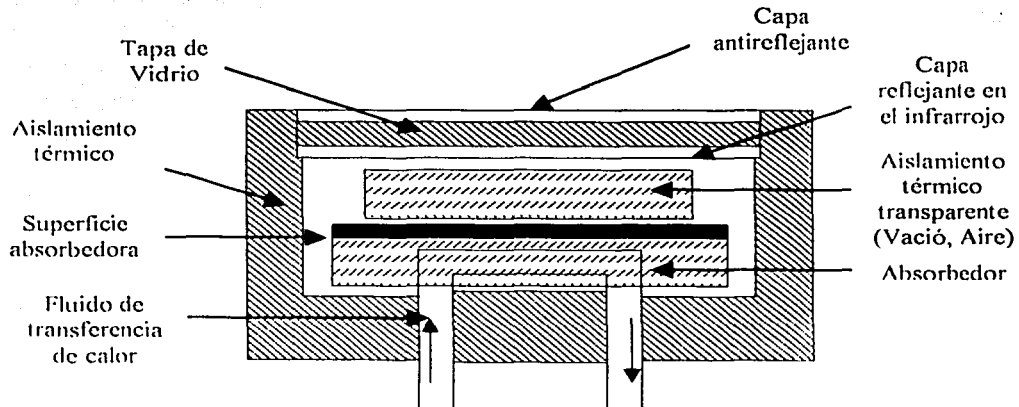


Figura 1.1. - Esquema de un colector solar de platos plano. En la práctica es común evitar el uso de capas antirreflejantes o reflejantes en el infrarrojo.

Es obvio que la conversión fototérmica de energía será más eficiente a medida que la energía transferida al medio absorbedor (aire o agua) sea mayor que la energía reflejada o reirradiada. Por lo mismo, la absorción de la energía solar es sólo uno de los requisitos de un convertidor eficiente. Su emitancia es también importante para determinar la magnitud de las pérdidas reirradiadas a una temperatura dada de operación. En dos platos paralelos a diferentes temperaturas la emisión térmica (Q) está dada por:

$$Q = \frac{\sigma A(T_2^4 - T_1^4)}{\left(\frac{1}{e_{11}} + \frac{1}{e_{12}} - 1\right)} \quad (1)$$

donde T_2 = temperatura de la superficie caliente (absorbedor), T_1 = temperatura de la superficie fría (cubierta del absorbedor), ϵ_{11} = emitancia de la superficie 1, ϵ_{12} = emitancia de la superficie 2, σ = constante de Stephen-Boltzmann, $5.72 \cdot 10^{-8} \text{ W/cm}^2\text{K}^4$, y A = Área de la superficie. Este es el único modo de transferencia de calor que tiene una dependencia de la temperatura a la cuarta potencia. Tanto la convección como la conducción son funciones lineares de $T[1]$. Así, es muy importante mantener la emitancia térmica tan baja como sea posible.

Los requisitos aparentemente contradictorios de tener un buen absorbedor que a la vez sea un pobre emisor, se pueden alcanzar con el uso de superficies absorbedoras espectralmente selectivas. En la Figura 1.2. se muestra el espectro de irradiación solar AM2. mismo que corresponde a tiempo despejado con el sol a 30° arriba del horizonte. Es pertinente enfatizar que el 95% de este espectro ocurre a longitudes de onda menores a $2 \mu\text{m}$, y es en este rango de longitudes de onda donde la superficie absorbedora del sistema de colección solar debe de absorber la energía solar. Al absorberla se calienta y empieza a emitir radiación térmica. Las curvas punteadas de la figura indican el espectro de un cuerpo negro a tres temperaturas. La energía emitida por una superficie en cada longitud de onda es el producto de su absorbancia espectral por el valor de este espectro para esa longitud de onda. Como se puede ver la energía emitida es despreciable a $\lambda < 3 \mu\text{m}$ para temperaturas $\tau < 100^\circ\text{C}$. sin embargo es importante a mayores temperaturas. En un colector solar, las pérdidas asociadas con la emisión térmica pueden evitarse de dos formas: 1) reflejándola de nuevo mediante el uso de una película reflectora de infrarrojo en la parte interna de la cubierta del vidrio; 2) mediante el uso de superficies absorbedoras con baja emitancia térmica[9]. Esto es, superficie cuya absorbancia sea casi cero por arriba de $\lambda = 3 \mu\text{m}$ (o sea que su reflectancia sea casi 1).

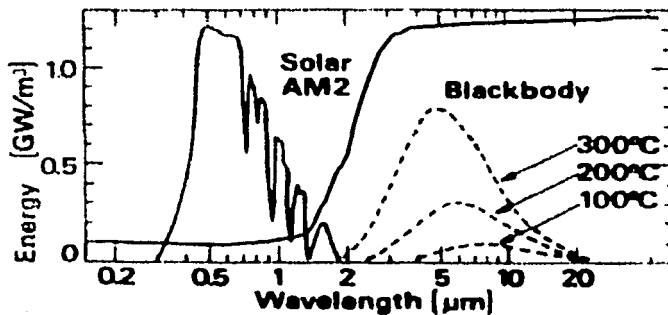


Figura 1.2. - Comparación del perfil espectral del Convertidor Ideal, con el espectro Solar AM2, y la emisión térmica del Cuerpo Negro a tres temperaturas .

1.1.2. Perfil Espectral del Convertidor Ideal.

Las superficies absorbedoras selectivas están caracterizadas por tener una baja reflectancia (alta absorbancia) cuando $\lambda < \lambda_c$ y una alta reflectancia (baja absorbancia) cuando $\lambda > \lambda_c$, donde $\lambda_c = 3 \mu\text{m}$ a $\tau < 100^\circ\text{C}$. Al incrementarse la temperatura de operación, la longitud de onda crítica (λ_c) se desplaza hacia valores más pequeños, y cuando $\tau = 300^\circ\text{C}$ se aproxima a $\lambda_c = 2 \mu\text{m}$ [9] (Curva roja de la Figura 1.2).

En general, para grandes concentraciones de energía solar y/o bajas temperaturas del convertidor, λ_c se mueve hacia el infrarrojo. Si cae muy dentro del infrarrojo, la superficie selectiva puede reemplazarse por un cuerpo negro sin grandes pérdidas de eficiencia de conversión. Por otro lado, para una concentración solar dada, la necesidad de una superficie selectiva aumenta con la temperatura del convertidor [10].

1.1.3. Figura de Mérito para Superficies Reales

La evaluación de la respuesta espectral de una superficie real en términos de conversión fototérmica lleva a los términos de *absorbancia solar normal* (α_s) y *emitancia térmica* (ϵ_T). Estos parámetros están definidos por:

$$\alpha_s = \frac{\int d\lambda \phi_{\text{SOL}}(\lambda)(1 - R(\lambda, 0))}{\int d\lambda \phi_{\text{SOL}}(\lambda)} \quad (2)$$

$$\epsilon_T = \frac{\int d\lambda \int_0^{\pi/2} d(\text{sen}^2\theta) \phi_{\text{THER}}(\lambda, \tau)(1 - R(\lambda, \theta))}{\int d\lambda \phi_{\text{THER}}(\lambda, \tau)} \quad (3)$$

$$\phi_{\text{THER}} = c_1 \lambda^{-5} \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda, \tau}\right) \right] \quad (4)$$

donde ϕ_{SOL} es el espectro solar, $R(\lambda, \theta)$ es la reflectancia como una función de la longitud de onda y del ángulo de incidencia de la radiación, $c_1 = 3.7814 \times 10^{-16} \text{ W/m}^2$, $c_2 = 1.4388 \times 10^{-2} \text{ mK}$. La absorbancia normal de una superficie está dada por:

$$\alpha(\lambda) = (1 - R(\lambda, 0)) \quad (5)$$

mientras que la emitancia hemisférica por:

$$\varepsilon(\lambda) = \int_0^{\pi/2} d(\sin^2 \theta) (1 - R(\lambda, \theta)) \quad (6)$$

o sea que

$$\varepsilon_T = \frac{\int \varepsilon(\lambda) d\lambda \phi_{THER}(\lambda)}{\int d\lambda \phi_{THER}(\lambda)} \quad (7)$$

La emitancia hemisférica se define en relación a la emitida por un cuerpo negro (ϕ_{THER}) y es la fracción de energía emitida por la superficie real al hemisferio. La emitancia hemisférica integrada sobre todas las longitudes de onda da la emitancia térmica. Esta, a diferencia de la absorbancia solar (ver Apéndice A), es una propiedad que depende sólo de la superficie su temperatura α_s/ε_T .

La relación A_{SOL}/E_{THER} se cita como la figura de mérito de una superficie selectiva. A concentraciones solares dadas, esta relación determina la máxima temperatura alcanzable. Sin embargo, aunque dos superficies selectivas tengan la misma figura de mérito, es mejor aquella que reporta mayor absorbancia solar[9]. El APÉNDICE A trata con más detalle la definición y el cálculo de la absorbancia y emitancia.

1.2. TIPOS DE SUPERFICIES ABSORBEDORAS SELECTIVAS.

Los procesos que pueden dar selectividad espectral se pueden resumir en los siguientes:

- a) Materiales solares intrínsecamente selectivos.
- b) Dispersiones sólidas.
- c) Sistemas tándem semiconductor / metal.
- d) Sistemas multicapa.
- e) Texturización superficial.

Como se mencionó con anterioridad, las características óptimas de un absorbedor solar selectivo son: 1) alta absorbancia solar y 2) mínima emitancia (máxima reflectancia) en las longitudes de onda del infrarrojo. La longitud de onda de transición (λ_c) depende de la aplicación solar, particularmente del factor de concentración solar y de la temperatura de operación. En 1997, la lista de los absorbedores selectivos de tipo comercial incluía materiales diseñados combinando varios de los procesos citados (por ejemplo, dispersiones sólidas en un sistema tándem, etc.). La Tabla 1 es un resumen de los mismos [1]. e indica la temperatura máxima de operación de la superficie absorbidora selectiva. Note que la emitancia térmica y la dependencia térmica están relacionadas con la emitancia del metal usado como sustrato. El cobre tiene una emitancia intrínseca baja en comparación con el

níquel y el acero inoxidable. Sin embargo, el cobre es más reactivo al aire que el níquel y el acero inoxidable

Tabla 1.1 Lista de los mejores absorbedores selectivos del tipo comercial.

TIPO	α_s (AM1.5)	ϵ_T (T, °C)	Estabilidad en el aire (°C)
Cromo negro (MTI)/Ni	0.96	0.10	250-300
Alúmina pigmentada con Níquel/Al	0.95	0.10	250-300
Níquel negro (Maxsorb®)/Ni	0.97 ± 0.01	0.10 ± 0.03 (100)	200
TiNOX® (multicapa)/Cu	0.95	0.05 (100)	
Dentritas de níquel negro/SiO _x (SANDIA)	0.95 ± 0.01	0.09 ± 0.01	300
Pintura selectiva (OMIAL, Solarect-Z®)	0.91 ± 0.01	0.25 ± 0.05	150
Níquel negro rocío (teknoterm)	0.95 ± 0.01	0.10 ± 0.03	250

En general se puede decir que ha habido poco avance en el desarrollo de materiales intrínsecamente selectivos. Ha sido más exitoso el diseño de materiales que combinan dos o más procesos físicos orientados a aumentar la selectividad espectral. Seis de éstas superficies se presentan en la Figura 1.3, siendo el sistema tándem uno de los más utilizados.

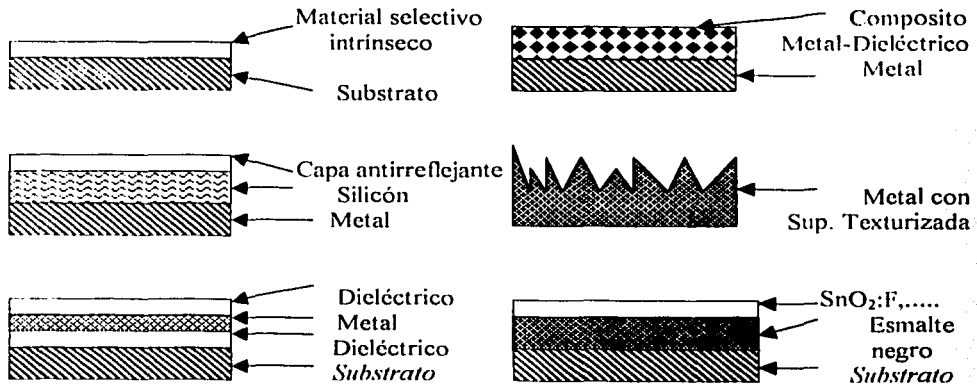


Figura 1.3. Diseños esquemáticos de los seis diferentes diseños y tratamientos superficiales para absorción selectiva de la energía solar.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1.3. SISTEMAS ABSORBEDORES INORGÁNICOS.

1.3.1. Sistema Tándem: Semiconductor-Metal

En el desarrollo de los sistemas tándem, se trata de aprovechar la alta reflectancia en el infrarrojo de los metales, así como la absorbancia en el visible y transparencia en el infrarrojo de ciertos materiales semiconductores. El tándem debe de satisfacer los siguientes requisitos:

Rango del Espectro Solar	Absorbedor	$K \cdot d > 1, n < 2$
	Reflector	$0.6 < R < 1$
Rango de Infrarrojo Térmico	Absorbedor	$K \cdot d = 0, n$ cualquier valor
	Reflector	$R = 1$

donde $K \cdot d$ es el producto de la absorbancia del material (K) por su espesor (d), n es el índice de refracción y R es la reflectancia hemisférica. El absorbedor del tándem es una película semiconductor que absorbe fuertemente a energías mayores que su brecha de energía (E_p), pero que es transparente a energías menores. Desafortunadamente, el requisito de $n < 2$ se contraponen con el rango de absorción deseable. La mayoría de los semiconductores con índice de refracción menores a dos son transparentes en el visible. Para que el umbral de absorción se mueva a longitudes de onda cercanas a $2 \mu\text{m}$, el índice de refracción del semiconductor se vuelve superior a 3. Esta contradicción, señalada por Moss en 1959 con la fórmula de $n^4 \cdot E_g = 77$, se resuelve en la práctica mediante la adición de un tercer mecanismo óptico (por ejemplo, una película antirreflejante, o bien la texturización de la superficie).

En el infrarrojo, la capa de metal subyacente proporciona una emitancia térmica baja, debido a su alta reflectancia. Reflectores tales como Au, Ag, Cu y Al tienen emitancias térmicas en el orden de 0.02 - 0.04 a temperaturas de 300 °C. Metales más resistivos (baja conductividad eléctrica) son menos eficientes para reflejar el infrarrojo. Esto es una consecuencia de que en ambos fenómenos los electrones libres son los determinantes (Teoría de Drude Zener). Por otro lado, la baja reflectancia en el infrarrojo de un metal parece correlacionar con una alta absorbancia solar. Así, los metales nobles como los anteriormente mencionados, se caracterizan por absorber de 10 a 14% de la emisión solar, mientras que el Ni, Fe, Sn y Ti, absorben hasta 50%. A diferencia de la reflectancia en el infrarrojo, la absorbancia solar de un metal no está determinada por electrones libres, sino por electrones enlazantes, o bien por el efecto colectivo (plasma) de los electrones libres [10].

Aprovechando que muchos óxidos metálicos tienen propiedades semiconductoras, varios de los sistemas tándem hasta ahora desarrollados implican procesos que promueven la oxidación del sustrato metálico. Se han reportado películas de óxido sobre sustratos de níquel, cobre, acero, titanio y aluminio. El uso de materiales inorgánicos permite operar a altas temperaturas, como en el caso de Si/Ag que es estable a 500 °C. De entre los procesos

más usados en la elaboración de estos sistemas está el depósito químico, electroquímico, vapor químico y vapor físico.

1.4: COMPOSITOS DE METAL-DIELÉCTRICO

Este sistema es una variante del absorbedor selectivo tipo tándem semiconductor/metal. Aquí el semiconductor se representa como un medio efectivo, formado de un composito de óxido metálico y metal, también denominado cermeto. El substrato metálico del tándem es esencialmente el mismo. Los componentes del composito están separados en fases e interdispersos dentro de la micro estructura de la película. Las propiedades ópticas del composito pueden ser intermedias a las del metal y el dieléctrico, por lo que las teorías de medios efectivos son muchas veces aplicables. La selectividad espectral en estos sistemas se debe a que las partículas dispersas producen resonancias en el visible (*dispersión resonante*) que dependen no tal sólo de la geometría, sino de los parámetros del material también. Por lo mismo, el concepto metal-dieléctrico ofrece un alto grado de flexibilidad, y la optimización de la selectividad solar puede hacerse considerando varios parámetros: espesor, concentración, tamaño y forma de las partículas dispersas, morfología del dieléctrico, etc.. De entre los métodos más comunes en la fabricación de compositos de metal-dieléctrico están el electrochapado, anodizado, coloración inorgánica de aluminio anodizado, depósito por vaporización química, codepósito de metal y aislante por evaporación, esprayado, etc.

Aunque los compositos son estructural y químicamente complicados, algunos de los mejores absorbedores selectivos son de este tipo [1]. Los compositos comprenden materiales como el negro de cromo ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$), negro de molibdeno ($\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$), W-WO_x , Cr-SiO_2 , alúmina pigmentada con níquel ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$), $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$, Zn-ZnO , y carburos metálicos. Algunas aplicaciones de los tándem compositos / metal se han reportado a temperaturas de operación cercanas a los 390 °C. Los cermetos con mejores selectividades se han desarrollada recientemente en base a sistemas de dos capas de cermeto con diferente concentración de la fase metálica. Varios de ellos tiene AlNi como fase dieléctrica lo que aumenta su estabilidad térmica (hasta 500°C). Los cuales incluyen W, Mo y SS (acero inoxidable) [43]

1.4.1. Texturizado Superficial

En este método, la magnitud de la rugosidad de la superficie determina el mecanismo óptico operativo. En un extremo están las rugosidades caracterizadas por dimensiones grandes (en comparación a la longitud de onda de la radiación VIS e IR), con las que se puede obtener selectividad direccional (*dispersión reflejada*). Esto es, se aprovecha el hecho de que la radiación solar (con longitudes de onda menores a 2 μm) es predominantemente direccional y por lo mismo las pérdidas por reflexión son mínimas en este tipo de superficie, mientras que la radiación térmica (con longitudes de onda mayores a

TRUENOS CON
FALLA DE OSCIEN

3 μm) se emite hemisféricamente aumentando la probabilidad de reflexión. Cuando la rugosidad de la superficie es comparable con la longitud de onda de la radiación, se puede producir una alta absorbanza solar debido a reflexión múltiple, sin embargo la emitancia permanece casi igual debido a la mayor longitud de onda de la radiación térmica. Esto es, la superficie parece áspera y absorbente en la región solar, pero pulida y altamente reflejante en la región infrarroja. A estas dimensiones de rugosidad se puede tener la transición entre *dispersión reflejada*, en donde factores puramente geométricos determinan la selectividad, y *dispersión resonante*, en donde además de la geometría, son importantes las propiedades del agente dispersor para entender la selectividad.

La texturización de la superficie es también una manera de bajar el índice de refracción del material absorbedor, puesto que la incorporación de poros permite tratar al absorbedor como un medio efectivo (absorbedor + aire). En el modelado de estas superficies la teoría de Garnett para materiales porosos ha sido muy acertada.

1.5. SISTEMAS ABSORBEDORES ORGÁNICOS

1.5.1. Pinturas Espectralmente Selectivas

En el campo de la energía solar, los avances en la conversión fototérmica de energía se beneficia del descubrimiento de nuevos materiales. El desarrollo de nuevos recubrimientos espectralmente selectivos permitió mejorar el desempeño de los colectores solares. Uno de los recubrimientos selectivos que está despertando interés debido a su bajo costo, está formado de una superficie altamente reflejante cubierta con una pintura negra espectralmente selectiva (Crnjak Orel 1995). La Figura 1.4. representa el tándem propuesto:



Capa de pintura

Substrato metálico

Figura 1.4. Esquema del sistema tandem propuesto por Crnjak Orel.

Estas pinturas están formadas por un pigmento negro disperso en un polvo en un polímero, con lo que se obtiene un compuesto. Esto es un mecanismo similar al que ocurre en los cermetos.

Aunque la pintura propuesta originalmente por Crnjak Orel tiene alta absorbanza solar y baja emitancia térmica, la resina utilizada no posee alta estabilidad térmica. Mejores resultados se obtuvieron por el cambio a resinas de silicón, como quedó demostrado en los trabajos más recientes de Crnjak Orel, en donde también estudiaron la influencia que tiene el método de aplicación de la pintura y el tipo de substrato (Al, Cu y acero inoxidable) en las propiedades ópticas del recubrimiento (Ver Figuras 1.5 y 1.6.).

Experimentalmente, todas estas pinturas fueron preparadas con equipos estándares industriales y de laboratorio (dispersores de alta velocidad y molinos de perlas o bolas) utilizando polisiloxeno y resina epoxi/silicón como matrices, P3060 (Ferro Co.) como el pigmento negro inorgánico, además de aditivos reológicos. El tamaño de partícula del pigmento primario fue de $0.400 \mu\text{m}$, lo que permitió cubiertas con espesores de $1-2 \mu\text{m}$. Para lograr diferentes espesores, los autores variaron el tiempo de rociado obteniendo diferentes masas de pintura por m^2 . Los recubrimientos requirieron de una etapa de curado a $200-250 \text{ }^\circ\text{C}$ y cabe destacar que la fracción volumétrica óptima del pigmento fue de 18% [11].

La desventaja de estos materiales es su baja estabilidad térmica debido a su matriz polimérica, lo que los limita a aplicaciones de baja temperatura.

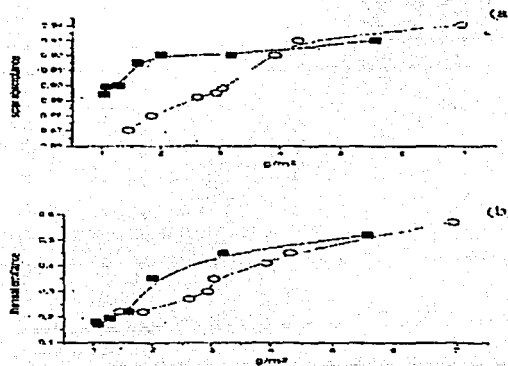


Figura 1.5. Absorbancia solar (a) y emitancia térmica (b) de la pintura depositada sobre substratos de aluminio en dependencia del espesor expresado en g/m^2 : las muestras fueron preparadas por draw-bar-coater (■) y por esprayado (○).

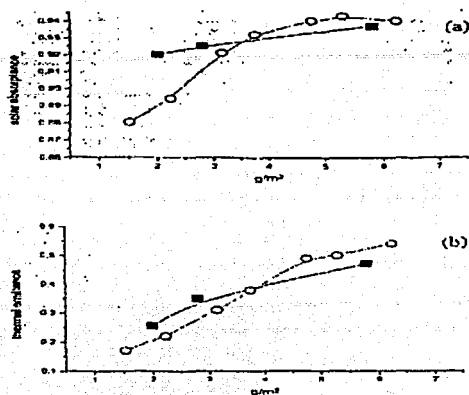


Figura 1.6. Absortancia solar (a) y emitancia térmica (b) de la pintura depositada sobre un sustrato de cobre en dependencia del espesor expresado en g/m^2 : las muestras fueron preparadas por draw-bar-coater (■) y por esprayado (○).

1.5.2. Propiedades Ópticas de Pinturas Absorbedoras

Las propiedades ópticas de los tándem pintura/metal con mayor potencial para ser utilizados en un colector solar se observan en la Figura 1.7. Consisten de sustratos de aluminio recubiertos con 2 espesores diferentes de pintura. Como se puede apreciar en las Figuras 1.7.(a)-(b), las propiedades ópticas dependen del espesor de la pintura. Tanto la absorbancia solar, como la emitancia térmica, aumentan con el espesor. Además, la pintura tiene una banda de absorción cercana al máximo de la curva de radiación del cuerpo negro a 60°C (temperatura de funcionamiento de muchos colectores solares) lo que hace que la emitancia del sistema absorbedor aumente. Así, el tándem con un espesor de 2 g/m^2 de pintura tiene una absorbancia de $\alpha = 0.89$ y una emitancia de $\epsilon = 0.2$ a una temperatura de 60°C , mientras que el tándem con 3.3 g/m^2 tiene una absorbancia de $\alpha = 0.93$ y una emitancia de $\epsilon = 0.36$.

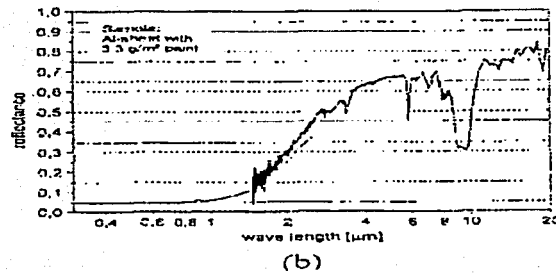
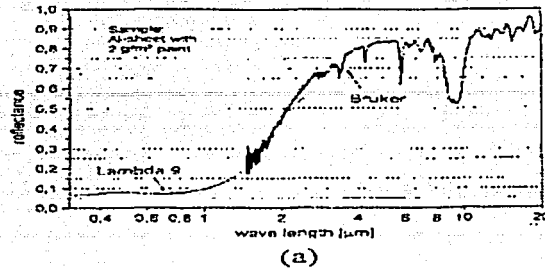


Figura 1.7. Reflectancia directa-hemisférica de 2 g/m² (a) y 3.3 g/m² (h) de pintura depositada sobre un substrato de aluminio.

Las pinturas absorbedoras cuyos valores de absorbancia y emitancia dependen del espesor del recubrimiento se denominan TSSS por las siglas en inglés (thickness-sensitive-spectral-selective). De este tipo de recubrimientos el que mejor resultados ha dado a la fecha es el óxido de cobre hierro manganeso (FeMnCuO_x) en matrices de silicón. Este recubrimiento sobre substratos de aluminio presenta una absorbancia solar $\alpha=0.92$ y una emitancia térmica $\epsilon=0.13$. Estas pinturas hoy en día se conocen bajo su marca registrada de Solarect - Zand y Solkote III/SORB-II. La diferencia de estas dos marcas radica en que el Solkote tiene al pigmento embebido en una matriz polimérica de silicón, mientras que el Solarect lo tiene en una resina de silixano. La absorbancia solar del primero va de 0.88 a 0.94, con emitancia térmica de 0.28 a 0.49, dependiendo del espesor de la capa de pintura y del substrato sobre el cual se deposite. El Solarect tiene una absorbancia solar en el rango de 0.90 a 0.92 y una emitancia térmica entre 0.20 a 0.25, para capas de pintura con espesores de 2 a 3 μm depositadas sobre aluminio [12].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.3. Influencia de la Fracción Volumétrica de Partículas Absorbedoras (pigmento) y del Espesor del Recubrimiento.

La metodología que se sigue para obtener una pintura óptima con buena selectividad espectral y sensible al espesor, involucra estudiar el efecto en las propiedades ópticas de variables tales como: diferentes pigmentos, matrices, espesores, fracción en volumen del pigmento, tamaño de la partícula, etc. Los resultados del grupo de Z.C. Orel se analizaron a la luz de modelos de transferencia radiativa de 4 flujos (radiación colimada frontal, colimada inversa, difuso frontal, difuso inverso) [2], mismo que se discutirá más adelante. De las conclusiones más importantes que pueden ser extrapoladas a otras dispersiones sólidas están:

- 1) La reflectancia de pinturas de FeMnCuOx en silicón (Figura 1.8(a)) o negro de carbón en resina fenóxica (Figura.1.8(b)) decrece cuando el espesor de la película se incrementa. Arriba de 1 μm , el decremento en reflectancia es mayor con la pintura de negro de carbón.
- 2) La sección transversal de absorción ($C_{\text{abs}} \sim K/f$) del FeMnCuOx disminuye al aumentar la longitud de onda de la radiación solar y presenta un mínimo a 460 nm y un máximo a 640 nm. Por otro lado, la sección transversal de dispersión ($C_{\text{scat}} \sim S/f$) permanece constante en un rango amplio de longitudes de onda, pero disminuye abajo de 600 nm.
- 3) En el caso de pinturas de negro de carbón/resina fenóxica, la sección transversal de absorción del pigmento orgánico disminuye con el aumento de la longitud de onda sin presentar los mínimos/máximos observados en el pigmento inorgánico. Aquí también se observa que C_{scat} permanece constante y sólo disminuye abajo de 600 nm.
- 4) El modelo de 4 flujos describe razonablemente bien la reflectancia total de las películas. Los parámetros de entrada fueron K, S, f, d, N, a (definidos en el modelo de KM discutido a continuación), así como σ_e y ξ , que describen los flujos frontal e inverso de la radiación directa o colimada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

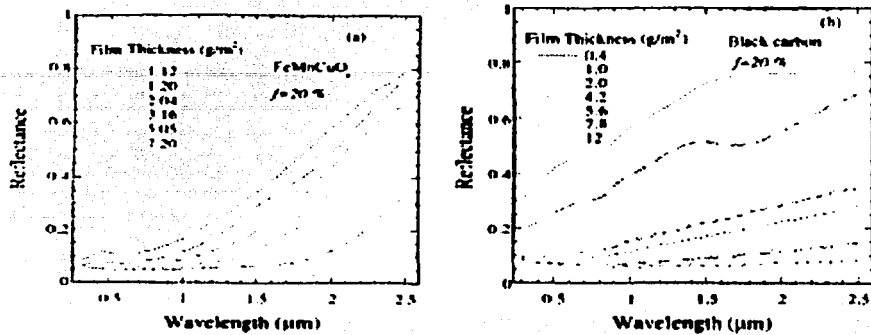


Figura 1.8. Reflectancia total de pinturas de TSSS con espesores diferentes como una función de longitud de onda, (a) pigmento de FeMnCuO en una matriz de silicon, (b) pigmento del negro de carbón en resina fenóxica. La fracción volumétrica de pigmento, f , de ambas pinturas es 20%.

En la Figura 1.9 se observa el ajuste de la reflectancia de las pinturas FeMnCuO_x para fracciones en volumen de $f = 18\%$. El ajuste es bueno y similar a los resultados que se obtienen con $f = 16, 24$ y 28% . En el cálculo de los cuatro flujos, el espesor d (en micras) se tomó como un parámetro libre dado que el espesor de la capa de pintura está dado en masa por unidad de área (g/m^2). La relación entre estas cantidades se muestra en la Figura 1.10.

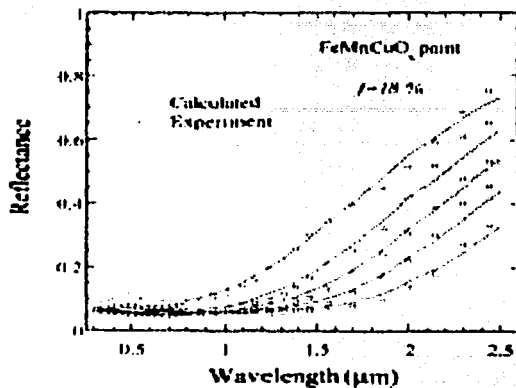


Figura 1.9. Reflectancia Total calculada y experimental de pinturas TSSS (18% FeMnCuO) con diferentes espesores.

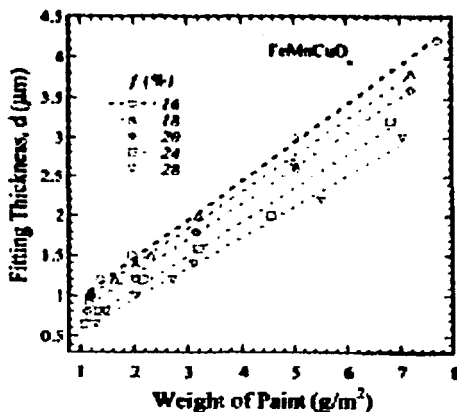


Figura 1.10. Relación entre el espesor de la pintura, d (μm), y el peso de la pintura seca por unidad de área superficial (g/m^2). Recubrimiento TSSS de FeMnCuO.

1.6. DEGRADACIÓN Y DURABILIDAD DE SISTEMAS ABSORBEDORES

La degradación de los sistemas tandem semiconductor/metal, compuesto/metal, pintura solar/metal determina si es conveniente el uso de recubrimientos protectores adicionales, o si son necesarios ambientes inertes en la operación, acotando de esta manera el rango de aplicación de los materiales desarrollados. La tendencia de los materiales a aglomerarse, oxidarse, corroerse, etc., empeora a mayores temperaturas y particularmente en ambientes con alta humedad relativa. Esto hace que cambien las propiedades ópticas del material compuesto y muy probablemente en la dirección equivocada. Cabe señalar que la problemática de degradación se suma a los cambios esperados en las propiedades ópticas de los materiales por la temperatura. Es decir, independientemente de que la morfología o microestructura pudiera permanecer estable, la absorbancia solar y la emitancia térmica son funciones que dependen de la temperatura. Desafortunadamente, es común que los parámetros ópticos requeridos para su cálculo se midan a temperatura ambiente y no a la temperatura de operación del sistema absorbedor.

A continuación se describen brevemente las pruebas de envejecimiento más comunes que se aplican en el estudio de degradación de películas absorbedoras selectivas de [9] Granqvist:

- Envejecimiento a alta temperatura. Esta prueba da información sobre el funcionamiento y durabilidad de la película absorbedora en función de la temperatura de operación.
- Corrosión Ambiental. La influencia de factores atmosféricos en el deterioro de la película absorbedora se estudia por exposición de la misma a concentraciones elevadas de estas sustancias. Los factores más importantes son la humedad y el SO_2 [13].
- Exposición UV. La influencia de la radiación solar se prueba mediante el uso de simuladores solares. Los efectos de la radiación ultravioleta son particularmente importantes en pinturas solares, ya que la mayoría de los polímeros sufren degradación por fotones ultravioleta.

1.7. TEORIAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE SUPERFICIES ABSORBEDORAS SELECTIVAS.

1.7.1. Microestructura

En el desarrollo de materiales compuestos, es común encontrar las morfologías esquematizadas en la Figura 1.11. Esto es, técnicas de depósito como *sputtering* producen dispersiones sólidas muy homogéneas (Tipo I), mientras que las técnicas *electroquímicas* tienden a producir dispersiones con gradientes de concentración (Tipo II). Por otro lado, es común que los sistemas absorbedores contengan materiales con alto índice de refracción, esto obliga a una tercera capa de material con menor índice de refracción o mayor porosidad (capa antirreflejante), además de la del sustrato y compuesto.

Ejemplos de los sistemas tipo I son: Ni-SiO₂[13], Ni-MgO[13], Cr-Cr₂O₃[14], Co-Al₂O₃ [15], Pt-Al₂O₃ [16], el Ni-Al₂O₃ [17], WAlN y el Mo⁻AlN [43]. En general uno puede obtener $A_{SOL} \approx 0.95$ y E_{THER} en el rango de 0.05 - 0.10.

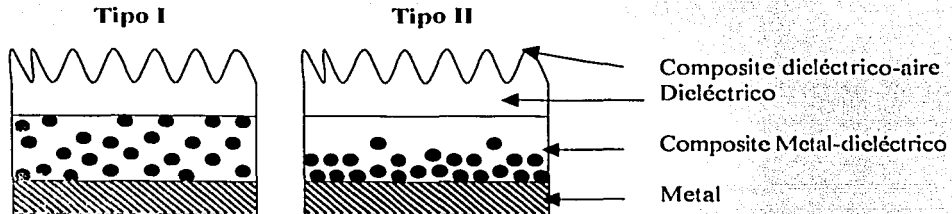


Figura 1.11. Modelos microestructurales para cargas absorbedores solares selectivas.

En principio, la configuración Tipo II podría dar valores mayores de α_s . Un efecto similar se aprovecha en los sistemas con doble capa de cermeto para obtener sistemas de gran desempeño ($\alpha_s/\epsilon_T > 20$) [43]. Entre las combinaciones más estudiadas están: Pt- Ni-Al₂O₃, Ni-Al₂O₃ y Ni-MgF₂.

La aplicabilidad de una teoría particular en el modelado de estos tipos de microestructura dependerá de la congruencia entre la microestructura del material y las hipótesis de entrada de la teoría. En general, la *Teoría de Medio Efectivo* y la *Teoría de Transferencia Radiativa*, en sus diferentes formulaciones, cubren muchas de las microestructuras de los materiales hasta ahora diseñados. La primera (ejem. Maxwell-Garnett, Bruggeman, etc.) requiere de materiales compuestos altamente homogéneos (ya sean estas dispersiones sólidas o medios porosos). Además, existe la limitante de que el tamaño de la partícula dispersa o poro, sea mucho menor que la radiación que atraviesa el medio. En el caso de la Teoría de Transferencia Radiativa (Modelo de dos flujos de Kubelka-Munk.; modelo de 4 flujos de Mahcu, etc.) [25, 44], no se tiene la limitante de

partículas muy pequeñas, pero la complejidad de la teoría es mayor y se requiere gran congruencia entre la microestructura real y los parámetros de entrada de la misma. Cuando se trata de eventos únicos de dispersión, las teorías de dispersión (Teoría de Mie, Simulaciones Monte-Carlo, etc.) [25] también son adecuadas. En general, se puede decir que en dispersión múltiple los modelos de transferencia radiativa son los preferidos, y tanto el modelo de Kubelka-Munk como el de 4-flujos han sido utilizados para la optimización de películas TSSS [2, 18].

De las dos microestructuras presentadas en la Figura 1.11, sólo la Tipo I ha sido modelada exitosamente por la Teoría de Medio Efectivo (TME) [15]. El modelado TME de la microestructura Tipo II ha causado gran controversia, y en general se recomienda que se use sólo cuando el periodo promedio de la rugosidad superficial sea mucho menor que la longitud de onda de la radiación.

1.8. ABSORCIÓN Y DISPERSIÓN DE LUZ POR PARTÍCULAS DE PIGMENTO EN PINTURAS SOLARES ABSORBEDORAS.

La interacción de la luz con partículas embebidas en una matriz polimérica se estudia usualmente en términos de extinción, absorción y dispersión. Por lo mismo, las propiedades ópticas de estos materiales compuestos se describen generalmente mediante la aplicación de la teoría fenomenológica de Kubelka-Munk (KM), corregida para que tome en cuenta la reflectancia superficial de la muestra, misma que forma parte del valor de reflectancia experimental. Los trabajos de Gunde y colaboradores [18] ilustran los alcances de esta metodología en la optimización de películas absorbedoras para la conversión fototérmica de la energía solar.

Aunque la teoría de Kubelka-Munk es una simplificación del verdadero problema de dispersión, es muy adecuada cuando no hay un conocimiento completo de los valores de todas las variables involucradas en la preparación de un recubrimiento compuesto (emulsión sólida). La teoría de KM no aplica una teoría óptica exacta para describir la interacción de la luz con las partículas de una matriz. El flujo de luz que emerge de una capa de recubrimiento se describe sin especificaciones del tamaño, forma, o separación de las partículas absorbedoras dentro de la matriz transparente. Semejante simplificación tiene ventajas y desventajas. La geometría particular de dispersión de muestras reales es difícil e incluso imposible de definir. Los componentes del recubrimiento compuesto interactúan de manera impredecible durante el secado, por lo que se pueden generar problemas de adhesión (formación de huecos) y aglomeración del material absorbedor, así como de oxidación del sustrato. Todo esto depende del método de depósito de la película y de los tratamientos térmicos requeridos. Por otro lado, la matriz raramente es completamente transparente, por lo que la medición de las constantes ópticas de material absorbedor pueden diferir substancialmente si se hacen dentro y fuera de la matriz. Por consiguiente, la geometría exacta del proceso de dispersión dentro del material compuesto sólo se puede especular, haciendo que sea más práctico el uso de la teoría fenomenológica de Kubelka-

Munk. Esto es particularmente cierto en materiales compuestos constituidos por partículas de pigmento en matrices poliméricas (pintura solar).

La teoría de Kubelka-Munk, o cualquiera de las teorías de transferencia radiativa, únicamente toma en cuenta la contribución volumétrica del material compuesto y requiere de correcciones para la reflexión superficial. Esta última resulta de los cambios de los índices de refracción en las interfaces aire/película, película/substrato. Las correcciones usadas en el análisis de pinturas solares [2, 12, 18] son las reportadas por Saunderson[19] Estas correcciones son válidas para iluminación difusa, con ángulos de detección pequeños y casi normales a la muestra.

1.8.1. Teoría de Kubelka-Mulk

La propagación de la radiación a través de un medio puede describirse por canales de flujo que le permiten el paso (direcciones globales de propagación). El modelo más general es el modelo de N-flujos, donde N se refiere al número de canales de flujo. La teoría de Kubelka-Munk es un caso especial con dos flujos difusos de radiación viajando en direcciones opuestas, hacia delante y hacia atrás, figura 3.24 y 3.25. Así, la reflectancia difusa de un recubrimiento compuesto se relaciona con dos coeficientes fenomenológicos: absorción (K) y dispersión (S)[20, 21] Estos coeficientes son valores promedio y pueden definirse fácilmente si se supone que es válida la aproximación de que los eventos de dispersión son independientes. Estos coeficientes se pueden obtener de primeros principios, lo cual requiere mucha información de la microestructura (ver sección 1.8.3). También se pueden obtener fenomenológicamente por ajuste entre el modelo y los resultados experimentales, que es lo que se hace en esta tesis (ver sección 3.3)

La ecuación derivada por Kubelka expresa la reflectancia difusa de la película de material compuesto en términos de K, S y del espesor de la película (d), así como de la reflectancia de substrato R_b :

$$R_{KM} = \frac{1 - R_b [a - b \coth(bSZ_0)]}{a + b \coth(bSZ_0) - R_b} \quad (8)$$

donde: $a = 1 + K/S$ y $b = \frac{S}{K} - 1$

1.8.2. Corrección para la Reflectancia Superficial

La medición de la reflectancia por medio de una esfera de integración incluye tanto la reflectancia sobre la superficie de la muestra, como los efectos ópticos dentro de su volumen. La teoría de KM [R_{KM} en la ecuación (8)] se refiere únicamente a la contribución

volumétrica, puesto que asume que no hay diferencias ópticas entre el medio de medición y el medio dispersante. Las correcciones dadas por Saunderson toman en cuenta las reflectancias de las interfaces aire-película y película-substrato, que dependen directamente del índice de refracción de la película y de la geometría de iluminación o medición. Para mediciones de reflectancia total (R) en iluminación difusa y con geometría casi normal:

$$R = (k_1 - D) + \frac{(1 - k_1)(1 - k_2)R_{th}}{1 - R_{th}k_2} \quad (9)$$

k_1 es la reflectancia de Fresnel para la luz colimada incidente en la interfaz película-aire, k_2 es la reflectancia de Fresnel para la luz difusa incidente en la interfaz película-aire, y D es el factor de brillo. Los coeficientes k_1 y k_2 pueden calcularse de los índices de refracción mediante las fórmulas de Fresnel[22] $k_1 = 0.04$, $k_2 = 0.6$, $D = 0.04$, en mediciones de superficies mates con iluminación difusa en geometría casi normal, por lo que la ecuación se simplifica a : $R_{exp} = 0.38 R_{KM}/(1 - 0.6R_{KM})$.

1.8.3. Factores de Eficiencia.

En una dispersión sólida, la extinción de la luz sucede por la absorción y dispersión ocasionada por la matriz y por las partículas. En una matriz transparente, la extinción ocurre únicamente por la presencia de partículas[23]. Las eficiencias (factores de eficiencia) de extinción, absorción y dispersión están dadas por:

$$\begin{aligned} Q_{ext} &= C_{ext} / G \\ Q_{abs} &= C_{abs} / G \\ Q_{sca} &= C_{sca} / G \\ Q_{ext} &= Q_{abs} + Q_{sca} \end{aligned} \quad (10)$$

donde C_{ext} , C_{abs} y C_{sca} indican la sección transversal para extinción, absorción y dispersión respectivamente, y G es el área de la sección transversal de la partícula.

Dentro de la aproximación de eventos de dispersión independientes:

$$K = \frac{3f}{4\pi a^3} C_{abs}, \quad S = \frac{3f}{4\pi a^3} C_{sca} \quad (11)$$

donde f = fracción volumétrica de partículas, a = radio de la partícula esférica.

Combinando las ecuaciones (10) y (11) tenemos:

$$Q_{ext} = \frac{4a}{3f}(K + S), \quad Q_{abs} = \frac{4a}{3f}(K), \quad Q_{sca} = \frac{4a}{3f}(S) \quad (12)$$

Las curvas de eficiencia de extinción de partículas esféricas monodispersas se pueden graficar en función de la longitud de onda inversa, o en función de parámetros adimensionales de tamaño (x):

$$x = ka = \frac{2\pi a}{\lambda} = \frac{2\pi Na}{\lambda_0} \quad (13)$$

donde k es el vector de onda de propagación de la luz en una matriz con índice de refracción N , a es el radio de la partícula, λ y λ_0 son las longitudes de onda de la luz en la matriz y en el vacío, respectivamente.

CAPITULO 2 EXPERIMENTACIÓN.

2.1. ELABORACIÓN DE PELÍCULAS.

La selección de TiO_2 como la matriz del composito se llevó a cabo por las muy especiales propiedades eléctricas, ópticas y químicas que presentan las películas de este compuesto. El TiO_2 es un semiconductor de brecha amplia ($E_g > 3 \text{ eV}$), ligeramente extrínseco tipo n, lo cual determina su alta resistividad eléctrica y su característica de dieléctrico en condiciones de oscuridad. El rango de aplicaciones de estas películas va desde películas antirreflejantes, hasta sensores químicos, celdas solares, fotocatalizadores, películas electrocromáticas, por mencionar algunas. Por otro lado, el negro de carbón (NC) es el material típico utilizado en películas absorbedoras para experimentos de concentradores solares. Su naturaleza absorbidora lo ha hecho el material de uso en la protección de polímeros contra la radiación UV. También es un pigmento común en pinturas solares para ambientes de baja temperatura, en donde la temperatura de operación está limitada por la degradación del polímero más que por la oxidación del negro de carbón. En cuanto a los fullerenos, su forma esférica y alta estabilidad química y térmica, los hace interesantes en la elaboración de películas absorbedoras selectivas, aunque a priori se sabe que mucho del espectro de absorción de estos compuestos está desplazado hacia la región del UV.

Las propiedades de los materiales utilizados en la elaboración del composito se reportan en las Tablas C.1 y C.2. La Tabla C.1 indica la fuente de los reactivos empleados en la elaboración del TiO_2 , mientras que la Tabla C.2 indica las propiedades fisicoquímicas más importantes de los negros de carbón utilizados y etiquetados como RAVEN y A22773. Algunas características de los fullerenos también se incluyen en la Tabla C.2 y una descripción más en detalle de la naturaleza y propiedades del TiO_2 , Negro de Carbón y Fullerenos que se encuentra en el APÉNDICE C.

La técnica de depósito escogida para la matriz de TiO_2 fue la de depósito químico por Sol-Gel, ya que se necesitan películas micro o nanoestructuradas. Esto es conveniente para tener una porosidad que permita disminuir el alto índice de refracción de las películas de TiO_2 y por lo tanto bajar su reflectancia. La técnica de Sol-Gel requiere de un precursor de Ti y puede llevarse a cabo en soluciones acuosas y no-acuosas. Por trabajos previos en el CIE [24], y por la naturaleza hidrofóbica del negro de carbón, se escogió un precursor orgánico de Ti y medios no-acuosos en la preparación de las películas.

2.1.1. Sistema ITO/ TiO_2 / $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$

Películas sustrato de TiO_2 en ITO

Se utilizaron 10 ml de isopropóxido de titanio disueltos en 36 ml de etanol absoluto. Este proceso se realiza bajo un baño de hielo procurando mantener la temperatura del baño a 0°C con agitación constante; adicionalmente se prepara una mezcla de 36 ml de etanol, 2.35 ml de H_2O (para hidrolizar la solución) y 0.67 ml de HCl (para catalizar la hidrólisis).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La mezcla que resulta se adiciona por goteo. La solución permanece en agitación por 24 horas.

Para el depósito químico de las películas se utilizaron sustratos de ITO y acero inoxidable de aproximadamente 25 mm x 1 mm x 70 mm, los cuales fueron lavados previamente con detergente neutro, enjuagando con agua desionizada y secados a 100 °C en un horno de disecación. Los sustratos de vidrio se sostienen en el porta muestras del equipo Sol-Gel, el cual se opera a una velocidad de extracción de 15 cm/s. Los sustratos se sumergen en la solución preparada y se extraen a la velocidad indicada, con lo cual se logra una película muy delgada que se adhiere al sustrato. Una vez fuera de la solución, el sustrato se seca en cuestión de un par de minutos por la evaporación del solvente alcohólico. Posteriormente el sustrato se somete durante 10 minutos a temperaturas de 300 °C en atmósfera de aire; todo este proceso constituye un ciclo inmersión. Para alcanzar el espesor deseado se realizan tantos ciclos de inmersión como sean necesarios, considerando que el espesor de la película tiene una razón de crecimiento de 200 nm/ciclo [24]. Por último, las muestras se hornean en aire a 525 °C por una hora, esto se hace para que las películas de TiO_2 queden fuertemente adheridas y que la estructura cristalina que presentan sea estable y no se modifique por la exposición a la atmósfera o a altas temperaturas. La estructura cristalina corresponde a la fase anatasa del TiO_2 . La Figura 2.1. muestra el diagrama de bloques del proceso de depósito Sol-Gel de películas delgadas de TiO_2 .

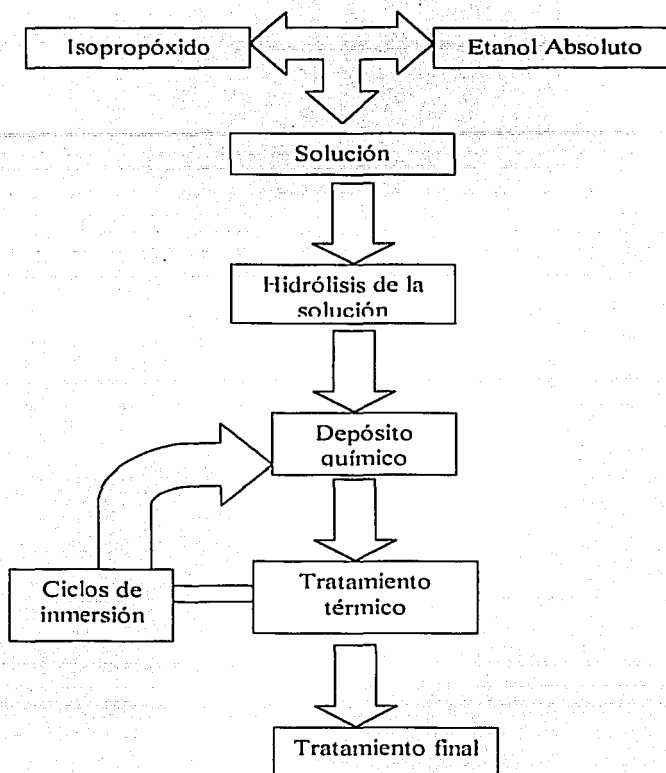


Figura 2.1. Diagrama de bloques del proceso de depósito químico sol-gel.

Depósito de $C_{60}(OH)_n$

El depósito de este compuesto sobre los substratos ITO/TiO₂ se hizo por goteo/ evaporación, utilizando para ello una microjeringa. La concentración de las soluciones de fulereno fueron: $3 \cdot 10^{-4}$ M de C₆₀ disuelto en tolueno y $2.9 \cdot 10^{-4}$ M de fulerenol disuelto en agua. El procedimiento implica depositar un número predeterminado de gotas sobre las muestras en cuestión, como se observa en la Figura 2.2. Las gotas se dejan secar a temperatura ambiente (26°C) durante un lapso de tiempo de aproximadamente 10 minutos para la muestra de fulereno y 20 minutos para la muestra de fulerenol; posteriormente se meten a la estufa de secado para extraer el exceso de solvente. En el caso del fulereno la temperatura de secado fue 80°C/5 minutos y para el fulerenol de 40°C/5 minutos. En ambos

casos las muestras se dejan enfriar hasta que alcancen la temperatura ambiente antes de colocar la siguiente gota.

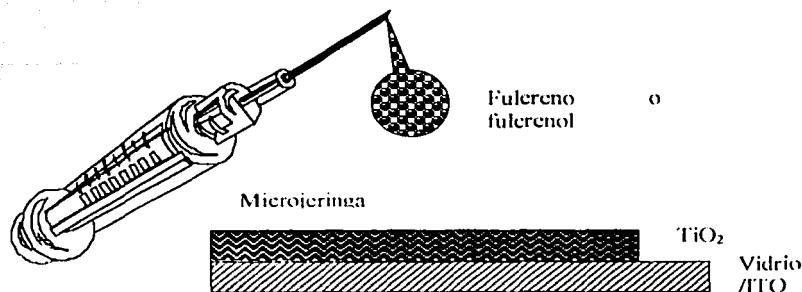


Figura 2.2. Depósito de las Películas de Fulereo y Fulerenol

2.1.2. Sistema Acero/TiO₂/Negro de Carbón.

El método de Sol-Gel utilizado en la preparación de la estructura ITO/TiO₂/Fulereo es conveniente en el depósito de estructuras multicapa. En el caso de dispersiones sólidas, el codepósito de TiO₂ y carbón debe de ocurrir durante el proceso de sol-gel. Como se trata de componentes naturalmente incompatibles (TiO₂ hidrofílico vs. negro de carbón hidrofóbico), se decidió disminuir la cinética del proceso para garantizar un máximo de coexistencia de estas fases.

El método empleado en el codepósito requirió de 100 ml de etanol y 4 ml de ácido acético glacial. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante y vigorosa, y poco a poco se le agregaron 2.5 ml de Isopropóxido de TiO₂, en un lapso de aproximadamente 30 a 40 minutos (6 gotas por minuto). Para llevar a cabo la hidrólisis, la mezcla se mantuvo en agitación constante y reflujo a 80 °C durante 3 - 4 horas.

Después de enfriada, la solución se dividió en tres partes de ~ 40 ml, cada una conteniendo 271 mg de TiO₂. En base a esta masa, se calculó la cantidad de negro de carbón a utilizar (30.1 mg para compositos con ~ 10% NC; 67.8 mg para compositos con ~ 20% NC). Concentraciones mayores de negro de carbón tienden a aglomerarse y a formar dispersiones no homogéneas. Los tipos de negro de carbón utilizados fueron el A-22773 y el RAVEN, escogidos por su similitud con el humo de vela utilizado en concentradores solares.

La incorporación del negro de carbón al medio de sol-gel se hizo bajo agitación constante y vigorosa, después de humectar al carbón de diferentes maneras tratando de aumentar el grado de dispersión:

- Tipo pasta o betún: el negro de carbón se pulveriza en un mortero de ágata por un tiempo predeterminado y se usa propilenglicol como humectante.

Experimentación

- b) Tipo tinta: se siguió el mismo procedimiento que con la pasta, pero se agregó más propilenglicol y se sonicó por 15 minutos. La dispersión de las partículas de negro de carbón fue superior a la lograda con el método de pasta.

Para el depósito de las películas, se utilizaron sustratos de vidrio y acero inoxidable de aproximadamente 25 mm x 1 mm x 70 mm, los cuales fueron lavados previamente con detergente neutro, enjuagando con agua desionizada y secados a 100 °C para quitarles la grasa y todas las impurezas que pudieran tener. Los sustratos de acero inoxidable fueron pulidos de acuerdo a la secuencia recomendada en la preparación de electrodos para aplicaciones electroquímicas. Esto es, se usaron abrasivos de la marca BUEHLER con diferente tamaño de partícula, empezando con el de mayor tamaño de 10 μm y terminando con el de menor tamaño que es el de 1 μm . Los sustratos se soportan en pinzas y se dejan en la solución de sol-gel por tiempos de inmersión de 1 hasta 4 horas, dejándolos secar a temperatura ambiente. El problema de bordes oscuros se tuvo en todas las películas, y se presume es una consecuencia del carácter hidrofóbico del carbón; dicho problema consiste en la acumulación del carbón en determinadas zonas de los bordes del sustrato por el método de secado que se utilizó. El diagrama de la Figura 2.3. ilustra la secuencia descrita en la preparación del compuesto.

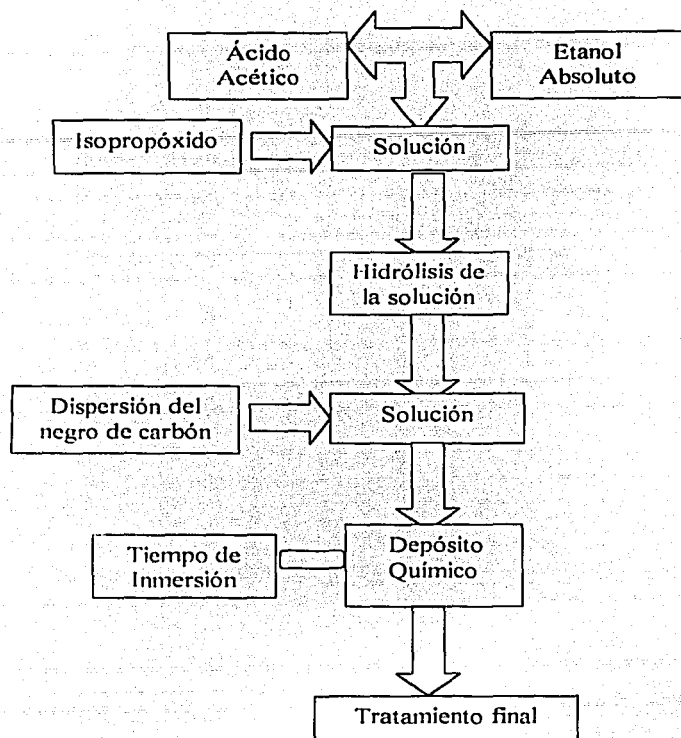


Figura 2.3. Diagrama de bloques del proceso de depósito químico sol-gel con la variación de la introducción del negro de carbón.

2.2. HORNEADO DE LAS MUESTRAS.

Las muestras se sometieron a tratamientos térmicos que simularan las condiciones de operación a las que se utilizarían, en especial dentro de un concentrador solar. Este tratamiento se realizó por 1 hora dentro de una mufla con ambiente controlado. Se utilizó un flujo de nitrógeno alto durante 5 minutos antes y durante la introducción de la muestra, flujos intermedios se mantuvieron durante el tratamiento con propósitos de evitar la oxidación del carbón y/o sustrato. Se cubrió un rango de temperaturas de 100 a 600 °C. Es importante aclarar que las muestras se introdujeron en la mufla una vez que ésta alcanzaba la temperatura a la cual se necesitaba el tratamiento. Como se tenía que abrir la mufla para introducir las muestras, no se puede garantizar que hubiera una atmósfera inerte al 100% en el interior y por lo que es factible que arriba de 400°C el carbón superficial sufriera algo de oxidación. El flujo de gas inerte se mantuvo durante el enfriamiento de la muestra hasta que

ésta alcanza los 200°C (de 1 a 3 h). El sistema de tratamiento térmico se observa en la Figura 2.4.

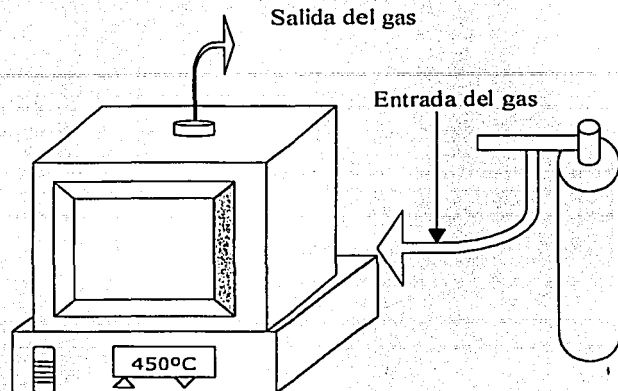


Figura 2.4. Diagrama de operación del sistema de tratamientos térmicos

2.3. MEDICION DE ESPESORES.

En la medición de espesores se utilizó el sistema de medición ALFA-STEP. Para ello se raya la película con un material más blando que el sustrato, de forma que se forme un escalón en la muestra. En el caso de sustratos de vidrio, se utilizó un agitador de plástico duro, y en el caso de sustratos de acero, un vidrio delgado. En la región del escalón se sacan por lo menos tres mediciones para sacar un espesor promedio. La Figura 2.5. ilustra el método empleado. El ALFA-STEP registra el movimiento de una aguja y hace uso de estándares para correlacionar la altura del escalón registrada en una escala de papel, con el espesor real de la muestra. Software adicional permite omitir la impresión de papel, ya que el registro se hace en la computadora. La Tabla 2.1. muestran los diferentes espesores de las películas sin hornear en función del tipo de carbón y el tiempo de inmersión.

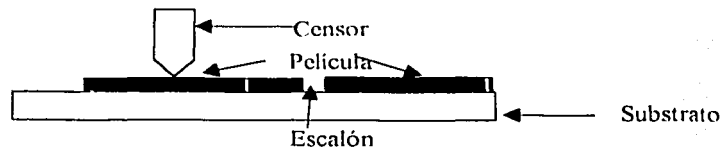


Figura 2.5. Escalón requerido en la medición de espesores.

Tabla 2.1. Espesores calculados por la técnica de ALFA-STEP. Tamaños de grano calculados por Difracción de Rayos -X. Películas sin tratamiento Térmico.

Muestras	Tiempo		
	2h	3h	4h
Esesor (nm) Negro de carbón A- 22773	3500-3800	2400	2400-3100
Esesor (nm) Negro de carbón RAVEN	4200-4500	2700-3000	3000-3100
Tamaño de grano A-2773 (nm)	3	3.28	3
Tamaño de grano RAVEN (nm)	3	3.28	3.1

2.4. ANALISIS DE TAMAÑO DE GRANO

El grado de orden/desorden de los compositos y sus componentes se determinó por la técnica de Difracción de Rayos-X. Su aplicación en el estudio de materiales de carbón ha permitido la estandarización de ciertos parámetros cristalográficos, mismos que se definirán en esta sección.

Warren fue uno de los pioneros en el uso de Difracción de Rayos-X para estudiar la estructura cristalográfica de las partículas de negro de carbón. Su estudio demostró que las partículas de negro de carbón no son verdaderamente amorfas, la presencia de capas aisladas de grafito están bien definidas [35]. El estudio a ángulos de barrido pequeños sugirió que agregados de unos cientos de Angstroms en tamaño están presente en las partículas de negro de carbón.

El tamaño de los cristales en la dirección paralela al plano fundamental se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$L_a = \frac{1.84 \lambda}{(B \cos \theta)} \quad (14)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos-X incidente ($\lambda = 1.5406$ nm), B es la anchura angular del pico tomada a la mitad de la intensidad del máximo, dicho valor deberá estar dado en radianes por ello la ecuación 16, y θ es el ángulo de Bragg. Los picos utilizados en la determinación de L_a son las provenientes de las difracciones (10) y (11). El

tamaño del cristal en la dirección perpendicular al plano fundamental se obtiene de la reflexión del plano (002), mediante la ecuación:

$$L_c = \frac{0.89 \lambda}{(B \cos \theta)} \quad (15)$$

La Ecuación (15) también se usa en la determinación del tamaño de grano de materiales policristalinos semiconductores. Sin embargo, a diferencia de los materiales de carbón, no es común definir a priori los planos cristalográficos a analizar. Usualmente se toman los picos más intensos para realizar el análisis. En el caso del TiO₂, los picos más intensos serán los que se utilicen. La conversión de unidades del ancho del pico (de grados a radianes) se hace mediante la siguiente ecuación:

$$B = \frac{\Delta\theta * \pi}{180} \quad (16)$$

El equipo utilizado en esta tesis fue un difractorómetro de Rayos-X marca RIGAKU modelo DMAX 2000, el cual puede ser utilizado en la geometría óptica de Bragg-Bretano, apta para polvos, o bien, en la geometría apta para película delgada. En la segunda geometría, la elección de ángulos de incidencia menores permite discriminar el efecto del sustrato de las características de la película.

Como referencia, la Tabla 2.2. proporciona los valores cristalográficos de varios tipos de negro de carbón. Se puede observar que L_a y L_c están en el rango de 12 a 24 Å, por lo que las partículas de carbón (típicamente con diámetros de 250 a 3000 Å) son aglomerados de estos cristallitos. Por otro lado, el valor del espacio interplanar d (típicamente entre 3.5 y 3.6 Å) es mayor que el observado en el grafito (3.354 Å). Esto sugiere que los planos cristalinos del negro de carbón son paralelos, pero no mantienen un orden tridimensional (característica referida como turbostrática).

TABLA 2.2. Parámetros Cristalográficos de Negros de Carbón.

Muestra	Tipo	L_a (Å)	L_c (Å)	d (Å)	Referencia
Spheron 6	Chanel	20	13	3.55	[33]
Carbolac 1	Chanel	19	12	3.48	[33]
Vulcan 3	Furnace	25	12	3.60	[45]
Sterling S	Furnace	26	12	3.61	[45]
Acetileno	Thermal	48	27	3.50	[33]
Acetileno	Thermal	22	12	3.62	[45]
Sterling FT	Thermal	28	16	3.60	[45]

L_a es el tamaño de los cristales paralelo al plano fundamental, L_c tamaño del cristal perpendicular al plano fundamental y d es el espacio interplanar.

Si el tamaño de cristal es igual o proporcional al tamaño de partícula, el análisis de difracción de Rayos-X provee una medición cualitativa del área superficial (el área superficial por unidad de masa es inversamente proporcional al tamaño de partícula o del cristal). Desafortunadamente esta técnica no se puede aplicar en la medición de materiales amorfos, que es el caso de muchos de los negros de carbón. Generalidades sobre la técnica de Difracción de Rayos-X se reportan en el APENDICE D.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.5. MEDICIÓN DE CURVAS CORRIENTE vs VOLTAJE

El equipo utilizado en la caracterización eléctrica de las películas esta esquematizado en la Figura 2.6.

La resistencia de cuadro de las películas depositadas en sustratos de vidrio se mide con la ayuda de electrodos de plata. Estos se imprimen con una geometría cuadrada (5mm de longitud con 5 mm de separación). Los sistemas analizados fueron: Vidrio/ TiO_2/C_{60} , Vidrio/ $TiO_2/C_{60}(OH)_n$, Vidrio/ TiO_2 .

Las características de las uniones en los sistemas ITO/ TiO_2/C_{60} , ITO/ $TiO_2/C_{60}(OH)_n$, ITO/ TiO_2 se obtuvieron utilizando al ITO y a una gota de pintura de plata depositada en la superficie de la película como electrodos. Esto se indica en la Figura 2.7.

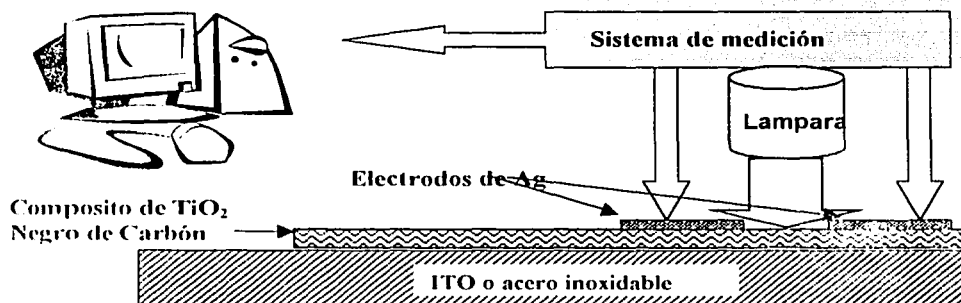


Figura 2.6. Sistema de medición I-V.

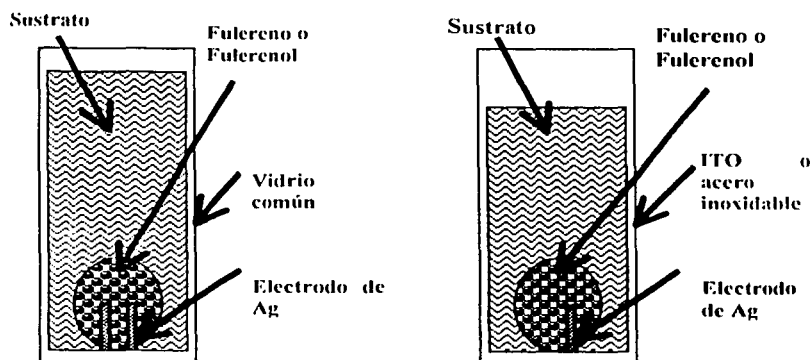


Figura 2.7. Esquema de los electrodos empleados en la caracterización eléctrica de las heteroestructuras elaboradas.

2.6. MEDICIÓN DE REFLECTANCIA

La medición de la reflectancia se realizaron en dos rangos que fueron del UV-Vis. hasta al IR. dichas mediciones se realizaron en dos espectrofotómetros diferentes para cubrir el rango de 250 nm a 22500 nm; dichos espectrofotómetros fueron: para el rango de UV-Vis. se utilizo el SHIMADZU modelo UV-3101PC, y para el rango del infrarrojo se utilizo un espectrofotómetro que hace la mediciones mediante transformadas de Fourier y fue el BRUKER modelo FTIR5000.

Las mediciones en el SHIMADZU modelo UV-3101PC comprenden del rango de 250 nm hasta 2500 nm, las mediciones realizadas fueron la Reflectancia Especular y la Reflectancia Difusa. para las primeras mediciones se utiliza la esfera que esta diseñada para ello y se hace siguiendo el siguiente procedimiento:

- Se monta la esfera para la medición de la reflectancia especular teniendo el cuidado de que quede perfectamente bien montada para evitar una interferencia con el haz de luz que sale de el espectrofotómetro, por el movimiento este puede dar una lectura errónea.
- A continuación se hace la calibración del equipo corriendo una línea base, que esta referenciada a unos espejos de aluminio que nos dará el 100% de reflectancia especular.
- Posteriormente las muestras se toman por los extremos de el substrato o por el extremo donde no hay muestra para no contaminar nuestra muestra, y se coloca encima de nuestra esfera de medición procurando hacerlo de manera sea en un punto que nos represente el 100% de nuestra muestra. Se hacen de 3 a 5 mediciones en puntos diferentes de dicha muestra, y se comparan las graficas las cuales por lo general son muy similares. Este procedimiento se realizo tanto para las muestras que no están tratadas térmicamente como para aquellas tratadas térmicamente desde 100°C hasta 600°C.

La reflectancia difusa se mide haciendo el mismo procedimiento solo que cambiamos su esfera de integración y se adecua el espectrofotómetro a esta esfera y la línea base se corre en base de una pastilla de Bromuro de Potasio, con el mismo rango de medición que es de los 250 nm hasta los 2500 nm.

La reflectancia en el rango de el infrarrojo se hizo mediante el espectrofotómetro que lo hace realizando transformadas de Fourier es marca BRUKER modelo FTIR5000, el rango que cubre es de 2250 nm a 22500 nm. Se hace de esta manera para que las graficas se lleguen a sobre poner y tengamos un rango de 250 nm para realizar la extrapolación de los puntos y tener una gráfica que se vea como si fuera una sola. Al igual que las mediciones realizadas en espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-3101PC, la línea base o de referencia se saca con un espejo de plata que nos dará el 100% de reflectancia; el único inconveniente que se encontró al realizar las mediciones en el FTIR, es que no se pudieron realizar las mediciones de la reflectancia difusa por no contar con el aditamento o esfera de integración que se necesita para ello. Así mismo no se tenia una corriente de gas

inerte y en las lecturas se observa lo que nos indica formación de CO₂. pero esto se desprecia al hacer las lecturas.

2.7. CÁLCULO DE ABSORBANCIA Y EMITANCIA TÉRMICA

El cálculo de absorbancia solar y emitancia térmica se obtuvo de las ecuaciones detalladas en el APENDICE A. La emitancia hemisférica total o térmica se obtiene de:

$$\varepsilon_T = \frac{\int_0^{\infty} E_{b\lambda} (1 - R_\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{b\lambda} d\lambda} \quad (17)$$

Donde R_λ es la reflectancia difusa de la muestra, $E_{b\lambda}$ el espectro de emisión del cuerpo negro a una temperatura específica. La integración de la ecuación previa se realiza numéricamente mediante:

$$\varepsilon_T = \frac{\sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} E_{\lambda,i}(\mu, \phi) [1 - R(\lambda_i)] \Delta\lambda_i}{\sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} E_{\lambda,i}(\lambda_i) \Delta\lambda_i = \sigma T^4} \quad (18)$$

De manera similar, la absorbancia hemisférica solar está definida por:

$$\alpha_s = \frac{\int_0^{\infty} I_{\lambda,i} (1 - R_\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda,i} d\lambda} \quad (19)$$

Al igual que con la emitancia térmica, la absorbancia solar se calcula numéricamente mediante:

$$\alpha_s = \frac{\sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_{\lambda,i}(\mu, \phi) [1 - R_T(\mu, \phi)] \Delta\lambda_i}{\sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} I_{\lambda,i}(\mu, \phi) \Delta\lambda_i} \quad (20)$$

La distribución espectral de la radiación solar ($I_{\lambda,i}$), así como el espectro de emitancia del cuerpo negro a 100 °C, se obtuvieron de valores tabulados en las referencias las tablas están en el APENDICE A.

CAPITULO 3 RESULTADOS DE EL NEGRO DE CARBÓN

3.1. ESPESOR, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS TANDEM ACERO/TiO₂-NEGRO DE CARBÓN.

3.1.1. Efecto del Tratamiento Térmico en el Espesor.

Para simular las condiciones de operación de las películas en calentadores y concentradores solares, éstas se sometieron a tratamientos térmicos en el rango de 100 a 600 °C. La Tabla 3.1 indica los cambios en el espesor de las películas en función de la temperatura de horneado.

TABLA 3.1. Espesores de películas de TiO₂ /Negro de Carbón sin y con tratamiento térmico.

Nº	TIPO DE CARBÓN	TIEMPO DE INMERSIÓN	ESPESOR DE PELÍCULAS HORNEADAS (nm)						
			SIN HORNEAR	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
1	A-2273	2h	3800	3500	3000	1250	2850	2800	2400
2	RAVEN	2h	4500	3850	3300	3100	2900	2800	2600
3	A-2273	3h	2400	2000	2000	2500	2100	1850	1700
4	RAVEN	3h	3000	2100	2000	2000	2100	1850	1700
5	A-2273	4h	3100	2900	2700	1700	2600	3050	2600
6	RAVEN	4h	3150	2900	2700	2650	2400	3100	2700

Como se puede observar en esta Tabla, el decremento mayor en el espesor de las películas sucede en el rango de 25 a 200 °C, donde se espera que el exceso de agua, surfactante y otros componentes del baño de sol gel se eliminen. A 300 °C el comportamiento del espesor depende de la muestra en cuestión. Algunas sufren un decremento importante en el espesor cuando se comparan con las tratadas a 200 °C (las elaboradas con carbón A-2273 durante 2 y 4 horas de inmersión), otras casi no cambian (las elaboradas con Raven), y otras aumentan significativamente (A-2273/3h). En los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 300 °C, la mayoría de las películas siguen disminuyendo en espesor pero de manera más gradual a lo observado a temperaturas menores. En el caso de las películas provenientes de baños de 4 h, el espesor parece alcanzar un valor asintótico de ~ 2600 nm. Por otro lado, en lo que respecta al tipo de carbón, la diferencia en el espesor de las películas es notoria en las películas sin tratamiento térmico, y más clara en las películas provenientes de baños de 2 h. En estas condiciones el carbón tipo Raven produce películas más gruesas, lo que es congruente con su mayor tamaño de partícula (83 nm del Raven vs. 20 nm del A-2273). También hay diferencias importantes en el espesor de las películas elaboradas con los dos tipos de carbón y sometidas a 300 °C. A esta temperatura, la diferencia parece ser debida al comportamiento más complejo de las películas elaboradas con A-2273. Esto es, mientras que el material elaborado con Raven muestra una tendencia clara de menor espesor a mayor temperatura, el

A-2273 tiene un comportamiento oscilatorio. Esto quizás se deba a la mayor interacción del A-2273 con el Tritón y/o los otros ingredientes del baño del sol-gel, así como a su mayor tendencia a la floculación, puesto que el área significativa de este carbón es significativamente mayor que la del Raven ($123 \text{ m}^2/\text{g}$ del A-2273 vs. $28 \text{ m}^2/\text{g}$ del Raven).

3.1.2. Efecto del Tratamiento Térmico en la Microestructura.

El efecto de los tratamientos térmicos en la cristalinidad de los diferentes materiales compuestos se presenta en las Figuras 3.1 a 3.8. En la Figura 3.1 se reporta el patrón de DRX de películas compuestas de $\text{TiO}_2/\text{A-2273}$. En el primer recuadro de la figura se muestra el espectro del sustrato de acero inoxidable, caracterizado por los picos a $2\theta = 44^\circ$ y 51° . En los siguientes recuadros se muestra el espectro de películas sin tratamiento térmico y provenientes de baños con 2, 3 y 4 horas de inmersión. Los espectros se obtuvieron mediante la técnica de película delgada (ángulo rasante), con un ángulo de incidencia de 1.5° . Bajo estas condiciones, mucha de la contribución del sustrato es filtrada, enfatizándose la contribución de la película.

Como se puede observar en la Figura 3.1, la película compuesta sólo reporta dos picos adicionales a los del sustrato. Estos se localizan a $2\theta = 22^\circ$ y 25° . El pico a 25° corresponde al pico principal de la fase del TiO_2 denominada Anatasa (JCPDS:XXX), que indica un crecimiento preferencial de los planos (101). El pico a 22° aparece en muchos de los materiales elaborados sobre sustratos de acero inoxidable, por lo que creemos se debe a algún compuesto con Fe. La mayoría de los Titanatos (entre ellos, FeTiO_3), muestran un pico de difracción importante alrededor de 22° . De la poca información que se pueden sacar de los espectros mostrados en la Figura 3.1, se puede concluir que el tiempo de inmersión no parece afectar la intensidad relativa de los picos relacionados con la presencia de compuestos de Ti. El componente carbón, analizado como polvo, muestra picos muy anchos característicos de un material amorfo. Ya que la intensidad máxima de estos picos es a $2\theta = 25^\circ$ y 44° , la diferenciación con los picos de Anatasa o acero es conflictiva. También hay que mencionar que tanto el carbón hexagonal (JCPDS: 26-1083, 80-0004) como el grafito (JCPDS: 75-2078), muestran picos de difracción que se confunden con la fase del TiO_2 denominada Rutilo (JCPDS: XXX). El criterio más confiable en la asignación de los picos fue analizar la distorsión de las difracciones de Anatasa y acero, así como tener en cuenta la tendencia reportada en la literatura de que la cristalinidad del negro de carbón aumenta con la temperatura. En cuanto a la cristalinidad de películas elaboradas con Raven, la Figura 3.2 reporta características muy similares a las ya comentadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

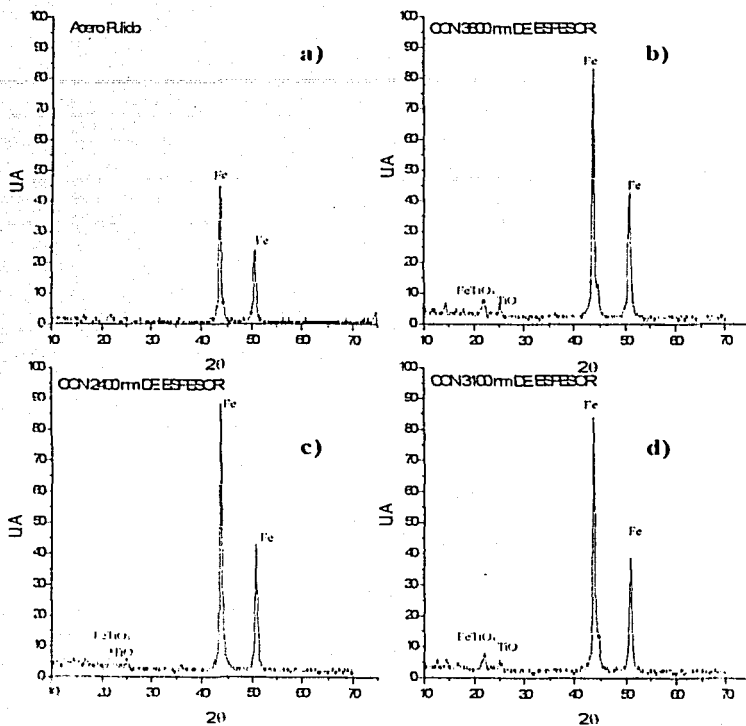


Figura 3.1. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras Acero/ TiO₂/A-22773, con 20% en peso de carbón. Películas sin tratamiento térmico obtenidas en baños de sol-gel con duración de: b) 2 h; c) 3 h; d) 4 h. Análisis efectuado con la geometría de película delgada, con ángulo de incidencia de 1.5°.

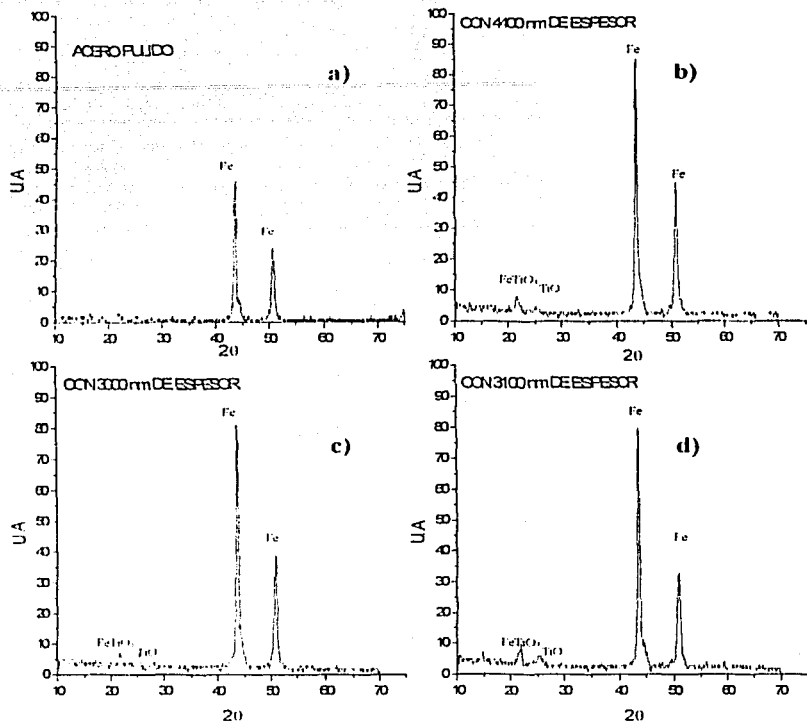


Figura 3.2. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras Acero/ TiO_2 /RAVEN, con 20% en peso de carbón. Películas sin tratamiento térmico obtenidas en baños de sol-gel con duración de: b) 2 h; c) 3 h; d) 4 h. Análisis efectuado con la geometría de película delgada, con ángulo de incidencia de 1.5° .

Los cambios en cristalinidad inducidos por tratamientos térmicos se muestran en las Figuras 3.3 a 3.5 para películas compuestas de TiO_2/Λ -22773, y en las Figuras 3.6-3.8 para películas compuestas de TiO_2 /Raven. Los recuadros en las figuras indican la temperatura del tratamiento térmico, así como el espesor de la película horneada. El espesor de la muestra sin tratamiento térmico se indica al pie de figura. Varias cosas se pueden comentar del análisis de estas secuencias: a) independientemente del tipo de carbón, el tratamiento térmico aumenta la intensidad del pico asignado a Anatasa (101); b) el pico a 45° es muy importante en todas las muestras tratadas a temperaturas de 300°C o superiores; c) la

relación de la intensidad del pico a 45° y la del pico perteneciente al sustrato (44°), disminuye con temperatura en películas elaboradas con A-22773, lo que es congruente con el adelgazamiento de las películas reportado en la Tabla 3.1; d) en películas elaboradas con Raven, la razón de la Intensidad (45°)/Intensidad (44°) permanece igual en las muestras provenientes de baños de inmersión de 2 y 4 h, esto es, en las películas más gruesas, y únicamente parece crecer en las muestras más delgadas de Raven (las obtenidas a 3 h de inmersión).

Es claro que el comportamiento con temperatura y espesor del pico a 45° no permite hacer una asignación definitiva de su identidad. Los compuestos que pueden difractar cerca de 45° incluyen al carbón, los planos (210) del Rutilo, carburos y óxidos de Fe. En ambientes de alta temperatura, el carbón puede evaporarse si el ambiente no es inerte (presencia de fugas), explicando alguna de las tendencias observadas. En cuanto al Rutilo, es una fase que se favorece a alta temperatura, por lo que no es congruente que los espectros no muestren un crecimiento franco de este pico, tal y como sucede con el pico de la Anatasa. Por otro lado, la formación de óxidos de Fe es particularmente probable a alta temperatura y tendría una tendencia en el espesor de la película opuesta a la de la evaporación de carbón. Esto es, el espesor aumentaría con temperatura por la incorporación del oxígeno. En toda esta ambigüedad, lo que sí es un hecho, es que las películas horneadas en el rango de $400-600^\circ\text{C}$ tienen la razón de la intensidad a 45° (Rutilo, óxido, carbón)/intensidad a 25° (Anatasa) mucho mayor si el carbón es Raven. Esto podría deberse a la mayor área superficial/menor tamaño de partícula del A-22773, que una vez activado térmicamente puede penetrar mejor en la matriz de TiO_2 , evitando la formación de islas de carbón y por ende contribuciones en el pico a 45° . Estos cambios de microestructura provocados por las propiedades fisicoquímicas del componente carbón, muy probablemente influyen en las propiedades ópticas de las películas compuestas.

Los estudios de DRX se realizaron también con ángulos de incidencia de 0.5° . La información obtenida es similar a la ya comentada, validándose la asignación de los picos correspondientes al acero inoxidable. Quizás lo único que pudiera comentarse es que los picos del acero inoxidable a $2\theta = 44^\circ$ y 51° pudieran contener la contribución de otro compuesto. A menor ángulo de incidencia se espera que las difracciones correspondientes al sustrato disminuyan de forma pareja, y en nuestros análisis el pico a 44° disminuyó más que el de 51° .

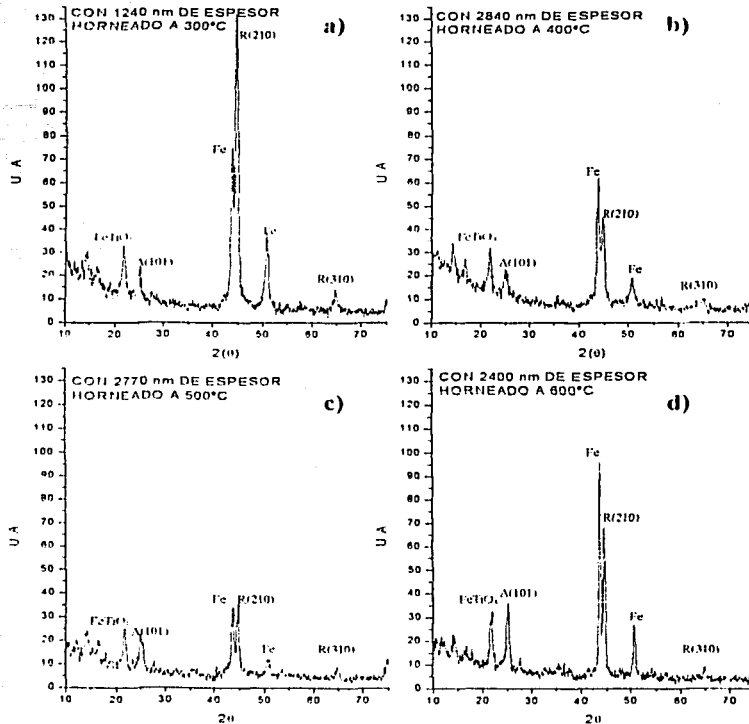


Figura 3.3. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/TiO₂/A-22773. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 2 horas y sujetas a tratamiento térmico a diferentes temperatura. El espesor promedio de la película sin hornear es de 3800 nm. Los espectros de las películas tratadas a 100 y 200°C se descartaron en esta secuencia, ya que el efecto no es muy notable y se parecen mucho a las películas sin tratamiento térmico presentadas en la Figura 3.1 El análisis se hizo con geometría de película delgada, con ángulo de incidencia de 1.5°.

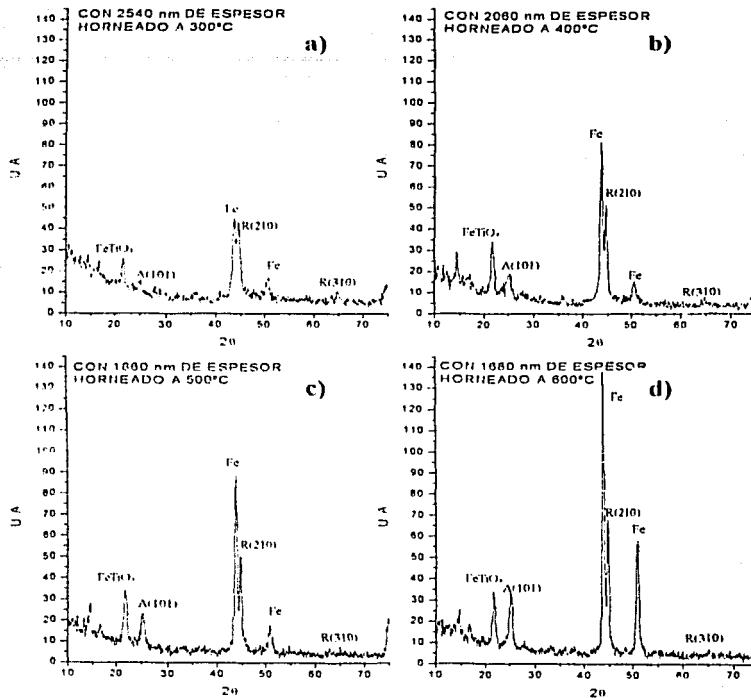


Figura 3.4. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ $\text{TiO}_2/\text{A-22773}$. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 3 horas y sujetas a tratamiento térmico a diferentes temperatura. El espesor promedio de la película sin hornear es de 2400 nm. (Ver detalles en el título de la Figura 3.3)

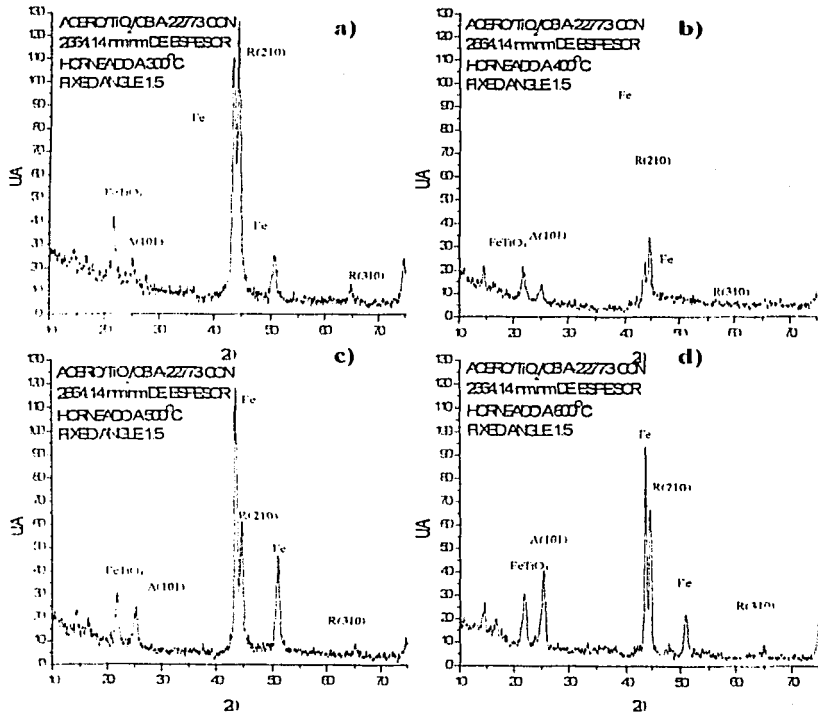


Figura 3.5. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/TiO₂/A-22773. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 4 horas y sujetas a tratamiento térmico a diferentes temperatura. El espesor promedio de la película sin hornear es de 3100 nm. (Ver detalles en el título de la Figura 3.3)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

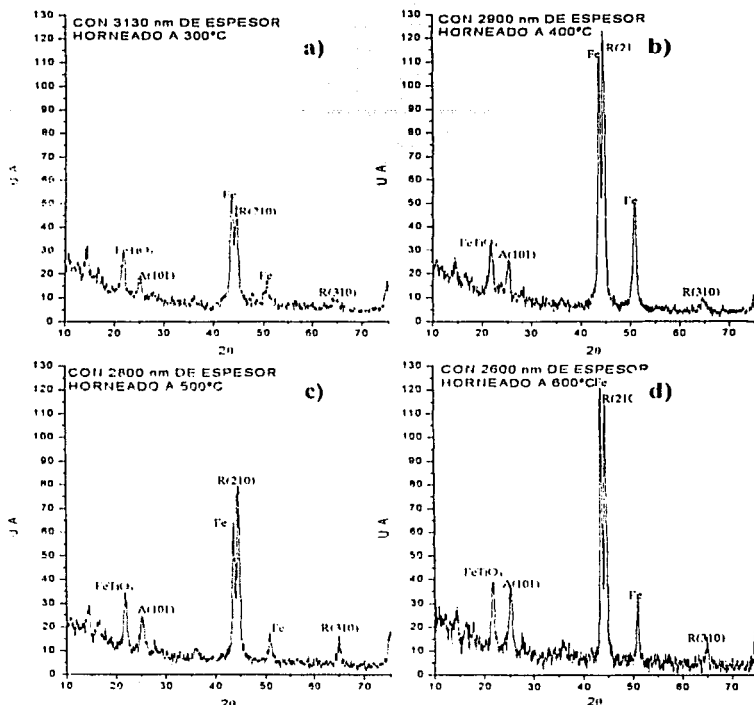


Figura 3.6. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ TiO_2 /RAVEN. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 2 horas y sujetas a tratamiento térmico a diferentes temperatura. El espesor promedio de la película sin hornear es de 4500 nm. Los espectros de las películas tratadas a 100 y 200°C se descartaron en esta secuencia, ya que el efecto no es muy notable y se parecen mucho a las películas sin tratamiento térmico presentadas en la Figura 3.2 El análisis se hizo con geometría de película delgada, con ángulo de incidencia de 1.5°.

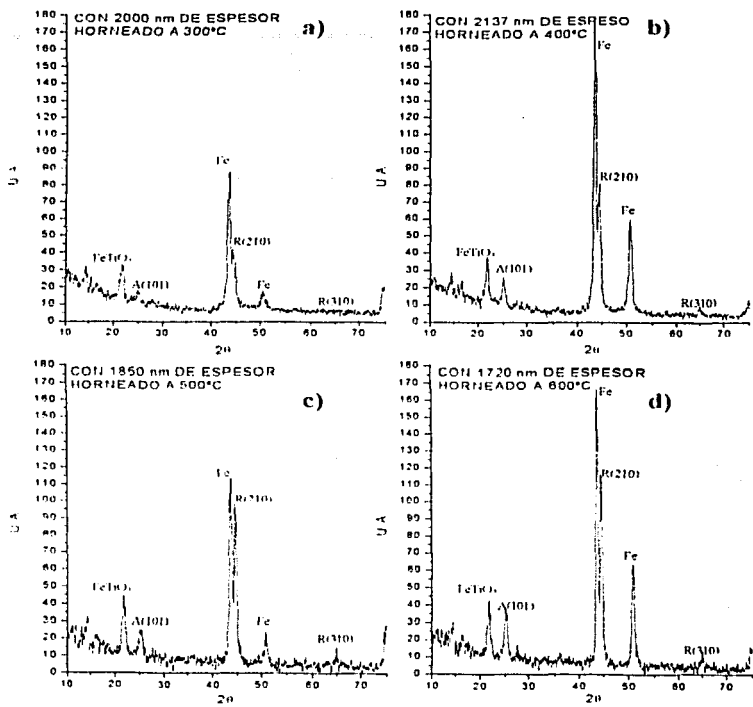


Figura 3.7. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/TiO₂/RAVEN. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 3 horas y sujetas a tratamiento térmico a diferentes temperatura. El espesor promedio de la película sin hornear es de 3000 nm. (Ver más detalle en el título de la Figura 3.6).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

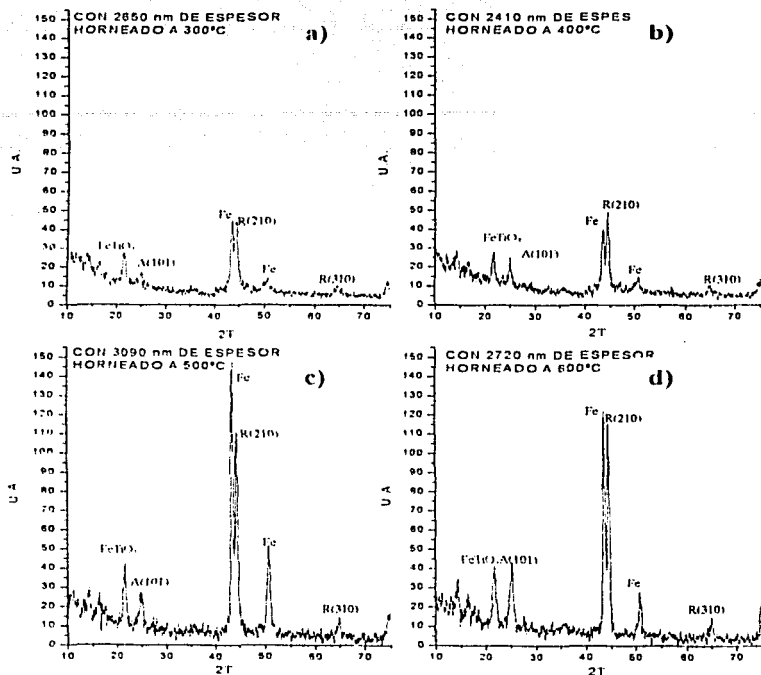


Figura 3.8. Espectros de Difracción de Rayos X de heteroestructuras de Acero/ TiO_2 /RAVEN. Películas obtenidas por baños de sol-gel de 4 horas y sujetas a tratamiento térmico a diferentes temperatura. El espesor promedio de la película sin hornear es de 3150 nm. (Ver más detalle en el título de la Figura 3.6).

3.1.3. Efecto del Tratamiento Térmico en la Reflectancia Especular.

Compositos de TiO₂/A-22773.

La Figura 3.9 reporta la reflectancia especular en función de la temperatura del tratamiento térmico de películas de TiO₂/A-22773 obtenidas con tiempos de inmersión de 2 horas. El espesor de las películas previo al tratamiento térmico es de ~ 3800 nm (Tabla 3.1). Los horneados a baja temperatura (100 y 200 °C) se realizaron en una mufla sin atmósfera controlada ya que a estas temperaturas no se corre el riesgo de perder el negro de carbón. En general, la Figura 3.9 indica que la reflectancia especular aumenta con la temperatura de horneado, a la vez que se observa un corrimiento hacia el azul de la longitud de onda a la cual el tandem cambia de absorbedor a reflector (λ_i). Se observa un comportamiento anómalo en la muestra sin hornear (no sigue la secuencia), mismo que puede deberse al exceso de agua retenido por el surfactante. Por otro lado, los cambios en la respuesta óptica a temperaturas mayores, se deben a que el surfactante (tritón) se degrada, de manera que disminuye el espesor de la película y se elimina un componente con alta absorbancia en el infrarrojo. La desaparición de grupos funcionales asignados al tritón y al isopropóxido de Titanio utilizados en el baño del sol-gel es clara en esta figura arriba de 300 °C. A partir de 300 °C también son notorios los cambios en la absorción del pico correspondiente al enlace Ti-O ($\lambda > 10,000$ nm). La completa conversión de los oxihidróxidos de Ti en TiO₂, así como el aumento en cristalinidad (incremento en el tamaño de grano) del óxido de titanio sin duda pueden correlacionarse con el aumento en cristalinidad de la fase Anatasa observado en los estudios de DRX. En estas películas el aumento de la reflectancia especular en la región del infrarrojo correlaciona muy bien con el adelgazamiento de la película a mayor temperatura. Ya que los tratamientos térmicos a temperaturas mayores de 200 °C se hicieron en atmósfera inerte, con flujo abundante de nitrógeno, es improbable que el adelgazamiento de la película se deba a la oxidación del negro de carbón. Los espectros de FTIR avalan que se debe principalmente a la eliminación de los componentes orgánicos del baño de sol-gel.

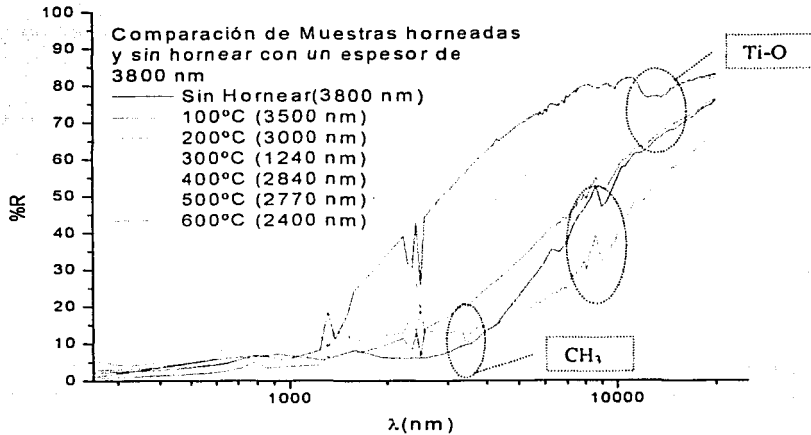


Figura 3.9. Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO_2 /A-22773. Espesor inicial de película: 3800 nm.

El efecto de la temperatura en las propiedades ópticas de películas más delgadas (2400 nm) de TiO_2 /A22773 se reporta en la Figura 3.10. A excepción de la película horneada a 300 °C, la tendencia es la misma: comportamiento anómalo de la muestra sin hornear, mayor reflectancia y menor λ_1 a mayor temperatura de horneado. En estas muestras también se observan los picos de absorción en el lejano infrarrojo correlacionados con la transformación amorfo-cristalina del TiO_2 . Por otro lado, además de los picos de reflectancia de los componentes orgánicos del baño de sol-gel, observados en la zona del infrarrojo, se observan picos en la zona del visible (entre 700 y 800 nm). Estos también se observan en películas con mayor espesor (Figura 3.9) y no parecen depender de la temperatura del tratamiento térmico. La alta reflectancia en el infrarrojo de las películas horneadas a 300 °C sugiere una gran porosidad en la microestructura del compuesto, pudiendo ser debida a problemas experimentales (oxidación/eliminación del carbón debidas a alguna entrada de aire).

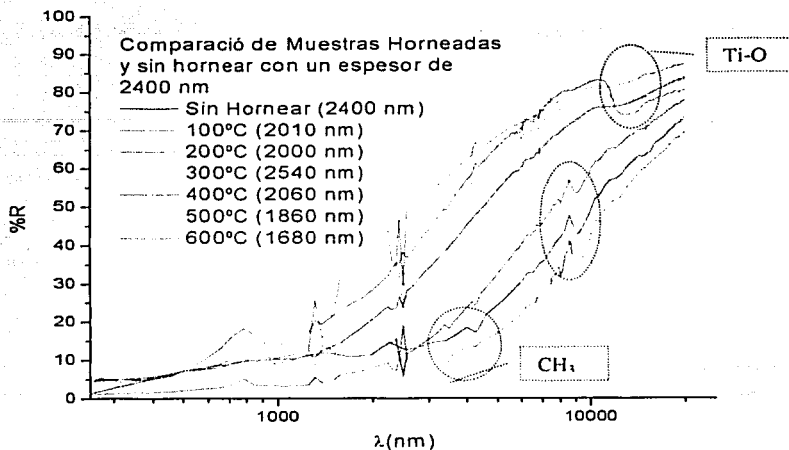


Figura 3.10. Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO_2 /A-22773. Espesor inicial de película: 2400 nm.

La Figura 3.11 muestra la reflectancia especular de películas provenientes de baños de inmersión con 4 horas de duración. El espesor de estas películas es mayor que el obtenido en baños de 3h, pero menor que el obtenido en baños de 2h. La poca correspondencia entre la duración del baño y el espesor de la película se debe a que el proceso de depósito concurre paralelamente con el proceso de gelación. El primero tiende a aumentar el espesor, pero el segundo involucra la eliminación de alcohol de la película. En los baños de inmersión de 2 h el depósito es más importante que la gelación, mientras que en el de 4h la gelación se convierte en dominante. Esto explica la diferencia de la reflectancia especular de las películas horneadas a 100 °C y provenientes de baños de 2h y 4 h de duración (Figuras 3.9 y 3.11). En la Figura 3.11, otra vez se observa que las películas horneadas a 300 °C se salen del patrón observado en las otras muestras. Si este comportamiento es real, sucede en películas con tiempos de gelación superiores a 2 horas. Una posible explicación podría ser la segregación abrupta del exceso de agua estructural /surfactante a 300 °C, lo que provocaría gran porosidad. A temperaturas mayores se favorecería la compactación de la película y la completa eliminación de los componentes orgánicos del baño de sol-gel, disminuyendo el grado de porosidad de la microestructura. La dependencia de este proceso de eliminación/compactación con el espesor de la película soporta la explicación dada (comparar la curva de 300 °C en las figuras 3.10 y 3.11).

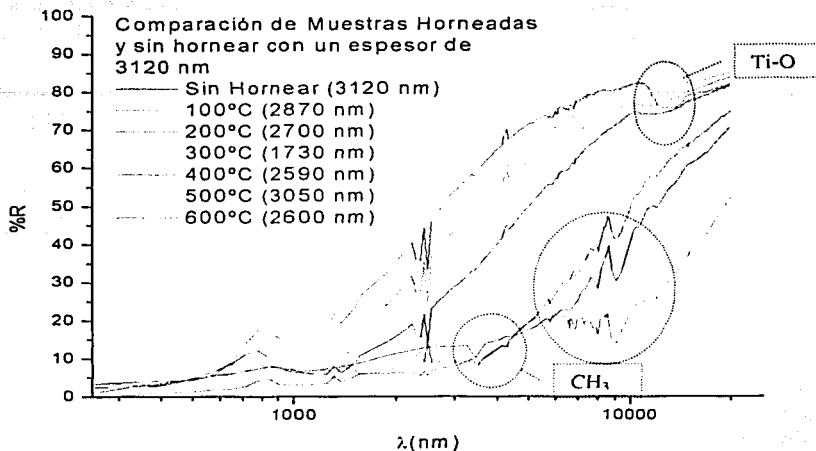


Figura 3.11. Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO_2 / A-22773. Espesor inicial de película: 3120 nm.

Los resultados presentados en las gráficas anteriores se realizaron en espectrofotómetros diferentes (SHIMADZU modelo UV-3101PC y BRUKER FTIR5000) para cubrir el rango de 250 nm a 22500 nm. Las gráficas de reflectancia especular de ambos espectrofotómetros se unieron utilizando el criterio de interpolar los puntos en la zona de traslape de ambos equipos. En la mayoría de las películas la coincidencia de los puntos en la zona de traslape fue excelente, y en el peor de los casos no fue mayor a 5%.

Compositos de TiO_2 RAVEN.

Los efectos del tratamiento térmico en la reflectancia especular de sistemas tandem acero/ TiO_2 /NC se pueden deber no tan sólo a los cambios estructurales que sufre la titania, sino que el tipo de negro de carbón también puede influir en los cambios estructurales del material compuesto. La presencia/ausencia de grupos funcionales en el negro de carbón y su tamaño de partícula son importantes en determinar su miscibilidad/afinidad con la titania, así como su estabilidad térmica. Las Figuras 3.12 a 3.14 reportan el efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de compositos de TiO_2 /Raven. El tamaño de partícula del Raven es mayor al A-22773 y su estructura se asemeja a la obtenida en el humo de una vela. Es apropiado recordar que el proceso de humeado es común en la fabricación de superficies absorbedoras de concentradores solares.

TRABAJE SIN
FALLA DE ORIGEN

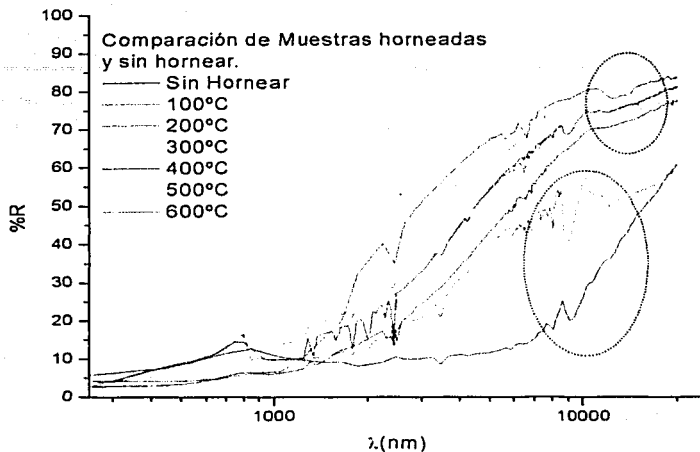


Figura 3.12. Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO_2 /RAVEN. Espesor inicial de película: 4500 nm.

La elaboración de las películas con Raven es similar a la reportada en las películas con carbón A-22773. Aún así, los baños con el mismo tiempo de inmersión producen películas más gruesas con el carbón tipo Raven. Con tiempos de inmersión de 2 horas se obtienen películas con espesor de ~ 4500 nm (comparar con los 3800 nm observados en películas con A-22773). El mayor espesor explica la gran absorbancia del material compuesto observado en la curva sin hornear de la Figura 3.12. La sensibilidad de la película compuesta a la temperatura de horneado también es diferente. Hay un aumento abrupto en la reflectividad especular de la película en la zona del infrarrojo a temperaturas tan bajas como 100°C . El aumento gradual de la reflectividad y el corrimiento de λ_1 a longitudes de onda menores se aprecia hasta 300°C . A esta temperatura se observa otra vez la regresión de la tendencia, misma que se vuelve a revertir a $500 - 600^\circ\text{C}$. La fácil deshidratación de la película es congruente con la menor área superficial del Raven. La evolución de las curvas con temperatura sugiere que la zona de mayor reflectancia en el visible se debe a los cambios estructurales provocados por la interacción carbón/surfactante. La completa eliminación de los componentes orgánicos del baño de sol-gel parece provocar que las películas horneadas a $400 - 600^\circ\text{C}$ presenten la menor reflectancia especular en el visible. Estas películas tienen una mínima reflectancia en la región ultravioleta y máxima en el infrarrojo, asemejándose a las reportadas en la literatura y presentadas en el capítulo 1 (Figura 1.7).

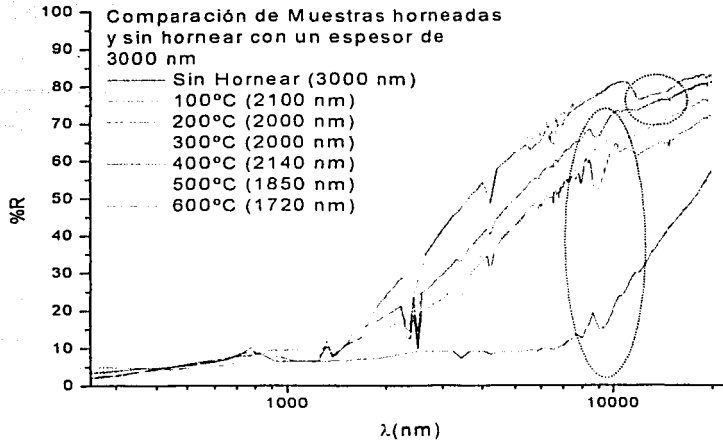


Figura 3.13. Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO_2 /RAVEN. Espesor inicial de película: 3000 nm.

Al igual que con las películas compuestas basadas en A-22773, los baños de inmersión mayores a 2 h producen películas de TiO_2 /Raven con menor espesor (~3000-3150 nm). El efecto de los tratamientos térmicos en la reflectancia especular de estas películas se presenta en las Figuras 3.13 y 3.14. La Figura 3.13 indica que la reflectancia especular en la zona del visible de películas provenientes de baños de inmersión de 3 h es mínima e independiente de la temperatura. Por otro lado, a pesar de su menor espesor, las películas incrementan más lentamente la reflectancia especular en la región del cercano infrarrojo. La inspección visual de estas películas indica que son más opacas que las obtenidas con 2 horas de inmersión. A 4 horas de inmersión (Figura 3.14), el espesor de la película incrementa ligeramente quedando con valores de 3150 nm, inferior a los 4500 nm obtenidos a 2 horas de inmersión. En estas películas no hay una tendencia clara de la reflectancia especular en la zona del visible. Esto es, la reflectancia a 700-800 nm es diferente en las diferentes curvas presentadas, lo que difiere con el comportamiento de las películas provenientes de baños de 3h, y no muestra valores mayores en las películas sometidas a tratamientos menores a 400 °C, lo que difiere con las películas obtenidas en baños de 2h.

TRABAJO CON FALLA DE ORIGEN

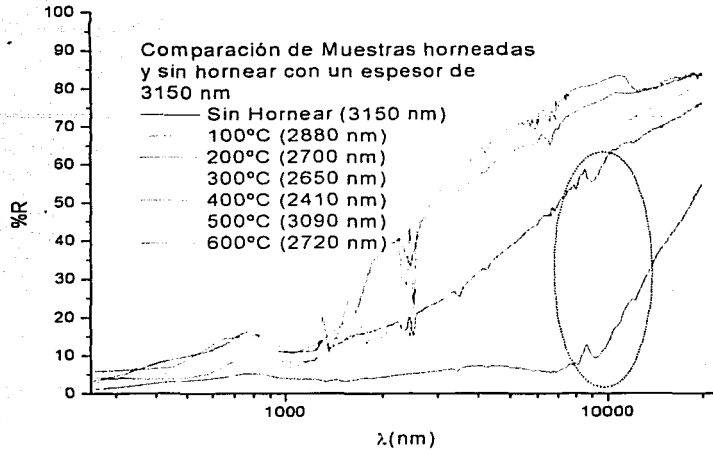


Figura 3.14. Efecto de la temperatura de horneado en la reflectancia especular de películas de TiO_2 /RAVEN. Espesor inicial de la película: 3150 nm.

Al igual que lo observado en materiales elaborados con A-22773, el espectro de FTIR indica que la eliminación de agua y componentes orgánicos sucede a temperaturas inferiores a 300 °C, mientras que la transformación del enlace Ti-O tiene lugar arriba de 400 °C.

La diferente microestructura de películas de TiO_2 /A-22773 y TiO_2 /Raven, inferida de los estudios de DRX, sugeriría un sistema más homogéneo en las películas del primero tratadas arriba de 300 °C. En las películas con Raven, la microestructura parece corresponder a un sistema estratificado. Esto es difícil de apreciar en las diferentes respuestas ópticas presentadas, donde mucha de la diferencia observada se manifiesta en las películas con tratamientos térmicos a baja temperatura.

3.1.4. Efecto del Tratamiento Térmico en la Reflectancia Total en el UV-Vis.

El uso de películas compuestas como materiales absorbedores requiere que la reflectancia total en el rango del visible sea mínima. Por reflectancia total se entiende la suma de las contribuciones debido a la reflectancia difusa y a la especular.

En la Figura 3.15 a) se muestra la reflectancia del acero y de las películas de acero/TiO₂ en función de las horas del baño de sol-gel. También se muestran curvas provenientes de materiales compósitos con 10% negro de carbón. La importancia de estas curvas es identificar las transiciones debido al acero, al TiO₂ y al carbón. La transición a 800 nm se observa en el acero y aparece distorsionada en las demás curvas debido a que en este rango el espectrofotómetro realiza el cambio automático de detector. No hay transiciones adicionales en el rango del visible en las curvas de acero/TiO₂. La presencia de carbón en la matriz de TiO₂ ocasiona picos en el rango del cercano infrarrojo. Esta información permite hacer un análisis más certero de los sistemas tandem de interés presentados en las Figuras 3.16 a 3.18, donde se compara la reflectancia total de los sistemas tandem acero/TiO₂-A22773 con los de acero/TiO₂-Raven. Las figuras muestran también el efecto de la temperatura de horneado en las propiedades ópticas de las películas.

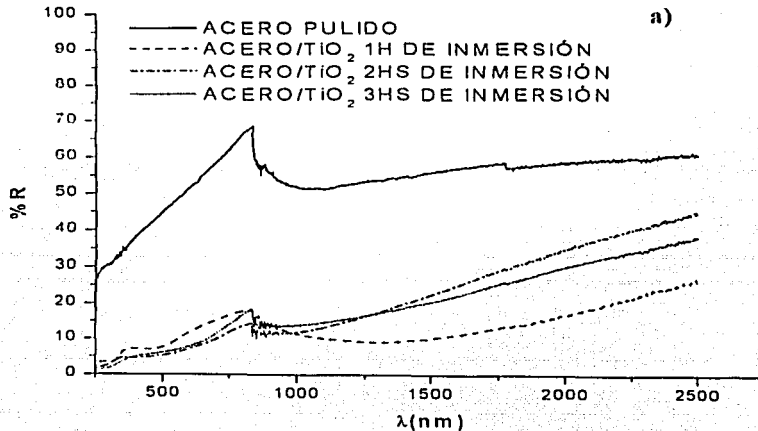


Figura 3.15 a) Comparación de el sustrato de acero, con los que tienen un baño con TiO₂ a diferentes tiempos de contacto.

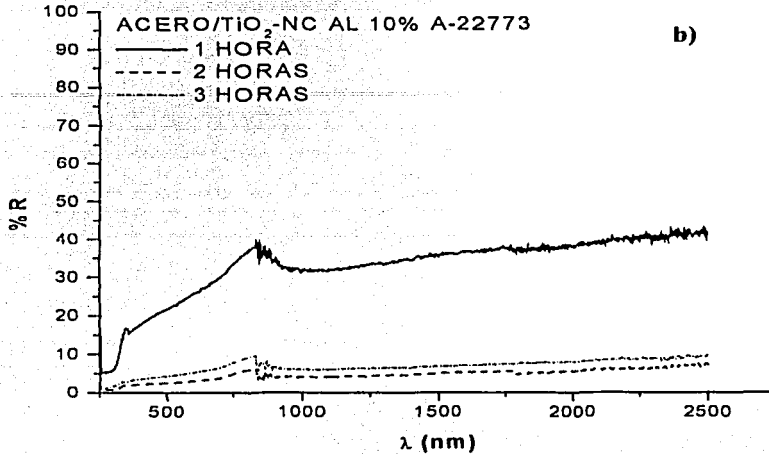


Figura 3.15 b) Comparación de las muestras elaboradas con 10% de negro de carbón tipo A-22773, con diferentes tiempos de contacto.

Las películas provenientes de baños de sol-gel de dos horas de inmersión se comparan en la Figura 3.16. Hay que recordar que el espesor de las películas basadas en Raven es mayor que el de las basadas en A-22773 principalmente en las películas sin tratamiento térmico o tratadas a temperaturas menores de 400 °C. En el rango de 400° - 600 °C el espesor de las películas de ambos carbonos es similar. Mucha de la diferencia entre ambos carbonos se manifiesta en el rango de temperatura en donde el espesor de las películas es diferente. Sin embargo, en el rango de temperatura donde los espesores son equivalentes, es notoria la mayor reflectancia en el rango del cercano infrarrojo del material con A-22773. En general, se puede decir que la reflectancia de los materiales con A-22773 (Fig. 3.16 (a)) es menor que la observada en los materiales con Raven (Fig. 3.16 (b)). En particular, llama la atención la mayor dispersión de las curvas a diferentes temperaturas observadas en el Raven.

En cuanto a los máximos de reflectancia observado en la Figura 3.16 - 3.18, estos pueden identificarse con transiciones ópticas reportadas para el TiO₂ y para el carbón. El máximo a 2.7 eV (450 nm) se identifica con la brecha de banda (E_g) de transiciones indirectas de TiO₂. El máximo a 0.8-0.9 eV (1500 nm) ha sido reportado como la brecha de banda de transiciones directas de carbón, mientras que el máximo a 0.6 - 0.65 eV (2000 nm) corresponde a transiciones indirectas. El máximo a 1.5 - 1.6 eV (800 nm) puede deberse al sustrato.

Es interesante comentar que en las películas elaboradas con el carbón de mayor área superficial (A-22773), la secuencia de curvas es muy parecida a la presentada por

pigmentos inorgánicos de FeMnCuO_x embebidos en matriz de silicón y denominados recubrimientos TSS. Esto es, pinturas selectivas donde la reflectancia se controla por el espesor del recubrimiento aplicado sobre aluminio. En el caso de materiales con A-22773, el comportamiento espectral selectivo se logra con la temperatura de horneado. Como se puede observar en las Figuras 3.16 (a), 3.18 (a) la reflectancia se controla con la temperatura de horneado, pero hay que eliminar los tratamientos térmicos a 100° y 600°C . La tendencia también es clara en películas más delgadas provenientes de baños de 3 h (Fig. 3.17 (b)). Por otro lado, tal selectividad no se observa en las curvas pertenecientes a los materiales de Raven (Figuras 3.16 (b), 3.17 (b) y 3.18 (b)), corroborando la influencia de las propiedades fisicoquímicas del carbón en la microestructura de la película. En este carbón llama la atención la alta reflectancia en el visible de los materiales horneados a baja temperatura.

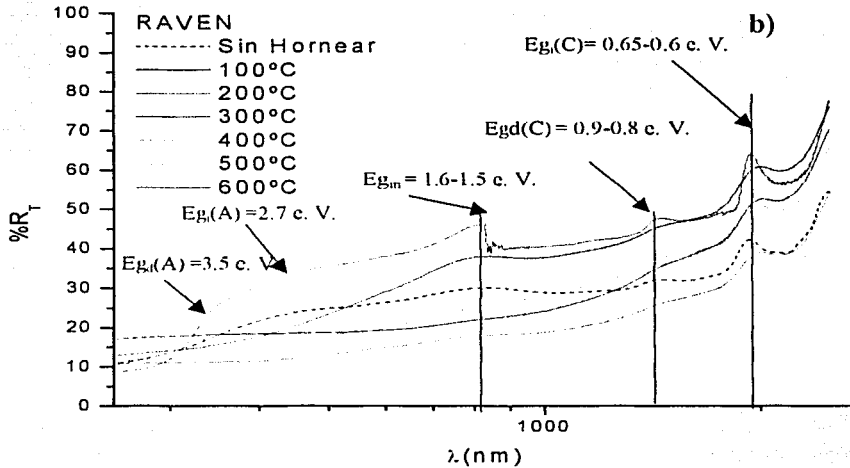
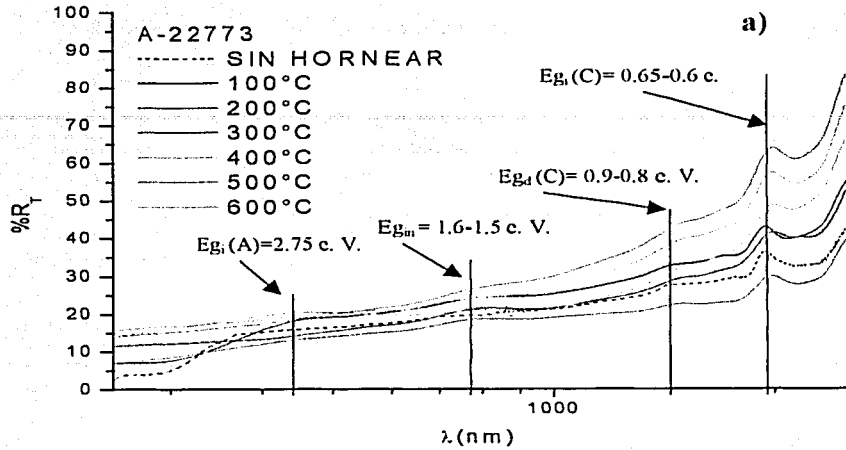


Figura 3.16. Reflectancia total de heteroestructuras de Acero/TiO₂/Negro de Carbón: a) A-22773; b) RAVEN. Películas obtenidas en baños de sol-gel de 2 horas.

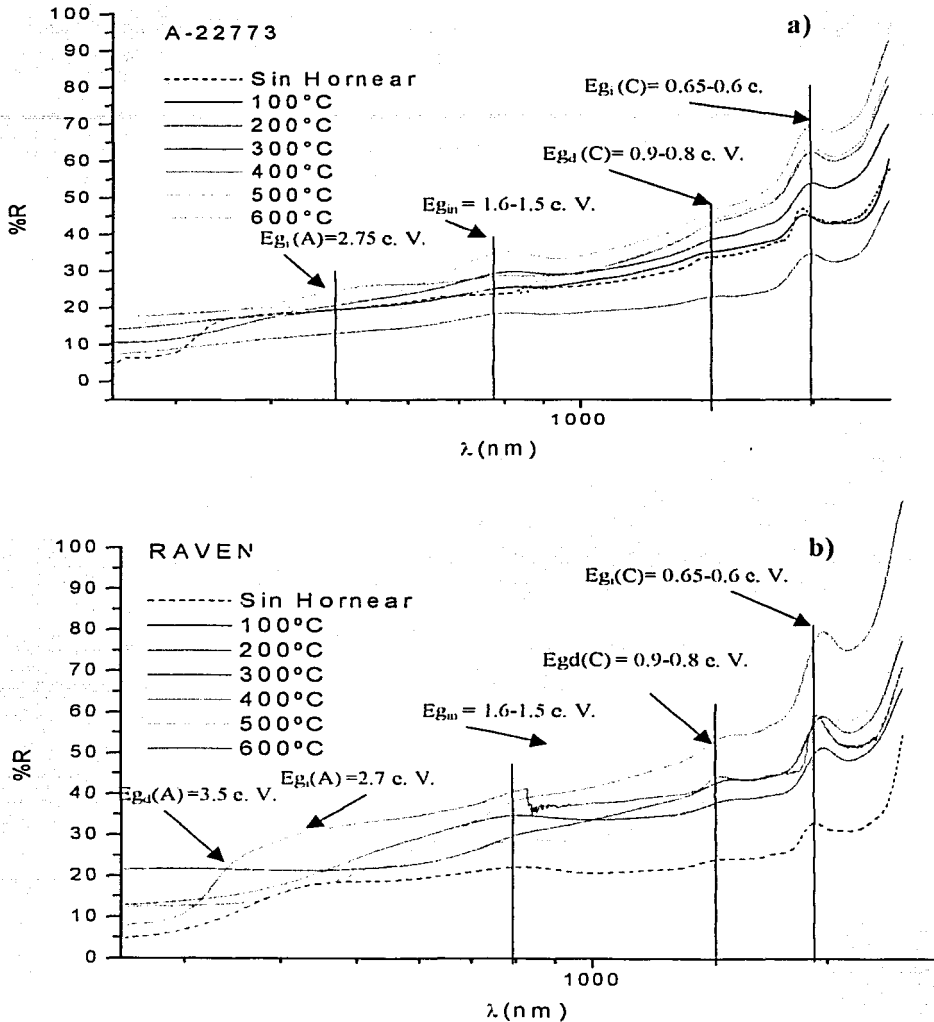


Figura 3.17. Reflectancia total de heteroestructuras de Acero/TiO₂/Negro de Carbón: a) A-22773; b) RAVEN. Películas obtenidas en baños de sol-gel de 3 horas.

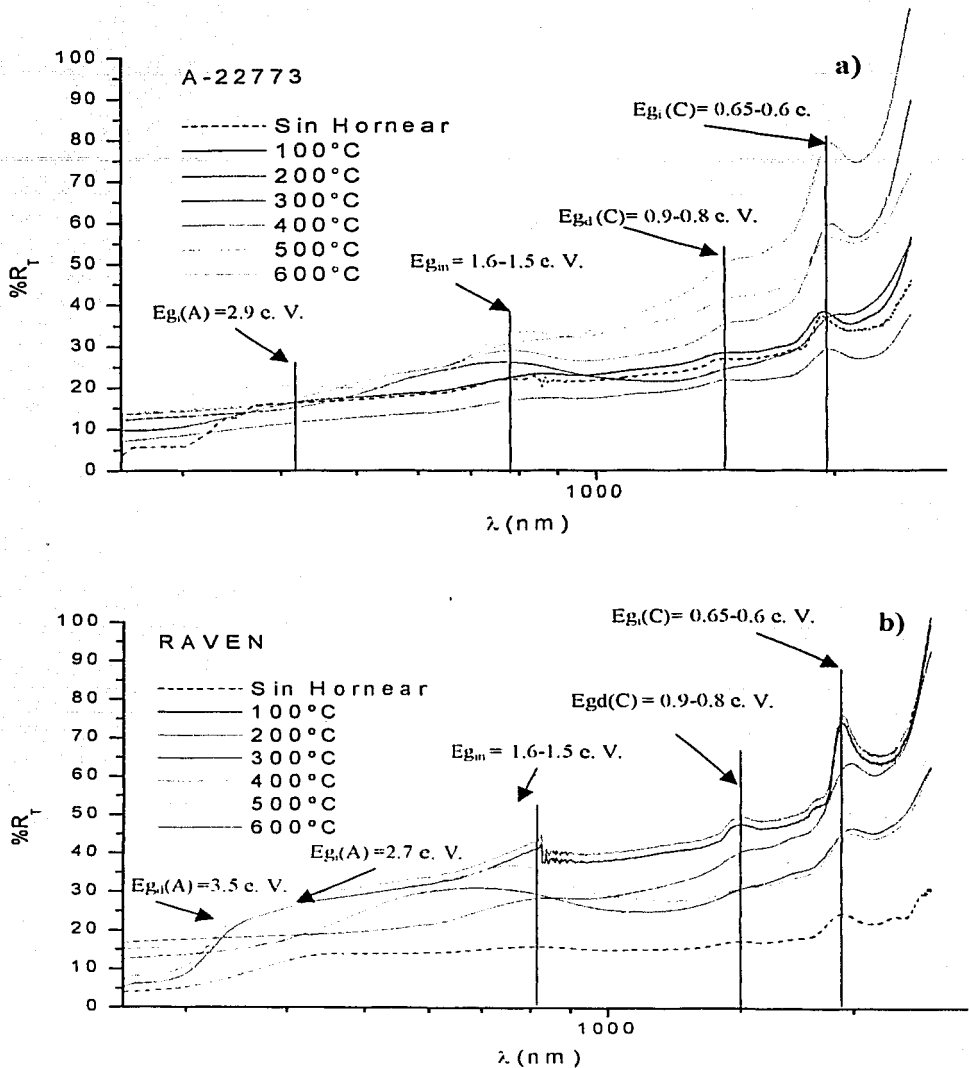


Figura 3.18. Reflectancia total de heteroestructuras de Acero/TiO₂/Negro de Carbón: a) A-22773; b) RAVEN. Películas obtenidas en baños de sol-gel de 4 horas.

3.1.5. Efecto del Tiempo de Inmersión en la Reflectancia Especular.

La comparación de los sistemas tándem en función de la duración del baño de sol-gel también arroja información valiosa. Las Figuras 3.19 a 3.22 comparan la reflectancia especular de películas provenientes de baños con diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón. En la Figura 3.19 se presenta la comparación de películas tratadas a 300 °C, la Figura 3.20 la de películas tratadas a 400 °C, las Figuras 3.21 y 3.22 las tratadas a 500 °C y 600 °C, respectivamente.

Como se puede observar en las figuras, la reflectancia en la región del infrarrojo de los materiales con A-22773 es sensible a la duración del baño en películas tratadas a temperaturas de 300 °C o menores. Arriba de esta temperatura la dispersión de las curvas es mínima y sólo el máximo en el visible (700 - 800 nm) parece crecer con la duración del baño, mostrando también un ligero corrimiento al azul. Nuestra impresión es de que se trata de la oxidación del acero inoxidable. Esto es, la formación de óxidos o la posible sensibilización del TiO₂ por óxidos o iones Fe pudiera facilitarse en baños con mayor duración. En cuanto a las curvas del Raven, la dispersión de la reflectancia especular en el infrarrojo es mayor que la observada para el A-22773. Así mismo, la intensidad del pico alrededor de 700 - 800 nm no tiene una correlación clara con la duración del baño de sol-gel, aunque el corrimiento al azul en los baños de 4 h parece recurrente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

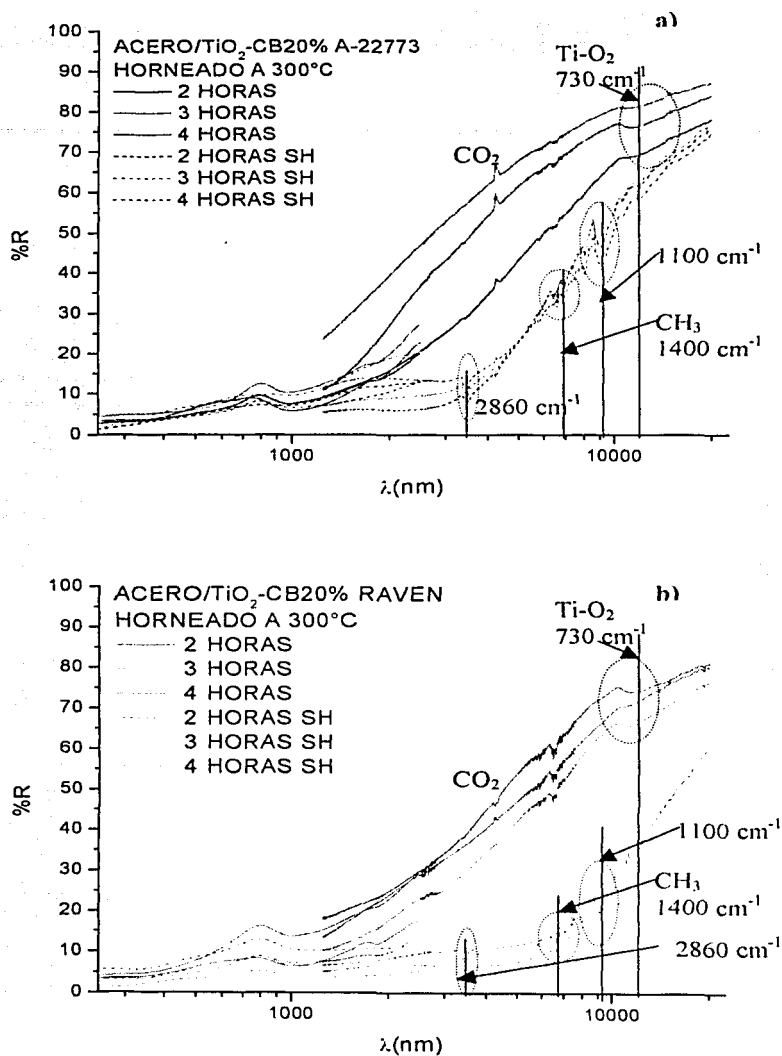


Figura 3.19 . Comparación de la reflectancia especular de películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón, a) A-22773 y b) RAVEN. Tratadas a 300°C.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

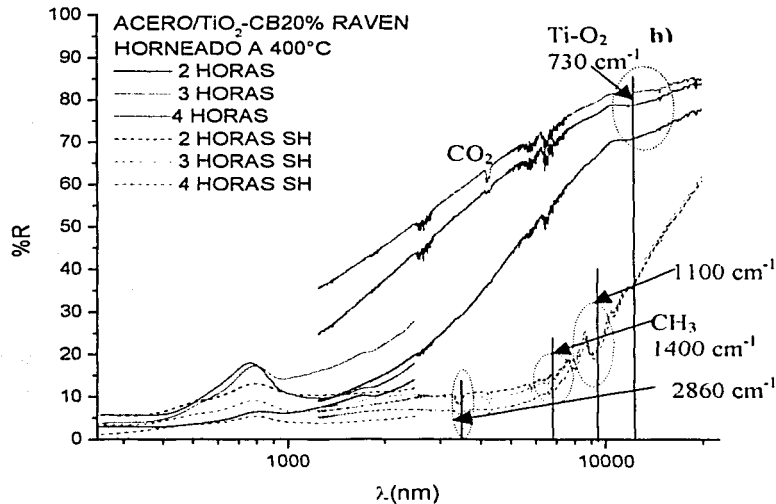
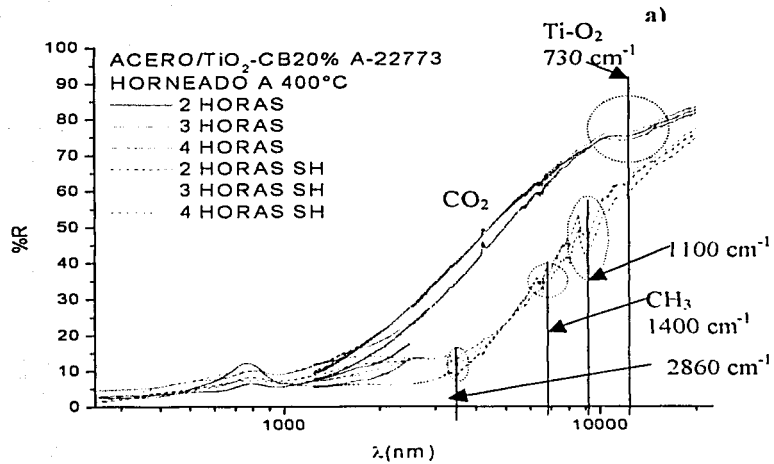


Figura 3.20 . Comparación de la reflectancia especular de películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón, a) A-22773 y b) RAVEN. Tratadas a 400°C.

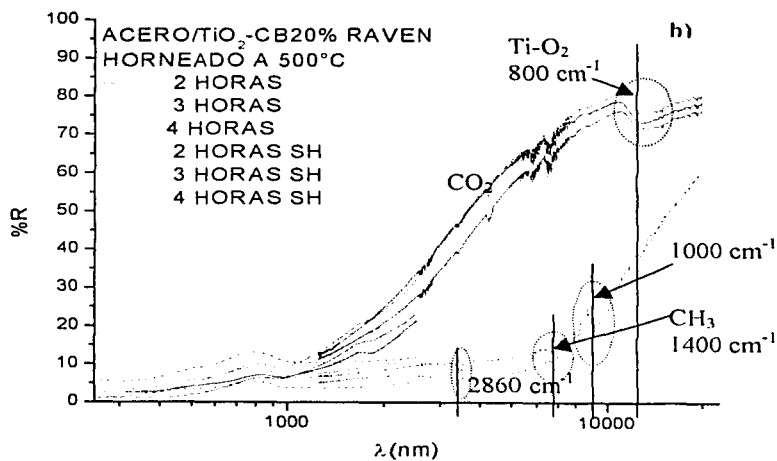
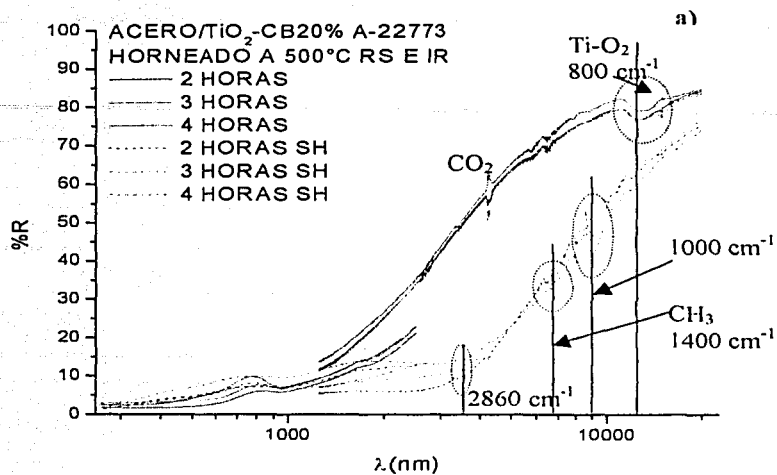


Figura 3.21. Comparación de la reflectancia especular de películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón, a) A-22773 y b) RAVEN. Tratadas a 500°C.

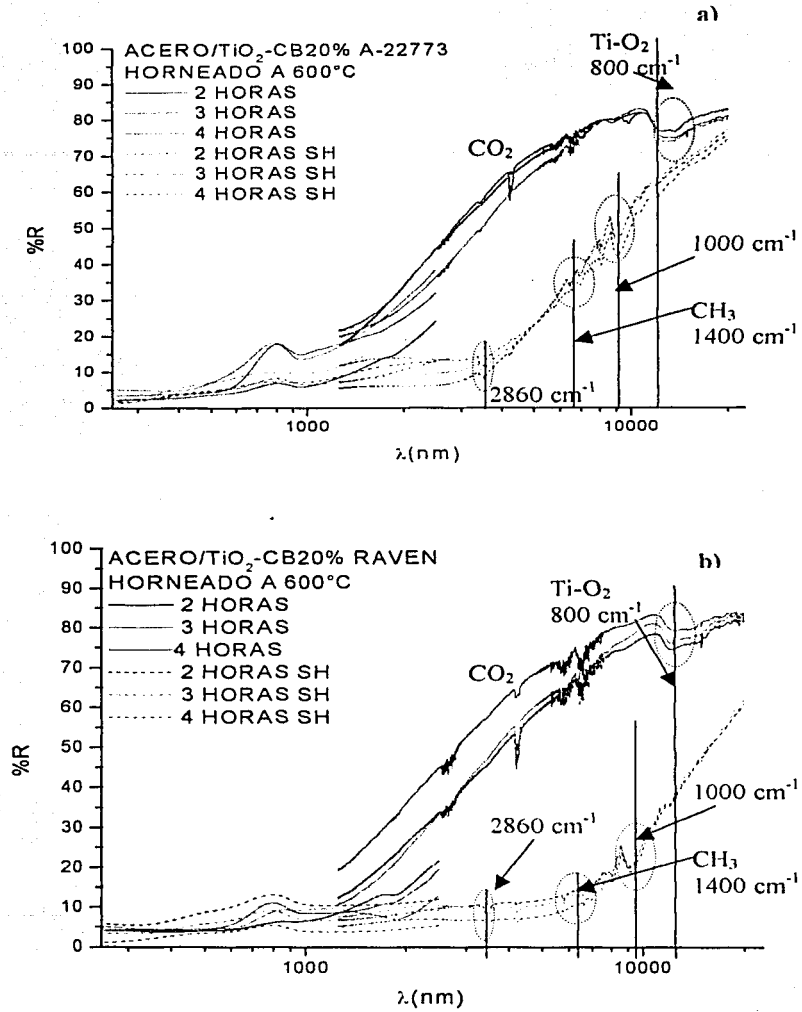


Figura 3.22. Comparación de la reflectancia especular de películas con baños de diferente tiempo de duración y elaboradas con diferente tipo de carbón, a) A-22773 y b) RAVEN. Tratadas a 600°C.

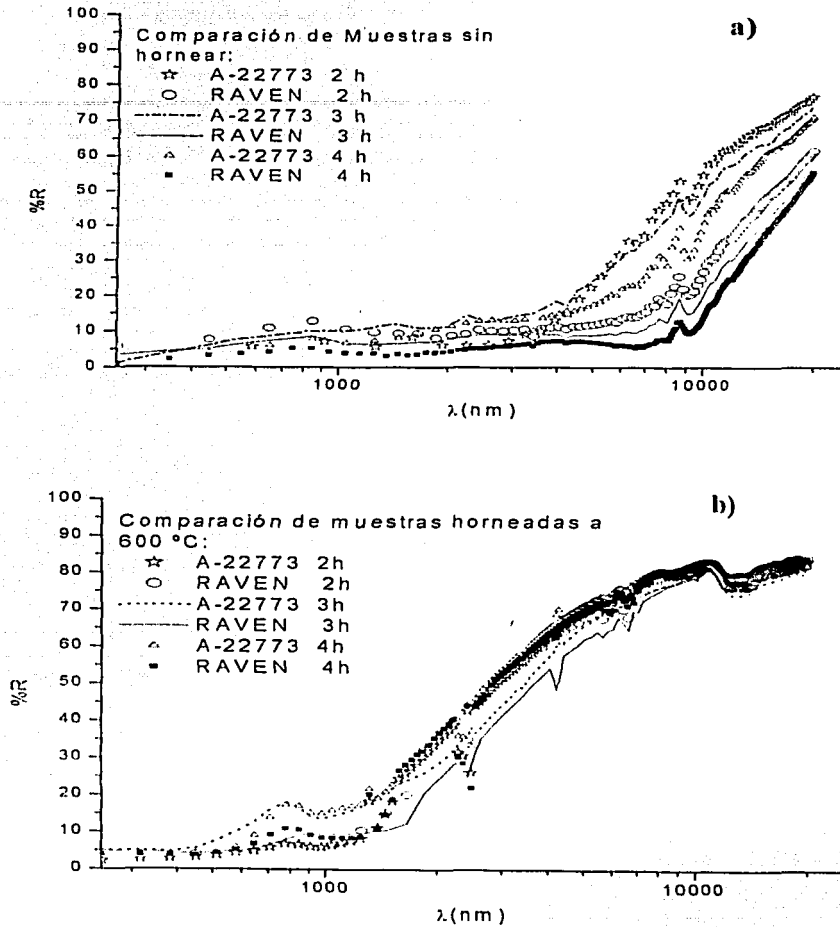


Figura 3.23. Dispersión de la respuesta óptica de sistemas preparados con A-22773 y RAVEN, bajo condiciones idénticas del baño de sol-gel (a), así como después de ser sometidos a 600 °C en ambiente inerte (b).

3.2. CÁLCULO DE ABSORBANCIA Y EMITANCIA EN LOS SISTEMAS TÁNDEM ACERO/TiO₂/NEGRO DE CARBÓN.

La respuesta óptica de las películas elaboradas con A-22773 y Raven, en baños de sol-gel con duración diferente, así como con diferentes tratamientos térmicos, no permite la elección fácil del material más idóneo en aplicaciones solares. La elección del material en base al espectro de FTIR (criterio de máxima reflectancia), no concuerda con la elección hecha en base al espectro UV-VIS (criterio de mínima reflectancia). Quizás por lo ya comentado, las películas compuesta de TiO₂/A-22773 parecen constituir sistemas más homogéneos con respuesta espectral sensible al tratamiento térmico, muy parecidos a los recubrimientos TSSS comerciales.

El cálculo de la absorbancia solar (α_s) y emitancia térmica (ϵ_T) permite utilizar un criterio más cuantitativo en la selección del material. El valor máximo de α_s/ϵ_T señala el material más apropiado para la aplicación específica. Como se indicó en capítulos anteriores, el cálculo debe considerar la irradiación solar y la temperatura de emisión del cuerpo negro. En la Tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos considerando temperaturas de operación del absorbedor de 100 °C.

Se observa que los materiales horneados en el rango de 300-600 °C son los mejores, aunque en algunos sistemas las películas horneadas a 600 °C tienen valores de α_s/ϵ_T ligeramente inferiores a los observados a 500 °C. Como regla de dedo, la temperatura de 500 °C parece ser la más apropiada en la mayoría de los compositos elaborados. Por otro lado, también se observa que las películas tratadas en este rango de temperaturas tienen valores de α_s/ϵ_T de aproximadamente 3 - 3.6 en los compositos de A-22773 y de 2.5 - 3.4 en los compositos de Raven. En los materiales con Raven la duración del baño del sol-gel de 4 h parece ser la más conveniente, mientras que con A-22773 los baños de sol-gel de 2 y 3 h son los que reportan los valores más altos de α_s/ϵ_T .

Cuando se comparan los compositos elaborados con pinturas comerciales, la absorbancia solar de las pinturas es ligeramente más alta. El valor típico de α es de 0.81 y sólo una de las películas horneadas lo alcanzó (Raven, 2h, 400 °C). En cuanto a la emitancia térmica, las pinturas comerciales tienen valores de $\epsilon_T = 0.2$, y muchos de los compositos elaborados presentan valores inferiores a éstos. La ventaja mayor de los sistemas de acero/TiO₂/Negro de Carbón, es que no están limitados por temperatura. A diferencia de los recubrimientos comerciales, en donde el polímero se degrada a 200 °C, los compositos elaborados pueden ser utilizados en ambientes de concentradores solares y no sólo en aplicaciones de baja temperatura. Por otro lado, tanto el sustrato (acero en vez de aluminio), como el pigmento (negro de carbón en lugar de FeMnCuO_x), son significativamente más baratos.

TABLA 3.2. En esta tabla se muestran los resultados de la emitancia, absorbanca y el coeficiente entre ambos para determinar cual material se puede adecuar a los resultados a los que se quiere llegar.

	ESPESOR 3288.86 nm	ABSORBANCA SOLAR (α_s)	EMITANCIA TERMICA (ϵ_T)	α_s/ϵ_T
R	SIN HORNEADO	0.715871015	0.453054208	1.500100133
	300°C HORNEADO	0.646832904	0.229759156	2.815764977
	400°C HORNEADO	0.809474407	0.312177379	2.592995075
	500°C HORNEADO	0.735099521	0.265384758	2.769938734
	600°C HORNEADO	0.748237166	0.250154435	2.991100942
	A	ESPESOR 2115.57 nm		
SIN HORNEADO		0.789843993	0.455232169	1.73503554
300°C HORNEADO		0.676105235	0.268039623	2.522407795
400°C HORNEADO		0.630445493	0.181069014	3.481706686
500°C HORNEADO		0.705837026	0.244861088	2.882601948
600°C HORNEADO		0.691003525	0.262368663	2.633712109
V	ESPESOR 2797.86 nm			
	SIN HORNEADO	0.846971523	0.614263925	1.378839759
	300°C HORNEADO	0.714551399	0.229593765	3.112242171
	400°C HORNEADO	0.692103212	0.22468172	3.080371702
	500°C HORNEADO	0.765336579	0.292202107	2.619202805
	600°C HORNEADO	0.705762251	0.194809432	3.622834099

	ESPESOR 2801.43 nm	ABSORBANCA SOLAR (α_s)	EMITANCIA TERMICA (ϵ_T)	α_s/ϵ_T
A	SIN HORNEADO	0.794307358	0.411295133	1.931234519
	300°C HORNEADO	0.787734904	0.257424045	3.060067308
	400°C HORNEADO	0.733252449	0.240950691	3.043163923
	500°C HORNEADO	0.712473551	0.200631663	3.551152685
	600°C HORNEADO	0.746847821	0.258839879	2.88536614
	2	ESPESOR 2073.71 nm		
SIN HORNEADO		0.749274525	0.364081736	2.057984376
300°C HORNEADO		0.706731926	0.205573255	3.437859305
400°C HORNEADO		0.691579276	0.189529512	3.648926593
500°C HORNEADO		0.720333138	0.199945047	3.60265557
600°C HORNEADO		0.668352986	0.196772408	3.396578787
3	ESPESOR 2664.14 nm			
	SIN HORNEADO	0.788160235	0.426108697	1.849669439
	300°C HORNEADO	0.762891905	0.290249477	2.628400618
	400°C HORNEADO	0.722774016	0.226916959	3.185191701
	500°C HORNEADO			
	600°C HORNEADO	0.680629221	0.260210216	2.615689846

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3. MODELADO DE KUBELKA-MUNK DE PELÍCULAS DE TiO₂/NEGRO DE CARBÓN

El cálculo absorbancia solar y emitancia térmica es sin duda necesario en la validación de los sistemas tándem desarrollados en aplicaciones fototérmicas. Sin embargo, también es importante modelar la interacción de la radiación incidente con las características del compuesto, ya que permite seleccionar de manera más certera los parámetros a optimizar en el material compuesto. Esto es, concentración del negro de carbón, tamaño de partícula, espesor de la película, etc.

En esta sección se presentan de una manera muy breve los alcances del modelado de Kubelka-Munk. La calidad y cantidad de los resultados experimentales determinan el error de los cálculos teóricos. En esta tesis fueron pocas las curvas experimentales que se usaron en el modelado, y desafortunadamente se escogieron las respuestas ópticas de los sistemas sin hornear, donde mucha de la contribución óptica es debida a los componentes orgánicos del baño de sol-gel (surfactante, precursor de Ti, alcohol, etc.). De todos modos se cumplió con el objetivo de familiarizarse con estos cálculos y de ilustrar el procedimiento empleado. Cálculos más detallados se continuarán en futuros trabajos de tesis.

En el modelado se usaron los espectros de reflectancia total de los compositos de TiO₂/A-22773 sin hornear. Se usaron las curvas correspondientes a 2h, 3h y 4h de baño de sol-gel con contenidos de negro de carbón del 10 y 20 %. Por ejemplo la Figura 3.24 muestra la reflectancia de Kubelka-Munk, descrita en capítulos anteriores, en función del parámetro (fd). Para una longitud de onda de 600 nm los puntos representan los datos experimentales en tanto la línea continua son los ajustes que se obtienen con el modelo de Kubelka-Munk, y posteriormente se hicieron para las diferentes longitudes de onda que nos interesaron de la muestra. Este parámetro representa el producto del factor de llenado (fracción de negro de carbón) y el espesor de la película (d). Tal representación es posible debido a la definición de los coeficientes efectivos de absorción (K) y dispersión (S) en función de la fracción de llenado. Esto es:

$$R_{KM} = (1 - R(a - b \coth(bsd)) / (a + b \coth(bsd) - R)$$

con

$$a = (S + K)/S$$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2}$$

$$K = fK^*$$

$$S = fS^*$$

donde R corresponde a la reflectancia del acero inoxidable, y los demás términos ya fueron descritos en capítulos anteriores.

Es conveniente enfatizar que R_{KM} no toma en cuenta la reflexión parcial en las interfaces aire/película. Esto hace que se subestime el valor de R_{KM} , ya que $R_{exp} < R_{KM}$. La literatura reporta que el no tomar en cuenta las interfaces pone el error en la zona de absorción de la matriz, mientras que la zona determinada por la absorción de los pigmentos tiene poco error [46]. Este criterio sugiere que la zona del UV (absorción del TiO₂) es la

que se modela mal, mientras que la zona del visible (absorción del C) tiene poco error. El modelado a 600 nm es pues aceptable.

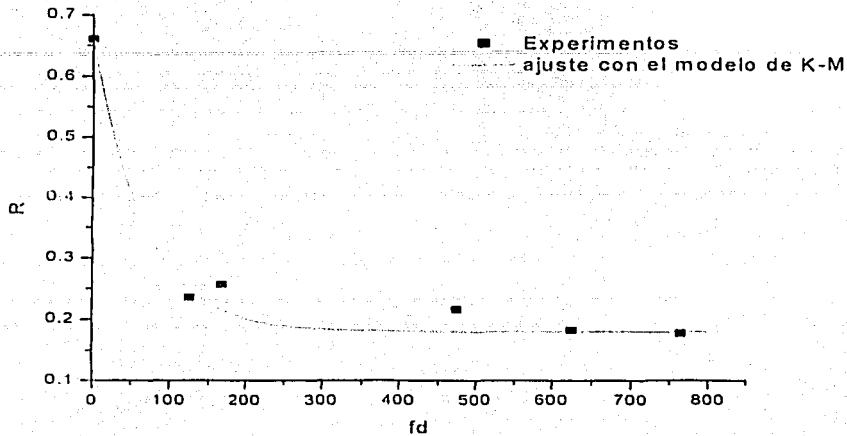


FIGURA 3.24. Reflectancias en función del producto espesor/fracción de llenado para diferentes muestras, para una longitud de onda de 600 nm. Puntos: experimentos; línea continua: ajuste con el modelo de Kubelka-Munk

Los coeficientes de absorción y dispersión efectivos, extraídos de hacer un modelado como el presentado en la Figura 3.25, para cada longitud de onda se grafica en la Figura 3.24. Allí se muestra el comportamiento de los coeficientes normalizados por la fracción de llenado ($K^* = K/f$, $S^* = S/f$), mismos que corresponden a la sección transversal volumétrica de absorción o dispersión. El comportamiento de la sección transversal de absorción es disminuir con la longitud de onda, mientras que la sección transversal de dispersión permanece más o menos constante. Estos comportamientos de K/f y S/f son similares a los reportados para negro de carbón con tamaño de partícula de 20 nm [25], el cual concuerda con el tamaño de partícula del A-22773. Aún así, el valor de la sección transversal de absorción es ligeramente superior ($9 \mu\text{m}^{-1}$ vs. $8 \mu\text{m}^{-1}$ a longitudes de onda de 300 nm, $3 \mu\text{m}^{-1}$ vs. $2 \mu\text{m}^{-1}$ a longitudes de onda de 2500 nm), mientras que la sección transversal de dispersión es un factor de 3 a 4 mayor ($3.5 \mu\text{m}^{-1}$ vs. $0.4 \mu\text{m}^{-1}$). Es en la discrepancia de S/f donde suponemos que la interferencia de los componentes orgánicos enmascaró la respuesta del negro de carbón. Mejores resultados se esperan en el modelado de películas horneadas. Sin embargo al tratarse de pigmentos y matrices diferentes tampoco se esperarían valores idénticos.

Resultados Negro de Carbón.

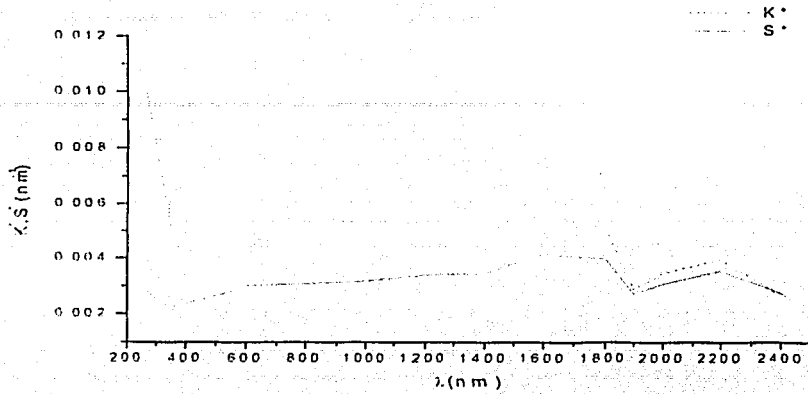


Figura 3.25. Coeficientes de absorción y dispersión normalizados a la fracción de llenado, obtenidos por ajuste del modelo de Kubelka-Munk a los datos experimentales.

CAPITULO 4 RESULTADOS FULERENO Y FULERENOL

4.1. MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS TANDEM ACERO/TIO₂-FULERENOS

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, la comunidad científica internacional y nacional está muy interesada en aumentar el acervo experimental sobre las propiedades y las aplicaciones de compositos de fulerenos. Desde el punto de vista de la propiedad óptica, el tamaño molecular del C₆₀ y su derivado hidroxilado C₆₀(OH)_n, equivaldría a incorporar pigmentos de carbón con tamaño nanométrico, 20 veces menor al A-22773. Por otro lado, la estructura electrónica de este compuesto molecular, reportado con una brecha de energía entre el nivel más alto ocupado (HOMO) y el nivel más bajo sin ocupar (LUMO), contrasta con el carácter de bandas asignado a carbones amorfos, esto es, a sólidos con un número mucho mayor de átomos de carbón. Como semiconductor molecular, el C₆₀ se caracteriza por su alta electronegatividad y se conoce que su combinación con TiO₂ induce la transferencia de carga fotoinducida entre el TiO₂ (donador de electrones) y el C₆₀ (aceptor de electrones). La funcionalización del C₆₀ con grupos hidroxilos, interrumpe la conjugación del compuesto molecular, por lo que se espera que el fulerenol sea menos electronegativo.

Así como la microestructura del composito está determinada por las propiedades fisicoquímicas de los componentes, y ésta a su vez determina las propiedades ópticas del composito, con mayor razón se espera que la estructura electrónica de los mismos determine las propiedades ópticas y eléctricas del material compuesto TiO₂/Fulereo. La naturaleza hidrofílica del fulerenol (C₆₀(OH)_n) se suponía iba a permitir una mayor compatibilidad entre el componente carbón y el óxido de titanio. Los resultados muestran tendencias contrarias a tal suposición.

4.1.1. Efecto de la Hidroxilación en la Microestructura del Composito.

Las Figuras 4.1 y 4.2 comparan el patrón de DRX de depósitos multicapa de TiO₂/C₆₀ y TiO₂/Fulerenol. La Figura 4.1 muestra las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, mientras que la Figura 4.2 muestra las películas depositadas sobre vidrio conductor (ITO). En ambos sustratos se notan claramente las difracciones provenientes de la fase Anatasa. También se observa que el depósito de fulerenol sobre esta película tiende a dar un pico ancho en el rango de $2\theta = 30^\circ - 35^\circ$, mientras que tales difracciones son más difíciles de observar si la película es C₆₀. Las diferencias en espesor y cristalinidad de las películas de TiO₂ depositadas sobre vidrio y vidrio conductor, hacen que la segregación del fulerenol en la matriz del TiO₂ se observe a mayores ángulos de incidencia en las estructuras multicapa sobre ITO (comparar Figura 4.2 con Figura 4.3). Otra posibilidad sería que la capa conductora del vidrio (SnO₂:In) tenga algún tipo de interacción con el fulerenol.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La asignación de la difracción entre 30° - 35° como proveniente del fulerenol se basa en el hecho de que en esta rango los planos (300) y (006) del C_{60} hexagonal difractan (JCPDS: 47-0787), así como los planos (422) y (511) del C_{60} cúbico (JCPDS: 44-558). El ensanchamiento de los picos se ha reportado en otros trabajos como debido a la distorsión que sufre la esfera del fulereno por la presencia de los grupos hidroxilo [26]. La presencia de difracciones debido al fulerenol es indicativa de que este compuesto, contrario a lo que se esperaba, tiende a formar islas y no se dispersa debidamente en la matriz de TiO_2 . Quizás la presencia de hidroxilos favorece el crecimiento de cristalitos debido a puentes de hidrógeno, o quizás la esfera de hidroxilos y su correspondiente solvatación aumenta significativamente el tamaño del compuesto a dispersar. Por otro lado, también es clara la disminución en intensidad del pico principal de la Anatasa ($2\theta = 25^\circ$) cuando se deposita fulereno o fulerenol. La disminución es más clara con el fulereno (usar los picos del ITO como estándares internos). En otros trabajos, el dopado con Pd también disminuye la intensidad del pico de Anatasa a (101), ya que el metal difunde eficientemente en la matriz. De forma análoga, la mayor distorsión del pico de TiO_2 por la presencia del C_{60} indicaría una mayor interacción entre ambos componentes, así como una mejor difusión del C_{60} en relación al fulereno hidroxilado. Esto correlaciona con la pérdida de conjugación y electronegatividad del fulereno hidroxilado, pero también puede deberse a que el fulerenol no logró penetrar en la matriz de TiO_2 .

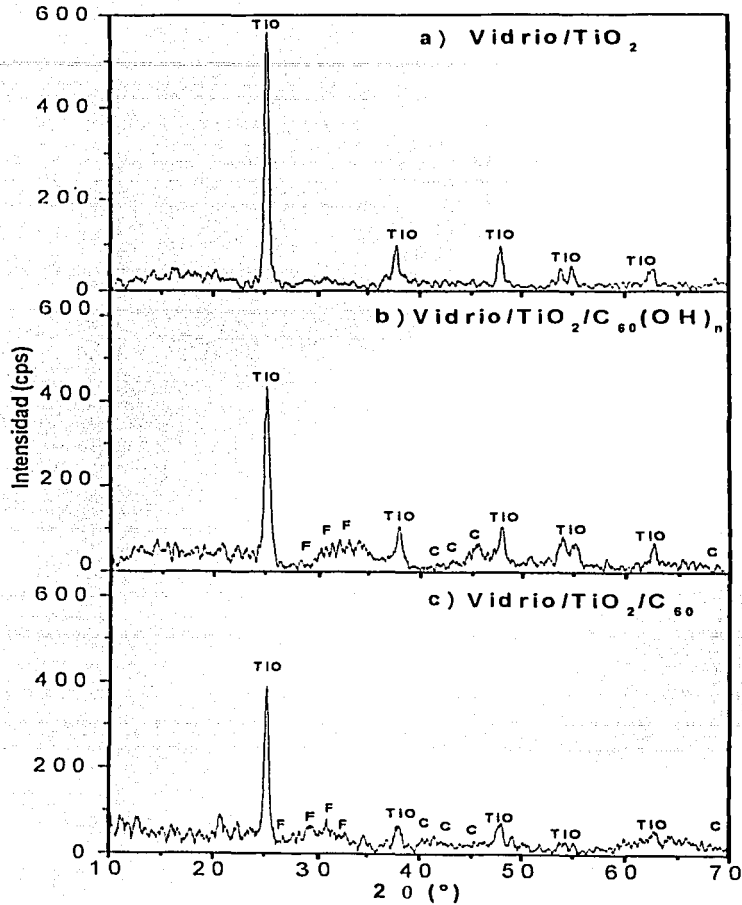


Figura 4.1. Espectros de Difracción de Rayos X con ángulo de incidencia de 1.5° de heteroestructuras Vidrio/ TiO₂/Fulereo-Fulerenol. Películas de TiO₂ obtenidas en baños de sol-gel, tratadas térmicamente a 450 °C por 10 min. Las difracciones están marcadas como pertenecientes a C= Carbón, F= Fulereo y TIO= Oxido de Titanio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

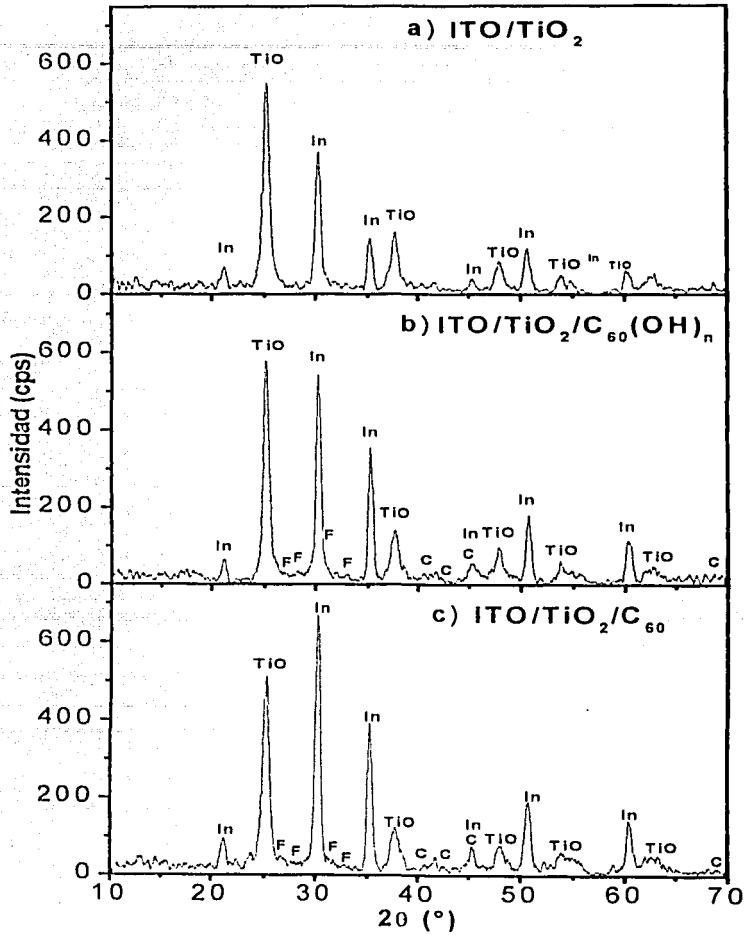


Figura 4.2. Espectros de Difracción de Rayos X con ángulo de incidencia de 1.5° de heteroestructuras ITO/ TiO₂/Fulereo-Fulerenol. Películas de TiO₂ obtenidas en baños de sol-gel y tratadas térmicamente a 450 °C por 1 h. Asignaciones: In = ITO, C = Carbón, F = Fulereo y TiO = Oxido de Titanio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

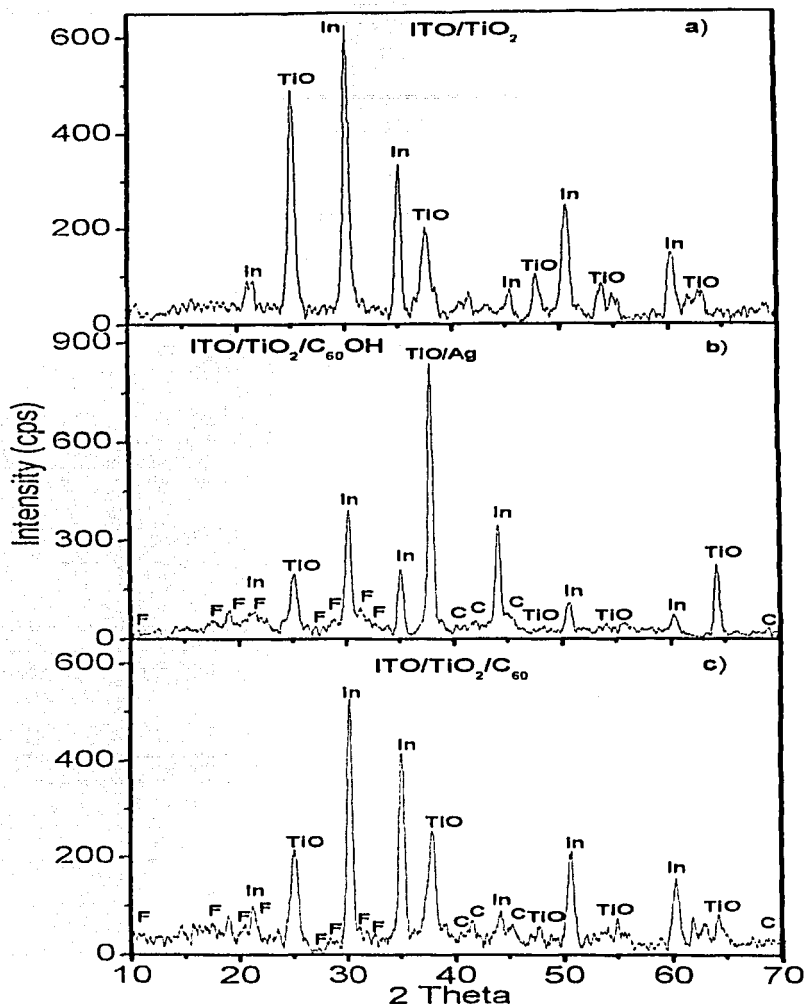


Figura 4.3. Espectros de Difracción de Rayos X con ángulo de incidencia de 5° de heteroestructuras ITO/ TiO₂/Fulcero-Fulcero. Películas de TiO₂ obtenidas en baños de sol-gel y tratadas térmicamente a 450 °C por 1 h. Asignaciones: In = ITO, C = Carbón, F = Fulcero y TIO = Oxido de Titanio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los siguientes esquemas ilustran las microestructuras inferidas de los estudios de DRX:

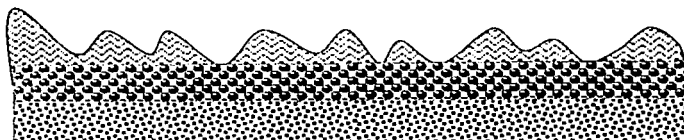


Ilustración esquemática de como penetran las gotas de C_{60} en TiO_2

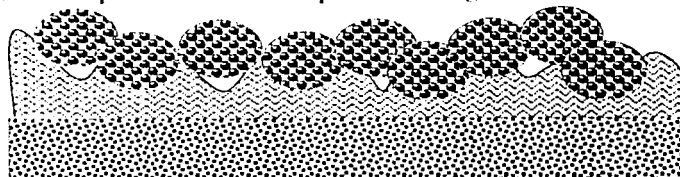


Ilustración esquemática de como se aglomera el $C_{60}(OH)_n$ sobre TiO_2

4.1.2. Efecto de la Hidroxilación en las Propiedades Electrónicas del Composito.

Las propiedades eléctricas y electrónicas de los compositos de TiO_2 /Fulereo también dependen de la microestructura de la película. A diferencia de la matriz de TiO_2 , en donde el transporte de portadores sucede a través de bandas (electrones en la banda de conducción, huecos en la banda de valencia), el transporte de electrones a través del fulereo sucede por percolación. Esto es, el TiO_2 está caracterizado por un transporte típico de semiconductores inorgánicos, mientras que el fulereo carece de bandas debido a su naturaleza molecular. La buena o mala dispersión del fulereo determinará la resistividad del material compuesto, por lo que también es posible inferir el efecto de la hidroxilación del fulereo en las propiedades eléctricas de los compositos elaborados. Lo ideal es que las propiedades eléctricas avalen la microestructura inferida por los estudios de DRX.

La Figura 4.4 compara las curvas de corriente (I) contra voltaje (V) de películas de TiO_2 /Fulereo-Fulerenol depositadas sobre vidrio. Como era de esperarse, la fotocorriente de la película de TiO_2 es mayor si se usa el simulador solar en lugar de una lámpara blanca. Esto es consecuencia de la brecha de banda del óxido de titanio ($E_g = 3 - 3.5$ eV). El depósito de fulereo invierte este comportamiento, ya que el fulereo es un semiconductor molecular de menor brecha entre bandas. Es interesante que en películas de TiO_2/C_{60} la corriente en oscuridad no permanece cerca de cero, sino que el composito muestra mayor corriente que la matriz de TiO_2 y/o que el composito de $TiO_2/C_{60}(OH)_n$. Esto quizás está fuertemente correlacionado con la mejor dispersión y mayor interacción del C_{60} en TiO_2 . Por otro lado, es también notoria la mayor fotocorriente del composito de $TiO_2/C_{60}(OH)_n$, así como su poca sensibilidad a la lámpara utilizada. La diferencia de casi un orden de magnitud con la matriz de TiO_2 y/o el composito de TiO_2/C_{60} sugiere mecanismos de

transporte de carga diferentes. La conductividad protónica reportada para películas de fulerenol parece ser un mecanismo de transporte de carga más importante que el transporte electrónico en compositos de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}(\text{OH})_n$.

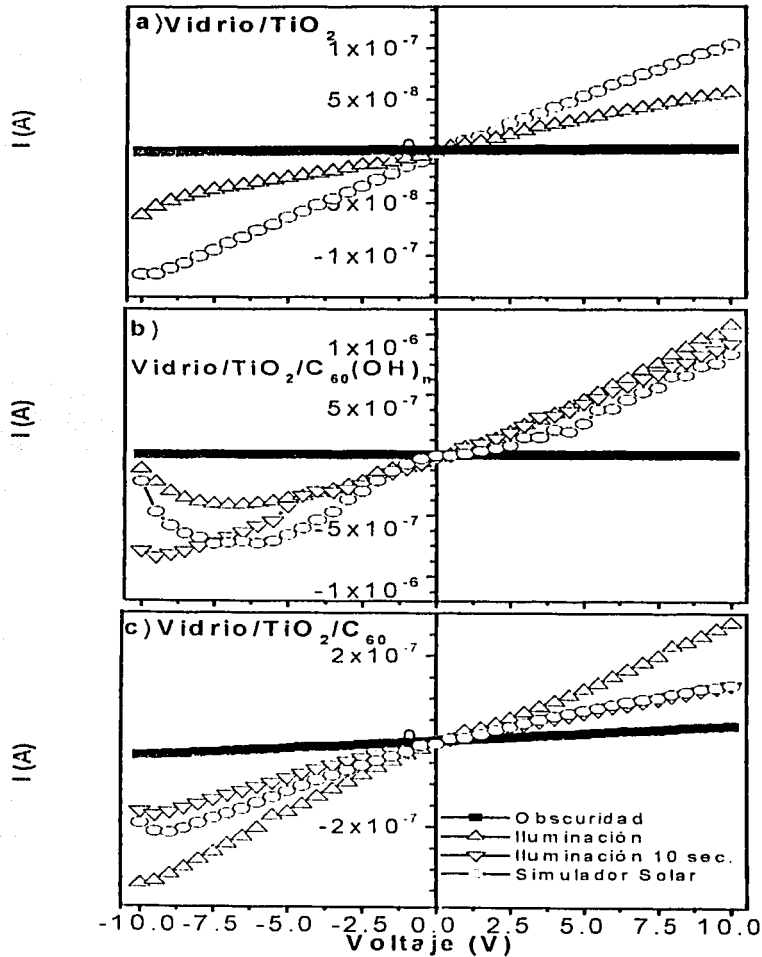


Figura 4.4. Curvas I-V de películas de TiO_2 /Fulereo-Fulerenol depositadas sobre vidrio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Figura 4.5 ilustra también la resistividad y fotorespuesta de las películas de $\text{TiO}_2/\text{Fulereo-Fulerenol}$. La diferencia con la Figura 4.4 es que aquí la medición se hace a un voltaje determinado, registrando el tiempo que la heteroestructura requiere para ajustarse a las condiciones de oscuridad e iluminación. Los primeros 20 segundos las películas se miden en oscuridad, seguidos por 20 segundos bajo iluminación y luego 20 segundos en oscuridad. La lentitud con que las heteroestructuras regresan a la conductividad que tenían antes de encender la luz es característico de sistemas nanoestructurados. Esto es, sistemas con gran área superficial y por ende gran densidad de estados de superficie que una vez cargados (en condiciones de iluminación) se descargan lentamente. Una observación que es más clara en este tipo de curvas es el valor de la corriente en oscuridad anterior a la iluminación. Se observa que la película de $\text{TiO}_2/\text{Fulerenol}$ tiene mayor corriente y fotocorriente que el TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$. Se observa también que el valor de corriente y fotocorriente del $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ está determinado fuertemente por el método de medición. La medición dinámica (barrido de voltaje) produce valores significativamente más altos que la medición estática. Por las características del método de medición dinámico, se consideran más confiables los resultados de la Figura 4.5. En el método dinámico la medición comienza en los valores más altos de voltaje y esto puede que ocasione la oxidación o reducción del composite, de forma que la curva representa el comportamiento de un composite oxidado o reducido, según sea el caso.

En cuanto a la corriente y fotocorriente de C_{60} y $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ directamente depositados sobre vidrio, varias cosas se pueden comentar: a) los valores tan bajos de corriente indican una material dieléctrico o una película con poca continuidad; b) la hidroxilación del fulereo aumenta la conductividad de la película quizás por la mayor continuidad de la misma, o bien, por la conductividad protónica del fulerenol; c) la fotorespuesta de ambos compuestos es negativa con luz blanca, y no existe con la luz proveniente del simulador solar, indicando un balance de varios fenómenos térmicos (desorción/adsorción de gases, dispersión y polimerización del fulereo, etc.).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

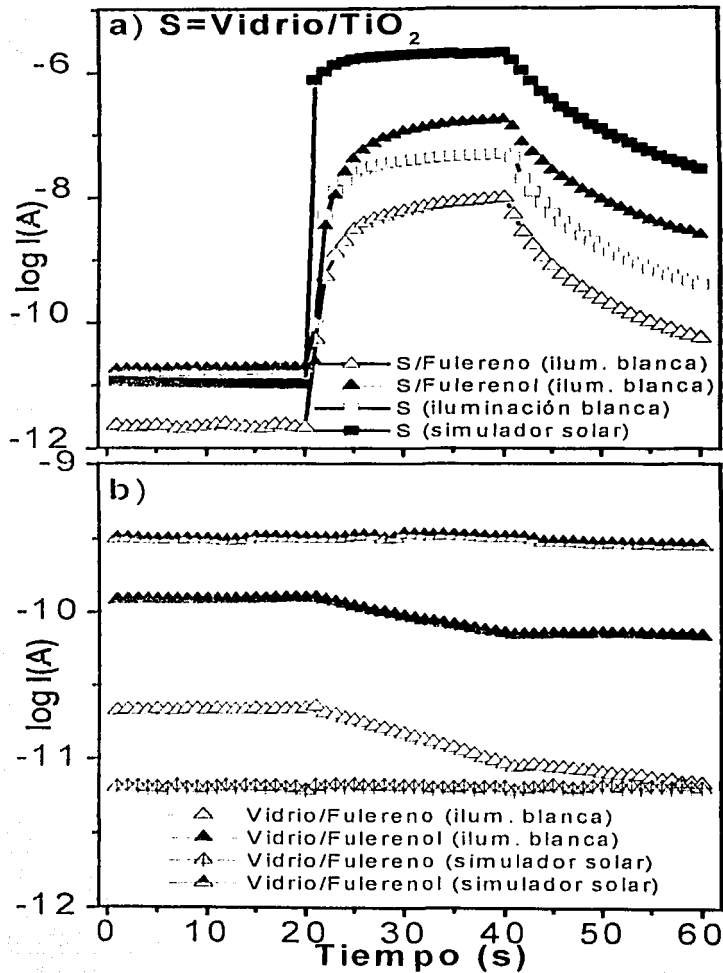


Figura 4.5. Fotorespuesta de películas de TiO₂/Fulereo-Fulerenol depositadas sobre vidrio. Iluminación proporcionada por lámpara de tungsteno-halógeno (luz blanca), así como por un simulador solar con mayor W/cm². Nota: La abundancia de fotones UV es mayor en el simulador solar.

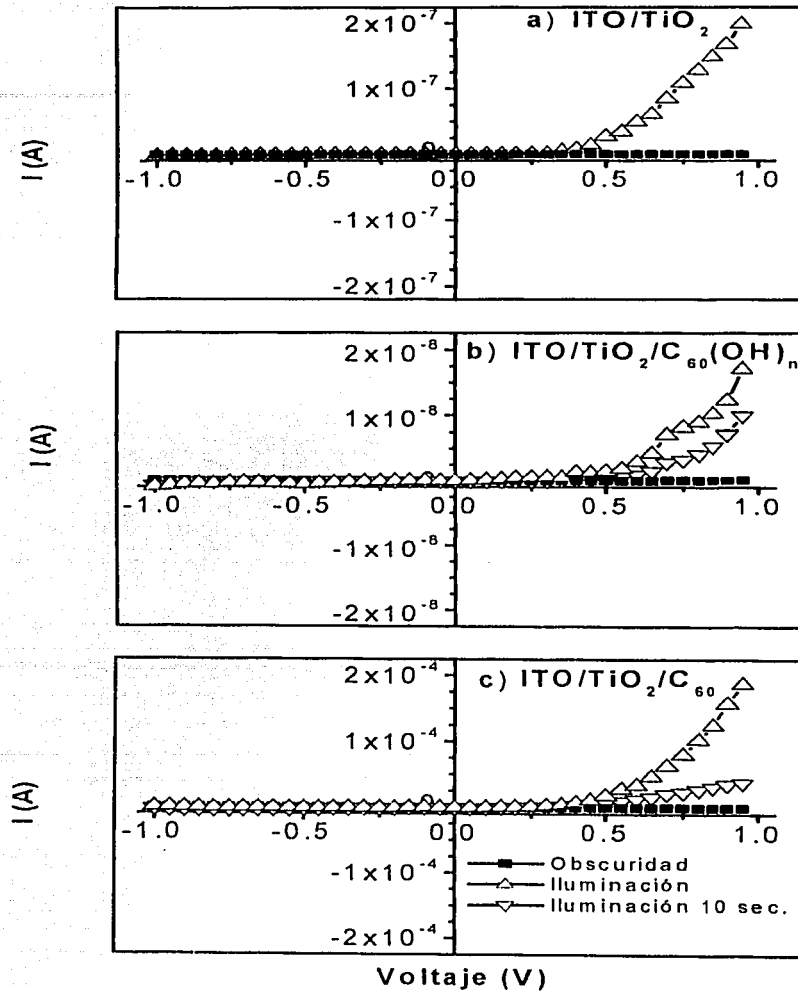


Figura 4.6. Curvas I-V de películas de TiO₂/Fulerenol-Fulerenol, depositadas sobre sustratos de ITO (vidrio conductor).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A diferencia de la caracterización eléctrica de películas depositadas sobre vidrio, en donde se quiere conocer la resistividad y fotorespuesta del composito, la caracterización de películas depositadas sobre ITO proporciona información sobre las diferentes uniones de la heteroestructura. La ausencia de barreras entre las uniones de plata/fulerenol, fulerenol/TiO₂, TiO₂/ITO, daría un comportamiento óhmico en la curva I-V. Esto es, corrientes similares pero de signo contrario se obtendrían invirtiendo la polarización. Por el contrario, la presencia de barreras en alguna unión de la heteroestructura provocaría un comportamiento rectificador (la corriente se observa a una polarización, pero no con la polarización inversa). Estas barreras tenderían a desaparecer con iluminación.

Como se puede observar en la Figura 4.6, el comportamiento descrito en el párrafo anterior no es característico de la película de TiO₂ obtenida por sol-gel. En este sistema el comportamiento rectificante se observa BAJO ILUMINACION. Esto es, los portadores fotogenerados se colectan mejor cuando el contacto de plata es más positivo que el contacto ITO (zona de acumulación). La discrepancia con el modelo que contempla una barrera es típico de sistema nanoestructurados, por lo que mecanismos alternos de transporte han sido reportados en la literatura [27]. Aún así, en la secuencia presentada en la Figura 4.6 se puede observar que la presencia de fulerenol si crea el efecto sinérgico esperado en la uniones de TiO₂/C₆₀. Esto es, los electrones fotogenerados en el TiO₂ siguen el camino TiO₂...C₆₀...Ag más fácilmente que en ausencia de C₆₀. El hueco fotogenerado en el TiO₂, por el contrario, tiende a seguir el camino TiO₂...ITO. Esta separación de portadores en materiales diferentes auxilia a que no se recombinen antes de llegar a los respectivos colectores. Por otro lado, la Figura 4.6(b) indica que el carácter donador/aceptor de la unión TiO₂/C₆₀ disminuye dramáticamente con la hidroxilación del fulerenol. Esto es, la menor electronegatividad del fulerenol, o su tendencia a segregarse, no auxilia a que la separación de portadores se de eficientemente. La heteroestructura ITO/TiO₂/C₆₀(OH)_n/Ag reporta fotocorrientes menores a las obtenidas en ausencia de fulerenol.

4.1.3 Efecto de la Hidroxilación en las Propiedades Ópticas del Composito.

La respuesta óptica en el rango del UV-VIS-NIR de los componentes del composito se reporta en la Figura 4.7. La transparencia de las películas de fulerenol sobre vidrio es notable y superior a la observada en películas de fulerenol sobre vidrio. Ambos espectros se midieron tomando el sustrato de vidrio como referencia. En ambos compuestos, la zona de mayor pérdida de transmitancia coincide con el rango de absorción de películas de C₆₀, reportado a longitudes de onda menores a 1000 nm. En forma molecular, las absorciones del C₆₀ dependen del solvente y se puede considerar que están dominadas por picos de absorción a 258-280 nm y 328-340 nm. La presencia de ruido a longitudes de onda menores a 375 nm sugiere que ambos compuestos abundan en forma monomérica, indicando gran discontinuidad en las películas. La Figura 4.7 reporta también las curvas de transmitancia de la película de TiO₂ depositada sobre vidrio y vidrio conductor. Los espectros se tomaron en referencia al aire y muestran el patrón de interferencia típico de películas delgadas, en donde las reflexiones de las interfaces aire/película y película/sustrato son importantes. Aun así, el umbral de absorción a 375 nm coincide con la brecha de banda reportada para Anatasa.

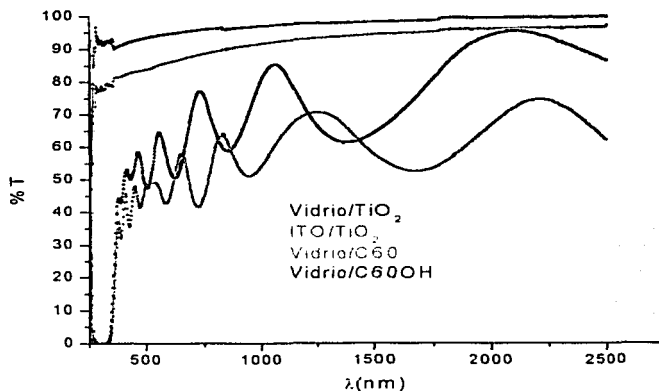


Figura 4.7. Espectros de Transmisancia de los componentes de los sistemas multicapa: TiO_2 , C_{60} y $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$. Películas sobre vidrio y vidrio conductor (ITO).

La Figura 4.8 reporta la reflectancia de películas compuestas de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ en función de la longitud de onda y de la concentración de fulereno. Debido a la gran transparencia del fulereno, así como a su buena dispersión en la matriz de TiO_2 , inferida de los resultados de XRD, es de esperar que la matriz domine el comportamiento óptico general, con algunos picos indicando la presencia del fulereno y su interacción con la matriz. De la comparación de los espectros de reflectancia difusa con los de reflectancia especular, se observa que arriba de 750 nm, mucha de la reflectancia es de carácter especular, ya que la reflectancia difusa muestra su máximo valor a longitudes de onda menores a 500 nm, lo cual coincide con la zona de absorción del TiO_2 y C_{60} . Los pequeños máximos en el espectro de reflectancia difusa a 1440 nm y 1930 nm también se observaron en compositos con negro de carbón depositados sobre acero y sugieren la presencia de carbón amorfo en los fulerenos. Por el contrario, el pico a ~ 560 nm si parece deberse al C_{60} . La literatura reporta que C_{60} puede sufrir polimerización (formación de epóxidos (C_{60}O_n)) si se expone a irradiación UV en presencia de aire. Las formas epoxicas de C_{60} absorben cerca de 560 nm, lo mismo que la forma reducida C_{60}^- . Ambos compuestos son improbables en condiciones normales, pero pudieran presentarse por la influencia de la matriz de TiO_2 . En los sistemas de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ se observa que la reflectancia especular en la zona del UV-VIS, y particularmente el pico a 810 - 820 nm, disminuye con la concentración de fulereno (número de gotas). La absorción debida a electrones atrapados en TiO_2 (800 nm), que se puede correlacionar con la presencia de Ti^{3+} , así como la absorción de especies excitadas de C_{60} ($^1\text{C}_{60}^*$ (740 nm), $^3\text{C}_{60}^*$ (920 nm)), pueden dar lugar a los mínimos/máximos observados en esta zona. El análisis de las curvas de reflectancia total sugiere un material dominado por la matriz porosa de TiO_2 . La poca dispersión en el VIS-NIR indica que el índice de refracción del TiO_2 disminuye sustancialmente debido a su forma nanoestructurada (fracción de poros). Por otro lado, en el rango del visible, la reflectancia total puede ser

minimizada por la absorción del C_{60} o por la absorción de los productos resultantes de su interacción con la matriz.

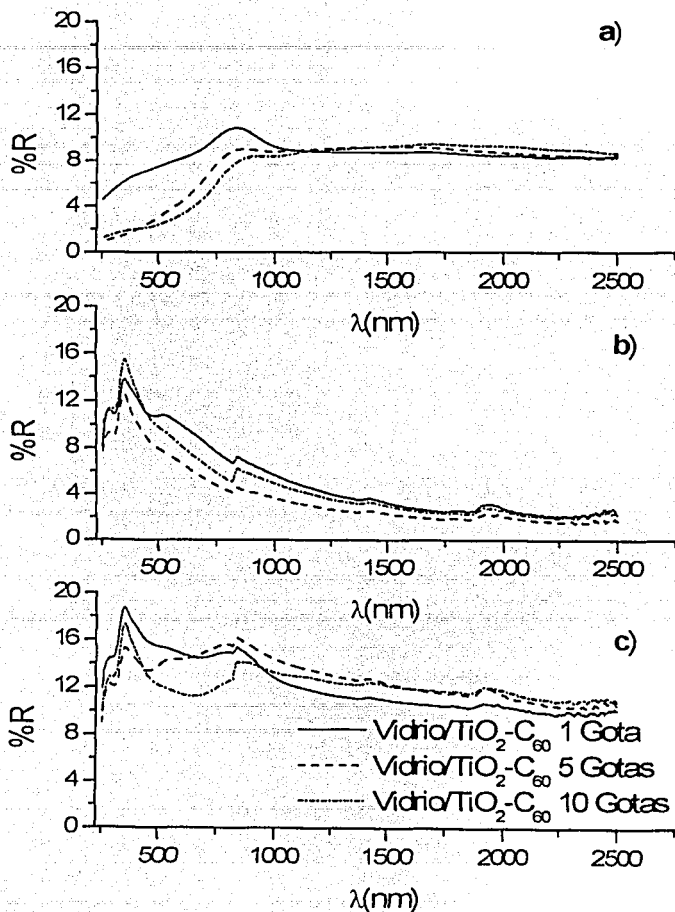


Figura 4.8. Reflectancia de películas de TiO_2/C_{60} depositadas sobre sustratos de vidrio: a) Reflectancia Especular; b) Reflectancia Difusa; c) Reflectancia Total. La concentración de C_{60} dependen del número de gotas depositadas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El efecto de la hidroxilación del fulerenol en las propiedades ópticas del composito se muestra en la Figura 4.9. El comportamiento de las curvas de reflectancia de los materiales con fulerenol es similar al observado en los materiales con fulereno, aunque algunas diferencias pueden ser comentadas. Los picos de reflectancia a 1400 nm y 1900 nm, correlacionados con la presencia de carbón amorfo, son mucho más importantes en los materiales con fulerenol. Esto concuerda con la pérdida de conjugación del fulerenol al ser hidroxilado, puesto que la adición de dos hidroxilos implica la pérdida de un doble enlace. Otra diferencia notoria con las películas de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$, es que las curvas de reflectancia difusa del $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ no muestran la transición a 560 nm. Tampoco hay una correlación de la concentración del fulerenol (número de gotas) y el valor de la reflectancia en ningún rango de longitudes de onda ni siquiera a 820 nm. La ausencia de la transición a 560 nm corrobora su asignación como debida a la absorción de epóxidos. Esto es, la formación de epóxidos es poco probable en sistemas con baja densidad de dobles enlaces tales como el fulerenol. Por otro lado, la distorsión del pico a 820 nm confirma que es debida al fulerenol y que está influenciada por la funcionalización del mismo. Su poca correlación con la concentración del fulerenol confirma que este sistema es más heterogéneo que el sistema $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$. La comparación de la reflectancia total de las películas de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ con las de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ sugiere que la hidroxilación del fulerenol amortigua los cambios en reflectancia, de forma que un valor de reflectancia total de 18 % caracteriza el comportamiento de las películas de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ en la zona del UV-VIS-NIR. El aumento de la reflectancia total en el cercano infrarrojo, causada por la hidroxilación, confirma el carácter estratificado de las películas de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}(\text{OH})_n$.

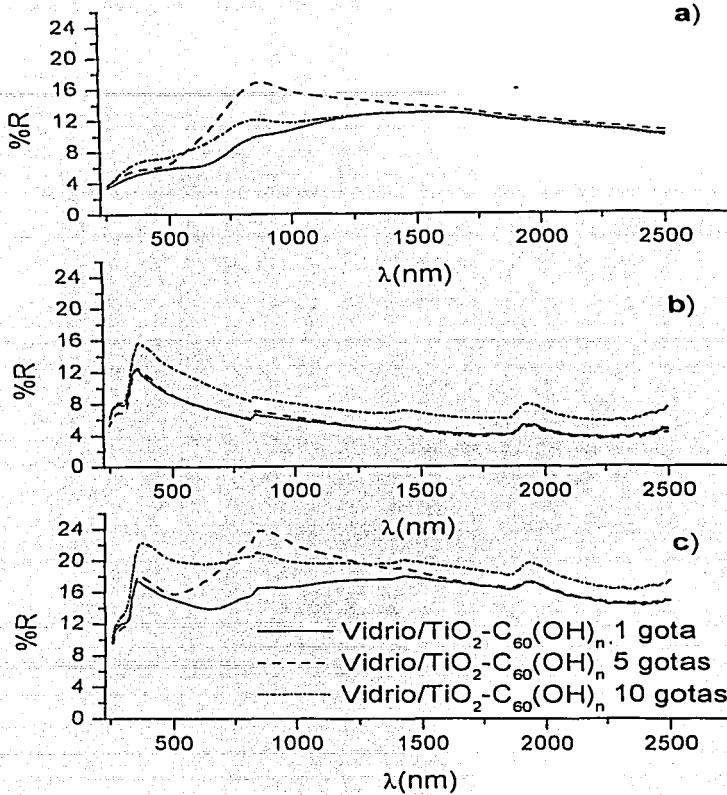


Figura 4.9. Reflectancia de películas de $TiO_2/C_{60}(OH)_n$ depositadas sobre sustratos de vidrio: a) Reflectancia Especular; b) Reflectancia Difusa; c) Reflectancia Total. La concentración de $C_{60}(OH)_n$ dependen del número de gotas depositadas.

4.2. EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE COMPOSITOS DE TiO_2 /FULERENO

El efecto del tratamiento térmico en aire de películas de TiO_2/C_{60} se muestra en la Figura 4.10. La película corresponde a una concentración de 10 gotas de fulereno. Se observa que el efecto de la temperatura de horneado se manifiesta principalmente en la

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

zona de absorción del fulcreno (UV-VIS), donde temperaturas superiores a 200 °C disminuyen la reflectancia difusa sensiblemente, mientras que la reflectancia especular aumenta aún con tratamientos térmicos de 100 °C. A longitudes de onda superiores a 1250 nm, el efecto de la temperatura es mínimo. El incremento con temperatura de la transición a 560 nm, así como el corrimiento al azul del umbral de absorción de las curvas de reflectancia especular (películas tratadas a 200–300 °C), sugiere la sublimación o polimerización del C₆₀. El espectro de reflectancia total de las películas horneadas se asemeja al observado en muestras de sustrato de vidrio/TiO₂. Esto es, los tratamientos térmicos hacen que se pierda el control de la reflectancia en la zona del visible, el cual se lograba por la absorción del C₆₀ y/o de los productos formados por su interacción con la matriz.

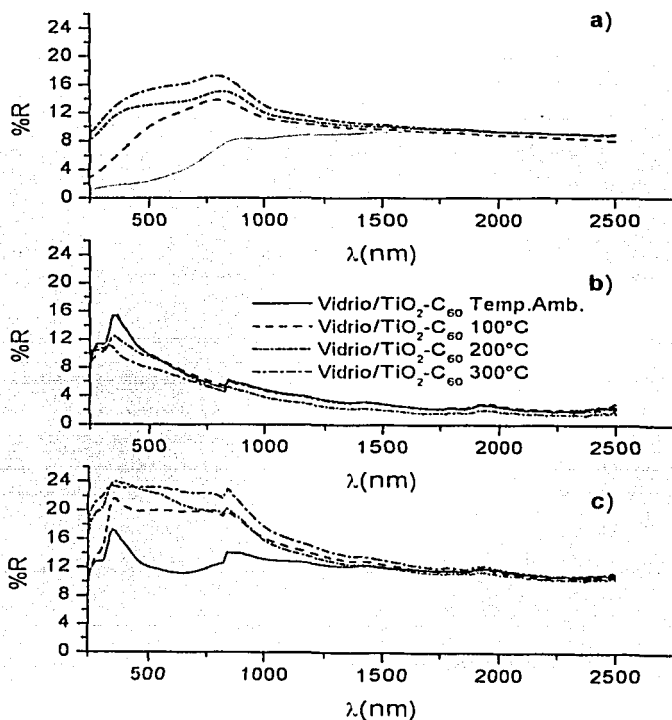


Figura 4.10. Efecto del tratamiento térmico en la reflectancia de películas de TiO₂/C₆₀ depositadas sobre vidrio: a) Reflectancia Especular; b) Reflectancia Difusa; c) Reflectancia Total. La concentración de C₆₀ correspondió a la película de 10 gotas.

A diferencia de lo observado en la Figura 4.10, la dispersión con temperatura de las curvas de reflectancia difusa de las películas de TiO_2 /fulerenol es notable (Figura 4.11). Esto concuerda con un sistema estratificado, en donde el efecto de la temperatura es difícil de predecir. Temperaturas de $100\text{ }^\circ\text{C}$ eliminan el exceso de agua, mientras que temperaturas mayores pueden auxiliar a una mejor dispersión del fulerenol en la matriz de TiO_2 . La distorsión de las curvas de reflectancia es particularmente notoria en las películas tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$. La transición a 560 nm , poco notoria en las películas sin tratamiento térmico, se manifiesta claramente a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Los espectros de reflectancia especular no muestran el aumento observado en las películas de $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$ en la zona del UV-VIS. Sin embargo, el mínimo en reflectancia especular $\sim 500\text{ nm}$ sufre un corrimiento al rojo en las curvas tratadas térmicamente. Esto sugiere una mayor estabilidad térmica de las películas de $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$. Esto es, no parecen sublimar o penetrar en la matriz de TiO_2 , pero si hay una tendencia a polimerizar (transición a 560 nm), por lo que es factible que la deshidroxilación se de térmicamente. Las curvas de reflectancia total indican que la dispersión tiende a aumentar con temperatura y que es relativamente plana en todo el rango del UV-VIS-NIR. El valor promedio de las películas sin hornear y de las tratadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ es de 18% , mientras que 25% es el valor promedio de las películas tratadas a $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$.

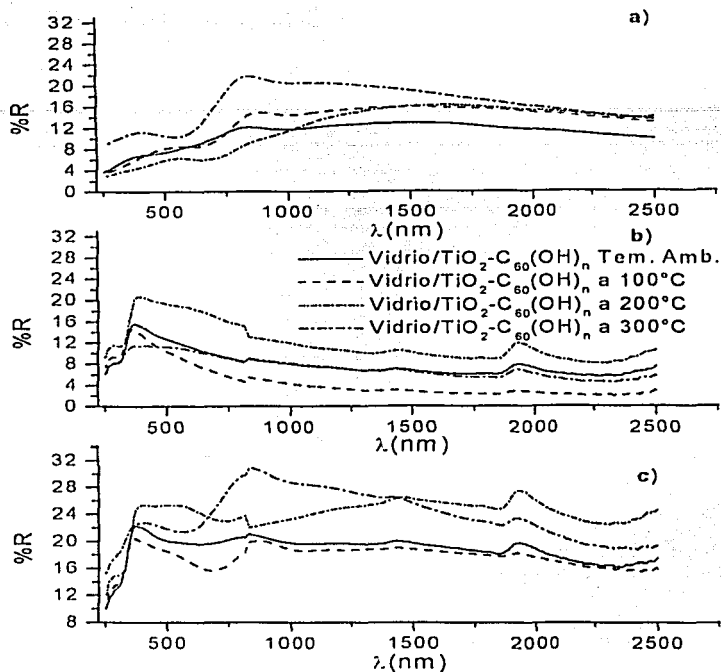


Figura 4.11. Efecto del tratamiento térmico en la reflectancia de películas de TiO₂/C₆₀(OH)_n depositadas sobre vidrio: a) Reflectancia Especular; b) Reflectancia Difusa; c) Reflectancia Total. La concentración de C₆₀(OH)_n correspondió a la película de 10 gotas.

4.3. RELEVANCIA DE LOS MATERIALES DE TiO₂/FULERENO EN ABSORCIÓN SOLAR

Los resultados presentados sugieren que la aplicabilidad de estos materiales en películas absorbedoras es muy inferior a la de los negros de carbón. El carácter molecular de los fulerenos y su naturaleza semiconductor no ayuda a un coeficiente de absorción alto en la zona del visible. Contrario a lo que se suponía, la hidroxilación de la estructura de carbón no mejoró la compatibilidad del fulereno en la matriz de TiO₂, quizás por la menor electronegatividad del fulereno hidroxilado y/o su tendencia a segregar por la formación de puentes de hidrógeno. Los resultados del estudio de la microestructura, propiedades eléctricas y ópticas de estos sistemas, sin duda abren el espectro de aplicación, optimización, de estos materiales.

CONCLUSIONES.

En esta tesis se diseñaron y caracterizaron materiales compuestos de TiO_2 /nanocarbón para ser usados como películas absorbedoras en ambientes de baja y alta temperatura. Las conclusiones más importantes se listan a continuación:

- Se validó la metodología de sol-gel para el desarrollo de los sistemas tándem Acero/ TiO_2 -Negro de Carbón, requiriéndose para ello del uso de surfactantes y medios en alcohol, ya que el componente carbón es altamente hidrofóbico.
- Se encontró que la heterogeneidad de las películas es mínima cuando el espesor es de 2600 - 3000 nm.
- Los tratamientos térmicos en ambiente inerte mejoran las propiedades ópticas de los sistemas estudiados, tanto por los cambios estructurales que provocan, como por el hecho de que el espesor puede controlarse con la temperatura de horneado.
- La respuesta de la película compuesta a la temperatura de horneado depende del tipo de negro de carbón. El carbón con tamaño de partícula menor (A-22773) termina por penetrar dentro de la matriz de TiO_2 una vez que se activa térmicamente, dando como resultado compositos más homogéneos. El carbón de tamaño mayor de partícula (Raven) tiende a formar sistemas estratificados.
- Los sistemas homogéneos se asemejan a recubrimientos comerciales TSSS (Thickness Sensitive Spectral Selective), que a diferencia de nuestras muestras varían su selectividad mediante el espesor del recubrimiento. En las películas elaboradas la selectividad se controla con la temperatura de horneado.
- La porosidad del TiO_2 obtenido por sol-gel es necesaria para disminuir el índice de refracción de este compuesto y evitar que la película refleje en el rango visible.
- La adherencia y propiedades de los sistemas elaborados hacen que el rango de aplicabilidad de estas películas incluyan ambientes de baja y alta temperatura. En el primero la selectividad del material es importante mientras que en el segundo la adherencia de la película y su absorbancia la hacen un buen sustituto del negro de humo actualmente utilizado.
- El cálculo α/ϵ_T muestra que los valores obtenidos son inferiores a los productos comerciales, pero la gran ventaja es que el producto comercial no soporta ambientes superiores a 200 °C ya que contienen un polímero que se degrada, mientras que los sistemas desarrollados son estables a alta temperatura.
- Las muestras más selectivas son las elaboradas con el carbón tipo A-22773 durante un periodo de tiempo de 2 a 3 horas de inmersión en sol-gel.

- Las muestras elaboradas a partir de fulereno y su derivado hidroxilado, no benefician en nada la capacidad de absorción de las películas elaboradas con TiO_2 . El comportamiento óptico está determinado por la matriz de óxido de titanio.
- Los tratamientos térmicos provocan la deshidroxilación y polimerización del fulerenol. La menor electronegatividad de este compuesto no ayuda a la interacción con el TiO_2 , por lo que tiende a formar islas en la superficie de dicha matriz. Por lo mismo, el sistema conformado con TiO_2 /Fulereno es más homogéneo. Aun así, la absorción en el visible es muy pobre a las concentraciones estudiadas.

En trabajos futuros se recomienda continuar con el negro de carbón de menor tamaño de partícula, así como modificar el método de depósito para obtener espesores más uniformes y más grandes. Esto permitirá modelar mejor el comportamiento de los compositos mediante el método de Kubelka-Munk. Otro parámetro a explorar es la respuesta del sistema tándem en función de la geometría de la nanopartícula de carbón, así como en función de la concentración.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Carl M Lampert (Eds.), *Optical Materials Technology for Energy Efficiency in Solar Energy Conversion*, XV, (1997) 134-144.
2. T Tesfamichael, A Hoel, G A Niklasson, E Wäckelgard, M K Gunde and Z C Orel, *Appl. Opt.*, 40 (2001) 1672-1681
3. Nick Serpone and Ezio Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons (1989).
4. D M Blake, K. Magrini-Blair, E. Wolfrum, E. Kenneth May, *SPIE* 3138 (1997) 154, y referencias citadas.
5. M Tsionski, G Gun, V Glezer, and O Lev, *Anal. Chem.* 66 (1994) 1747.
6. J Wang, P V A Pamidi, and D S Park, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2705.
7. T Seeger, Ph Redlich, N Grobert, M Terrones, D R M Walton, H W Kroto, M Rühle, *Chem. Phys. Lett.* 339 (2001) 41.
8. Cho. W S . et.al., *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 278.
9. G A Niklasson and C G Granqvist, *Materials Science for Solar Energy Conversion Systems* (1998)
10. B O Seraphin and A B Meinel (Eds.) , *Optical Properties of Solids*, Cap 17, (1976)
11. Z. C. Orel, M K Gunde, A LenCek and N Benz, *Solar Energy* 69 (2000) 131-135.
12. T Tesfamichael, A Hoel, G A Niklasson, E Wäckelgard, M K Gunde and Z C Orel, *Solar Energy* 69 (2000) 35-43
13. M Okuyama, K Furusawa and Y Hamakawa, *Solar Energy* 22 (1979) 479
14. J C C Fan and S A Spura, *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977) 511
15. G A Niklasson and C G Granqvist, *J Appl. Phys.* 55 (1984) 3382
16. T K Vien, C Sella, J Lafait and S Berthier, *Thin Solid Film* 126 (1985) 17
17. T S Sathiaraj, R Thangaraj and O P Agnihotri, *Solar Energy Mater* 18 (1989) 343
18. K M Gunde and Z C Orel, *Appl. Opt.* 39 (2000), 622-628
19. J L Saunderson, *J. Opt. Soc. Am.* 32 (1946), 727-736

20. Kubelka and F Munk, *Z. Tech. Phys.* 2 (931), 593-601
21. P Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.* 38 (1984), 448-457
22. E D Cambell and F W Billmeyer, Jr., *J. Color Appearance* 1 (1971), 39-41.
23. C F Bohren and D R Huffman, *Absorption and scattering of light by small particules* (1983)
24. A E Jiménez González., P Mondragon Reyna. y S. Gelover. *Proc. of the Millenium solar Forum 2000*. 2000 p. 299-302.
25. C A Arancibia Bulnes and J C Ruiz Suárez, *J. Of Appl Phys.* 83 (1998) 5421-5426
26. K. Hinokuma, M. Ata, *Chemical Physics Letters* 341 (2001) 442-446
27. H Kamat, *J Opt. Soc. Am.* 38 (1982) 458-467
28. B O'Regan and M Grätzel, *Nature (London)* 353 (1991) 737
29. Y Matzomo, F Nitta, J Hombo, S Yamada, and S Nenno, *J. Electrochem Soc.* 138 (1991) 1701
30. L. Martinu, D Poitras, *J Vac. Soc. Technol. A* 18 (2000) 2619
31. K A Vorotolov, E V Orlova, V I Petrovsky, *Thin Solid Films* 207 (1992) 180
32. M Mosaddeq-ur-Rahman, G Yu, T Soga, T Jimbo, H Ebisu, M Umeno, *J Appl Phys.* 88 (2000) 4634
33. J Biscoe and B E Warren *J Appl. Phys.*, 18 (1942) 364
34. K Kinoshita, *Proceedings of the Workshop on The Electrochemistry of Carbon*, S Sarangapani, J R Akridge and B Schumm, Eds., *The Electrochemical Society*, Pennington, NJ (1984) 273.
35. B E Warren *J. Phys. Chem.*, 2 (1934) 551
36. W D Schaeffer, W R Smith and M H Polley, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1721
37. H Takahashi, H Kuroda and H Akamatu, *Carbon*, 2 (1965) 423
38. W R Smith and M H Polley, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 689
39. H T Pinnick, *J. Phys. Chem.* 20 (1952) 756
40. H G Maahs, *Carbon* 7 (1969) 509

41. **J Maire and J Mering**, *publicación presentada en the Conference on Industrial Carbon and Graphite*, llevada a cabo en Londres, Septiembre 24-26 de 1957; publicado por *The Society of Chemical Industry*, London, (1958) 204.
42. **J Maire and J Mering**, *Proceedings of the fourth Conference of Carbon*, Pergamon Press, New York, (1960) 345
43. **Q C Zhang**, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **62** (2000) 63-74.
44. **C A Arancibia Bulnes, C A Estrada and J C Ruiz Suárez**, *J. Phys Dappl. Phys.* **33** (200) 2489-2496.
45. **W V Kottlensky and P L Walker**, *Proceedings of the fourth Conference on Carbon*, Pergamon Press, N. Y. (1960) 423.
46. **W E Vargas** *J Opt. A: Pure Appl. Opt.* **4** (2002) 452-456
47. **Kubelka P and F Munk** *Z Tech. Phys.* **12** (1931) 593

APÉNDICE A. ABSORBANCIA/EMITANCIA.

MONOCROMÁTICA/DIRECCIONAL

La absorbancia monocromática direccional es una propiedad de superficie. Está definida como la fracción de radiación incidente con longitud de onda λ y en la dirección (μ, ϕ) , que es absorbida por la superficie. Aquí, μ es el coseno del ángulo polar y ϕ es el ángulo azimutal. En forma de ecuación, la absorbancia monocromática direccional está definida por:

$$\alpha_{\lambda}(\mu, \phi) = \frac{I_{\lambda, a}(\mu, \phi)}{I_{\lambda, i}(\mu, \phi)} \quad (\text{A.1})$$

donde los subíndices a e i representan el absorbedor y el haz incidente.

La integración sobre todo el rango de longitudes de onda se denomina absorbancia direccional, y está dada por la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \alpha(\mu, \phi) &= \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\mu, \phi) I_{\lambda, i}(\mu, \phi) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda, i} d\lambda} \\ &= \frac{1}{I_i(\mu, \phi)} \int_0^{\infty} \alpha_{\lambda}(\mu, \phi) I_{\lambda, i}(\mu, \phi) d\lambda \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Al contrario de la absorbancia monocromática direccional, la absorbancia direccional no es una propiedad de la superficie, ya que es una función de la distribución de la longitud de onda de la radiación incidente ($I_{\lambda, i}$).

La emitancia monocromática direccional de una superficie está definida como la intensidad monocromática emitida por una superficie en una dirección en particular, dividida por la intensidad monocromática emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura:

$$\varepsilon_{\lambda}(\mu, \phi) = \frac{I_{\lambda}(\mu, \phi)}{I_{\lambda,b}} \quad (\text{A.3})$$

La integración en el intervalo de longitudes de onda da la emitancia direccional, que es una propiedad de la superficie y está definida por:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mu, \phi) &= \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(\mu, \phi) I_{\lambda,b}(\mu, \phi) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda,b} d\lambda} \\ &= \frac{1}{I_b} \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda}(\mu, \phi) I_{\lambda,b}(\mu, \phi) d\lambda \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Es conveniente notar que $\varepsilon(\mu, \phi)$ queda en función de $I_{\lambda,b}$, misma que sólo requiere de la temperatura de la superficie para ser especificada. En contraste, $\alpha(\mu, \phi)$ contiene la función no especificada $I_{\lambda,i}(\mu, \phi)$, por lo que no puede considerarse una propiedad de la superficie. Estas cuatro cantidades dependen de las condiciones de la superficie (rugosidad, limpieza, etc.) así como de la temperatura.

LEY DE KIRCHHOFF.

Si se considera la irradiación de un cuerpo dentro de un sistema cerrado y aislado térmicamente, el cuerpo debe absorber la misma cantidad de energía como la que emite. Un balance de energía sobre un elemento de la superficie del cuerpo daría:

$$\alpha q = \varepsilon E_b \quad (\text{A.5})$$

Si colocamos un segundo cuerpo con diferentes propiedades superficiales en el sistema cerrado, el mismo balance de energía deberá aplicarse, y la relación q/E_b deberá ser constante:

$$\frac{q}{E_b} = \frac{\varepsilon_1}{\alpha_1} = \frac{\varepsilon_2}{\alpha_2} \quad (\text{A.6})$$

Ya que esto también puede aplicarse a un cuerpo negro en donde $\varepsilon = 1$, la relación de ε a α para un cuerpo en equilibrio térmico deberá ser igual a la unidad. Por lo tanto, para condiciones de equilibrio térmico:

$$\alpha = \varepsilon \quad (\text{A.7})$$

Sin embargo, hay que recordar que α no es una propiedad, y que esta ecuación está desarrollada para condiciones de equilibrio térmico. Es decir, no será válida si la radiación incidente viene de una fuente a temperatura diferente. Esta distinción es muy importante en el desempeño de colectores solares.

RELACION ENTRE ABSORBANCIA, EMITANCIA Y REFLECTANCIA

Consideremos una superficie localizada dentro de un sistema cerrado e isotérmico a una temperatura T . La intensidad monocromática en la dirección (μ, ϕ) de una área infinitesimal de la superficie consiste en la radiación emitida y reflejada y deberá ser igual a $I_{\lambda b}$:

$$I_{\lambda b} = I_{\lambda}(\mu, \phi)|_{\text{emitida}} + I_{\lambda}(\mu, \phi)|_{\text{reflejada}} \quad (\text{A.8})$$

Las intensidades emitidas y reflejadas son:

$$I_{\lambda}(\mu, \phi)|_{\text{emitida}} = \varepsilon_{\lambda}(\mu, \lambda) I_{b\lambda} \quad (\text{A.9})$$

$$I_{\lambda}(\mu, \phi)|_{\text{reflejada}} = I_{\lambda b} \rho_{\lambda}(\mu, \lambda) \quad (\text{A.10})$$

tomando en cuenta que $\rho_{\lambda}(\mu_r, \phi_r)$ es igual a la reflectancia monocromática angular-hemisférica, $\rho_{\lambda}(\mu_i, \phi_i)$, ya que la intensidad incidente es difusa, y cancelando $I_{\lambda b}$:

$$\varepsilon_{\lambda}(\mu, \phi) = 1 - \rho_{\lambda}(\mu, \lambda_i) \quad (\text{A.11})$$

Aplicando la ley de Kirchoff's tenemos:

$$\varepsilon_{\lambda}(\mu, \phi) = \alpha_{\lambda}(\mu, \phi) = 1 - \rho_{\lambda}(\mu, \lambda_i) \quad (\text{A.12})$$

De este modo la emitancia monocromática direccional y la absorbancia monocromática direccional pueden ser calculadas de la reflectancia monocromática angular-hemisférica.

NO-MONOCROMÁTICA (DE BANDA ANCHA)

De acuerdo con lo descrito anteriormente, podemos decir que no hay una dependencia direccional de ε o α . En la Figura A.1 observamos la emisión monocromática en función de la longitud de onda para un cuerpo negro y una superficie real, ambas a la misma temperatura superficial. La emitancia monocromática a longitud de onda λ es $E_{\lambda}/E_{\lambda,b}$, esto es, la relación A/B.

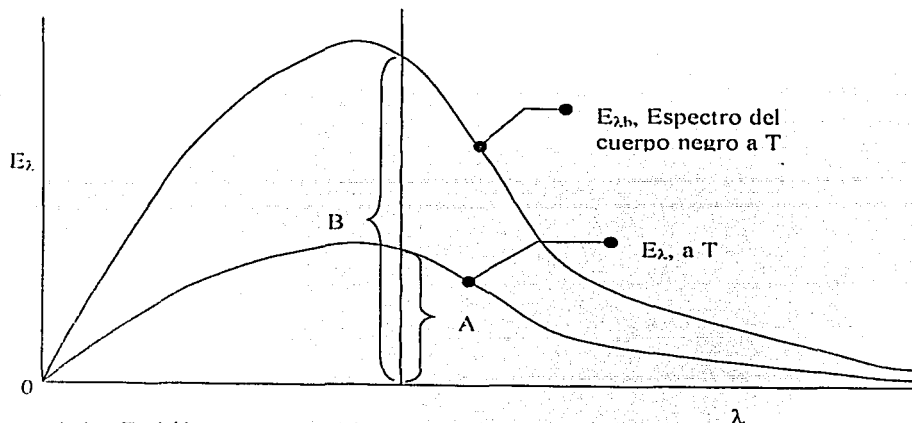


Figura A.1. Emisión monocromática E_{λ} vs. longitud de onda para una superficie negra y una superficie real, ambas a la misma temperatura.

La emitancia hemisférica total o térmica se obtiene por integración sobre las longitudes de onda desde cero hasta infinito:

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} E_{\lambda b} d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{\lambda b} d\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} E_{\lambda b} d\lambda}{\sigma T^4} \quad (\text{A.13})$$

Si la naturaleza de la superficie (esto es, ε_{λ}) y su temperatura son conocidas, la emitancia ε puede ser determinada. Ya que ε no depende de factores externos, se considera una propiedad de la superficie.

Aplicando la igualdad de Kirchoff's que se muestra en la Eq. (A.12), la Eq. (A.13) queda de la siguiente manera:

$$\varepsilon_T = \frac{\int_0^{\infty} E_{\lambda b} (1 - R_{\lambda}) d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{\lambda b} d\lambda} \quad (\text{A.14})$$

De manera similar a la emitancia térmica, la absorbancia hemisférica solar está definida por:

$$\alpha_T = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda} I_{\lambda,i} d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda,i} d\lambda} \quad (\text{A.15})$$

En contraste con la emitancia, que es específica de la naturaleza de la superficie y su temperatura, la absorbancia depende en un factor externo, la distribución espectral de la radiación incidente. Aplicando la igualdad de Kirchoff's, la ecuación (A.15) se puede expresar como:

$$\alpha_S = \frac{\int_0^{\infty} I_{\lambda,i} (1 - R_{\lambda}) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda,i} d\lambda} \quad (\text{A.16})$$

Tabla A. 1. Distribución espectral de la radiación solar a si como el espectro de un cuerpo negro a 100 °C utilizados para el calculo de la α_s y ϵ_T de las muestras elaboradas.

LAMDAi	I(lamdai)	LAMDAi	I(lamdai)	LAMDAi	I(lamdai)
Mm	Wm-2Mm-1	Mm	Wm-2Mm-1	Mm	Wm-2Mm-1
0.305	3.4	0.7625	524.8	1.63	224.7
0.31	15.6	0.7675	830.7	1.646	215.9
0.315	41.1	0.78	908.9	1.678	202.8
0.32	71.2	0.8	873.4	1.63	224.7
0.325	100.2	0.816	712	1.646	215.9
0.33	152.4	0.8237	660.2	1.678	202.8
0.335	155.6	0.8315	765.5	1.74	158.2
0.34	179.4	0.84	799.8	1.8	28.6
0.345	186.7	0.86	815.2	1.86	1.8
0.35	212	0.88	778.3	1.92	1.1
0.36	240.5	0.905	630.4	1.96	19.7
0.37	324	0.915	565.2	1.985	84.9
0.38	362.4	0.925	586.4	2.005	25
0.39	381.7	0.93	348.1	2.035	92.5
0.4	556	0.937	224.2	2.065	56.3
0.41	656.3	0.948	271.4	2.1	82.7
0.42	690.8	0.965	451.2	2.148	76.2
0.43	641.9	0.98	549.7	2.198	66.4
0.44	789.5	0.9935	630.1	2.27	65
0.45	956.6	1.04	582.9	2.36	57.6
0.46	990.8	1.07	539.7	2.45	19.8
0.47	998	1.1	366.2	2.494	17
0.48	1046.1	1.12	98.1	2.537	3
0.49	1005.1	1.13	169.5	2.941	4
0.5	1026.7	1.137	118.7	2.973	7
0.51	1066.7	1.161	301.9	3.005	6
0.52	1011.5	1.18	406.8	3.056	3
0.53	1084.9	1.2	375.2	3.132	5
0.54	1082.4	1.235	423.6	3.156	18
0.55	1102.2	1.29	365.7	3.204	1.2
0.57	1087.4	1.32	223.4	3.245	3
0.59	1024.3	1.35	30.1	3.317	12
0.61	1088.8	1.395	1.4	3.344	3
0.63	1062.1	1.4425	51.6	3.45	12.2
0.65	1061.7	1.4625	97	3.573	11
0.67	1046.2	1.477	97.3	3.765	9
0.69	859.2	1.497	167.1	4.045	6.9
0.71	1002.4	1.52	239.3		
0.74	971	1.578	222.3		
0.7525	956.3	1.592	227.3		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE B. TEORIA DE KUBELKA – MUNK.

La teoría de Kubelka-Munk [46, 47], fue desarrollada en 1931 y ha sido ampliamente utilizada para modela propiedades ópticas en las industrias del papel y de la pintura. Este modelo de transporte de radiación es del tipo de dos flujos: toda la radiación presente en el medio se descompone en dos partes, una que viaja hacia el interior del medio I y otra en sentido contrario J . Las ecuaciones que describen el modelo son

$$\frac{dI}{dZ} = -(K + S)I + SJ \quad (B 1)$$

$$\frac{dJ}{dZ} = (K + S)J - SI \quad (B 2)$$

donde K y S son los coeficientes de absorción y dispersión del medio heterogéneo (composito). Proponiendo soluciones de la forma

$$I = C_1 e^{\alpha z}$$

$$J = C_2 e^{\alpha z}$$

Sustituyendo en las ecuaciones diferenciales

$$\alpha I = -(K + S)I + SJ$$

$$\alpha J = (K + S)J - SI$$

eliminando I y J de las ecuaciones

$$\alpha = \pm \sqrt{K(K + 2S)} = \pm \alpha_0$$

Por lo tanto, la solución queda

$$I = A e^{\alpha_0 z} + B e^{-\alpha_0 z} \quad (B 3)$$

$$J = C e^{\alpha_0 z} + D e^{-\alpha_0 z} \quad (B 4)$$

Las condiciones de frontera involucran la reflexión en las interfaces y la transmisión del flujo incidente I_0 ,

$$I(Z = 0) = I_0(1 - R_r) + R_r J(Z = 0) \quad (B 5)$$

$$J(Z = Z_0) = R_b I(Z = Z_0) \quad (B 6)$$

Usando (3) y (4) en (5)

$$A + B = I_0(1 - R_r) + R_r(C + D) \quad (B 7)$$

Usando (3) y (4) en (5)

$$C e^{\alpha_0 z} + D e^{-\alpha_0 z} = R_b (A e^{-\alpha_0 z} + B e^{\alpha_0 z}) \quad (\text{B } 8)$$

$$\frac{J}{I} = \frac{\alpha + K + S}{S}$$

Para $\alpha = \alpha_0$

$$\frac{J}{I} = \frac{\alpha_0 + K + S}{S} = R_i$$

Para $\alpha = -\alpha_0$

$$\frac{J}{I} = \frac{-\alpha_0 + K + S}{S} = R_c$$

$$C = R_i A$$

$$D = R_c B$$

Las ecuaciones (7) y (8) quedan de la forma:

$$A + B = I_0 (1 - R_c) + (R_i + A + R - B) R_i \quad (\text{B } 9)$$

$$R + A e^{\alpha_0 z} + R - B e^{-\alpha_0 z} = R_b (A e^{\alpha_0 z} + B e^{-\alpha_0 z}) \quad (\text{B } 10)$$

de (10) factorizamos y nos queda:

$$A(R + R_b) e^{\alpha_0 z} = B_b (R_b - R) e^{-\alpha_0 z}$$

$$B = A \frac{(R_i - R_b)}{(R_b - R_c)} e^{2\alpha_0 z} \quad (\text{B } 11)$$

Sustituyendo esto en (9)

$$A \left[1 + \frac{(R_i - R_b)}{(R_b - R_c)} e^{2\alpha_0 z} \right] = I_0 (1 - R_c)$$

$$A \left[R_i + R \frac{(R_i - R_b)}{(R_b - R_c)} e^{2\alpha_0 z} \right] R_i \Rightarrow A \left[1 - (R_i R_c) + \frac{(R_i - R_b)}{(R_b - R_c)} (1 - R_i R_c) e^{2\alpha_0 z} \right] = I_0 (1 - R_c)$$

$$A = \frac{I_0(1-R_e)}{\left[1 - (R_i R_t) + \frac{(R_i - R_b)}{(R_b - R_-)}(1 - R_i R_-)e^{2\alpha_0 z}\right]} \quad (\text{B12})$$

El flujo reflejado será

$$I_R = R_e I_0 + (1 - R_i) J(0)$$

Dividiendo entre el flujo incidente, se obtiene la reflectancia de la superficie

$$R = R_e + (1 - R_i) J(0) / I_0$$

$$R = R_e + (1 - R_i) [C + D] / I_0$$

usando la ec. (B 7)

$$R = R_e + (1 - R_i) \frac{[A + B - I_0(1 - R_e)]}{R_i} / I_0$$

Sustituyendo (B 11) y (B 12) en esta ecuación

$$R = R_e + (1 - R_i) \frac{(1 - R_e)}{R_i} \left[-1 + \frac{\left[1 + \frac{(R_i - R_b)}{(R_b - R_-)}(1 - R_i R_-)e^{2\alpha_0 z}\right]}{\left[1 - R_i R_i + \frac{(R_i - R_b)}{(R_b - R_-)}(1 - R_i R_-)e^{2\alpha_0 z}\right] R_i} \right]$$

$$R = R_e + (1 - R_i)(1 - R_e) \left[\frac{R_i R_b - R_i R_- + (R_i R_- - R_b R_-)e^{2\alpha_0 z}}{R_b - R_- - R_b R_i + R_i R_i + (R_i - R_b)(1 - R_i R_-)e^{2\alpha_0 z}} \right]$$

Pero como se puede verificar

$$R_i R_- = 1;$$

$$R = \frac{1}{R_i}$$

entonces

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$R = R_c + (1 - R_c)(1 - R_c) \left[\frac{R_b R_c - 1 + (1 - R_b/R_c)e^{2\alpha_0 z}}{R_b - 1/R_c - R_b R_c R_i + R_i + (R_c - R_i - R_b + R_b R_i/R_c)e^{2\alpha_0 z}} \right] \quad (\text{B } 13)$$

definiendo

$$b = \sqrt{1 + \frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S}} - 1 = \frac{1}{S} \sqrt{K + (K + 2S)} = \frac{\alpha_0}{S}$$

$$\begin{aligned} R_c &= b + a & a &= 1 + \frac{K}{S} \\ R_i &= a - b & b &= \sqrt{a^2 - 1} \end{aligned}$$

Entonces

$$\begin{aligned} R_b R_c - 1 + (1 - R_b/R_c)e^{2\alpha_0 z} &= (b + a)R_b - 1 + (1 - R_b(a - b))e^{2\alpha_0 z} \\ &= -1 + e^{2\alpha_0 z} + R_b b(1 + e^{2\alpha_0 z}) + R_b a(1 - e^{2\alpha_0 z}) \\ &= \frac{2 \sinh(\alpha_0 Z_0)}{e^{-\alpha_0 Z_0}} + \frac{R_b b}{e^{-\alpha_0 Z_0}} 2 \cosh(\alpha_0 Z_0) + \frac{R_b a}{e^{-\alpha_0 Z_0}} [-2 \sinh(\alpha_0 Z_0)] \\ &= \frac{1 + R_b b \coth(\alpha_0 Z_0) - R_b a}{e^{-\alpha_0 Z_0} / 2 \sinh(\alpha_0 Z_0)} \end{aligned}$$

También

$$\begin{aligned} R_b - 1/R_c - R_b R_c R_i + R_i + (R_c - R_i - R_b + R_b R_i/R_c)e^{2\alpha_0 z} \\ &= R_b - (a - b) - R_b R_i(a + b) + R_i + (a + b - R_i - R_b + R_b R_i(a - b))e^{2\alpha_0 z} \\ &= (R_b + R_i)(1 - e^{2\alpha_0 Z_0}) - a(1 - e^{2\alpha_0 Z_0}) + b(1 + e^{2\alpha_0 Z_0}) - R_b R_i a(1 - e^{2\alpha_0 Z_0}) - R_b R_i b(1 + e^{2\alpha_0 Z_0}) \\ &= (R_b + R_i)(1 - e^{2\alpha_0 Z_0}) - a(1 + R_b R_i)(1 - e^{2\alpha_0 Z_0}) + b(1 - R_b R_i)(1 + e^{2\alpha_0 Z_0}) \\ &= \frac{(R_b + R_i) - a(1 + R_b R_i) + b(1 - R_b R_i) \coth(\alpha_0 Z_0)}{e^{-\alpha_0 Z_0} / \sinh(\alpha_0 Z_0)} \end{aligned}$$

sustituyendo estos resultados en la ec. (B 13)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$R = R_e + (1 - R_i)(1 - R_e) \left\{ \frac{1 - R_b [a - b \coth(\alpha_0 Z_0)]}{-(R_b + R_i) + a(1 + R_b R_i) + b(1 - R_b R_i) \coth(\alpha_0 Z_0)} \right\}$$

$$= R_e + (1 - R_i)(1 - R_e) \left\{ \frac{1 - R_b [a - b \coth(\alpha_0 Z_0)]}{a + b \coth(\alpha_0 Z_0) - R_b} \right\}$$

$$= R_e + \left\{ \frac{-R_b + a + b \coth(\alpha_0 Z_0)}{a + b \coth(\alpha_0 Z_0) - R_b} \right\} - R_i \left\{ \frac{1 - R_b + a + b \coth(\alpha_0 Z_0)}{a + b \coth(\alpha_0 Z_0) - R_b} \right\}$$

$$R = R_e + \frac{(1 - R_i)(1 - R_e)R_{th}}{1 - R_i R_{th}} \quad (B 14)$$

donde

$$R_{th} = \frac{1 - R_b [a - b \coth(bSZ_0)]}{a + b \coth(bSZ_0) - R_b} \quad (B 15)$$

que son las ecuaciones usuales del modelo de Kubelka-Munk.

APÉNDICE C. MATERIALES.

DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio, que originalmente es un aislador que tiene una banda de energía de 3.2 eV, tiende o puede volverse un semiconductor del tipo-n utilizando simples tratamientos tales como calentamiento y la aplicación de altas presiones. Utilizando sus propiedades semiconductoras, se ha intentado aplicar para sensibilizar el teñido de las celdas solares y sensores de gases como el O_2 y el O_3 [28,29]. Al irradiar la superficie de la TiO_2 con luz UV, en el otro lado de la película, se producen pares electrón/hueco, que entonces hacen que reaccionan con otras especies químicas, aunque el propio TiO_2 es químicamente estable y no se descompone.

La reacción sobre la superficie de el TiO_2 puede ser reforzada por el empleo de los poros de el TiO_2 que tienen un área superficial grande.

La estructura de poro de los materiales sólidos puede ser evaluada por varios métodos el más directo el cual nos da el tamaño, forma y número de poros es la observación por examinación mediante microscopía electrónica. La porosidad puede ser determinada mediante el peso de una muestra porosa antes y depuse de ser llenados los poros con agua, keroseno o etanol. El área superficial puede ser evaluada mediante mediciones de adsorción de gas; la permeabilidad a los gases a través de una muestra porosa nos da información de el tamaño de los poros. Las constantes ópticas y el espesor son determinados mediante elipsometría. La porosidad de una película depositada puede ser determinada por medición de la masa, espesores y el área geométrica de la película.

Otras propiedades interesantes que podemos mencionar de el TiO_2 es que es transparente a la luz en el rango visible, tiene alto índice refractivo (a $\lambda = 550$ nm, $n = 2.54$ para la anatasa y $n = 2.54$ para la fase en rutilo) y baja absorción y consecuentemente por esto, es ampliamente utilizado como una cubierta de materiales ópticos [30]. Otra característica es que el método que se utilizo de sol-gel cuando lo utilizamos para la elaboración de películas delgadas es que la titania dependiendo de los reactivos puede ser de alta pureza y bajo costo; desafortunadamente, el procesamiento mediante el método sol-gel empieza de los precursores que son alcoxidos metálico y metal-orgánicos, los cuales todavía necesitan temperaturas todavía altas de 400 °C para la cristalización de y remoción de los orgánicos [31, 32].

FULERENOS

Las características redox de fulerenos y sus derivados, tienen estados excitados. Estos compuestos han dibujado mucha atención en los últimos años para el diseño de los dispositivos capaces de realizar funciones complejas, como interruptores moleculares, receptores, fotoconductores y fotoactivos. Estos usos se basan generalmente en el electrón que acepta. Esto, junto con la energía baja de la reorganización, hace que el C_{60} y sus derivados sean buenos candidatos para formar sistemas más complejos para la conversión

de la luz en electricidad o combustibles. El concepto de ligar fulerenos a un número de la especie electro-fotoactiva y el estudio subsecuente de la dinámica intramolecular de la transferencia entre los dos electrones será aclarado en función de: 1) la energía excitada del estado de la molécula, 2) de la distancia del donante-aceptador, y 3) de la polaridad .

Un número de características de estado sólido se han divulgado como de tener superconductividad en los dispositivos nanoestructurados. La simetría esférica de C_{60} , arreglando los 60 átomos del carbón en arquitecturas del pentágono y del hexágono, conduce a una curvatura substancial de la red del carbón y, alternadamente, a una piramidalización fuerte de los átomos individuales del carbón con una hibridación en medio de $sp^{2.278}$. La suma de estos efectos ejerce un impacto fuerte en la reactividad de las redes de 2 dimensiones en relación con del carbón de la base del fulereno, conduciendo, esencialmente, a un exterior extremadamente reactivo pero, en contraste, a un interior casi inerte.

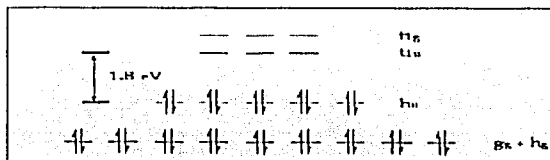
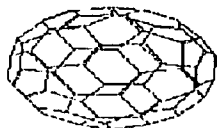
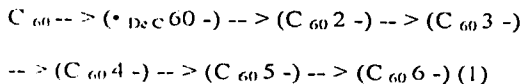


Figura C.1. Estructura de el fullereno e ilustración de los niveles de energía orbitales de los PP en C_{60}

Una consecuencia particularmente intrigante, proviene de esta estructura única, es la configuración electrónica de fulerenos prístinos, abarcando un HOMO degenerado quintuplo y un nivel triple degenerado de LUMO, ligado por un hueco de energía moderado *del ca.* eV 1.8. En la degeneración del nivel de LUMO, la química redox, conducida sobre todo por voltametría cíclica, la capacidad de los fulerenos de aceptar hasta seis electrones en la reducción reversible del electrón-hueco.



Esto sugiere que el C_{60} , tiene el mismo grado, de funcionalización de los derivados como moieties potentes del aceptador del electrón. El potencial redox notablemente bajo es de -440 mV para el primer paso de la reducción del electrón-hueco. Más importantemente, es la energía excepcionalmente baja de la reorganización de la base del fullereno para tales reducciones se asocia directamente a un alto grado de deslocalización de la carga dentro

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

del marco de 3 dimensiones del carbón. Así, la transferencia delantera del electrón al moiety del fulereno se favorece fuertemente, mientras que, en al mismo tiempo, la transferencia trasera del electrón experimenta aceptadores convencionalmente relacionados con un electrón de la desaceleración sensible, tales como moléculas aromáticas de 2 dimensiones.

Un aspecto más práctico de los fulerenos se refiere al espectro de absorción óptico, por ejemplo, (C_{60}) el p - anión radical. Esta especie demuestra una banda estrecha en la región IR cercana alrededor de 1080 nm (figura C.1) el cuál sirve como prueba de diagnóstico para asistir a la identificación del C_{60} y, además, permite un análisis exacto de la dinámica en sistemas que contienen el C_{60} Inter. e intramolecularmente.

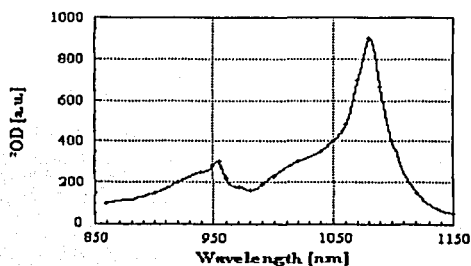


Figura C.2. Espectro de NIR (C_{60}^-) del p - anión radical, obtenido sobre la reducción radiolítica del pulso.

Específicamente, aumentando el número de carbonos en la red del fulereno, C_{60} a C_{84} , facilita la abstracción de un electrón del nivel correspondiente de HOMO que es paralelo a una disminución incremental del potencial de la reducción del estado básico de este.

Fulereno prístino

De acuerdo con las prohibiciones de la simetría, soluciones de fulereno (e.g., en ciclohexano) absorben fuertemente en la región UV, con máximos en 260 y 330 nm que tengan coeficientes de la extinción en la orden de $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. En contraste, la región visible es caracterizada por solamente transiciones relativamente débiles. Por ejemplo, el máximo, notado en 536 nm, exhibe un coeficiente de la extinción de solamente $710 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, figura C.3. Las características foto físicas de los estados excitados correspondientes, son gobernadas por la simetría de 3 dimensiones de los fulerenos. Una producción de quantum muy baja de la emisión (I) de $1,0 \times 10^{-4}$, asociado al estado excitado, se relaciona con la combinación de un curso de la vida corto, de una travesía inter sistema cuantitativa y, finalmente, de la naturaleza prohibida de su simetría de la transición de la bajo-energía. Al

mismo grado, la producción de quantum de la fosforescencia ($F < 10^{-6}$) es afectada fuertemente por la estructura esférica de C_{60} .

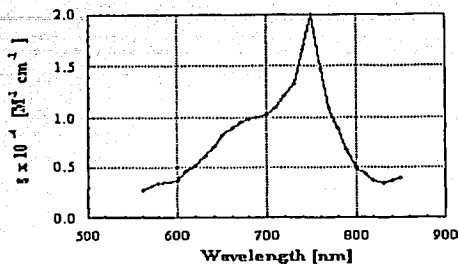


Figura C.3. Espectro de absorción del Tri'o-tri'o de C_{60} en tolueno, obtenido sobre fotólisis de destello. C_{60}

En términos de la absorción transitoria, el estado excitado da lugar a una absorción característica de alrededor de 920 nm, que es un estado vibracional más bajo tiene una energía del eV 1.99, una vez que esté generado, este estado conforme al proceso rápido intersistemas y cuantitativo, la travesía al estado excitado en su nivel energético es más bajo (eV 1.57).

El espectro de absorción revela un máximo en la región visible (750 nm; $\epsilon = 20\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), y otra transición en el UV (330 nm; $\epsilon = 40\,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Estas características son pruebas perceptibles para las reacciones bimoleculares paravía transferencia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NEGRO DE CARBÓN

Efecto del Tratamiento Térmico

El efecto del tratamiento térmico en las partículas de negro de negro de carbón ha sido ampliamente estudiado por difracción de rayos-X y microscopía electrónica. Varios parámetros fisicoquímicos del negro del carbón como son el área superficial, la heterogenidad superficial, el tamaño del cristal, y la distancia interplanar se alteran por los tratamientos térmicos. Al proceso de convertir carbón amorfo a grafito se le conoce como grafitizar. Este proceso, que se lleva a cabo a temperaturas muy elevadas (> 2000 °C) y a presiones por encima de la ambiental, implica la separación y reordenamiento de las planos cristalinos de manera que se alcance un orden tridimensional. Durante el proceso térmico, especies químicas que contienen oxígeno, hidrógeno, sulfuros, nitrógeno, y otros gases son desorbidos y provienen de los grupos funcionales del carbón.

A diferencia de los carbones suaves, que se convierten en grafito a 3000 °C, los carbones duros no son grafitizables, puesto que las modificaciones que sufren son mínimas. Los carbones duros tienen propiedades isotrópicas en el bulto y poseen apreciable área superficial y alto volumen de poros dentro de una red de micro poros. Algunos ejemplos de carbones duros son el carbón vítreo, algunos tipos de carboncillos, las fibras de carbón y los negros de carbón.

Parámetros Cristalinos.

Los estudios pioneros sobre el tratamiento térmico y grafitización del negro de carbón conducidos por Biscoe y Warren. Muestras de Spheron 6 (canal negro, con un tamaño de partícula de aproximadamente de 300 Å) fueron calentadas a diferentes temperaturas entre 760 y 2800 °C por 2 horas en un ambiente inerte y estos fueron examinados por análisis de difracción de rayos-X. Diferentes ejemplos de las curvas de intensidad, son obtenidas del registro del microfotometro de difracción de rayos-x para muestras en polvo para tres tipos de Spheron 6 son presentadas en la figura C.4. De las muestras tal y como las reciben observa un patrón de difracción difusa y unos después del tratamiento térmico a 2800 °C, la intensidad del patrón es suficiente notable para permitir una fácil distinción entre las reflexión de los cristales (002), (004) y (006), de la reflexión de el enrejado bidimensional (10) y (11).

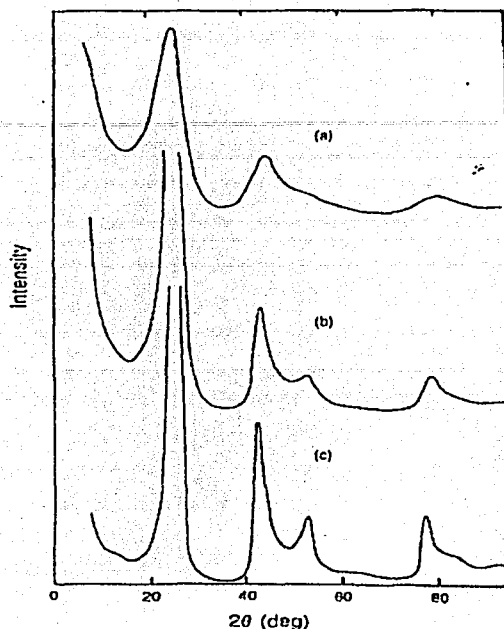


Figura C.4. Curvas de intensidad del análisis rayos-X del Spheron 6: (a) sin tratar; (b) tratado térmicamente por 2 horas a 1500°C; (c) tratado térmicamente por 2 horas a 2800°C.

También es evidente en la figura C.4 el cambio en la posición del pico (2θ) para las reflexiones bidimensionales hacia los ángulos más pequeños con tratamiento de calor. De la anchura a media intensidad del máximo para la reflexión apropiada, y de los cálculos usando las ecuaciones 2.1 y 2.2, era determinado que L_a y L_c cambian de 20 y 12.7 Å por las que recibió las muestras a 65 y 40 Å, respectivamente, después de el tratamiento térmico a 2800°C. De los cambios en las posiciones del pico medidas de la reflexión 002, el espacio-d determinado por las leyes de Braggs decrece de 3.55 a 3.44 Å después del tratamiento térmico a 2800°C. El espacio-d de las muestras tratadas térmicamente es considerablemente mayor que la del grafito 3.354 Å, indicando ese orden muy pequeño que ha ocurrido por el apilamiento o amontonamiento. La figura C.5. es una representación gráfica de el efecto del tratamiento térmico sobre el espacio-d 002 y el tamaño del cristal del Spheron 6. Las curvas indican que ocurre un crecimiento rápido del cristal en alguna parte cercano a los 1000°C. Esta temperatura es correlacionada por Biscoe y Warren [33] con el levantamiento fino en el porcentaje de hidrógeno que envuelve el tratamiento térmico del carbón. Estos investigadores hipotetizaron que si el hidrógeno químicamente se pega al borde de las capas gráficas, podría actuar probablemente como barrera eficaz para el crecimiento de la capa; y entonces, sólo a temperaturas bastantes altas para retirar este hidrógeno, haciendo que el crecimiento de las capas de grafito tenga lugar.

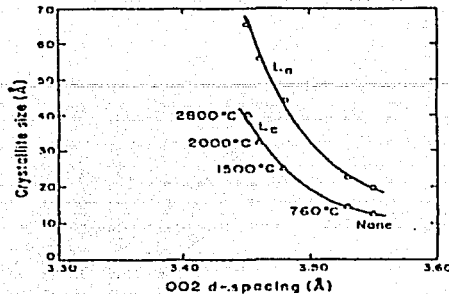


Figura C.5. Efecto del tratamiento térmico sobre el tamaño del cristal y el espacio-d 002 para el Spheron 6 que fue tratado térmicamente por dos horas.

Kinoshita [34] estudió el efecto de el tratamiento térmico (2 horas en un ambiente inerte) sobre el área superficial y los parámetros cristalográficos del VULCAN XC-72 (negro del horno, tamaño promedio de la partícula es de 300 Å. Sus resultados están representados en figura C.5, apoyando las observaciones hechas por Biscoe y Warren [35] y los datos de la figura C.4. En otras palabras, el crecimiento del cristal ocurre en el negro de carbón a temperaturas de tratamiento térmico por arriba de los 1000°C.

El tamaño de partícula del negro de carbón en cierto sentido determina el tamaño máximo del cristal que puede ser obtenido por el tratamiento térmico [36-37]. Los resultados para el negro de carbón para diferentes tamaños de partícula promedio (Spheron 6, 225 Å; Vulcan 3, 280 Å; Sterling S, 800 Å; P-33, 1600 Å) indica que el límite para el crecimiento del cristal por tratamiento térmico es limitado por el tamaño de partícula de el negro. En otras palabras el crecimiento del cristal es grande para tamaños de partícula grandes del negro de carbón. Además, el decremento en el espacio-d 002 del negro de carbón, que ocurre con un incremento en el tratamiento térmico, está relacionado cualitativamente con el tamaño de partícula del negro; por eso, el gran tamaño de partícula, la disminución del mayor espaciado intercapas. Esto muestra, por lo tanto, que un prerrequisito para el crecimiento del cristal es la desorción del hidrógeno combinado en la partícula; la temperatura en la que comienza el crecimiento de las capas planas es casi igual que donde ocurre la máxima liberación de hidrógeno. El análisis de rayos-X de el Sterling FT tratado térmicamente [38] (horno negro, tamaño de partícula promedio 2100 Å) observamos que ocurre un dramático incremento en L_n y L_c (28 y 17 Å, respectivamente, para las muestras tal y como se recibieron) por el tratamiento térmico a 2700°C (132 y 88 Å, respectivamente). En contraste, el Spheron 6 y Vulcan XC-72 tratados térmicamente (figura C. 6), que tiene un tamaño de partícula en promedio pequeño (~300 Å), causa que los cristales crezcan a menos de 100 Å después del tratamiento térmico a 2800°C.

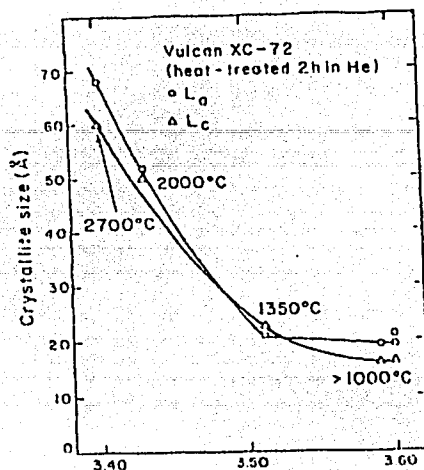


Figura C.6. Efecto del tratamiento térmico de 2 horas sobre el tamaño de cristal y el espacio-d 002 en el Vulcan XC-72.

De acuerdo al estudio realizado por Pinnick [39], los cristales del negro del carbón nunca crecen a un tamaño de partícula mayor que un tercio de el diámetro de la partícula durante el tratamiento térmico. Este hallazgo apoya la conclusión de que existe una correlación entre el limite de crecimiento del cristal durante el tratamiento térmico y el tamaño de partícula inicial de el negro de carbón.

Tkahashi [37] investigo varios tipos de carbones y hallo que la dimensión L_n del cristal que es obtenida por el tratamiento térmico es limitada y depende de el tipo de carbón. Los cristales largos pero con valores aproximados a 100 Å en la dimensión L_a , se producen carbones suaves por tratamientos térmicos cercanos a 1800°C, pero carbones duros y algunos negros de carbón requiere una temperatura de tratamiento mucho mayor para alcanzar el mismo tamaño. Una simple relación entre la dimensión del cristal L_n y el espacio-d (d) es obtenida por Takahashi et al., que puede ser expresado mediante la ecuación empírica:

$$d = 3.354 + \frac{K}{L_a} \quad (C.1)$$

donde $K = 9.5$. Maahs [40] extiende el análisis por Takahashi et al. para incluir más datos y legar con una correlación con $K = 7.4$. En adición, el llego ha una relación entre L_c y d de la forma:

$$d = 3.354 + \left(\frac{32.4}{L_c} \right)^2 \quad (C.2)$$

Estas ecuaciones para d como una función de L_n y de L_c provee unas mediciones de el límite decrecimiento del cristal que es obtenido por la grafitación de los negros de carbón.

El para que llamó grado de grafitación es un concepto que es introducido para cuantificar la grafitación del negro de carbón. En términos simples, lo referimos al límite para que la estructura del cristal de un negro de carbón se aproxime a la estructura ideal del grafito. Varios parámetros se han propuesto para determinar el grado de grafitación, pero uno de los mas comúnmente usados se basa en el espacio-d 002. Maire y Mering [41, 42] proponen la siguiente relación:

$$G = \frac{(a_3 - 3.44)}{(0.086)} \quad (C.3)$$

donde a_3 es el espacio-d 002 de la muestra y G es el grado de grafitación. De acuerdo a esta ecuación, $G = 1$ para grafito ideal con $a_3 = 3.44 \text{ \AA}$ y $G = 0$ par negro de carbón con $a_3 = 3.44 \text{ \AA}$. Por eso negros de carbón que son tratados térmicamente para lograr un espacio finade aproximadamente $3.40 \text{ a } 3.44 \text{ \AA}$ se consideran que son grafitizablemente pobres, según la definición de la ecuación 16.

TABLA C.1. Fuente de reactivos para la preparación del TiO_2 .

REACTIVOS	Fórmula Química	Solubilidad en Agua	pH	Punto De Ebullición	Densidad	Presión de Vapor
Isopropóxido de TiO_2	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Alta	---	240 °C	9.8	---
Etanol Absoluto	C_2H_5OH	Misible	---	78 °C	1.59	59.3 mm Hg @ 20 deg C
Acido Clorhídrico	HCl	Infinita en agua con evolución ligera de calor	HCL solution s: 0.1 (1.0 N), 1.1 (0.1 N), 2.02 (0.01 N)	53°C (127F)	1.18	190mmHg @ 25°C (77F)
Acido Acético Glacial	CH_3COOH	Infinitamente soluble.	2.4	118°C (244F)	1.05	11mmHg @ 20°C (68F)
Propilenglicol	$CH_3CHOHC_2H_4OH$	Misible en agua	---	188.2°C (370F)	1.0361	0.129mm Hg @ 25C (77F)

TABLA C 2. Propiedades fisicoquímicas de los negros de carbón utilizados.

TIPO DE CARBÓN	Tamaño Promedio de Partícula(nm)	Absorción de Aceite ($cm^3/100g$)	Area superficial	Volátil %	Densidad (g/cm^3)	pH
A-22773	20	115	123	---	---	---
RAVEN	83	113	28	0.8	1.7 @ 1.9	>7

TESIS CON
LA DE ORIGEN

APÉNDICE D. RAYOS X.

Hasta el año de 1912, la información sobre estructuras cristalinas eran casi inexistente. Otro problema sin solución era la naturaleza de los Rayos-X. La primera sugerencia sobre la estructura de los cristales fue dada por René J. Haüy en 1784 que sugirió que la forma regular de los cristales debería reflejar un arreglo interno regular de cubos pequeños o poliedros, a los cuales él denominó "moléculas integrantes" de la sustancia.

En relación a estos problemas, Max von Laue sugirió que si los Rayos-X tuvieran carácter ondulatorio, se podría regular su longitud de onda en una dimensión tan pequeña como la distancia entre los átomos en los cristales. Consecuentemente, el paso de un haz de Rayos-X por un cristal, debería producir un patrón de difracción. La Figura D.1 ilustra lo acertado de la hipótesis de von Laue.

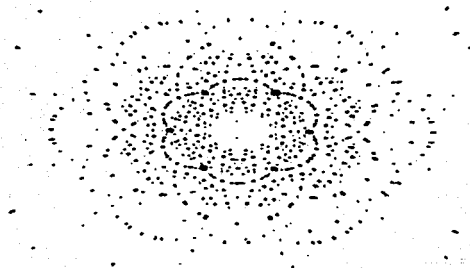


Figura D.1. Patrón de Difracción producido por el paso de los Rayos-X a través de un cristal.

La pregunta que se hace cuando se observa la Figura D.1 es la siguiente: ¿de qué manera podremos extraer información sobre la estructura cristalina? O, ¿qué nos muestra exactamente las manchas en la Figura D.1?

La primera respuesta sería que las manchas representan posiciones definidas y por más fotografías que registremos del cristal en la misma posición, encontraremos siempre el mismo conjunto de manchas. Si aceptamos que los Rayos-X presentan un carácter ondulatorio, y si los Rayos-X producen interferencia constructiva y destructiva, ésta debería obedecer la relación dada por la Ec. D.1, que indica que para que aparezcan máximos de intensidad en un diagrama de difracción, dos haces luminosos deben estar desfásados en un número entero de longitudes de onda. Sin embargo, en un cristal tal

desfase sólo es posible por la dispersión de los Rayos-X por puntos fijos en el cristal, tal y como se ilustra en la Figura D.2.

$$\begin{aligned} a(\cos \phi_1 - \cos \phi_0) &= h\lambda \\ b(\cos \phi_2 - \cos \phi_0') &= k\lambda \\ c(\cos \phi_3 - \cos \phi_0'') &= l\lambda \end{aligned} \tag{D.1}$$

donde ϕ_0 , ϕ_0' y ϕ_0'' son los ángulos de incidencia de los Rayos-X; ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 son los ángulos de dispersión, λ la longitud de onda de los Rayos-X; h , k y l corresponden a números enteros de longitudes de onda y a , b y c son las distancias entre los puntos regulares del cristal.

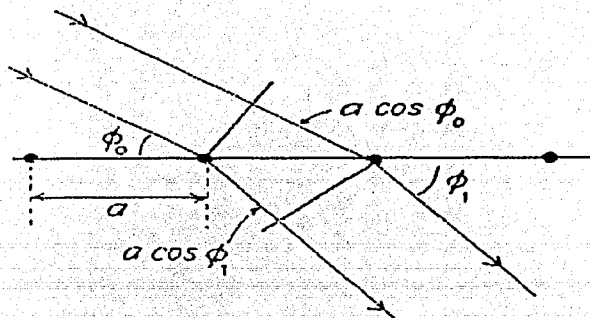


Figura D.2. Condiciones de máximos y mínimos para el método de Laue.

Poco tiempo después, los Bragg realizaron ciertas modificaciones en el método de análisis de cristales por Rayos-X. La primera fue detectar el haz de Rayos-X usando una cámara de ionización; en el método de Laue se utilizaban placas fotográficas. Aunque el detector de los Bragg era más preciso, también era más lento y consecuentemente más incómodo. Esto hizo que el método de Laue se popularizara más a mediados de 1960. Otras modificaciones fueron el uso de un haz monocromático de Rayos-X y también la detección de los haces que no atravesaban el cristal, pero que eran reflejados por la superficie del mismo. La condición para el máximo en la intensidad de difracción (Figura D.3) sugiere la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(D.2)

donde θ es el ángulo definido en la Figura D.3, λ la longitud de onda de los Rayos-X monocromáticos, d la distancia entre dos planos del cristal y n el orden de los máximos de intensidad del diagrama de difracción.

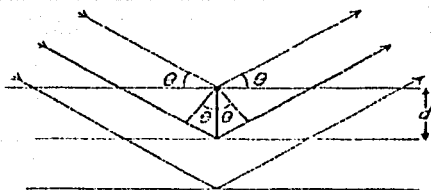
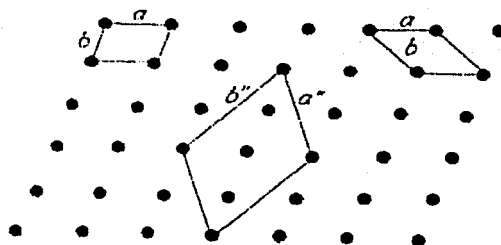


Figura D.3. Condiciones de máximos y mínimos obtenidos a través de la difracción de Rayos-X empleando el esquema propuesto por los Bragg.

Podemos notar que tanto en la Ec. D.1 como en la Ec. D.2, aparecen las medidas de distancias entre planos que contienen átomos, moléculas o iones. Estos planos se definen en función de modelos cristalográficos. Se intentó entonces crear un sistema donde hubiese ciertas repeticiones en las posiciones de las partículas, una unidad que pudiese ser repetida indefinidamente en cualquier dirección y reproducir la estructura de un cristal. En un sistema bidimensional una de las posibilidades del plano cristalino sería el presentado en la Figura D.4. Cualquiera de las celdas (a,b), (a',b') o (a'',b'') serían las posibles celdas unitarias.



TRUJILLO CON
FALLA DE ORIGEN

Figura D.4. Posibles celdas unitarias en un sistema bidimensional.

Ante esta ambigüedad, se admitió como celda estándar aquella que presentase la menor área. Sin embargo, un cristal siempre presenta una estructura tridimensional que se repite

indefinidamente en cualquier dirección del espacio. Este problema ya había sido resuelto por Bravais en 1848, quien demostró que todas las posibles redes espaciales podrían ser agrupadas en 14 tipos.

Por estas redes podemos pasar una serie de planos que son caracterizados por índices llamados de Miller y representados por las letras h , k y l . La Figura D.5 exhibe los planos que caracterizan ciertas distancias en algunas de las redes de Bravais.

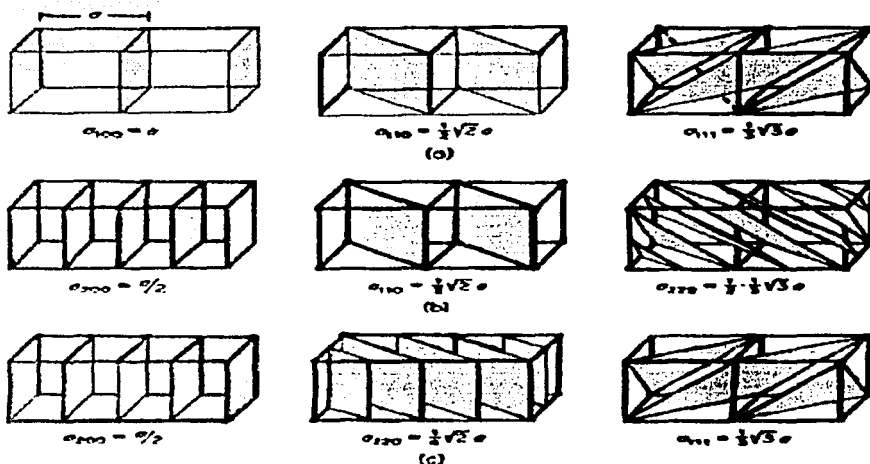


Figura D.5. Distancia entre planos en algunas redes de Bravais.

El método de determinación de estructuras por Rayos-X es un método característico para ser aplicado en la determinación de la geometría de moléculas en el estado sólido. El método clásico de Rayos-X normalmente estaba limitado por la necesidad de que la muestra a ser analizada fuese un monocristal de la sustancia. Esta condición limitaba considerablemente la aplicación de la técnica a un número muy pequeño de sustancias. Para resolver este inconveniente se desarrolló el método de análisis utilizándose muestras en polvo, así como diferentes sistemas ópticos que permiten el estudio de películas con poca interferencia del sustrato (ángulo razante).

Un aspecto desfavorable del método de Rayos-X es que la técnica depende de las nubes electrónicas, por lo que los átomos que poseen muchos electrones dificultan la detección de aquellos que tienen un número menor de los mismos. El caso más extremo es del átomo de hidrógeno, que a través de la técnica de Rayos-X no puede visualizarse apropiadamente.