



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“SÍNTESIS Y ELABORACIÓN DE SEMICONDUCTORES
FOTOSENSIBLES APLICABLES A UNA CELDA SOLAR TIPO
GRÄTZEL”**

TESIS:

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:

FÍS. KARINA PORTILLO CORTEZ

TUTOR PRINCIPAL:

**DR. JOSÉ ÁLVARO CHÁVEZ CARVAYAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM
M. C. VIRGINIA GÓMEZ VIDALES
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO, 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

A mis padres, quienes con amor me recibieron en este mundo para cuidarme y formar de mí una persona llena de valores y criterios para aplicarlos en situaciones de la vida diaria.

A mis queridos hermanos y hermanas que con su amor, apoyo incondicional y confianza me han acompañado en cada etapa de mi vida, han sido un ejemplo a seguir de esfuerzo y perseverancia, gracias.

Sin lugar a duda, a las personas que me han acompañado en esta grandiosa etapa personal y profesional de mi vida: mis primos, tíos y amigos; son las personas con las que he compartido gratas experiencias dentro y fuera de la academia, amigos de la de la facultad de Ciencias, del IIM, de Colombia, de Learnex, Temixco.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se llevó a cabo con el apoyo de las instituciones que brindaron soporte técnico, académico y económico necesario.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales, y al personal académico que la conforma por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

Agradezco al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca económica otorgada para la realización de mis estudios de maestría y la estancia de investigación realizada en la Universidad Nacional de Colombia.

Al Dr. José Álvaro Chávez Carvayar y al Dr. José Ocotlán Flores Flores, que gracias a su tutoría se llevó a cabo el desarrollo teórico-experimental de este proyecto de investigación.

A la Dra. Gilma Granados Oliveros por su apoyo para realizar una estancia de investigación y por medio de esta adquirir mayor comprensión de los mecanismos de fotocátalisis y de las celdas solares Grätzel.

Al departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, en especial a los grupos de investigación ESCA, por el soporte técnico brindado en la realización de los ensayos de degradación y caracterización de las muestras sintetizadas.

Agradezco al Centro de Ciencias y Desarrollo Tecnológico, en especial a los laboratorios LUCE y LNMyN así como a los académicos y estudiantes que ahí laboran, especialmente a la bióloga Ingrid Medina, a Paola, a Aldo Arteaga, por el espacio, equipos de caracterización y asesoría que me brindaron para desarrollar parte de la síntesis y caracterización de los materiales.

Al apoyo técnico brindado por parte del Dr. Omar Novelo, Dr. Josué Romero, M.C. Adriana Tejada, Carlos Flores y la Dra. Esther Mata, para llevar a cabo la caracterización estructural y morfológica de las muestras elaboradas.

A la biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales y a los trabajadores que ahí laboran por los servicios brindados en el préstamo de material bibliográfico para la elaboración del marco teórico de esta tesis.

Al Instituto de Energías Renovables (IER, UNAM), en especial al Dr. Sergio Gamboa y al M en F.M. José Campos por el apoyo brindado en la caracterización eléctrica de los fotoelectrodos elaborados. Así también agradezco a mi amiga, Dalia Marín Nuñez y a sus amigos Javier y Eduardo Licurgo, Carlos por recibirme y apoyarme durante mi estancia en Temixco.

A mis tutores y profesores, en especial a la Dra. Josefina Arellano, a la Dra. Patricia Goldstein, que se convirtieron en modelos a seguir para cumplir mis objetivos académicos, personales y sociales.

Quiero agradecer a todos mis amigos, y de manera particular a Andrea, Jahaziel, Martha, Alain, Liliana, Jenifer, Denisse, Mónica, Zulied, Virginia, Monserrat, Pedro Porras, Elizabeth Vera, Javitt, Viridiana, Lupita, Luisa, Yolanda, Amauri, Asael, Rubén, Juan Torres, Eli, Alex, Pedro Ortiz, quienes me han brindado su amistad, confianza, complicidad y locuras; con ustedes he compartido situaciones que han hecho de mi una mejor persona.

Agradezco a la secretaria Rosario Santibañez del departamento de materiales metálicos y cerámicos así como a las secretarias del PCeIM Esther, Diana, Ma. Luisa e Isabel por la atención y el apoyo en la realización de trámites académicos y administrativos que se llevaron a cabo durante los estudios de posgrado. Así mismo, agradezco a Víctor y a Rubén por el apoyo técnico de la medición de tamaño de partícula, a Paola Ramos, Daniel, Ángel, Juan Carlos, por la asesoría y convivencia en el laboratorio de propiedades físicas y químicas de nuevos materiales.

RESUMEN

En este trabajo, se realizó la síntesis y caracterización de polvos y películas de dióxido de titanio (TiO_2) para su aplicación como fotoelectrodo en una celda solar sensibilizada con tinte (*DSSC, Dye-Sensitized Solar Cells*) o celda solar Grätzel. El dióxido de titanio (TiO_2) se depositó sobre sustratos de un óxido conductor transparente (*TCO, Transparent conductive oxide*) tal como óxido de estaño dopado con indio ($\text{SnO}_2: \text{In}$) o *ITO* (Indium doped tin oxide), con el objetivo de elaborar fotoelectrodos de doble capa (capa compacta y capa de transferencia) modificando la fase cristalina y morfología de los sistemas de TiO_2 . Por su versatilidad, el método sol-gel resultó ser una técnica adecuada para la obtención de polvos (nanopartículas) de TiO_2 , método en el cual se utilizó etanol como disolvente y butóxido de titanio como precursor en diferentes medios de reacción en función del pH (ácido y básico). Así, en medio ácido se obtuvo la fase anatasa ($\text{An}\cdot\text{H}^+$) mientras que, en medio básico, se obtuvieron las fases anatasa y amorfa ($\text{An} - \text{OH}^-$) y (Am), respectivamente. La morfología que se obtuvo con este método de síntesis correspondió a nanopartículas de forma irregular y nanoesferas de TiO_2 . Por otra parte, se utilizó la ruta de síntesis hidrotermal para obtener micro y nanocintas de TiO_2 en fase anatasa. La caracterización estructural, morfológica y óptica de los compuestos obtenidos se realizó por medio de las técnicas de difracción de rayos X (*XRD*), microscopia electrónica de barrido (*SEM*), perfilometría y espectroscopia UV-vis. Al sistema conformado por las películas de dióxido de titanio sobre el sustrato conductor se le definió como fotoelectrodo. La sensibilización de estos sistemas se realizó utilizando un colorante a base de porfirina (hematoporfirina), su caracterización óptica se llevó a cabo antes y después de sensibilizar los fotoelectrodos, la sensibilización se realizó con el fin de activar el mecanismo de trabajo del fotoelectrodo en la región visible del espectro electromagnético, ya que el colorante presenta absorción y tiene la capacidad de generar portadores de carga que serán transferidos al semiconductor. Debido a que la generación de portadores de carga en los procesos de fotocatalisis y en el mecanismo de una celda solar son similares para el TiO_2 , se realizó la evaluación de la actividad fotocatalítica de las diferentes fases alotrópicas de TiO_2 obtenidas, en forma de polvos, a través de ensayos de degradación de luminol con material puro y sensibilizado; el análisis se llevó a cabo por la obtención de los espectros de fluorescencia de luminol. La caracterización correspondiente a la textura superficial de los sistemas en polvo de TiO_2 se realizó a través de pruebas de adsorción-desorción de nitrógeno, y se empleó el método (BET) para el análisis de área superficial y porosidad que presentan los sistemas. Los resultados obtenidos de textura superficial revelaron la capacidad de adsorción del colorante en la superficie de cada material así como absorción de la radiación solar. Los

resultados obtenidos sobre reactividad fotocatalítica, textura superficial y espectros de absorción fueron relacionados en conjunto con la obtención de valores de cálculo del valor de la banda de energía prohibida (E_{gap}) para evaluar la producción de portadores de carga empleados en los mecanismos de fotocatálisis y generación de energía que podrían ser equivalentes en una celda solar.

ÍNDICE GENERAL

NOMENCLATURA

CAPÍTULO I. Introducción

1.1. Introducción	2
1.2. Justificación	8
1.3. Objetivos	10
1.3.1. Objetivo general	10
1.3.2. Objetivos particulares	10
1.4. Hipótesis	10

CAPÍTULO II. Teoría sobre las celdas solares Grätzel o celdas solares sensibilizadas con colorante, *DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells)*

2.1. Teoría sobre celdas solares	12
2.2. Celdas solares sensibilizadas con colorantes (Celdas Grätzel).....	13
2.2.1. Estructura y materiales	14
2.2.2. Sustrato conductor transparente (TCO).....	14
2.2.3. Foelectrodo de TiO ₂	15
2.2.4. Fotoensibilizador	17
2.2.5. Electrolito redox	19
2.2.6. Contraelectrodo	19
2.3. Mecanismo de funcionamiento de una celda solar Grätzel	20
2.3.1. Principio de operación	20
2.3.2. Procesos de transferencia de carga	23
2.3.3. Inyección y transporte de carga	24
2.3.4. Recombinación de carga	25
2.3.5. Recombinación entre electrones inyectados e iones tri-yoduro (corriente de oscuridad)	26
2.4. Foelectrodo de TiO ₂ en una celda solar Grätzel	27
2.4.1. Propiedades estructurales de TiO ₂	28
2.4.2. Nanoestructuras de TiO ₂	29
2.4.3. Foelectrodo de TiO ₂ en una <i>DSSC</i>	31
2.4.4. Proceso de fotocatalisis del TiO ₂	34

2.4.5. Fotosensibilización del TiO ₂	33
2.5. Técnicas de caracterización	35
2.5.1 Difracción de rayos X (<i>XRD</i>)	35
2.5.2. Microscopia electrónica de barrido (<i>SEM</i>)	37
2.5.3. Espectroscopia UV-vis	37
2.5.4. Análisis de área superficial (BET)	38
2.5.5. Espectroscopia de fluorescencia	42

CAPÍTULO III. Desarrollo experimental de la síntesis de polvos y elaboración de películas de TiO₂

3.1. Elaboración del fotoelectrodo	44
3.1.1. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por el método sol-gel en medio ácido	44
3.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por el método sol-gel en medio básico	46
3.1.3. Síntesis de cintas de TiO ₂ por el método hidrotérmal	47
3.1.4. Depósito de la capa compacta de TiO ₂ por inmersión	49
3.1.5. Depósito de la capa de transferencia de TiO ₂ por la técnica de serigrafía	49
3.1.6. Sensibilización de las películas con colorante hematoporfirina	51
3.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación de luminol por radiación visible)	52

CAPÍTULO IV. Caracterización y análisis de resultados

4.1. Difracción de rayos X (<i>XRD</i>)	55
4.2. Microscopia electrónica de barrido (<i>SEM</i>)	58
4.3. Análisis de área superficial (BET)	59
4.4. Espectroscopia UV-vis. Determinación del E_{gap} de los sistemas TiO ₂	63
4.5. Evaluación fotocatalítica de los sistemas TiO ₂ por análisis de fluorescencia	69

CAPÍTULO V. Conclusiones

5.1 Conclusiones	75
RECOMENDACIONES Y PROPUESTAS A FUTURO	77
BIBLIOGRAFÍA	78

ANEXOS

A.1. Determinación del tamaño de cristal	86
A.2. Distribución del tamaño de partícula	88
A.3. Determinación del valor del ancho de banda de energía prohibida (E_{gap})	91
A.4. Curva de calibración/ Degradación de luminol	94
A.5. Determinación del área superficial por el método BET	96

NOMENCLATURA

<i>DSSC</i>	Celda solar sensibilizada con colorante
E_{gap}	Ancho de banda de energía prohibida
V_{oc}	Voltaje a circuito abierto
I_{sc}	Corriente de corto circuito
TiO_2	Dióxido de titanio
e	Electrón
h^+	Hueco
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía
LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía
ZnO	Óxido de cinc
TCO	Óxido conductor transparente
ITO	Óxido de estaño dopado con indio SnO·In
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
SEM	Microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés)
BET	Análisis de área superficial por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller)

CAPÍTULO I

Introducción

1.1.Introducción

Los primeros reportes sobre celdas solares datan de 1839, con el descubrimiento realizado por el físico Edmond Becquerel (Becquerel, 1839) en el cual dos placas de bronce inmersas en un líquido generaban una corriente continua cuando eran iluminadas con luz solar. Posteriormente se reportó el descubrimiento fotovoltaico del selenio gracias a Willoughby Smith, W. G. Adams y R.E. Day en el año de 1870. En 1954, Chapin y los laboratorios Bell demostraron que monocristales de silicio dentro de una celda solar generaban una eficiencia del 6%; el rendimiento de estos dispositivos se incrementó paulatinamente y pocos años después este tipo de celdas alcanzó una eficiencia del 15%. Actualmente, la eficiencia de estas celdas ha alcanzado valores cercanos al 25%, mientras que la aplicación en paneles solares comerciales el 19% para las celdas de GaAs (Fraas et al, 2010).

Entre los diversos tipos de celdas solares se encuentran las constituidas a base de silicio, las cuales poseen una alta eficiencia, sin embargo en el caso de Si monocristalino su alto costo de fabricación conlleva a la limitación de su producción en serie (Halme, 2002) (Gessert et al., 2003). En la misma situación se encuentran aquellas celdas solares con componentes basados en compuestos como el telururo de cadmio o telururo de azufre (CdTe/STe) (Hara et al, 2003), (Hoffert, 1998), (Zhao et al., 1999).

Las celdas solares fotoelectroquímicas constituyen otra alternativa de la conversión fotovoltaica de bajo costo. Estos dispositivos basan su funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito. La interfaz electrolito-semiconductor es fácil de obtener lo que constituye una ventaja frente a otro tipo de dispositivos en cuanto a los costos de fabricación, sin embargo la eficiencia máxima alcanzada es de 15-17%.

Las celdas solares Grätzel o celdas solares sensibilizadas por colorante (*DSSC*, Dye-sensitized Solar Cells) fueron inventadas por el profesor Michael Grätzel en 1991 (O'Regan et al, 1991) (Grätzel, 2003). Es un tipo de celda solar que produce electricidad mediante un principio fotoelectroquímico, transformando la energía luminosa en energía eléctrica (Parisi et al., 2014). Tales dispositivos están constituidos por moléculas de colorantes absorbidas sobre películas de óxidos semiconductores tal como TiO_2 para coleccionar cierta cantidad de radiación solar, y genera un proceso similar a la fotosíntesis (Tabla 1), en ambos procesos intervienen colorantes orgánicos donde se produce la absorción de fotones mientras que el proceso de colección de carga se debe al semiconductor (Jasim, 2011). Al irradiar luz el colorante es excitado, por lo que los electrones son transferidos a la banda

de conducción del semiconductor y luego son transportados hacia el sustrato conductor dirigiéndose a un circuito externo. Los electrones llegan al cátodo cubierto con una capa de platino que ayuda al transporte de electrones hacia el electrolito para regenerar al colorante oxidado, Figura 1 (Jayaweera et al., 2008).

Por otro lado, las propiedades que caracterizan al TiO_2 lo han convertido en el semiconductor que más se ha empleado en la elaboración de fotoelectrodos de las *DSSC*. Con el propósito de mejorar la eficiencia de la celda se han reportado estudios basados en cambios en la capa semiconductor, tanto en la variación de la fase cristalina como en la morfología (Zhang et al, 2011). Nanoesferas, nanotubos, nanoalambres, nanopartículas, nanocintas, entre otras, son las morfologías que se han empleado en diversos análisis reportados para la formación del fotoánodo con el objetivo de encontrar la configuración que presente mayor área superficial, mayor absorción del sensibilizador y un menor efecto de recombinación de cargas que conduzcan a la optimización del dispositivo (Zhang. 2011).

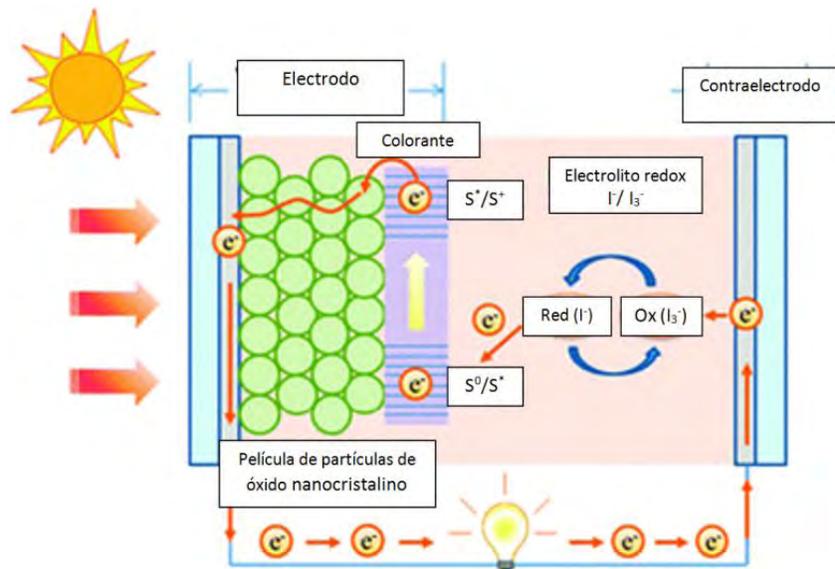


Figura 1. Diagrama que muestra el funcionamiento de una celda solar Grätzel.

Tabla 1. Comparación de elementos en el proceso de fotosíntesis y en una celda solar tipo Grätzel.

Sistema	Celda solar <i>DCCS</i>	Fotosíntesis
Absorbedor de electrones	Colorante	Clorofila
Aceptor de electrones	Nanopartículas de TiO_2	Dióxido de carbono
Donante de electrones	Electrolito redox	Agua

El fotoelectrodo es un componente esencial de una celda Grätzel ya que en él se lleva a cabo el proceso de generación y transporte de cargas. Ante esto, se tienen estudios sobre fotoelectrodos de doble capa, la capa compacta transparente está compuesta por nanopartículas de TiO_2 , y se encuentra en contacto con el sustrato para evitar la recombinación de carga que se lleva a cabo en la interfaz sustrato/electrolito redox. La segunda capa está constituida por un material mesoporoso de TiO_2 y es la capa de transferencia electrónica donde los electrones generados en el sensibilizador son transferidos a esta capa y circulan por el dispositivo. A su vez, existen reportes donde se demuestra que la capa de transferencia está formada por dos capas para mejorar la captura de la radiación incidente y, para ello, se han diseñado y evaluado diversas configuraciones basadas en cambios de morfología y fase cristalina para incrementar la eficiencia de la celda.

Este trabajo se enfocó en el estudio de la capa de transferencia de electrones la cual está constituida por una configuración de doble depósito de material mesoporoso de TiO_2 , Figura 2. El primer depósito se localiza sobre la capa compacta seguida de un segundo depósito donde la morfología y la fase cristalina de materiales de TiO_2 son modificadas para obtener la formación de la capa de transferencia, Tabla 2.

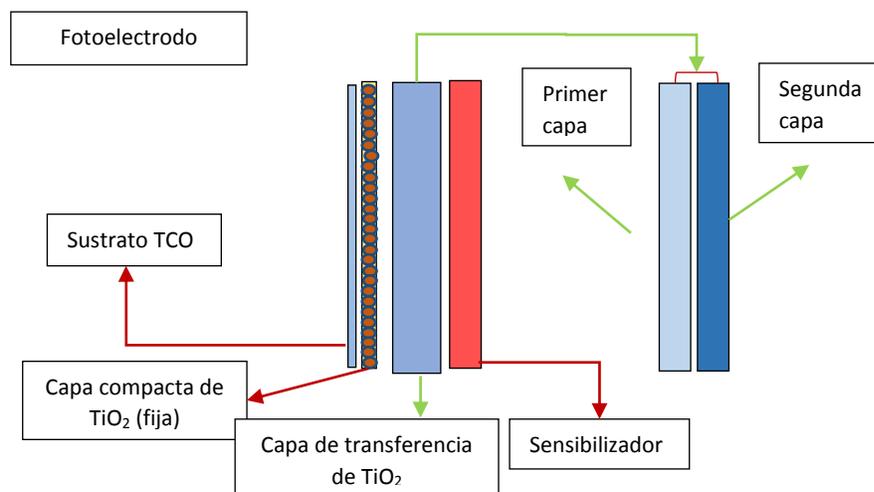


Figura 2. Fotoelectrodo de una celda solar Grätzel constituida por una capa compacta depositada sobre un sustrato TCO seguida de la capa de transferencia de electrones.

Algunas publicaciones, relacionadas con la capa de transferencia revelan que la configuración de doble depósito tiene un importante efecto en la eficiencia de una celda solar Grätzel. Estos artículos reportan que el primer depósito de TiO_2 mesoporoso está formado por nanopartículas que poseen la capacidad de absorber la radiación solar incidente así como de soportar al sensibilizador. Por otro lado, la segunda capa está constituida de micro y nanocintas de TiO_2 empleadas como centros dispersores de la luz que no es absorbida por la primera capa, como se muestra en la Figura 3 (Fan et al., 2014) (Bakhshayesh et al., 2013).

Tabla 2. Configuración de doble depósito de TiO_2 que conforma la capa de transferencia del fotoelectrodo de una celda solar Grätzel.

Primer depósito	Segundo depósito
Nanopartículas fase amorfa (Am)	Nanopartículas fase amorfa (Am)
Nanopartículas fase amorfa (Am)	Nanopartículas fase anatasa (An)
Nanopartículas fase amorfa (Am)	Cintas fase anatasa (B)
Nanopartículas fase anatasa (An)	Nanopartículas fase anatasa (An)
Nanopartículas fase anatasa (An)	Cintas fase anatasa (B)
Cintas fase anatasa (B)	Cintas fase anatasa (B)

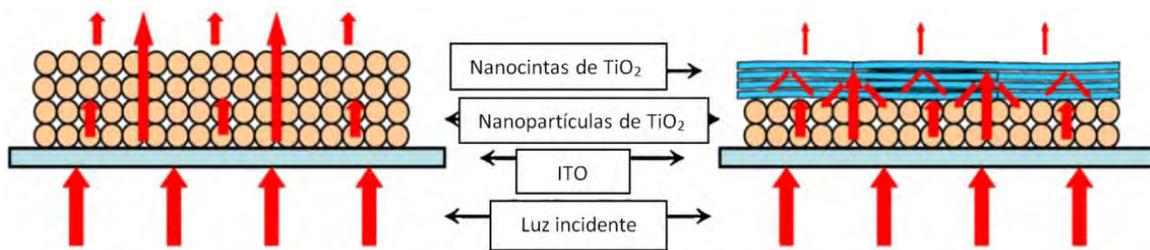


Figura 3. Estructura y funcionamiento de la configuración en doble depósito de la capa de transferencia que constituye el fotoelectrodo de una celda solar Grätzel.

La sensibilización de TiO_2 se ha aplicado para optimizar la generación de portadores de carga en una celda solar o en el proceso de fotocátalisis para la degradación de algunos contaminantes. Algunos colorantes formados por complejos de Rutenio, son los sistemas comúnmente empleados como sensibilizadores debido a que presentan un amplio espectro de absorción, niveles adecuados de energía en estado base y excitado, así como buena estabilidad química por lo que estos dispositivos han alcanzado eficiencias superiores al 10% (Nazeeruddin, Md. K., et al., 2011).

También se emplean colorantes tales como ftalocianinas debido a que poseen una importante absorción a 700 nm y sus propiedades electroquímicas y térmicas los hacen candidatos aplicables a dispositivos *DSSC*; sin embargo, la baja solubilidad del colorante provoca la formación de agregados sobre la superficie del semiconductor. Otro tipo de colorante utilizados en estos dispositivos son las porfirinas, las cuales poseen niveles HOMO-LUMO adecuados, presentan una fuerte absorción en la región visible del espectro electromagnético y buena eficiencia de inyección de electrones fotoinducidos a la banda de conducción del TiO_2 (Hagfeldt, et al, 2010) (Wamser et al., 2002).

En el proceso de fotocátalisis se generan portadores de carga (hueco-electrón) en un material (generalmente semiconductor) a partir de fotones incidentes cuya energía es del mismo valor que el ancho de banda de energía prohibida (E_{gap}) del semiconductor. Estos portadores de carga reaccionan con otros compuestos para formar especies activas oxigenadas.

Para el TiO_2 el mecanismo de funcionamiento de una celda solar Grätzel está relacionado con el proceso de fotocátalisis si se emplea un sensibilizador que se active en la región del visible y genere los portadores de carga que serán transferidos a la banda de conducción de TiO_2 para producir energía eléctrica en el caso de una celda solar o formación de especies activas para la fotocátalisis.

Con base a lo anterior, en este trabajo se realizaron pruebas de evaluación de la actividad fotocatalítica de los sistemas de TiO_2 en forma de polvos, ya que estos materiales conforman el fotelectrodo de una *DSSC*. Se estudió la actividad de las especies reactivas formadas (en la región visible) por los electrones excitados del sensibilizador. Para llevar a cabo estas evaluaciones se consideraron reportes sobre ensayos de degradación de compuestos tales como, luminol que es una molécula que posee la capacidad de reaccionar con las especies O_2^- , $\cdot\text{OH}$ y forma 3-aminoftalato cuyo tiempo de vida es corto y no afecta las mediciones de los espectros de fluorescencia (Nosaka, 1997), (Hirakawa, 2002), (Granados, 2005).

1.2. Justificación

Actualmente, la investigación que se realiza en esta área se encuentra enfocada en celdas solares como fuente de energía con la finalidad de obtener el mismo beneficio energético que proporcionan aquellas fuentes que utilizan combustibles fósiles, manteniendo un bajo costo y sin afectar de manera considerable el ambiente. Sin embargo, este objetivo es limitado principalmente por los altos costos de elaboración de estos dispositivos aunado a la baja eficiencia alcanzada hasta ahora, en comparación con las fuentes convencionales de energía.

Las celdas solares Grätzel o celdas solares sensibilizadas por colorantes se han convertido en una forma alternativa de generación de energía ya que los costos de producción se ven reducidos debido a que están constituidas por materiales de gran abundancia (fotod electrodos de óxido de cinc, dióxido de titanio) y no requieren alta pureza en comparación con las celdas solares de silicio. Un ejemplo, es el uso del dióxido de titanio (TiO_2) que es usado como electrodo debido a sus propiedades semiconductoras.

Por otro lado, se han estudiado y sintetizado colorantes que presenten una mayor absorción del espectro solar para mejorar la eficiencia de la celda. Colorantes basados en compuestos de porfirinas resultan ser sensibilizadores adecuados debido a la fuerte absorción presente en la región visible del espectro electromagnético, son materiales económicamente factibles comparados con otros colorantes ya estudiados como los complejos de rutenio o ftalocianinas.

En este trabajo se estudió la absorción óptica debida al efecto de la morfología y las fases cristalinas de compuestos de TiO_2 en forma de películas sensibilizadas para su aplicación como fotod electrodo de celdas solares Grätzel. Para ello, fue necesario llevar a cabo la síntesis de estos compuestos por medio de rutas que no requieren altos costo de fabricación en la producción de los materiales precursores; así mismo, se determinaron las mejores condiciones de síntesis para obtener materiales con propiedades específicas tales como la fase cristalina (anatasa y amorfa), morfología (nanopartículas y nanocintas), y con propiedades de textura superficial apropiadas como el área superficial y la porosidad.

Por otro lado, el manejo de fotod electrodos de doble capa es un tema actual de investigación debido a que la primera capa (capa compacta) tiene la función de eliminar la recombinación de carga que se genera en la interfaz sustrato/electrolito redox; así como la capa de transferencia donde se lleva a cabo la movilidad de los electrones generados en el sensibilizador. En este

aspecto, el proyecto de investigación fue enfocado al estudio de los materiales que constituyen la capa de transferencia con el objetivo de encontrar aquellos sistemas con una adecuada morfología, estructura cristalina y tamaño de partícula que mejoren las características y propiedades de los materiales tales como: altos valores de área superficial y porosidad que permitan una mejor absorción del sensibilizador y absorción de la luz en la región visible del espectro electromagnético, esta última, también depende de valores adecuados de E_{gap} para su activación bajo radiación solar; que posean una buena actividad de generación y transporte de portadores de carga para la generación de energía eléctrica.

Por lo tanto, para la capa de transferencia se analizó la configuración de doble depósito constituida por una capa de nanopartículas seguida de un depósito de cintas, las cuales han demostrado mejorar las propiedades ópticas del fotoelectrodo. En particular, se ha encontrado que el uso de cintas como centros dispersores ayuda a aprovechar la radiación proveniente del sol que pueda ser transmitida por el primer depósito (nanopartículas), por ello, en este trabajo se buscó la configuración adecuada de doble depósito al modificar la morfología y fase cristalina del semiconductor (TiO_2).

Al considerar que los procesos de fotocátalisis y el mecanismo de funcionamiento de las celdas solares Grätzel presentan similitudes para el material de TiO_2 , ya que en ambos se tiene un colorante que capta la radiación y genera portadores de carga que son transportados por un semiconductor (TiO_2) para generar electricidad (celda solar) u otras especies reactivas (fotocátalisis), se estudió la actividad de las especies reactivas oxidantes generadas por los sistemas TiO_2 en polvo, Tabla 3, debido a que son los materiales que constituyen el fotoelectrodo y su estudio en polvo podría conducir a la determinación de los materiales con mejores propiedades.

Los ensayos de degradación se realizaron bajo radiación visible antes y después de sensibilizar los polvos con la finalidad de encontrar los sistemas que presenten las mejores condiciones de generación de portadores de carga, que se puedan activar en la región visible del espectro electromagnético solar y que presenten una mínima recombinación de carga para alcanzar una eficiencia adecuada del dispositivo solar que permita su aplicación para la degradación de contaminantes.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo consiste en sintetizar compuestos de TiO_2 mediante las técnicas sol-gel e hidrotermal. Analizar las propiedades estructurales de estos materiales que presentarán variaciones de fases cristalinas, estudiar las propiedades morfológicas, ópticas y fotocatalíticas de los sistemas formados por películas y nanopulvos de dióxido de titanio sensibilizados con hematoporfirina, cuyos resultados nos permitan realizar su potencial aplicación como fotoelectrodos en celdas solares tipo Grätzel

1.3.2. Objetivos particulares

- ✓ Obtener diferentes sistemas de TiO_2 , por las rutas sol-gel e hidrotermal, con variación tanto en la proporción de fases cristalinas (anatasa y amorfa) como en la morfología (nanopartículas y nanocintas).
- ✓ Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas y polvos sintetizados.
- ✓ Depositar los productos obtenidos sobre sustratos de un óxido conductor ($\text{In}:\text{SnO}$, *ITO*) por las técnicas de inmersión y serigrafía bajo una configuración de doble capa.
- ✓ Sensibilizar los polvos y películas obtenidas con un colorante a base de porfirina.
- ✓ Realizar la evaluación de actividad fotocatalítica de los sistemas de TiO_2 en polvo por medio de ensayos de degradación de luminol antes y después de realizar la sensibilización.

1.4. Hipótesis

Al analizar y conocer las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y fotocatalíticas de los diferentes sistemas de TiO_2 sintetizados, será posible determinar las condiciones óptimas de los compuestos elaborados para el funcionamiento de una celda solar Grätzel y con esto describir la generación y la actividad de los portadores de carga en el proceso de fotocatalisis.

CAPÍTULO II

Teoría sobre las celdas
solares Grätzel o celdas
solares sensibilizadas
con colorante *DSSC*
(Dye-Sensitized Solar
Cells)

2.1. Teoría sobre celdas solares

La energía fotovoltaica consiste en la generación de energía eléctrica (corriente y voltaje) a partir de la energía de los fotones que inciden sobre un dispositivo semiconductor (celda solar). Se consideran cuatro pasos necesarios para lograr esta conversión (Vallejo et al., 2011):

1. Proceso de absorción de luz que genera una transición electrónica en un material (el absorbedor) de un estado base a uno excitado,
2. La conversión del estado excitado en una pareja de portadores de carga negativa y positiva, y
3. Un mecanismo de transporte que consiste en el movimiento de los portadores de carga negativo en una dirección (cátodo), mientras que los portadores de carga positiva en otra (ánodo).

Los portadores de carga negativos fotogenerados llegan al cátodo convirtiéndose en electrones que viajan a través de una trayectoria externa mediante un circuito eléctrico. Mientras se mueven por esta trayectoria hay una pérdida energética que puede ser útil (carga eléctrica) y finalmente regresan al ánodo de la celda para cerrar el circuito.

4. Recombinación con portadores de carga positiva, regresando al absorbedor a su estado basal.

Así, una celda solar es un dispositivo semiconductor que convierte la energía de los fotones incidentes (energía solar), con longitud de onda específica, a energía eléctrica. Los materiales empleados para estos dispositivos están formados principalmente por semiconductores intrínsecos y/o extrínsecos (semiconductor tipo n cuyos portadores de carga mayoritarios son los electrones o tipo p donde los huecos son los portadores de carga mayoritarios), incluyendo silicio amorfo, policristalino y monocristalino, así como diversos compuestos de los grupos III-V de la tabla periódica.

Al poner en contacto un semiconductor tipo n con un tipo p se presenta una interfaz que, bajo iluminación, genera un excitón (par electrón-hueco) como portador de carga positivo (hueco) y negativo (electrón), los cuales se desplazan debido al exceso de material tipo n o p presente que genera una diferencia de potencial, Figura 4.

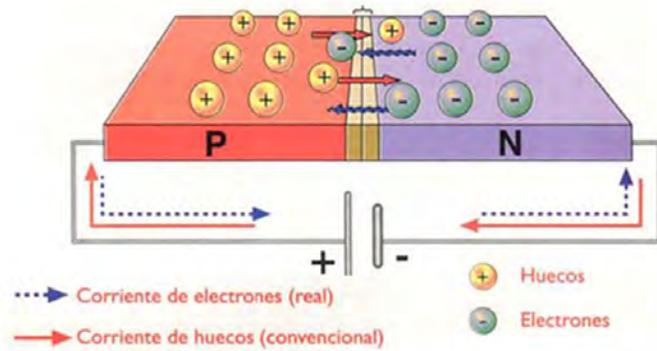


Figura 4. Unión $n-p$ de una celda solar.

2.2. Celdas solares sensibilizadas con colorantes (Celdas Grätzel)

El incremento de la demanda energética así como el aumento de la emisión de gases contaminantes que afectan el ambiente aunado a la disminución de los recursos fósiles como fuente convencional de energía son aspectos que han generado el estudio y desarrollo de diversos tipos de celdas solares como nueva fuente energética.

La conversión de energía solar a eléctrica a través de celdas solares ha dado lugar a tres generaciones de estos dispositivos, las celdas solares basadas en silicio monocristalino constituyen la primera generación, en la segunda generación se encuentran las celdas solares basadas en películas delgadas de semiconductores y las celdas solares sensibilizadas con colorantes son los dispositivos que conforman la tercera generación.

Los dispositivos solares basados en materiales inorgánicos presentan elevados costos de fabricación y algunos de sus materiales constituyentes son de baja abundancia en la naturaleza y tóxicos, tal es el caso de CdTe. Las celdas solares orgánicas evitan este problema, sin embargo la eficiencia alcanzada para este tipo de dispositivos es baja comparadas con aquellas basadas en tecnologías inorgánicas.

Si bien las celdas solares de tercera generación poseen menor eficiencia comparadas con las celdas de primera y segunda generación, presentan grandes ventajas al ser compatibles con sustratos flexibles y tener un bajo costo en cuanto a su fabricación al no requerir alta pureza en sus materiales y son más amigables con el ambiente puesto que los elementos pueden ser reutilizados y por tanto generan menos materiales contaminantes (Zhang, 2011) (Grätzel, 2003).

Una celda solar Grätzel o celda solar sensibilizada con colorante (*DSSC*) es un dispositivo solar formado por un electrodo y un contraelectrodo que son unidos por un electrolito.

2.2.1. Estructura y materiales

La Figura 5 muestra los elementos básicos de una celda solar tipo Grätzel la cual, como se mencionó anteriormente, involucra diferentes capas de componentes unidos en serie: un sustrato recubierto con un óxido conductor transparente (TCO), en general $\text{SnO}_2:\text{In}$ (ITO). Un recubrimiento de nanopartículas de TiO_2 es depositado sobre el sustrato y posteriormente es sensibilizado con un colorante que es capaz de ser excitado con radiación visible del espectro electromagnético. Para el contraelectrodo, un sustrato TCO es cubierto con una capa de platino como catalizador, un electrolito redox compuesto de iones yodo (I^-), tri-yodo (I_3^-) (I^-/I_3^-) es adicionado y unido al electrodo para ensamblar la celda (Jiao et al., 2011) (Hara et al., 2005).

2.2.2. Sustrato conductor transparente (TCO)

Uno de los elementos que conforma el electrodo de una celda Grätzel es el sustrato recubierto con un óxido conductor el cual debe presentar baja resistencia eléctrica y alta transparencia independiente de la temperatura. El sustrato TCO permite la penetración de la radiación solar dentro de la celda así como la conducción de electrones fuera del circuito. Algunos de estos sustratos de óxido conductor transparente TCO están formados por depósitos de óxido de estaño dopado con flúor $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), óxido de estaño dopado con indio $\text{SnO}_2:\text{In}$ (ITO) y el óxido de cinc dopado con aluminio (AZO). Si bien el TCO comúnmente empleado es $\text{SnO}_2:\text{In}$ (ITO), el cual presenta baja resistencia a temperatura ambiente y aumenta al incrementar la temperatura, el FTO es el más adecuado por mantener su baja resistencia ante el incremento de la temperatura (Jasim et al., 2011).

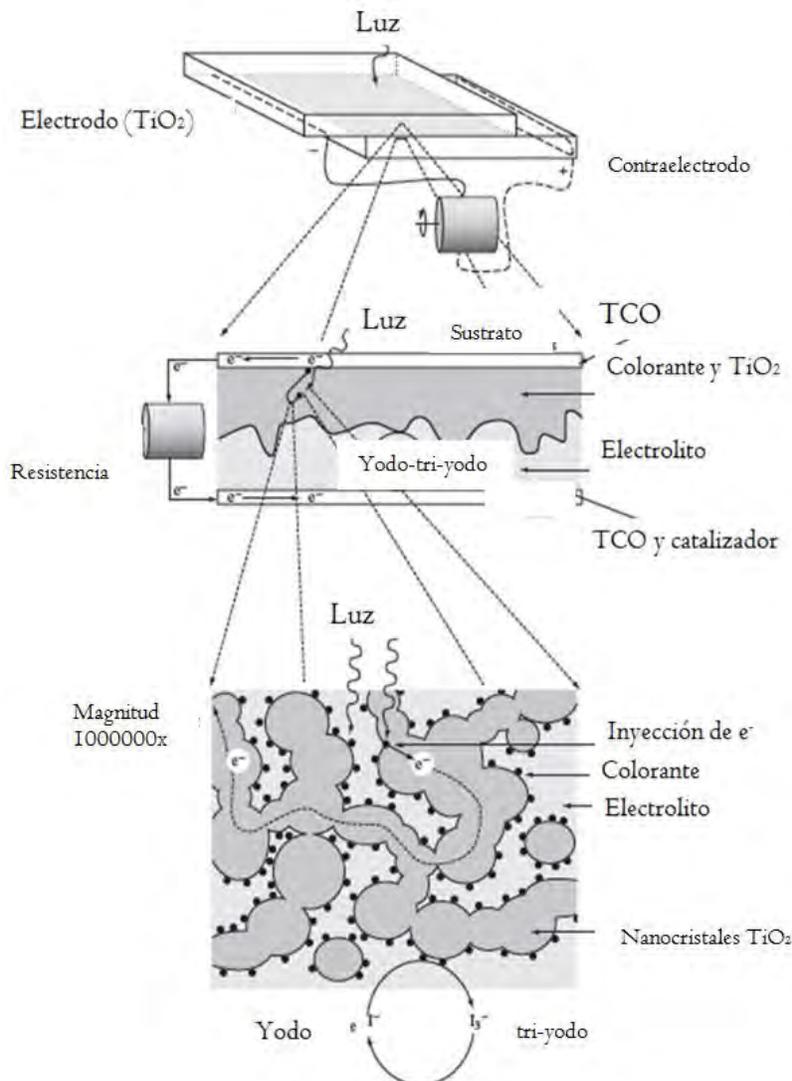


Figura 5. Estructura de una celda solar Grätzel o *DSSC*.

2.2.3. Foelectrodo de TiO_2

Los primeros foeelectrodos de una *DSSC* fueron hechos de materiales semiconductores en bulto tales como silicio (Si), arseniuro de galio (GaAs), fosfato de indio (InP) y sulfuro de cadmio (CdS), sin embargo, estos materiales presentan fotocorrosión cuando se encuentran en disolución y son irradiados, lo que lleva a una baja estabilidad de la celda. Se han empleado otros semiconductores debido a que proporcionan una adecuada estabilidad química de la celda al presentar una alta resistencia a la fotocorrosión, como el dióxido de titanio (TiO_2), óxido de cinc (ZnO), y óxido de estaño (SnO_2).

El TiO_2 es uno de los materiales más investigados al reportar altos valores de corriente de corto circuito (I_{sc}), voltaje en circuito abierto (V_{oc}), y eficiencia de conversión de fotones a corriente (IPCE) también referido como la eficiencia cuántica externa, que está definido como la densidad de corriente generada por la luz en el circuito externo dividido por el número de fotones incidentes a una longitud de excitación determinada (Bandaranayake, 2004).

La principal desventaja al usar este tipo de semiconductores es el amplio valor de su banda de energía prohibida, E_{gap} , lo que conduce a una baja eficiencia de conversión de luz a corriente, por tal motivo, los fotoelectrodos son sensibilizados con materiales que presentan buena absorción de la radiación en la región visible del espectro electromagnético, por lo anterior, fotoelectrodos con alto valor de área superficial y porosidad son adecuados para obtener la mejor absorción del colorante, Figura 6 (Jasim et al., 2011).

Las películas de TiO_2 han sido ampliamente estudiadas debido a sus propiedades químicas, eléctricas y ópticas; presentan buena estabilidad física y química frente a otros semiconductores irradiados en solución y además son económicamente factibles. Además, el TiO_2 es un material no tóxico y es usado en diversas aplicaciones: fotocatalíticas, purificación ambiental, dispositivos electrónicos y sensores de gas, entre otras (Karami et al., 2010) (Jasim et al., 2011).

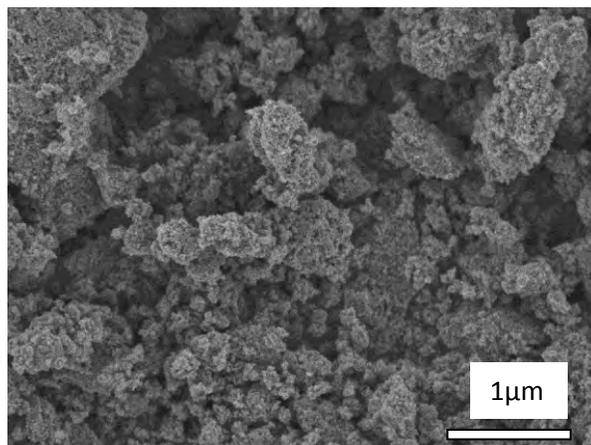


Figura 6. Micrografía que muestra la porosidad de TiO_2 sintetizado por el método sol-gel.

2.2.4. Fotosensibilizador

En secciones anteriores se mencionó que el alto valor de la banda de energía prohibida (E_{gap}), que posee un óxido semiconductor empleado en el fotoelectrodo de una *DSSC*, constituye una desventaja que limita la eficiencia de conversión energética del dispositivo. El valor de E_{gap} para el TiO_2 es 3.2 eV, localizado en el rango ultravioleta con una longitud de onda menor a 385 nm por lo que no absorbe radiación de la región visible y sólo el 2-3% de la radiación proveniente del sol (región UV) puede ser aprovechada. Ante esto, los sensibilizadores tienen un papel importante en la eficiencia de conversión energética de una celda solar tipo Grätzel (Hagfeldt et al, 2010).

Entre las características que debe cubrir un sensibilizador para que la absorción de luz y transferencia de carga sean efectivas se encuentran (Vallejo et al., 2011):

- Debe poseer una amplia y fuerte absorción en la región del visible e infrarrojo cercano del espectro solar.
- Tener mínima desactivación de los estados excitados por medio de la emisión o calor.
- Presentar un buen acoplamiento del orbital LUMO con la banda de conducción del semiconductor TiO_2 y así hacer efectiva la transferencia de electrones.
- Poseer buena estabilidad química en los estados base, excitados y oxidados tal que la celda permanezca estable por mucho tiempo bajo exposición solar.
- Tener un potencial redox similar a la energía de banda prohibida del semiconductor del electrodo.
- Contar con un potencial de reducción más grande que el borde de la banda de conducción del semiconductor (por 150-200mV) para llevar a cabo una inyección de electrones.
- Tener un potencial de oxidación más bajo que el potencial redox de la especie mediadora de electrones tal que este pueda ser regenerado rápidamente.

En años recientes se han evaluado diferentes tipos de sensibilizadores, algunos derivados de metales comunes o colorantes orgánicos de metales libres debido a sus bajos costos, altos coeficientes de absorción, facilidad de síntesis y modificación así como una adecuada estabilidad. Entre los sensibilizadores alternativos se encuentra la hematoporfirina.

La hematoporfirina es un compuesto formado a base de porfirina, conformado por cuatro anillos de pirroles unidos por enlaces de coordinación, como se muestra en la Figura 7. Este colorante puede considerarse como una opción adecuada ya que muestra una fuerte absorción y emisión en la región visible debido a sus bandas de absorción fuertes Soret ($\lambda_{\text{max}} = 390\text{--}415\text{ nm}$) y moderada Q (400–700 nm) (Yan et al, 2013). Se caracteriza por su estabilidad térmica así como un potencial redox ajustable (Dolphin, 1978).

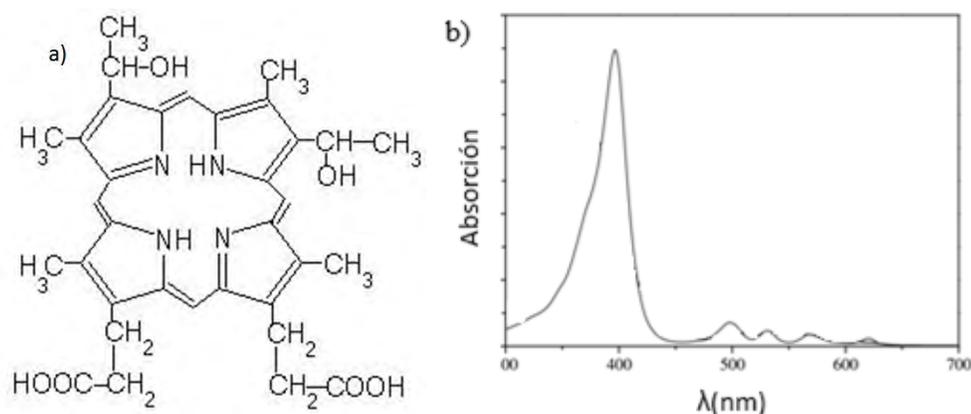


Figura 7. a) Estructura general y b) espectro de absorción de la hematoporfirina.

La hematoporfirina posee un nivel LUMO apropiado cuyo valor es cercano a la banda de conducción del TiO₂ y el nivel HOMO que se encuentra localizado por debajo del potencial redox del electrolito, lo cual es requerido para la separación de carga en la superficie semiconductor/colorante/electrolito, Figura 8. Sus propiedades ópticas, fotofísicas y electroquímicas pueden ser sistemáticamente adaptadas para mejorar la eficiencia de los dispositivos electrónicos y fotovoltaicos en los que se aplica. Estos compuestos se encuentran en la naturaleza y son indispensables en ciertos mecanismos biológicos. Las clorofilas, cobalaminas y hemoglobinas son compuestos porfirínicos bioinorgánicos (Campbell et al, 2004) (Tan et al., 2013).

2.2.5. Electrolito redox

El electrolito constituye un elemento esencial en la celda debido a que provee una conductividad iónica interna, activada por difusión dentro de la capa mesoporosa de TiO_2 la cual determina el rendimiento del dispositivo; en solución iónica puede donar con facilidad a los aniones o cationes que requiere el dispositivo.

Los electrolitos usualmente empleados en las *DSSC* contienen iones redox yodo/tri-yodo (I^-/I_3^-), los cuales contribuyen a la mediación de electrones entre el electrodo y el contraelectrodo, al aportar los pares redox necesarios. El rendimiento de la *DSSC* depende, en gran medida, de los contracciones de los yoduros debido a su conductividad iónica en el electrolito o a la absorción superficial del TiO_2 , produciendo un cambio en el nivel de la banda de conducción del electrodo de TiO_2 . Tres diferentes tipos de electrolitos han sido usados en *DSSC* con ventajas y desventajas (Vallejo et al., 2011):

- i) Un electrolito redox (yodo/tri-yodo) I^-/I_3^- en solventes orgánicos, tal como acetonitrilo, o iones de litio son añadidos para facilitar el transporte de electrones. Este tipo de electrolito es bueno para la difusión de iones y se infiltra adecuadamente en la película de TiO_2 manteniendo buena eficiencia en el dispositivo, sin embargo, la estabilidad es limitada a largo plazo debido a la evaporación de los líquidos.
- ii) Líquidos iónicos inorgánicos compuestos de sales o mezcla de sales. Estos materiales parecen sólidos pero presentan propiedades de líquidos con un buen desempeño en cuanto a la conductividad, sin embargo a largo plazo la eficiencia disminuye.
- iii) Electrolitos sólidos tales como el yoduro de cobre (CuI) no es adecuado porque difícilmente se adsorbe sobre las películas mesoporosas de TiO_2 (debido a su inestabilidad y cristalización), el problema se resuelve al añadir un líquido iónico en el electrolito.

2.2.6. Contraelectrodo

El contraelectrodo está constituido típicamente de un sustrato de óxido conductor transparente recubierto por una película delgada de platino que permite cerrar el circuito en la celda. El contraelectrodo debe facilitar la transferencia electrónica desde la película delgada de platino hasta el electrolito, con lo cual se induce una reacción de oxidación que refuerza el electrolito (Vallejo et al., 2011).

Los iones I_3^- formados por la reducción de los cationes del tinte con el ión I^- , son reducidos a iones I^- en el contraelectrodo. Para reducir los iones I_3^- , el contraelectrodo debe tener actividad catalítica alta. Los materiales más empleados son películas de platino (Pt) recubiertas sobre sustratos TCO o carbono (Jiao et al., 2011).

2.3. Mecanismo de funcionamiento de una celda solar Grätzel

2.3.1. Principio de operación

En este tipo de dispositivos la idea central es separar el proceso de absorción de luz y el proceso de colección de carga imitando el proceso natural de fotosíntesis por la combinación del colorante con el semiconductor como se muestra en la Figura 8. El mecanismo que se lleva a cabo para la generación de energía eléctrica es el siguiente:

1. El sensibilizador absorbido sobre la superficie del semiconductor es irradiado con fotones provenientes de la radiación solar. Algunos fotones, con cierta longitud de onda provenientes de la radiación solar, serán absorbidos por el fotosensibilizador o colorante.
2. Si la energía de los fotones es cercana a la energía de la banda prohibida del colorante (diferencia energética entre los niveles HOMO-LUMO), esta será absorbida por el colorante promoviendo un electrón del nivel HOMO al nivel LUMO y generará un estado de excitación S^* . Para que el proceso sea efectivo se requiere que el nivel HOMO del colorante esté dentro de la E_{gap} del semiconductor, y el nivel LUMO dentro de la banda de conducción del semiconductor (Jasim et al., 2011) (Vallejo et al., 2011).
3. Los electrones excitados serán transferidos a la banda de conducción del semiconductor a través de los enlaces entre el colorante y el TiO_2 dejando al colorante en un estado de oxidación. Los electrones son transportados entre las nanopartículas de TiO_2 hasta que son colectados por el electrodo *ITO*. Los electrones serán transportados al contraelectrodo si la celda está en modo de corto circuito produciendo un voltaje de circuito abierto V_{oc} (Grätzel, 2006).

- El proceso redox que ocurre en la celda es causado por el colorante oxidado. Los huecos generados por la excitación de electrones no pueden difundirse entre el semiconductor y eventualmente serán llenados por electrones del electrolito iónico, los cuales conducen corriente entre el cátodo y las moléculas del colorante. Al mismo tiempo, la reducción del colorante oxidado por el yoduro producirá triyoduro. El triyoduro se difundirá al contraelectrodo y aceptará electrones del circuito externo, regenerando al yoduro.
- El fotosensibilizador oxidado (S^+) acepta electrones del ion (I^-), por lo que es regenerado a su estado base (S); I^- es oxidado a (I_3^-). El electrolito redox oxidado I_3^- , se difunde hacia el contraelectrodo y es reducido a iones I^- .

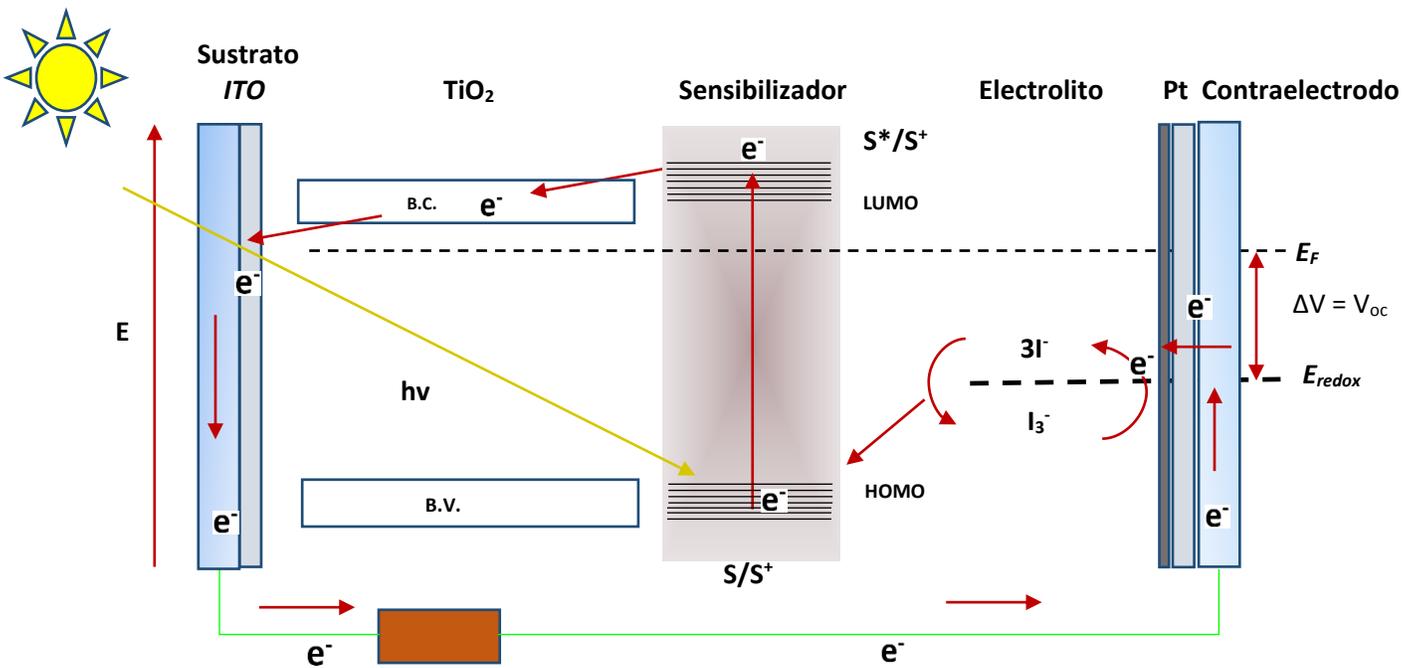
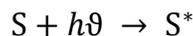


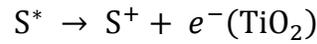
Figura 8. Principio de operación de una DDSC.

La Figura 9 muestra las reacciones que se llevan a cabo en el funcionamiento de una celda solar Grätzel para la generación de energía.

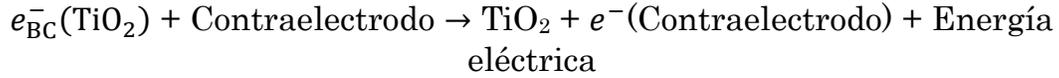
Absorción de la luz por el colorante y excitación



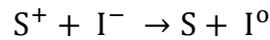
Transferencia de electrones a la banda de conducción



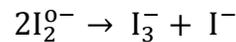
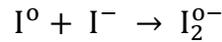
Generación de carga



Regeneración del colorante y oxidación del electrolito



Estabilización del electrolito



Regeneración del electrolito con los electrones cedidos por el catalizador

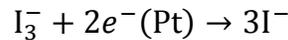


Figura 9. Esquema del proceso de operación de una celda solar tipo Grätzel.

La potencia eléctrica es generada sin transformaciones químicas permanentes. Todo el proceso proveerá flujo de electrones del *ITO* (ánodo) a un circuito exterior, con una diferencia de potencial igual a la energía del fotón/ q incidente si no hubiera pérdida energética durante la inyección de electrones, difusión y regeneración del colorante oxidado. Al considerar estos fenómenos de pérdida energética, la diferencia de potencial o voltaje a circuito abierto V_{oc} es generado cuando el electrón que proviene del contraelectrodo adquiere el nivel de energía del potencial químico μ_o del electrolito (I_3^-), se genera el V_{oc} ya que está determinado por la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial químico del electrolito (Tobin et al., 2011), por tanto, la eficiencia de estos dispositivos depende, en gran medida, de que el valor de E_{gap} del sustrato y semiconductor sean adecuados para los niveles de energía del colorante y el electrolito (I_3^-).

2.3.2. Procesos de transferencia de carga

Como se mencionó en la descripción del principio de operación, en una celda solar sensibilizada con tinte (*DSSC*), el voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el potencial electroquímico del electrón en los dos contactos, que corresponde a la diferencia del nivel de Fermi de la capa mesoporosa del TiO_2 y el potencial redox del electrolito.

En la cinética de transferencia de carga se generan diferentes procesos de ganancia y pérdida energética. En la Figura 10 se observan las trayectorias que dan origen a la generación y transferencia de carga -procesos 2, 3, 4 y 7-; así como las reacciones que generan pérdidas, localizadas en los procesos 1, 5 y 7 (Hagfeldt et al, 2010) (Peter et al., 2002).

La reacción 2 representa la inyección de electrones desde el estado excitado del colorante al semiconductor; el proceso 3 indica la regeneración del estado oxidado del colorante debido a los electrones transferidos del electrolito; el número 4 es el proceso de transporte de electrones a través de la capa de óxido mesoporoso, y el proceso 7 es la reducción del electrolito en el contraelectrodo.

La reacción 1 representa la recombinación directa del colorante excitado reflejado por el tiempo de vida del estado excitado. Los procesos 5 y 6 representan las reacciones de recombinación de los electrones inyectados en el semiconductor hacia el colorante oxidado o con los aceptores en el electrolito, respectivamente.

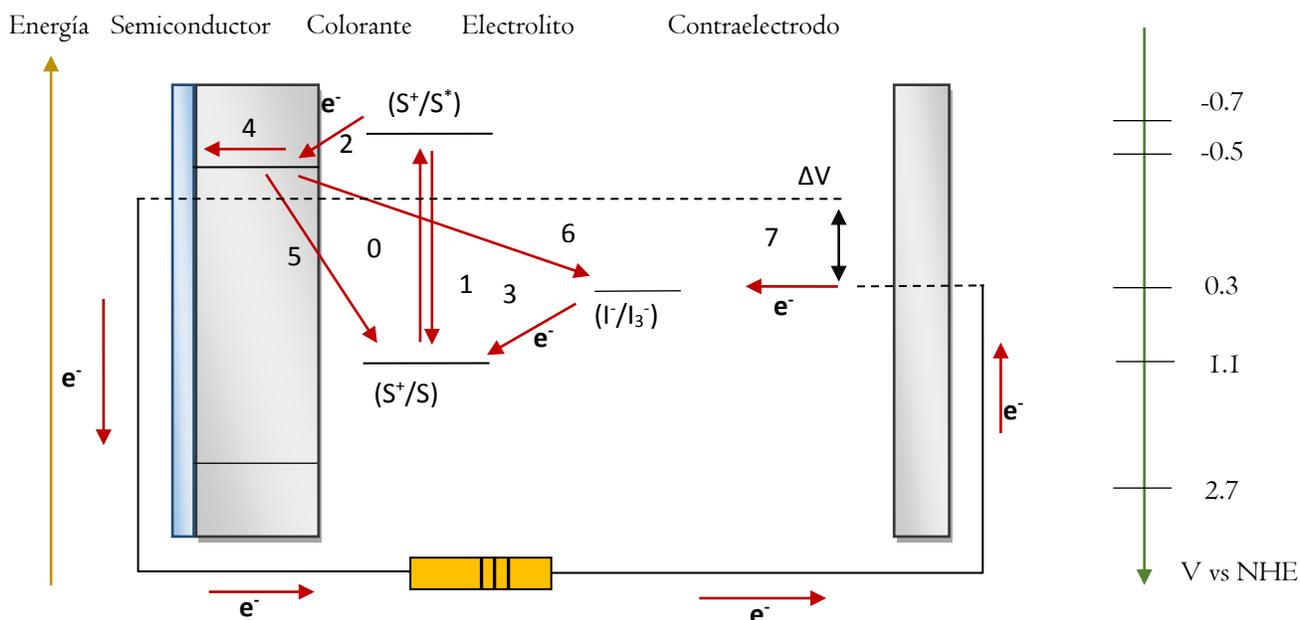


Figura 10. Diagrama de niveles de energía para una *DSSC* y el mecanismo básico de transferencia de carga para una configuración basada en los potenciales de un colorante N3, TiO_2 y un electrolito redox.

2.3.3. Inyección y transporte de carga

La característica principal que identifica la tecnología de una celda solar Grätzel o *DSSC* respecto a otros tipos de celdas solares es el hecho de que en las *DSSC* se separa el proceso de absorción de luz del proceso asociado con el transporte de portadores de carga. La separación de carga de los electrones y huecos fotoexcitados ocurre debido a la rápida inyección desde el colorante excitado al óxido semiconductor; la radiación energética genera portadores de carga que tienen una probabilidad de encontrar su portador conjugado y recombinarse y reducir la eficiencia de una *DSSC* (Hagfeldt et al., 2012).

La configuración del fotosensibilizador absorbido en la superficie del óxido es una característica importante dentro de una *DSSC* ya que parte de la eficiencia se debe a la tasa de transferencia de electrones del colorante al semiconductor; así mismo, otro factor que influye en la transferencia electrónica es la diferencia de energía entre el nivel LUMO del colorante y la BC del óxido semiconductor.

La constante de velocidad para la inyección de electrones, k_{inj} está dada por la ecuación de Fermi (Moser, et al, 1998):

$$k_{inj} = \left(\frac{4\pi^2}{h}\right) |V|^2 \rho(E) \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde V el par electrónico entre el fotosensibilizador y el semiconductor, $\rho(E)$ es la densidad de los estados de la banda de conducción, h es la constante de Planck. El valor de V es atribuido a la superposición entre la función de onda de los estados excitados del material del fotosensibilizador absorbido y la superficie del semiconductor.

El fotosensibilizador está fuertemente adsorbido sobre la superficie del semiconductor con grupos carboxilo, siendo éste el sitio de enlace. La superposición entre los estados excitados del colorante absorbido y la superficie del semiconductor (V) resulta ser grande entre el orbital π^* del fotosensibilizador en estado excitado y la banda de conducción del TiO_2 , por lo que la inyección de electrones del fotosensibilizador al semiconductor debe ser más rápida que la relajación del estado excitado al estado base del colorante, lo que contribuye a la eficiencia de una *DSSC* (Hara, 2005).

2.3.4. Recombinación de carga

En las celdas solares y, en este caso, en una celda Grätzel la recombinación de carga interfacial influye de manera negativa en la eficiencia de conversión ya que afecta el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) por la disminución de la concentración de electrones en la banda de conducción del semiconductor, así también, afecta la fotocorriente debido a la disminución de la corriente de inyección generada (Zhang et al., 2011).

La recombinación de carga puede ser significativa en fotoelectrodos formados por nanopartículas debido a que éstas generan una mayor área superficial por lo que aumenta la probabilidad de recombinación de carga debido a una mayor interfaz entre el semiconductor y el electrolito.

El tiempo de vida del estado excitado del colorante debe ser mayor al tiempo de inyección de electrones para asegurar la transferencia de electrones al óxido semiconductor y evitar la recombinación de portadores de carga en la interfase colorante/semiconductor.

El proceso de recombinación de carga entre los electrones inyectados al semiconductor y el colorante oxidado debe ser más lento que la inyección de electrones y la transferencia electrónica de iones I^- al colorante oxidado, lo que representa la regeneración del colorante y, de esta manera, hacer efectiva la separación de cargas (Mori, et al., 2006).

2.3.5. Recombinación entre electrones inyectados e iones tri-yoduro (corriente de oscuridad)

La recombinación de electrones inyectados con iones tri-yoduro (I_3^-) sobre un semiconductor corresponde a la corriente de oscuridad y constituye un proceso primario de pérdida de energía en una *DSSC* (Frank, et la., 2004) (Hara et al., 2005).



Esta reacción se lleva a cabo sobre la superficie del semiconductor debido a la alta área superficial, sin embargo, como el sustrato no es cubierto completamente por el TiO_2 , la reacción puede ocurrir en la superficie del sustrato, por tanto, contribuye a la pérdida de eficiencia de la *DSSC*. El voltaje a circuito abierto V_{oc} generado en una *DSSC* es obtenido usando la corriente de inyección I_{inj} :

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{inj}}{I_o} + 1 \right) \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde k es la constante de Boltzman, q es la carga del electrón, T es la temperatura absoluta, I_o es la corriente de oscuridad. I_{inj} e I_o son dadas por las ecuaciones 2.4 y 2.5:

$$I_{inj} = q\eta\varphi_o, \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$I_o = qn_o k_{et} [I_3^-], \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde η es el campo cuántico para los electrones fotogenerados, φ_o es el flujo de fotones incidentes, n_o es la densidad de electrones en la banda de conducción del semiconductor en oscuridad, k_{et} es la constante de velocidad para recombinación, $[I_3^-]$ es la concentración del electrolito redox oxidado en la disolución. De las ecuaciones 2.3-2.5 se obtiene la ecuación correspondiente al voltaje a circuito abierto V_{oc} ,

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\eta \varphi_o}{n_o k_{et} [I_3^-]} + 1 \right) \quad \text{Ec. 2.6}$$

Considerando que $\eta \varphi_o \gg q n_o k_{et} [I_3^-]$, la ecuación 2.6 se simplifica a:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\eta \varphi_o}{n_o k_{et} [I_3^-]} \right) \quad \text{Ec. 2.7}$$

La corriente de oscuridad tiene lugar en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{electrolito}$ donde el fotosensibilizador no es absorbido.

2.4. Foelectrodo de TiO_2 en una celda solar Grätzel

En 1792 William Gregor descubrió el elemento titanio el cual ocupa el noveno lugar en abundancia de los elementos que componen la corteza terrestre, con un 0.63% en peso total, es superado en cantidad sólo por el oxígeno, silicio, aluminio, hierro, magnesio, calcio, sodio y potasio. Es más abundante en cinco a diez veces en comparación con sulfuros y fosfuros y es el constituyente de muchas rocas cristalinas y sedimentos y está presente como óxido en la mayoría de los minerales.

El TiO_2 , a presiones normales, presenta tres estructuras cristalinas (polimorfos); anatasa, rutilo y brookita y sólo las fases anatasa y rutilo han sido aplicadas a *DSSC*. Las estructuras mencionadas poseen propiedades químicas, ópticas y eléctricas estables y no son tóxicos por lo que presentan una variedad de aplicaciones potenciales.

La fase anatasa es empleada como soporte para catalizadores y la combinación anatasa-rutilo es un buen fotocatalizador en la oxidación de compuestos orgánicos y material inorgánico cuando la titania se emplea para el tratamiento de agua. En electroquímica, el TiO_2 es empleado para la elaboración de fofoelectrodos de celdas solares, mientras que en electrónica es usado como material dieléctrico en capacitores debido al alto valor de su constante dieléctrica, como sensor de gas y humedad, así como en recubrimientos, fibras y filtros.

2.4.1. Propiedades estructurales de TiO_2

De las tres formas polimórficas del TiO_2 a presiones normales, en una celda unitaria para las fases anatasa y rutilo un átomo de titanio se encuentra rodeado de seis átomos de oxígeno en una configuración octaédrica deformada (TiO_6). En cada estructura, los dos enlaces entre el titanio y los átomos de oxígeno, en los ápices del octaedro son ligeramente más largas. Las diferentes fases cristalinas se distinguen por el número de aristas que comparten del octaedro; en la red tetragonal para la fase anatasa, cada uno de los octaedros TiO_6 comparte cuatro aristas con sus vecinos adyacentes, Figura 11. Para la red tetragonal del rutilo, cada TiO_6 comparte dos aristas opuestas formando una cadena de octaedros y para el caso de la red ortorrómbica correspondiente a la fase brookita, tres octaedros están formados en las esquinas y uno más se une por tres aristas a los otros tres, por lo que se obtiene una densidad diferente para cada fase (Vallejo et al., 2011) (Fujishima, et al., 2008).

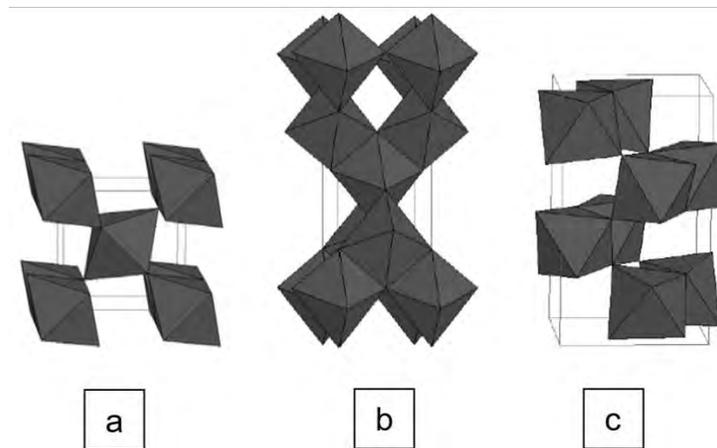


Figura 11. Polimorfos del TiO_2 : a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.

Anatasa y brookita son fases metaestables que, por medio de tratamientos térmicos, se convierten exotérmicamente en rutilo, que es la única fase estable del TiO_2 en el intervalo de temperatura de 400° a 1200°C , Tabla 3 (Aguilar, 2000).

Tabla 3. Datos cristalográficos de las principales fases cristalinas del TiO₂.

Fase	Rutilo	Anatasa	Brookita
Fórmula	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Peso molecular g/mol	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico
Grupo puntual	4/mmm	4/mmm	Mmm
Grupo espacial	P4 ₂ /mm	I4 ₁ /amd	Pbca
Celda unitaria			
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)			5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Volumen de celda (nm ³)	62.07	136.25	257.38
Vol. Molar (nm ³ .mol ⁻¹)	18.693	20.156	19.377
Energía Egap (eV)	3.0 indirecta	3.2 indirecta	-----

El punto de fusión de TiO₂ es de 1800°C; por encima de los 1000°C la presión parcial del oxígeno se incrementa continuamente hasta que éste se libera y se forman dióxidos de titanio de baja valencia (Ti³⁺, ²⁺, ⁰, ⁻¹, ⁻²) lo que genera cambios en el color y en la conductividad eléctrica del material, por otro lado, el punto de ebullición es de 2500°C (Aguilar, 2000). En particular, la fase rutilo presenta mayor dureza que las fases anatasa y brookita debido a que posee una densidad más alta y su estructura es más compacta.

2.4.2. Nanoestructuras de TiO₂

Actualmente, el avance de la nanotecnología permite manipular diferentes tipos de materiales y sintetizarlos de acuerdo a las propiedades que son requeridas. Para una celda solar Grätzel o *DSSC*, el manejo de diferentes óxidos semiconductores ha permitido elaborar fotoelectrodos de alta área superficial y porosidad controlada lo que resulta en una mayor absorción del colorante y mejora la eficiencia del dispositivo, Figura 12 (Sangiorgi et al., 2014).

En función de la dimensión de las nanopartículas y de las características estructurales, las nanoestructuras de TiO₂ empleadas como fotoelectrodo de una celda solar Grätzel se clasifican en (Zhang. 2011):

1. Nanopartículas, las cuales proporcionan gran área superficial al fotoelectrodo para la absorción del colorante; sin embargo, la desventaja principal es la recombinación de carga debida a la existencia de fronteras de grano en la película.
2. Estructuras núcleo–capa (*core-shell*), que fueron desarrolladas para disminuir la recombinación de carga interfacial en las *DSSC*. Son un sistema combinado donde un núcleo está formado de nanopartículas, nanoalambres o nanotubos, y una capa que está formada sobre la superficie del material.

El uso de nanoestructuras núcleo-capa para disminuir la recombinación de carga está basado en la hipótesis de que una capa puede generar una barrera de potencial en la interfaz semiconductor/electrolito, de esta manera es posible retardar la reacción entre los electrones fotogenerados y las especies redox del electrolito. La principal desventaja de las nanoestructuras núcleo-capa es que no son de fácil reproducibilidad.

3. Nanoestructuras uni-dimensionales tales como nanoalambres y nanotubos poseen la ventaja de generar una trayectoria directa para el transporte de electrones mucho más rápido que en las películas formadas de nanopartículas; sin embargo, debido a su morfología carecen de suficiente área superficial para el fotoelectrodo lo que resulta en una baja eficiencia de conversión (Yen et al., 2013).

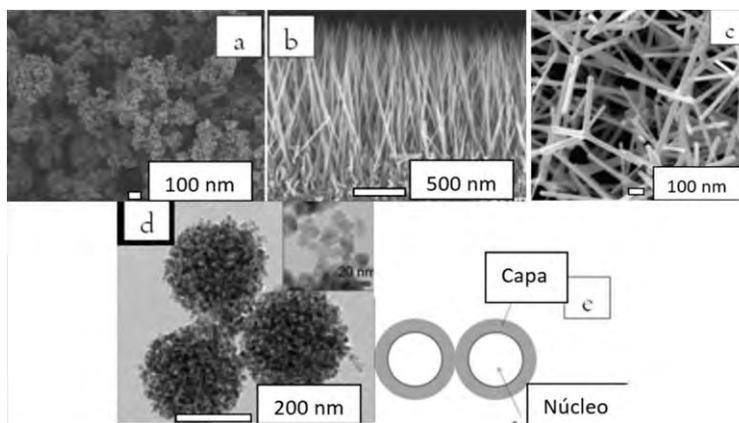


Figura 12. Nanoestructuras de TiO_2 aplicables como fotoelectrodos de una celda solar Grätzel: a) nanopartículas, b) nanoalambres, c) dendrimeros, d) y e) estructura núcleo-capa.

4. Nanoestructuras tridimensionales constituidas por agregados de óxidos podrían alcanzar eficiencias más altas que las registradas debido a que proveen área superficial alta y generan dispersión de luz.

2.4.3. Foelectrodo de TiO_2 en una *DSSC*

Se ha indicado que las películas de TiO_2 han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades eléctricas y ópticas, la buena estabilidad física y química frente a otros semiconductores irradiados en disolución, además de ser económicamente factibles. Si bien para el TiO_2 la estructura rutilo es la forma termodinámicamente más estable, la anatasa es la fase más empleada en *DSSC* debido a su amplio valor de E_{gap} (3.2 vs 3.0 eV del rutilo). Esto conduce a un alto valor del nivel de Fermi E_F y del voltaje a circuito abierto V_{oc} generado en una celda solar Grätzel para la misma concentración de electrones en la banda de conducción (Hagfeldt et al., 2010).

El dióxido de titanio TiO_2 es un óxido semiconductor con una estructura deficiente de oxígenos, lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción; el valor de su banda de energía prohibida (E_{gap}) le permite absorber radiación en la región UV del espectro electromagnético (~5% de la radiación electromagnética) (Jiao et al., 2011). Las partículas nanocristalinas de TiO_2 proveen alta eficiencia en la captura de luz, con lo que se obtiene una película nanoporosa con área superficial considerable, esto permite mayor absorción del sensibilizador y aumenta la eficiencia de la celda además de poseer un alto índice de refracción y transparencia en un amplio rango espectral (para fotoelectrodos de capa delgada) (Mechiakh et. al, 2010). A pesar de la existencia de otros óxidos semiconductores de alto valor de E_{gap} como SnO_2 y ZnO , las películas delgadas de TiO_2 son los materiales más investigados como fotoelectrodos para ser utilizado en *DSSCs* debido a los altos valores de eficiencia reportados (Bandaranayake et al., 2004).

2.4.4. Proceso de fotocátalisis del TiO_2

El proceso de fotocátalisis se refiere a la aceleración de una reacción química en presencia de sustancias llamadas fotocatalizadores, los cuales tienen la capacidad de absorber luz de ciertas longitudes de onda en función de la estructura de bandas. Semiconductores tales como TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , MoO_3 y SnO_2 son compuestos elegidos por su reducido valor de E_{gap} y su estructura electrónica. Pares electrón/hueco (e_{BC}/h^+_{VB}) son

generados por fotocatalizadores donde electrones de la banda de valencia de un semiconductor son excitados a la banda de conducción debido a radiación más energética que su correspondiente valor de E_{gap} . Los electrones de la banda de conducción son buenos agentes reductores mientras que los huecos de la banda de valencia son fuertes agentes oxidantes (Etacheri et al., 2015) (Chatterjee et al., 2004) (Pelaez et al., 2012).

El TiO_2 ha sido ampliamente utilizado como un catalizador por su capacidad de generar especies de oxígeno activas bajo irradiación con luz UV (Gravelle et al., 2003). En este proceso, el semiconductor es excitado con una longitud de onda menor a 380 nm por lo que un electrón es promovido a la banda de conducción e^-_{BC} mientras que un hueco es originado en la banda de valencia h^+_{VB} . Los portadores de carga migran a la superficie y generan reacciones redox con moléculas adsorbidas; los electrones en la banda de conducción pueden reducir O_2 para formar radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$), Figura 13. Por otro lado, huecos de la banda de valencia, al reaccionar con H_2O_2 o HO resultan en la formación de radicales hidroxilo $\cdot OH$, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radicales superóxido protonados (HOO) (Hirakawa et al., 20001), (Yu et al., 2000) (Sakai et al., H, 1995).

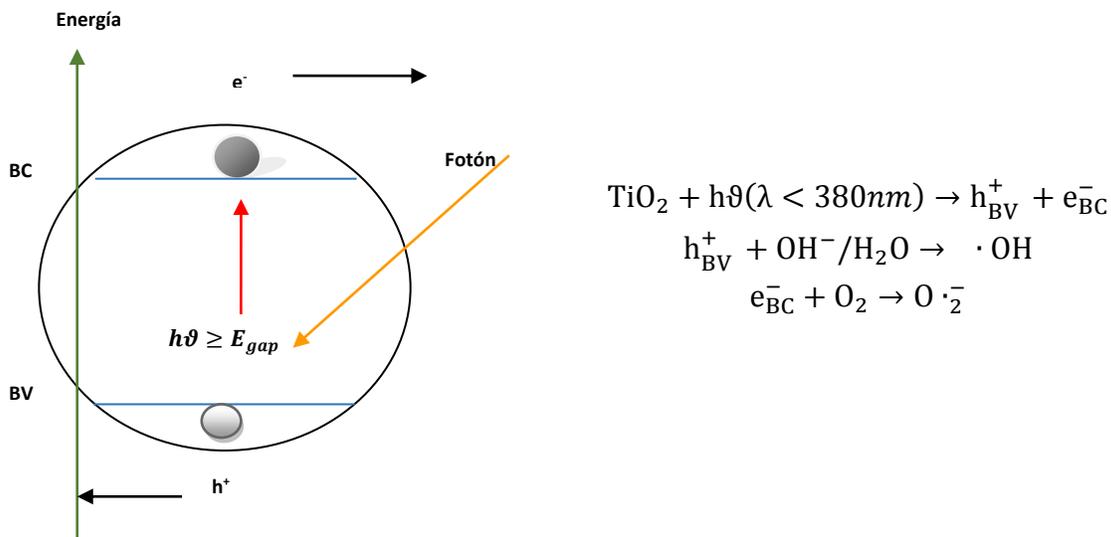


Fig. 13. Proceso de fotocatalisis. Radiación incidente excita electrones que llegan a la BC desde la BV y generan pares electrón-hueco que al reaccionar originan especies reactivas.

La capacidad de generación de especies reactivas oxigenadas puede extenderse a la región del visible del espectro electromagnético para el TiO_2 por medio de la adsorción de fotosensibilizadores en la superficie del semiconductor, proceso similar al mecanismo de una celda solar Grätzel donde el sensibilizador genera electrones en la región visible y los transfiere a la banda de conducción del semiconductor (Hirakawa et al., 1999).

En el proceso de fotocátalisis, electrones o huecos libres, y especies reactivas de oxígeno como HO_2 , $\text{HO}\cdot$ y O_2^- reaccionan con impurezas incluyendo compuestos orgánicos e inorgánicos, y especies biológicas llevándolas a su descomposición (Etacheri., 2015) (Fujishima et al., 2008).

2.4.5. Fotosensibilización de TiO_2

Como se indicó, un factor que afecta la eficiencia en las *DSSC* es el alto valor de la banda de energía prohibida E_{gap} de los óxidos semiconductores que forman parte del fotoelectrodo; por ejemplo, el TiO_2 sólo absorbe radiación de la región UV del espectro electromagnético por lo que sólo un 5% de la radiación proveniente del sol es aprovechada.

Por tal motivo es necesario el uso de materiales que posean la capacidad de absorber radiación de la región visible del espectro y generen los electrones que circulen por el dispositivo y de esta manera generar energía eléctrica. El colorante es un constituyente de importancia en la celda *DSSC* ya que su función es absorber la luz que es irradiada al dispositivo, esto provoca una excitación de electrones que son transferidos a la banda de conducción del TiO_2 , los cuales serán transportados a la película por difusión hasta alcanzar la superficie del semiconductor, posteriormente los electrones serán transferidos a un circuito externo para el caso de una *DSSC* o participarán en la reducción de moléculas aceptoras adsorbidas en el proceso de fotocátalisis. Características como transferencia de carga a la banda de conducción y la reducción de moléculas electro-aceptoras infieren la aplicación de TiO_2 como fotocatalizador (Granados, 2009) (Gravelle, 2003).

Se debe considerar que en el mecanismo de fotosensibilización se presentan diferentes fenómenos de transporte de carga como se muestran en la Figura 14: 1) excitación de S; 2) decaimiento del estado excitado de S; 3) inyección de electrones desde el estado excitado del sensibilizador a la banda de conducción del TiO_2 ; 4) recombinación de electrones de la banda de conducción con el colorante oxidado; 5) migración y transferencia interfacial

de electrones a moléculasceptoras y 6) regeneración de S por donadores de electrones.

La absorción del sensibilizador en la superficie del óxido es importante para obtener una buena eficiencia de conversión, para ello, el enlace con el colorante debe ser fuerte. El primer modo de absorción permite llevar a cabo una fuerte interconexión entre el sensibilizador y el semiconductor, entonces, el colorante debe poseer un grupo de anclaje que reaccione con los grupos hidroxilo de la superficie del semiconductor para generar enlaces químicos.

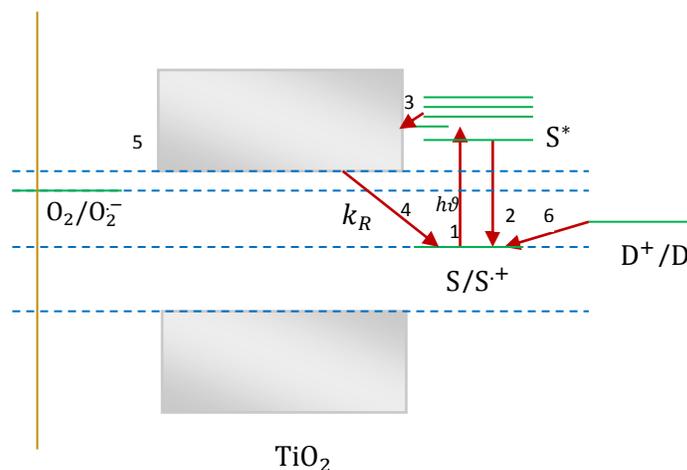


Figura 14. Mecanismo de fotosensibilización de TiO_2 , S es el sensibilizador.

Con el fin de evidenciar la formación de portadores de carga a través de especies activas oxigenadas que se generan en el proceso de fotocatalisis, se han empleado reacciones prueba; la degradación de compuestos tales como ácido tereftálico, y luminol son algunos ensayos reportados (Granados, 2005) (Ramírez 2009).

Luminol es una molécula que posee la capacidad de reaccionar selectivamente con las especies reactivas formando 3-aminofalato, cuyo tiempo de vida es corto y no afecta la medición del registro de degradación Figura 15 (Nosaka, 1997) (Hirakawa, 2002).

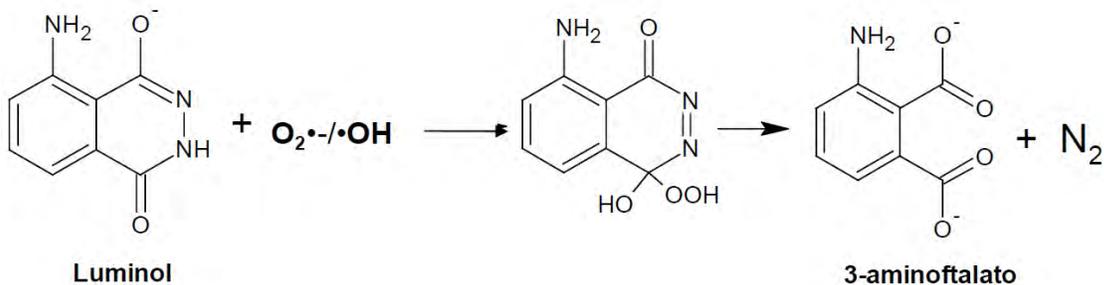


Figura 15. Oxidación de luminol en 3-amonifthalato por radicales hidroxilo y aniones superóxido.

2.5. Técnicas de caracterización

Es importante realizar la caracterización de las muestras para estudiar y analizar las propiedades obtenidas de los compuestos sintetizados. En particular, para el fotoelectrodo se deben analizar sus propiedades estructurales y ópticas, para poder comprender el mecanismo de operación de una celda solar Grätzel.

2.5.1. Difracción de rayos X (XRD)

Es la primera técnica de caracterización a realizar para corroborar que se obtuvo la fase esperada. Esta técnica permite también identificar las estructuras cristalinas de un sólido, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo, ya que todos los materiales cristalinos poseen un difractograma característico propio.

El fenómeno de difracción puede describirse mediante la Ley de Bragg, que indica las condiciones para que exista interferencia constructiva entre los rayos X difractados por un cristal

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar de las familias de planos difractores y n es un número entero (que suele igualarse a uno). Los índices de Miller (hkl) caracterizan al plano o familia de planos que producen la difracción, Figura 16.

En un difractómetro, los rayos X son generados por un filamento que, al calentarse, emite electrones los cuales después de ser acelerados por un voltaje intenso, chocan con una placa de cierto metal (Cu, Co, etc.). Durante la colisión, esta energía es transmitida a ciertos electrones en los átomos de la placa que se transfieren a ciertos estados excitados los cuales, después de algunos nanosegundos regresan a su estado base; así, esta energía excedente genera los rayos X característicos del elemento que conforma la placa metálica. Estos rayos X, monocromados, son emitidos hacia la muestra y, después de ser difractados, las interferencias constructivas son las que conforman el patrón de difracción característico del material.

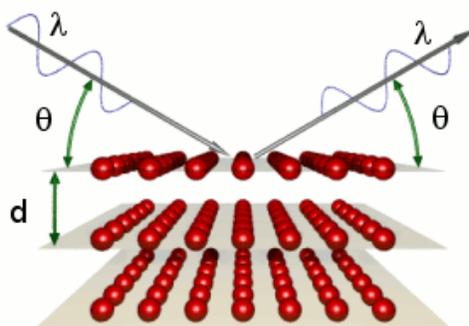


Figura 16. Esquema del proceso de difracción de rayos X.

La anchura de los picos de difracción depende de la perfección del cristal y del tamaño de los cristalitas. A medida que crece el tamaño medio de los cristales disminuye la extensión angular del pico, por lo que es posible cuantificar el tamaño medio de los cristales en una muestra midiendo la anchura de un pico a media altura (*FWHM*), con la ayuda de la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde β es la anchura de un pico seleccionado, K es un factor instrumental, en general, con un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación y θ es el ángulo de Bragg del pico considerado (Faraldos et al., 2002).

2.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido (*SEM*)

En estos equipos, el haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y lentes objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que diferentes detectores registran los electrones emitidos por la muestra. De hecho esta técnica no penetra la muestra, sólo realiza un barrido con los electrones que inciden sobre la superficie de la muestra.

Las lentes del *SEM* tienen la función de ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, debido a esto, el *SEM* permite obtener imágenes tridimensionales de superficies para un amplio rango de materiales debido a que tienen una alta resolución y amplia profundidad de campo, Figura 17 (Faraldos et al., 2002).



Figura 17. Microscopio electrónico de Barrido JEOL 7600F.

2.5.3. Espectroscopia UV-vis

Esta técnica aporta información sobre las transiciones electrónicas con un rango de energía que oscila en valores entre 3-5 eV (250-400 nm) para la región UV, mientras que para la región visible las energías asociadas se encuentran en el rango de 1.3-3 eV (400-800 nm) (Faraldos et al, 2002) (Álvarez, 2013). Cuando un haz de luz incide sobre un material, hay absorción de luz ocasionando la promoción de un electrón del estado base al estado excitado. La radiación cuya energía asociada es la misma que la correspondiente a la diferencia energética entre los estados base y excitado será absorbida por el material. Después de la absorción el material regresa a su estado inicial disipando energía en forma de calor, por reemisión de

radiación fluorescente o fosforescente, o por la producción de una reacción fotoquímica.

La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado. Una banda de absorción tiene dos características principales:

- La posición del máximo de absorción λ_{\max} , que corresponde a la longitud de onda donde ocurre la transición.
- La intensidad de la absorción, que depende de la diferencia de energía entre los dos estados y la probabilidad de la absorción.

De manera experimental, los disolventes que se emplean en la obtención del espectro no deben afectar en la medición y formación de los espectros de absorción, por tanto deben cumplir ciertas características (Faraldos et al., 2002):

- Deben ser transparentes en la región de estudio
- Deben disolver la muestra
- Deben ser compatibles con las celdas de trabajo
- No deben usarse cerca de su punto de corte

2.5.4. Análisis del área superficial (BET)

La adsorción, en el contexto de interfase gas/sólido, denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial. Los dos factores complementarios en los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. (Fagerlund, 1973).

El término adsorción se refiere a la condensación de gases sobre una superficie y se distingue de la absorción donde el gas puede penetrar en la masa del sólido. Las fuerzas implicadas en este fenómeno pueden ser de naturaleza física o química. En la adsorción química o quimisorción se lleva a cabo la transferencia o compartición de electrones entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido. En la adsorción física o fisisorción sólo se emplean fuerzas dispersivas de atracción entre las especies adsorbidas y los átomos o iones superficiales del sólido (Faraldos et al., 2002).

Para un sistema gas/sólido mantenido a temperatura constante (T) por debajo de la temperatura crítica del gas, el volumen (V) de gas adsorbido por unidad de masa del adsorbente depende de la presión relativa del gas:

$$V = f\left(\frac{p}{p^0}\right) T, \text{ gas sólido} \quad \text{Ec. 2.10}$$

donde p^0 es la presión de saturación del adsorbible.

En una isotema de fisisorción se relacionan las diferencias en la energía de interacción entre el adsorbible y adsorbente con la porosidad del sólido, Figura 18 (Faraldos, et al., 2002).

La isoterma tipo I.a se identifica por una abrupta subida inicial a presión relativa baja seguida de una meseta que se extiende hasta presiones relativas elevadas. Este tipo de isoterma corresponde al llenado de microporos que es consecuencia del tamaño de los mismos y similar al tamaño de las moléculas del adsorbato. Las isotermas tipo I (b) son características de materiales que tienen una distribución de tamaño de poro amplio que incluye el rango de microporos y mesoporos ($< \sim 25$ nm).

La isoterma tipo II.a es característica de materiales no porosos o macroporosos y representa la adsorción de monocapa-multicapa no restringida del adsorbible sobre el adsorbente. Valores bajos de presión relativa indican un calor de adsorción relativamente alto, las moléculas se adsorben en una capa de espesor monomolecular hasta cubrir una gran porción de la superficie. Una vez alcanzada al monocapa y saturada la superficie, se produce la adsorción en multicapa.

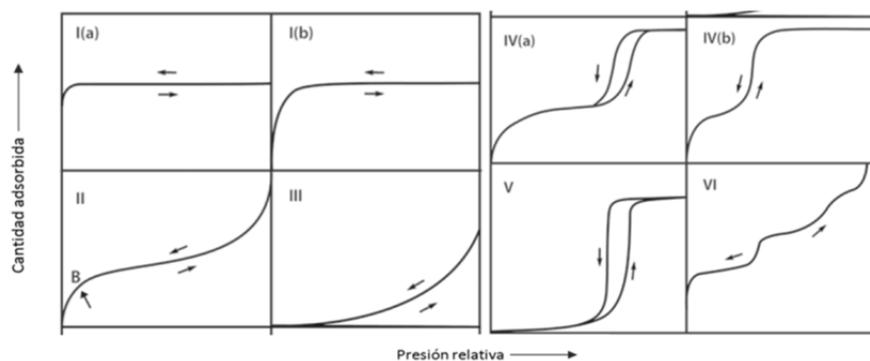


Figura 18. Clasificación de las isotermas de fisisorción.

La isoterma tipo III se obtiene de interacciones débiles gas /sólido. La debilidad de las interacciones hace que la adsorción a bajas presiones relativas sea baja, sin embargo, una vez producida la adsorción de un cierto número de moléculas, las fuerzas de cohesión adsorbato-adsorbato promoverán la adsorción de otras moléculas. Un ejemplo de este tipo de adsorción es la de agua sobre carbón.

Las isothermas tipo IV.a y 1V.b y V son características de adsorbentes mesoporosos, el bucle de histéresis presente está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. Estos poros se llenan completamente a presiones relativas elevadas como determina la meseta presente en la mayor parte de las isothermas.

La isoterma tipo VI representa una adsorción escalonada en multicapa del adsorbato. El primer escalón representa la formación de la primera capa adsorbida, el segundo el de la segunda capa, respectivamente. Usualmente la adsorción en multicapa ocurre después de dos o tres escalones bien definidos.

Existen algunas isothermas que no se pueden clasificar en alguna de las isothermas definidas, por ejemplo las tipo I/ tipo IV o tipo I/ tipo II donde la muestra es microporosa pero también tiene meso o macroporos. Muchos sólidos dan isothermas tipo II en la rama de adsorción pero con un bucle de histéresis causado por la presencia de un amplio rango de tamaños de poro en el sólido, que se extiende hacia los macroporos, dejando los poros más anchos sin llenar, pero efectuándose la condensación capilar en los mesoporos más estrechos.

En cuanto a los tamaños de poro, existe una clasificación de acuerdo a su tamaño (recomendación de la IUPAC, 1985) (Thommes et al., 2015).

- Macroporos poros cuyos diámetros exceden los 50 nm
- Mesoporos poros de diámetros entre 2 y 50 nm
- Microporos poros que no exceden los 2 nm

Los materiales mesoporosos presentan un bucle de histéresis debido a la condensación capilar del absorbible en el sólido. Se llama condensación capilar al llenado de los poros con líquido condensado a una presión inferior a la saturación del vapor absorbible, Figura 19.

El bucle de histéresis tipo H1 se ha asociado con materiales porosos que consisten en aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha. El tipo H2 se hace encontrar en adsorbentes que contienen poros de acceso estrecho y cuerpos de poro anchos, denominados cuello de botella. En este caso el análisis de la distribución del tamaño de poro a partir de la rama de absorción sobre el tamaño de los cuerpos de los poros, y la curva de desorción proporciona información de los cuellos de los poros.

El tipo H3, que no exhibe adsorción limitada a presión relativa alta, se observa con agregados de partículas laminares dando lugar a poros laminares, que a menudo también abarcan el rango de los macroporos.

El tipo H4 está asociado a poros laminares, pero en este caso la forma de la isoterma tipo 1 es indicativa de la microporosidad.

Los bucles de histéresis tipo H3 y H4 se encuentran en sólidos constituidos de aglomerados de partículas que forman una distribución de poro laminar con tamaño y forma uniforme (H3) o no uniforme (H4) (Leofanti et al., 1998) (Faraldos et al., 2002).

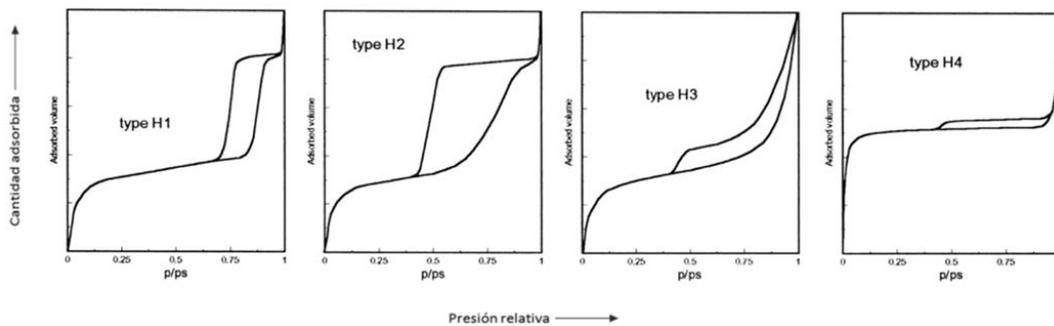


Figura 19. Clasificación de los ciclos de histéresis asociados a la forma de los poros.

Esta caracterización es importante ya que nos proporcionará una idea sobre la capacidad de TiO_2 para absorber el sensibilizador, así como de otros fenómenos superficiales que se llevan a cabo en el funcionamiento de una celda solar y en fotocatalisis.

2.5.5. Espectroscopia de fluorescencia

La luminiscencia es la luz emitida por cuerpos radiantes negros. No incluye por tanto la luz emitida por cuerpos incandescentes o calor. El proceso de luminiscencia consiste en la absorción y posterior emisión de radiaciones electromagnéticas por parte de átomos o moléculas electrónicamente excitables. El analito debe tener la capacidad de absorber y emitir fotones. Por tanto, la espectroscopia de luminiscencia está muy relacionada con la absorción. Los espectros de absorción y emisión de fluorescencia de una molécula son imágenes especulares, pero el espectro de fluorescencia está desplazado a longitudes de onda mayores.

Las energías absorbidas y emitidas son características de cada analito. La diferencia entre ambas permite separar estas señales antes de llegar al detector, y hace la fluorescencia más sensible que los métodos de absorción.

La técnica se basa en la excitación del analito mediante una fuente de energía. El estado excitado es estable sólo durante un tiempo (10^{-10} - 10^{-9} segundos), posteriormente los átomos excitados regresan a su estado fundamental con la correspondiente emisión de fotones (Faraldos et al., 2002).

CAPÍTULO III

Desarrollo
experimental de la
síntesis de polvos y
elaboración de películas
de TiO_2

3.1. Elaboración de electrodo

El electrodo de una *DSSC* está compuesto de un sustrato TCO, cubierto con una capa compacta de TiO_2 obtenida por inmersión, seguida de una segunda capa (capa de transferencia y dispersión) de TiO_2 que fue depositada por la técnica de serigrafía. Finalmente, los depósitos de la película fueron sensibilizados con hematoporfirina.

3.1.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por el método sol-gel en medio ácido

La síntesis por sol-gel consiste en la formación de soles o geles a partir de precursores moleculares generalmente líquidos mediante procesos basados en química húmeda a temperatura ambiente. Así, el sol es un sistema de partículas coloidales menores a $0.1 \mu\text{m}$ (100nm) mientras que el gel es un sistema sólido entrecruzado, en el cual, la distancia entre las partes sólidas no excede a los 100 nm. El sol de alcóxidos metálicos se convierten a una masa semirrígida muy viscosa (gel) debido al proceso de coalescencia entre las partículas, lo que provoca, la formación de una red entrecruzada de ellas y los espacios entre las partículas son llenados por líquido, formando de ésta manera un gel. En la Figura 20, se presenta un diagrama que describe el proceso de síntesis de los compuestos por el método de sol-gel, mencionado anteriormente; en él se muestra la posibilidad de obtención de materiales cerámicos con múltiples aplicaciones.

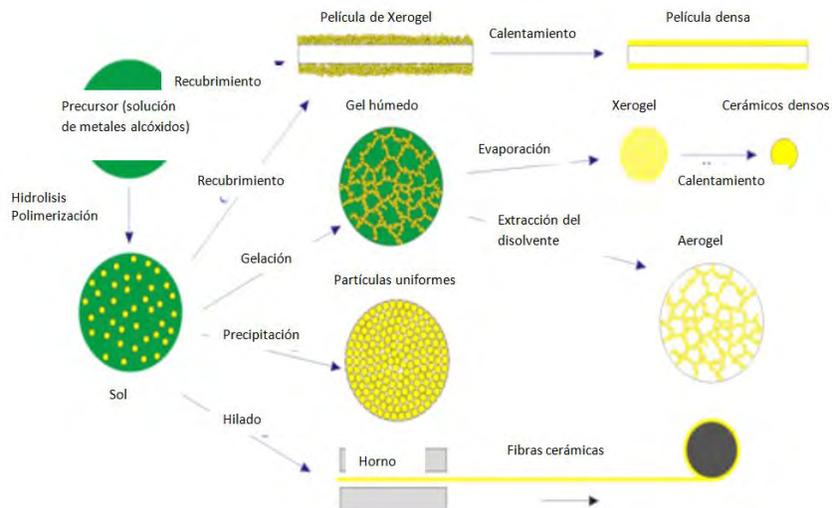


Figura 20. Diagrama de obtención de materiales por el método de sol-gel. En una celda solar Grätzel, la primera capa que cubre al sustrato de *ITO* es una capa delgada de TiO_2 la cual evitará el contacto directo entre el óxido conductor transparente (*TCO*) y el electrolito ya que la combinación genera una disminución

en la eficiencia debido a la recombinación de cargas. Para obtener un depósito de TiO_2 por inmersión se empleó la ruta sol-gel como técnica de síntesis en condiciones de medio ácido, seguida de una calcinación para obtener nanopartículas de TiO_2 en polvo, con fase anatasa. Para realizar la síntesis se utilizó etanol y butóxido de titanio (IV) como materiales precursores; para controlar la hidrólisis en la reacción se añadió a la disolución cierta cantidad de ácido clorhídrico y para acelerar la reacción se empleó agua desionizada. Para la elaboración de la capa compacta se emplearon sustratos con recubrimiento de $\text{SnO}_2 : \text{In}$ (ITO) con una resistencia de 25Ω , aproximadamente. Todo este proceso fue realizado dentro de una campana de extracción bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, Figura 21 (Meen et al., 2009).

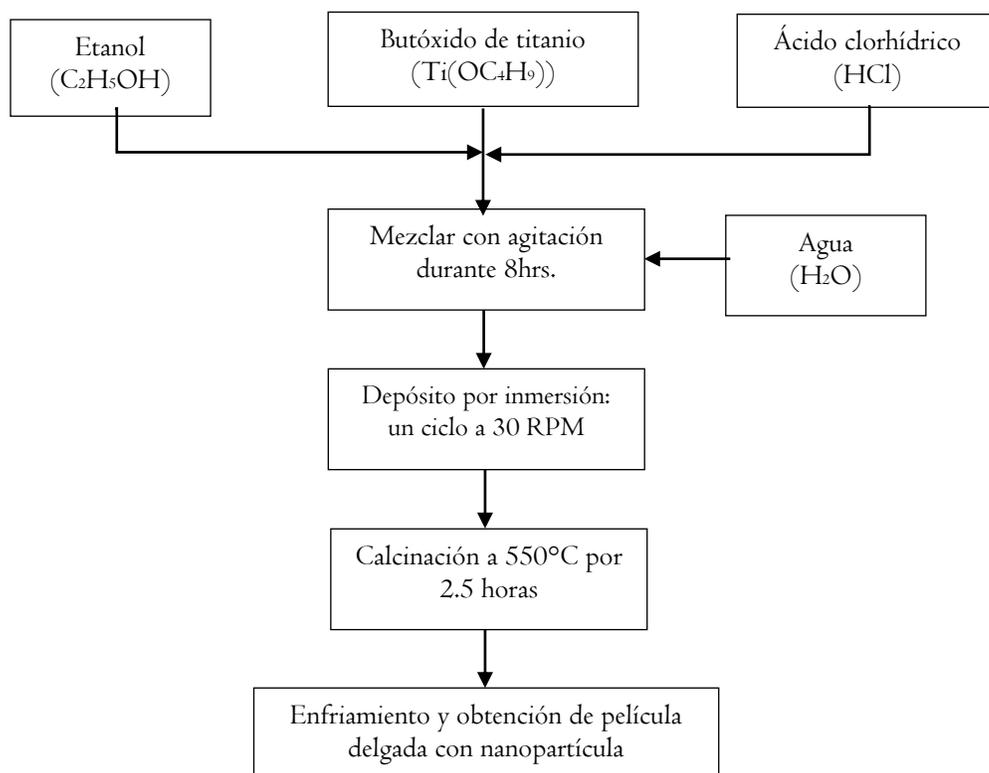


Figura 21. Metodología de la síntesis de TiO_2 por el método de sol-gel en medio ácido

3.1.2. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por el método sol-gel en medio básico

Para obtener nanopartículas de TiO_2 en medio básico por el método sol-gel se preparó una disolución precursora A con etanol anhidro y butóxido de titanio (IV) bajo agitación constante así, se obtuvo una disolución amarilla transparente en ausencia de hidrólisis del TiO_2 . A continuación, se preparó una disolución B mediante la mezcla y agitación constante de etanol anhidro e hidróxido de amonio. Posteriormente, se vertió, gota a gota, un mililitro de la disolución A en B manteniendo la agitación constante por 24 horas, Figura 22 y 23.

Finalmente, se obtuvieron nanopartículas de TiO_2 , en fase amorfa, por evaporación del alcohol y, después de un proceso de calcinación apropiado, se obtuvo la fase anatasa.

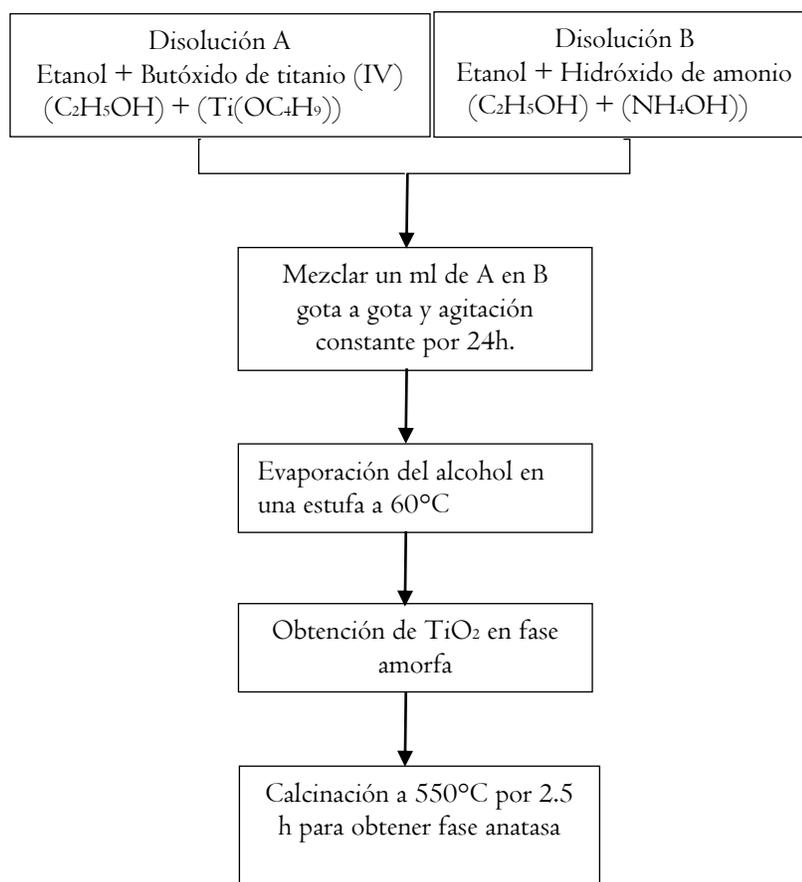


Figura 22. Metodología para la síntesis de TiO_2 por el método sol-gel en medio básico



Figura 23. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 en medio básico.

3.1.3. Síntesis de cintas de TiO_2 por el método hidrotermal

El término hidrotermal es referido a cualquier reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos o mineralizadores sometido a altas condiciones de presión y temperatura para disolver y recristalizar materiales que son insolubles en condiciones normales. (Yoshimura, 1994).

Para obtener las cintas de TiO_2 por síntesis hidrotermal, una disolución de hidróxido de sodio y nanopartículas de TiO_2 fueron puestas bajo agitación y como disolvente se empleó agua desionizada. Posteriormente, la disolución se vertió en un reactor y se sometió a un tratamiento térmico a 200°C , por 24 horas, Figura 24. Posterior al tratamiento térmico, el producto se lavó y centrifugó con agua desionizada, se neutralizó el pH con una disolución de ácido clorhídrico 0.1M. El producto resultante se colocó en un crisol de platino y se sometió a un tratamiento térmico de 700°C durante 30 minutos. Finalmente, se obtuvieron las cintas de TiO_2 , Figura 25 (Fan et al., 2014) (Bakhshayesh et al., 2013) (Qi et al., 2010).

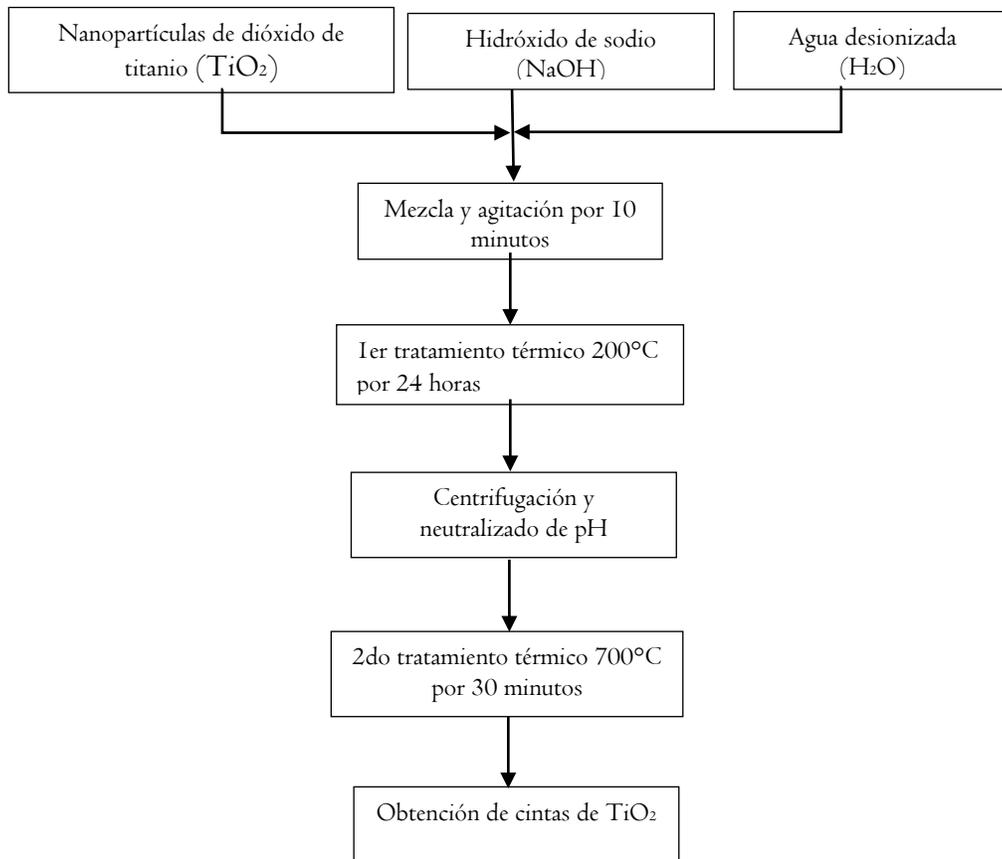


Figura 24. Metodología para la obtención de micro y nanocintas de TiO₂ por el método hidrotermal.

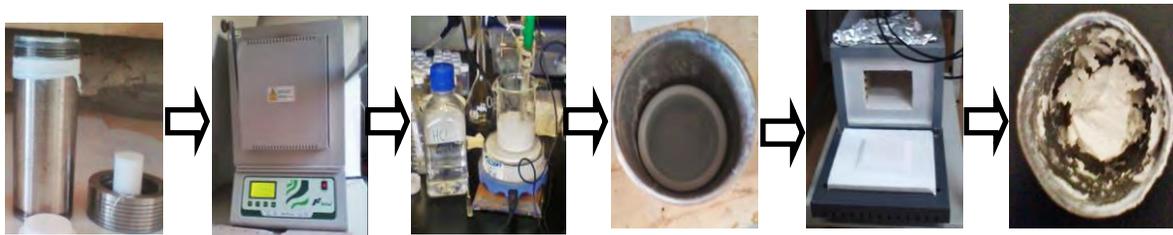


Figura 25. Síntesis de micro y nanocintas de TiO₂ por la ruta hidrotermal.

3.1.4. Depósito de la capa compacta de TiO₂ por inmersión

La capa compacta del fotoelectrodo fue depositada por la técnica de inmersión con el propósito de obtener un depósito homogéneo, libre de fracturas y un control adecuado del espesor del orden de nanómetros. Primero se colocó un marco de cinta adhesiva alrededor del sustrato conductor, posteriormente éste se fijó a unas pinzas para obtener un movimiento vertical (arriba-abajo) con rapidez constante. Se empleó un dispositivo *dip-coating* para sumergir el sustrato dentro del sol (obtenido en la síntesis por sol-gel) con una rapidez de 30 rpm para un ciclo en condiciones de presión y temperatura ambiente. Finalmente los depósitos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 550°C por 3 h para la obtención de la fase anatasa. Este primer depósito ayudará a evitar la recombinación de carga entre el sustrato conductor y el electrolito.

3.1.5. Depósito de la capa de transferencia de TiO₂ por la técnica de serigrafía

En la técnica de serigrafía, un patrón definido sobre un sustrato es impreso por medio del uso de un marco y una pasta hecha con el material que se desea depositar. Algunas características que influyen en la película elaborada son: la viscosidad de la pasta, el número de mesh por pantalla, la distancia entre el sustrato y pantalla, la presión y velocidad con que el material se imprime en el sustrato.

La capa de transferencia del fotoelectrodo se elaboró mediante una configuración de doble capa de los diferentes sistemas de TiO₂ sintetizados, los cuales se depositaron sobre la capa compacta, Tabla 4. La disolución fue preparada en un mortero de ágata al mezclar cierta cantidad de agua desionizada, ácido acético y 0.1 g de un sistema de TiO₂, posteriormente se añadió Tritón -X100, el cual es un surfactante que ayuda a minimizar la aglomeración de las partículas y previene la formación de fracturas en la película depositada; en el proceso de síntesis, Tritón X-100 se hidrata durante la hidrólisis del alcóxido por lo que la velocidad de hidrólisis decrece y se produce una polimerización inorgánica, una nucleación más rápida y por lo tanto, una mejor distribución del tamaño de las partículas (Duval, 2010).

La disolución obtenida se vertió sobre la malla y se rasó sobre el sustrato para obtener el primer depósito de material de TiO_2 de acuerdo a la configuración de doble depósito, Tabla 4. Una vez que se realizó el primer depósito las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 550°C por 1 hora con el fin de evaporar los residuos orgánicos presentes y mejorar la adherencia del material impreso al semiconductor. Se repitió el proceso para depositar la segunda capa de TiO_2 , Figura 26.

Tabla 4. Configuración de doble depósito de TiO_2 que conforma la capa de transferencia del fotoelectrodo de una celda solar Grätzel.

No. configuración	Primer depósito	Nomenclatura	Segundo depósito	Nomenclatura
1	Nanopartículas fase amorfa	Am	Nanopartículas fase amorfa	Am
2	Nanopartículas fase amorfa	Am	Nanopartículas fase anatasa	An
3	Nanopartículas fase amorfa	Am	Cintas fase anatasa	An
4	Nanopartículas fase anatasa	An	Nanopartículas fase anatasa	B
5	Nanopartículas fase anatasa	An	Cintas fase anatasa	B
6	Cintas fase anatasa	B	Cintas fase anatasa	B

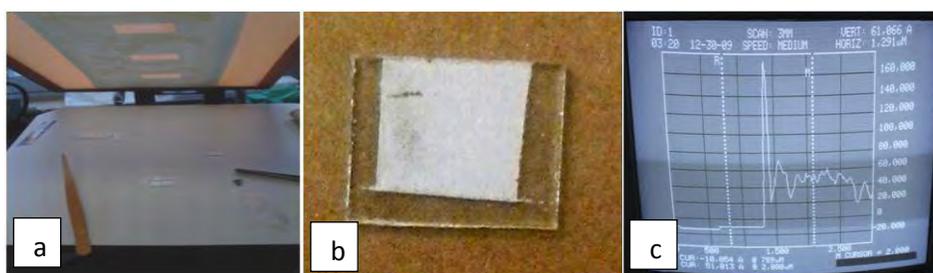


Figura 26. Depósito de la capa de transferencia por la técnica de serigrafía. a) Dispositivo de la técnica de serigrafía, b) película de TiO_2 depositada sobre un sustrato *ITO*, c) perfilometría de los depósitos obtenidos.

3.1.6. Sensibilización de las películas con colorante hematoporfirina

El sensibilizador de una *DSSC* tiene la capacidad de absorber radiación de la región visible del espectro solar, cuando los electrones pasan de un estado fundamental a uno excitado son transferidos a la banda de conducción del semiconductor (TiO_2) y son transportados a un circuito externo para generar la conversión eléctrica, o bien, dentro del proceso de fotocátalisis, los electrones reaccionan con ciertos compuestos y generan especies reactivas oxigenadas. La metodología para sensibilizar los fotoelectrodos de TiO_2 elaborados y los sistemas de TiO_2 en polvo fue la siguiente:

- a) Sensibilización de las películas de TiO_2 . Se preparó una disolución 0.05 M de hematoporfirina en 100 ml de etanol anhidro bajo agitación constante. La disolución fue distribuida en 6 vasos de precipitados y en cada uno de ellos se introdujo una película, posteriormente los vasos fueron cerrados para evitar la evaporación de líquido. Los sistemas permanecieron bajo agitación por 12 h a 70°C . Posteriormente, las películas fueron retiradas de la disolución y se enjugaron con un poco de agua destilada para eliminar el exceso de colorante, se secaron dentro de un desecador a temperatura ambiente. Todas las películas adquirieron una coloración café debida al proceso de sensibilización.
- b) Sensibilización de los sistemas TiO_2 en polvos. Los polvos sintetizados para la elaboración de las capas, compacta y de transferencia, fueron sensibilizados para su caracterización fotocatalítica. Se preparó una disolución 0.1 M de hematoporfirina en 500 ml de etanol anhidro y en un matraz de balón se vertieron 50 ml de la disolución, se agregó 0.1 g de un sistema de TiO_2 en polvo y se colocó sobre una parrilla a 70°C bajo agitación constante durante 12 h, el matraz de balón se conectó a un sistema de circulación para mantener la temperatura constante y evitar evaporación de la disolución, Figura 27. Después de las 12 h los sistemas adquirieron una coloración café, fueron centrifugados y secados a temperatura ambiente. Este proceso se repitió para los 4 sistemas de TiO_2 en polvo, Tabla 5.

Tabla 5. Sistemas TiO₂ en polvo sensibilizados para su evaluación de actividad fotocatalítica.

No. sistema	Sistema TiO ₂ en polvo	Nomenclatura	Ubicación en el fotoelectrodo
1	Nanopartículas en fase anatasa sintetizada en medio ácido	Anatasa (H ⁺)	Capa compacta
2	Nanopartículas en fase anatasa sintetizada en medio básico	Anatasa (OH ⁻)	Capa de transferencia
3	Nanopartículas en fase amorfa sintetizada en medio básico	Amorfa	Capa de transferencia
4	Cintas en fase anatasa	Cintas	Capa de transferencia



Figura 27. Sensibilización de los diferentes sistemas de TiO₂ en polvo. Nanopartículas de TiO₂ sintetizadas en a) medio ácido y b) medio básico por el método sol-gel.

3.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica (degradación de luminol por radiación visible)

La degradación de luminol se efectuó en un reactor cilíndrico de 250 ml con ayuda de un agitador magnético. Como fuente de luz se empleó una lámpara de luz visible (50W). El dispositivo fue conectado a un sistema de refrigeración para mantener la temperatura constante.

Se prepararon 10 ml de una disolución de luminol dentro de un reactor bajo agitación constante y se añadió 0.1 g del catalizador, la disolución final se agitó por 1hr sin radiación de la lámpara con el fin de obtener el equilibrio de adsorción del luminol al catalizador. Posteriormente se encendió la lámpara y se tomaron alícuotas (400 μ l) de la disolución a intervalos de tiempo: 5, 10, 15 y 30 minutos respectivamente. Las alícuotas fueron centrifugadas para remover las partículas del catalizador y obtener su correspondiente espectro de fluorescencia para determinar la concentración debida a la degradación en función de una curva de calibración, Figura 28.

Se repitió el proceso para cada sistema de TiO_2 en polvo: Amorfa, Anatasa (H+), Anatasa (OH-) y Cintas (Cintas) antes y después de la sensibilización.



Figura 28. Fotoreactor empleado para llevar a cabo la degradación de luminol.

CAPÍTULO IV

Caracterización y
análisis de resultados

4.1. Difracción de rayos X (*XRD*)

Una vez que los polvos fueron obtenidos por los métodos sol-gel e hidrotermal, se realizó la caracterización estructural por medio de la técnica de difracción de rayos X (*XRD*). Las películas de doble capa fueron elaboradas con los diferentes sistemas TiO_2 y nuevamente se caracterizaron por *XRD*.

Para el caso de nanopartículas de TiO_2 , se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance, con radiación $k_{\alpha 1}$ de una lámpara de cobre con longitud de onda de 0.154 nm en el intervalo de 15 a 70°. El patrón de difracción muestra anatasa como única fase presente en las muestras sintetizadas en medios ácido y básico con un tratamiento térmico posterior de 550°C durante 3 horas; así mismo, se tiene una dirección preferencial hacia el plano (101) característico de la fase anatasa, Figura 29.

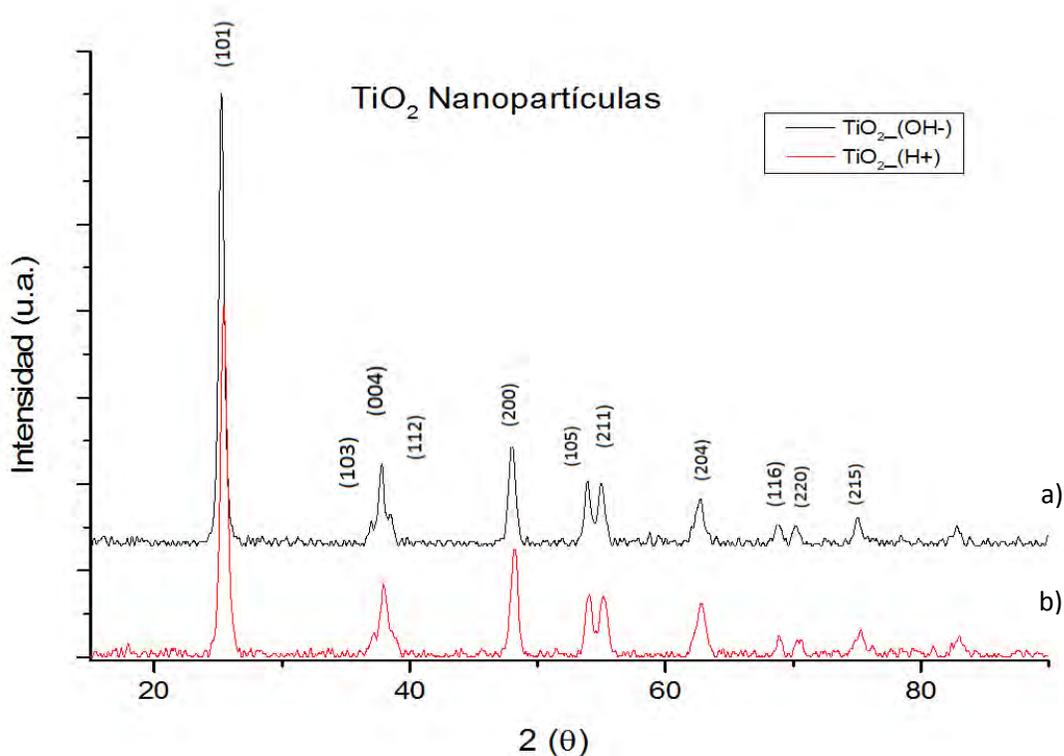


Figura 29. Difractogramas de los sistemas de nanopartículas de TiO_2 sintetizados en: a) medio básico y b) medio ácido.

El tamaño de cristal fue calculado para cada sistema TiO_2 mediante la fórmula de Scherrer. Los resultados obtenidos revelan la influencia del medio empleado durante la síntesis para la obtención de los polvos. Los tamaños de cristal obtenidos se encuentran en el rango de los 20 nm, Tabla 6.

Tabla 6. Tamaño de cristal de las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en medio de pH ácido y básico.

Sistema nanopartículas de TiO_2	2θ (°)	FWHM	Tamaño de cristal (nm)
TiO_2 _ (OH ⁻)	25.27	0.476 ; $R^2 = 0.998$	17
TiO_2 _ (H ⁺)	25.36	0.60 ; $R^2 = 0.998$	13

Para la caracterización estructural de las micro y nanocintas por *XRD*, los resultados indican que se obtuvo anatasa como fase predominante, sin embargo, se observa la presencia de una segunda fase correspondiente a un titanato de sodio relacionado con el método de síntesis hidrotermal empleado, Figura 30. Nuevamente se presenta la dirección preferencial hacia el plano (101) característica de la fase anatasa.

Figura 30. Patrón de difracción de las micro y nanocintas obtenidas por síntesis hidrotermal.

Una vez que se analizaron los sistemas en polvos se procedió a elaborar las configuraciones de doble depósito (capa de transferencia) sobre la capa compacta del fotoelectrodo y nuevamente se caracterizaron las muestras de manera estructural, Figura 31.

En todos los difractogramas correspondientes a los 6 depósitos de la capa de transferencia se observan las fases asociadas al sustrato $\text{SnO}_2\cdot\text{In}$; la fase anatasa del TiO_2 así como la presencia de una fase secundaria de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ para las configuraciones que contienen cintas (B). Todos los sistemas poseen orientación preferencial en el plano (101), sin embargo la presencia de la fase amorfa se hace notoria para los patrones de la doble configuración Amorfa-Anatasa (Am-An) debido a que la intensidad de los picos es menor que los de la configuración Anatasa-Anatasa (An-An) y poseen menor definición. Los tamaños promedio de cristal obtenidos por la fórmula de Scherrer son de unos 17 nm aproximadamente, para todos los sistemas, Tabla 7.

Figura 31. Patrón de difracción correspondiente a la capa de transferencia depositada sobre la capa compacta del fotoelectrodo.

Tabla 7. Tamaño promedio de cristal para la capa de transferencia del fotoelectrodo obtenidos por la fórmula de Scherrer.

Sistema	Angulo (°)	FWHM	Tamaño(nm)
AnAn	12.655	0.72	11.30
AnB	12.695	0.40	20.35
AmAn	12.65	0.40	20.35
AmB	12.67	0.48	16.96
BB	25.33	0.40	21.97
Promedio	17.36 ± 3.89		

4.2. Microscopia electrónica de barrido (*SEM*)

El estudio de microscopia electrónica se llevó a cabo empleando un equipo JEOL-7600 con un voltaje de 2kV con una fuente de emisión de campo y detectores de electrones secundarios.

La morfología de las cintas, obtenidas por síntesis hidrotérmica, Figura 32.a, presenta distribuciones de tamaños cercanos a los (73 ± 14) nm de ancho y longitudes de más de $3 \mu\text{m}$, que en general corresponde a una distribución de tamaño heterogénea. Las micrografías de la Figura 32.b revelan que las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en medio básico poseen una morfología constituida por una mezcla de nanopartículas de forma irregular y formas esféricas que forman aglomerados con un tamaño aproximado de (116 ± 57) . El sistema muestra porosidad, característica necesaria para la absorción del colorante en la superficie del semiconductor.

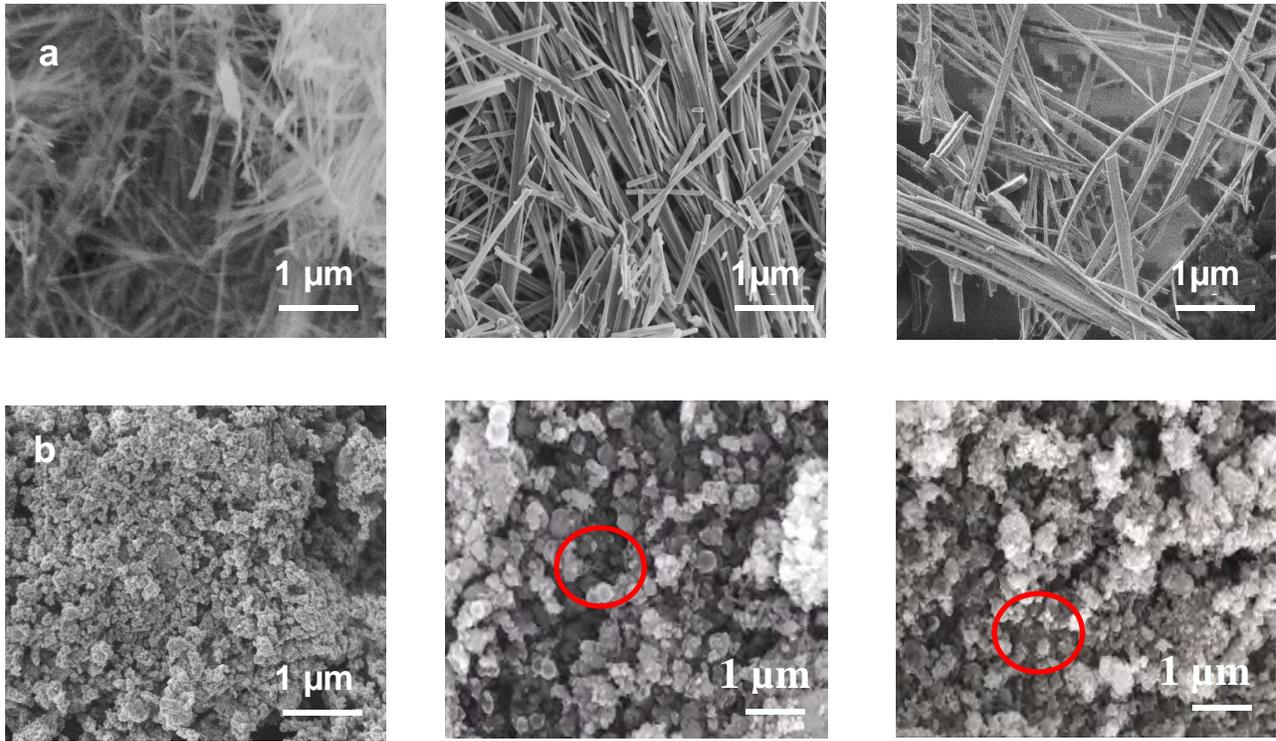


Figura 32. Micrografías de los productos de TiO_2 : a) microcintas, y b) cúmulos de nanopartículas y nanoesferas.

4.3. Análisis de área superficial (BET)

El análisis textural de los materiales es de importancia ya que el fenómeno de fotocatalisis es un fenómeno superficial, por lo que resulta de interés estudiar la actividad de la superficie del TiO_2 debida a la radiación incidente, y de esta manera, dar lugar al proceso de generación de portadores de carga; así mismo, el estudio de la porosidad superficial determinará la capacidad de adsorber sistemas externos tales como colorantes que se activen en la región visible del espectro electromagnético y mejore la eficiencia de generación de portadores de carga.

Se empleó un sortómetro para la obtención de isothermas de adsorción-desorción y nitrógenos obtenidos a una temperatura de 77 K, se usó un equipo Micromeritics ASAP 2020 en el intervalo de presiones relativas de 1×10^{-5} a 0.99. Todas las muestras fueron desgasificadas a 350°C por 4 horas. Para determinar el área superficial se empleó el modelo BET (Faraldos et al., 2002) (Leofanti et al., 1998).

La Figura 33 muestra las curvas de histéresis del proceso de adsorción-desorción para los sistemas TiO_2 en polvo para las cuales se presenta adsorción del material en función de la presión y del sistema TiO_2 . De acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Leofanti et al., 1998) (Thommes et al., 2015), la curva de histéresis del sistema amorfo corresponde a un material mesoporoso del tipo IV a). En el proceso de adsorción se observa que a bajas presiones hay adsorción del adsorbato, el cual aumenta de manera proporcional al aumento de la presión relativa, sin embargo, la cantidad adsorbida aumenta de manera considerable a presiones relativas altas, por lo que el efecto del tamaño de partícula señalada por *XRD* y la morfología ayuda a que el gas interactúe en gran medida con la superficie del semiconductor. Para el proceso de desorción se tiene que la cantidad de adsorbato cambia, lo cual implica que existe tendencia de forma y tamaño de poro que impide la fácil desorción del adsorbato a ciertas presiones relativas.

Para las curvas restantes, el sistema TiO_2 en fase anatasa sintetizada en medio básico (TiO_2 (OH^-)), Figura 33.b, presenta una lenta adsorción del gas con el cambio de presión, lo mismo ocurre para las cintas (Cintas), En la Figura 33.d existe una diferencia para la cantidad de gas adsorbido, el sistema sintetizado en medio básico adsorbe mayor cantidad del adsorbato frente el cambio de presión relativa.

Por otro lado, los polvos en fase anatasa sintetizados en medio ácido (TiO_2 (H^+)), Figura 33.c, presentan una isoterma del tipo V característica de materiales micro y mesoporosos causada por la interacción débil entre la superficie del semiconductor y el adsorbato donde a presiones relativas altas se presenta el llenado de los poros; la adsorción es mayor que en el caso de las cintas. En cuanto a la curva de desorción, esta presenta un bucle de histéresis del tipo H1, Figura 34.c, donde los poros tienen una forma cilíndrica y uniforme, y están formados por aglomerados de partículas.

Para las curvas de histéresis de los sistemas TiO_2 amorfo (Amorfo), nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en medio básico (TiO_2 (OH^-)) y las cintas de TiO_2 (Cintas) todas presentan un ciclo de histéresis del tipo H3, Figura 34.a, 34.b, y 34.d, característico de poros laminares formados por aglomerados de partículas de TiO_2 , lo que da lugar a la formación de mesoporos y microporos, necesarios para la absorción del colorante sobre la superficie del semiconductor.

a)

b)

c)

d)

Figura 33. Curvas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro de los sistemas TiO_2 en polvo para los sistemas a) Amorfo, b) anatasa en medio básico ($\text{TiO}_2\text{-OH}^-$), c) anatasa en medio ácido ($\text{TiO}_2\text{-H}^+$) y d) Cintas.

La curva de distribución de poros muestra que los sistemas de nanopartículas de TiO_2 amorfo y las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en medio ácido presentan una tendencia a un sólo tamaño de poro, mientras que los sistemas de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en medio básico y las cintas de TiO_2 carecen de un tamaño uniforme para los poros, sin embargo, los tamaños se encuentran en el rango de 2-50 nm correspondiente a mesoporos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, Tabla 8.

Es importante señalar la influencia que tiene el tamaño y morfología de los sistemas para el proceso de adsorción y desorción de gases. En el caso de las cintas (Cintas), debido a que su tamaño oscila entre los nano y micrómetros, la adsorción puede ser pobre. Comparando los sistemas en fase anatasa, se presentan diferencias en la forma de la curva de histéresis y la cantidad de gas adsorbido, el sistema ($\text{TiO}_2\text{ (OH}^-)$) adsorbe mayor cantidad de adsorbato con valores cercanos a los $200 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Figura 34. Curvas de distribución de tamaño de poro de los sistemas TiO_2 en polvo: a) Amorfo, b) anatasa en medio básico ($\text{TiO}_2\text{-OH}^-$), c) anatasa en medio ácido ($\text{TiO}_2\text{-H}^+$) y d) Cintas.

Se observa un cambio considerable para el sistema en fase amorfa ya que es el sistema que mejor propiedades de textura presenta comparado con los sistemas en fase anatasa, probablemente debido a que este sistema no se sometió a tratamientos térmicos, de esta manera se suprimió el crecimiento de partículas y la formación de aglomerados.

El valor de área superficial para el sistema de nanopartículas de TiO_2 en fase amorfa fue de $395 \pm 8 \text{ cm}^2/\text{g}$, mientras que para los tres sistemas restantes, éste valor fue menor a $60 \text{ cm}^2/\text{g}$, Tabla 8.

Tabla 8. Valores de área superficial y tamaño de poro para los sistemas TiO₂.

Sistema TiO ₂	Área superficial S _{BET} (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
TiO ₂ _Amorfo	395± 8.01	10.5
TiO ₂ (OH ⁻)	59 ± 0.36	13.75
TiO ₂ (H ⁺)	28 ± 0.52	13.60
TiO ₂ (Cintas)	9 ± 0.17	20.16

4.4. Espectroscopia UV-vis. Determinación de E_{gap} de los sistemas TiO₂

Con los resultados de los espectros UV-vis obtenidos en modo reflectancia difusa se determinó el valor del ancho de la banda de energía prohibida (E_{gap}), Figura 35, para cada sistema TiO₂ sin sensibilizar: nanopartículas en fase amorfa (Amorfa) y anatasa sintetizadas en medio básico (Anatasa (OH⁻)); nanopartículas anatasa sintetizadas en medio ácido (Anatasa (H⁺)) y cintas en fase anatasa (Cintas) respectivamente. Para esto, se empleó la función de Kubelka Munk y una ecuación equivalente a la ecuación de Tauc (Téllez et al., 2010). Por medio de este análisis se puede conocer la energía mínima para la cual los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción del semiconductor empleado.

De los valores obtenidos para los anchos de energía prohibida, Tabla 9, se observa que el sistema TiO₂ amorfo tiene un ancho de banda mayor en comparación con los tres sistemas de TiO₂ restantes. Para el caso de las nanopartículas, aquellas sintetizadas en medio ácido son las que presentan un menor valor de E_{gap} en comparación con las nanopartículas sintetizadas en medio básico. Finalmente, se observa el mismo valor de E_{gap} para las cintas y nanopartículas de TiO₂, se debe considerar que estos sistemas fueron obtenidos por los métodos hidrotérmal y sol-gel respectivamente, y ambos en medio básico.

Como se puede observar, hay una disminución de manera general del valor del E_{gap}, hecho que resulta favorable en los sistemas TiO₂ debido a que disminuye el valor de energía necesaria para promover los electrones de la capa de valencia a la capa de conducción, por tanto, los semiconductores empleados adquieren la capacidad de absorber radiación visible del espectro electromagnético. Los espectros de absorción obtenidos por espectroscopia UV-vis muestran la absorción de energía debida a la radiación electromagnética incidente hacia las películas de doble capa de TiO₂ antes y después de la sensibilización empleando hematoporfirina como colorante. Los espectros fueron obtenidos en función de la configuración de doble capa.

Tabla 9. Valores de energía prohibida de los sistemas TiO₂ en función de su morfología/fase.

Sistema TiO ₂	E_{gap} (eV)
TiO ₂ (H+)	2.87±0.08
TiO ₂ (OH-)	2.89±0.06
TiO ₂ Cintas	2.89±0.05
TiO ₂ Amorfo	3.24±0.05

La figura 36.a muestra los espectros obtenidos para los electrodos donde se compara el comportamiento de la capa de transferencia de tres sistemas antes de sensibilizar: Amorfa-Amorfa (Am-Am), Anatasa-Anatasa (An-An) y Amorfa-Anatasa (Am-An). Los tres espectros revelan cierta absorción en la región del visible, cercano a los 400 nm, este resultado es de esperarse por el valor de E_{gap} que se obtuvo para cada sistema. Considerando que la intensidad de las bandas de absorción dependen de la composición del material y del espesor de la película, que se encuentran en el intervalo de 10-15 μm , se observa que la intensidad de los espectros compuestos de la configuración Amorfa-Amorfa (Am-Am) y Amorfa-Anatasa (Am-An) son muy similares y mayores que el sistema Amorfa-Amorfa (Am-Am), también se observa que los primeros sistemas presentan mayor intensidad de absorción que la película amorfa aunque la diferencia no es grande. Por otro lado, la longitud de excitación presenta cambios siendo los sistemas que contienen el material amorfo los que presentan una probabilidad de absorción más temprana que el sistema que sólo contiene nanopartículas en fase anatasa.

a)

b)

Figura 35. a) Espectros UV-vis de reflectancia difusa de los sistemas en polvo de TiO_2 antes de sensibilizar obtenidos en la para la obtención del valor de energía prohibida. b) Conversión de datos empleando la fórmula de Tauc para determinar el valor de E_{gap} .

La Figura 36.b corresponde a los sistemas de la Figura 36.a con la porfirina absorbida en la superficie. Los espectros muestran absorción en la región visible y muestra las bandas de absorción correspondientes a las bandas Q y Soret del sensibilizador (porfirina). La adsorción de la porfirina no afecta el E_{gap} del TiO_2 , sin embargo, reportes de la literatura muestran que las bandas Q y Soret de la porfirina se desplazan hacia el rojo debido al enlace

entre grupos carboxilo de la porfirina con los grupos hidroxilo de la superficie del semiconductor, (Saien, et al., 2016) por lo que se podría esperar la activación del fotoelectrodo en la región visible del espectro electromagnético.

a)

b)

Figura 36. Espectros UV-vis de las películas de doble capa de TiO₂: a) sin sensibilizar y b) sensibilizados. Am: Amorfa; An: Anatasa medio básico; B: Cintas.

Al realizar un análisis similar para la Figura 37.a, los espectros de absorción correspondientes a los depósitos de configuración Amorfa-Amorfa (Am-Am) y Amorfa-Cintas (Am-B) presentan mayor absorción que aquella constituida por Cintas-Cintas (B-B). El espectro asociado a la configuración amorfa-amorfa (Am-Am) presenta un corrimiento hacia la región visible. Nuevamente los sistemas sensibilizados presentan una amplia absorción en la región visible del espectro electromagnético debido a las propiedades del sensibilizador.

a)

b)

Figura 37. Espectros UV-vis de las películas de doble capa de TiO_2 : a) sin sensibilizar y b) sensibilizados. Am: Amorfa y B: Cintas.

Los espectros obtenidos del sistema amorfo presentan mayor absorción en comparación a las cintas dado que el valor de su área superficial es mayor y su tamaño de partícula está en la escala de nanómetros, ~100 nm, lo que puede asociarse a las colas de bandas presentes en materiales amorfos las cuales generan estados localizados dentro de la banda de energía prohibida del material provocando que éste presente buena absorción de la luz sin embargo, debido a que en el material están presentes sitios de coordinación incompletos se generan centros de recombinación que producen una reducción en la fotoconductividad, propiedad necesaria para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos. Posterior a la sensibilización, Figura 37.b, se presenta la absorción correspondiente a la región del visible donde el sistema de cintas es el que nuevamente absorbe en menor medida.

Para el caso en que se comparan los sistemas cuyos depósitos de capa de transferencia son Anatasa-Anatasa (An-An), Anatasa-Cintas (An-B) y Cintas-Cintas (B-B) se tiene el comportamiento esperado, Figura 38.a y 38.b, ya que al tener nanopartículas y, en consecuencia, mayor área superficial, aunado a su morfología, los sistemas que contienen la fase anatasa presentan una mejor absorción del espectro UV-vis. Después de la sensibilización se presenta absorción de radiación visible asociado al efecto del colorante presente en la superficie del semiconductor; el sistema que contiene cintas de TiO_2 presenta menor absorbancia debido a su morfología y el valor de área superficial obtenido.

a)

Figura 38 . Espectros UV-vis de las películas de doble capa de TiO_2 : a) sin sensibilizar; b) sensibilizados. An: Anatasa medio básico; B: Cintas

b)

Figura 38. Espectros UV-vis de las películas de doble capa de TiO₂: a) sin sensibilizar; b) sensibilizados. An: Anatasa medio básico; B: Cintas

4.5. Evaluación fotocatalítica de los sistemas TiO₂ por análisis de fluorescencia

Para evaluar la fotoactividad de las muestras de TiO₂ en polvo en la región visible del espectro electromagnético, se realizaron ensayos de degradación de luminol antes y después de sensibilizar las muestras con porfirina. Este procedimiento se realizó en un fotoreactor, en el cual, se vertió 10 ml de una disolución de luminol y 0.1 g de catalizador. El sistema se irradió con luz visible generada por una lámpara LED (50 W) y la reacción se llevó a cabo en presencia de O₂ ambiental. Durante la reacción de degradación se tomaron alícuotas de la disolución a diferentes intervalos de tiempo: 5, 10, 15 y 30 minutos respectivamente y se analizaron por espectroscopia de fluorescencia para obtener la concentración de luminol degradada.

El espectro de fluorescencia asociado indica que el compuesto presenta una banda de emisión en la región visible del espectro electromagnético que corresponde a una longitud de onda de 420nm y con una longitud de excitación de 370 nm obtenido por el espectro de absorción asociado. Para el caso de la actividad del catalizador TiO₂ fase anatasa, la degradación de luminol antes de sensibilizar se hace presente, Figura 39.a, aunque la cantidad degradada de luminol resultó pequeña (32%) al cabo de 30 minutos de exposición de luz visible, comportamiento esperado debido al valor de E_{gap} . Sin embargo, la degradación aumenta después de sensibilizar al

catalizador con hematoporfirina ya que dicho colorante presenta fuertes bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético, por tanto, se generaron especies reactivas oxidantes debido a la transición de electrones del nivel LUMO del sensibilizador a la banda de conducción del TiO_2 Figura 39.b.

a)



Figura 39. Espectros de fluorescencia de la degradación de luminol en función del tiempo para el catalizador TiO_2 en fase amorfa: a) sin sensibilizar y b) sensibilizado. La Figura 40 corresponde a las gráficas obtenidas de degradación de luminol para los diferentes catalizadores de TiO_2 sin sensibilización bajo

radiación visible. Nuevamente se hace evidente que la degradación no es significativa durante los 30 minutos de exposición a la radiación, este hecho se puede asociar a que los sistemas no presentan fuertes bandas de absorción en la región visible del espectro por lo que la generación de especies activas no es suficiente para degradar la molécula de luminol en su totalidad; sin embargo la respuesta de degradación se hace más significativa para los sistemas amorfo que degradó al luminol un 32%, la fase anatasa sintetizada en medio ácido con un 32%, seguida de los sistemas fase anatasa sintetizada en medio básico 21% y las cintas con un 18%.

Asimismo, se observa el efecto de la morfología y del área superficial que presentan los sistemas; en primera instancia, es el TiO_2 en forma de cintas el sistema que menor cantidad de degradación presenta, probablemente debido a la morfología y tamaño micrométrico que poseen las cintas, el valor de área superficial, $9 \text{ m}^2/\text{g}$ es menor comparado a los sistemas constituidos por cúmulos de nanopartículas, Tabla 6.

Figura 40. Degradación de luminol para los sistemas en polvo de TiO_2 sin sensibilizar: Anatasa (H+); Anatasa (OH-); amorfo (Amorfo) y cintas (Cintas) en función del tiempo de irradiación visible.

Por otro lado, es el sistema amorfo el que presenta mejor actividad fotocatalítica debido a las propiedades obtenidas en la síntesis. El tamaño de partícula y área superficial así como su valor de E_{gap} ayuda a que tenga una mejor generación de portadores de carga los cuales son los responsables

de generar las especies reactivas, debido a las colas de bandas que contienen estados localizados que mejoran la absorción del material.

Posterior a la sensibilización de los sistemas con porfirina, se observa un aumento considerable de la degradación de luminol bajo las mismas condiciones empleadas en los sistemas sin sensibilizar, Figura 41. El sistema amorfo es el que presenta mayor actividad de degradación de luminol con un porcentaje de 69% en contraste con los otros tres sistemas de nanopartículas en fase anatasa sintetizadas en medio básico (20%) y nanopartículas sintetizadas en medio ácido (22%) así como las micro y nanocintas obtenidas por el método hidrotermal con una degradación del 38%.

Figura 41. Degradación de luminol para los sistemas en polvo de TiO_2 sensibilizados: Anatasa (H+); Anatasa (OH-); amorfo (Amorfo) y cintas (Cintas) en función del tiempo de radiación visible.

Este resultado puede ser apoyado por el valor de área superficial obtenido para el sistema amorfo, Tabla 8, ya que el sensibilizador se adsorbió en mayor medida en el sistema y el espectro de absorción se favoreció y de esta manera, puede contribuir de forma eficiente a la generación de portadores de carga. Así mismo, la capacidad de degradación aumentó por medio de la sensibilización para los sistemas en cinta y anatasa sintetizados en medio ácido y básico, sin embargo, el TiO_2 en cintas presentó mejores resultados debido al papel dispersor que desempeñan las cintas al incidir luz sobre el sistema sensibilizado.

Las nanopartículas en fase amorfa muestran un porcentaje de degradación del 69% siendo el mayor de los cuatro sistemas; esto indica que la actividad fotocatalítica se ve favorecida gracias a la aplicación del sensibilizador. Sin embargo, al relacionar este resultado con el valor de área superficial de 295g/cm², que también fue el de mayor valor de los cuatro sistemas se puede establecer que el porcentaje de absorción del colorante dentro del semiconductor fue amplio por lo que el sistema se vuelve más reactivo ante la radiación de luz visible y la actividad de las especies reactivas generadas se ve incrementada. Las micro y nanocintas son el segundo sistema que mayor actividad de degradación revelan, seguidas de las nanopartículas en medio ácido y, finalmente el sistema anatasa en medio básico cuyos resultados de degradación se vieron favorecidos gracias a la sensibilización, Tabla 10.

Tabla 10. Porcentaje de degradación de luminol en función de los sistemas de TiO₂ sintetizados después de sensibilizar y bajo radiación visible.

Catalizador	% Degradación sin sensibilizar	% Degradación sensibilizado
Amorfo	32	69
Anatasa (OH ⁻)	21	20
Anatasa (H ⁺)	32	22
Cintas	18	38

CAPÍTULO V

Conclusiones

5.1 Conclusiones

Mediante los métodos de sol-gel e hidrotermal, en el presente trabajo se realizó la síntesis de cuatro sistemas de dióxido de titanio, TiO_2 , en los cuales se modificó la fase cristalina y la morfología. Los compuestos obtenidos presentaron estructuras de micro y nanocintas así como cúmulos de nanopartículas y nanoesferas.

El tamaño de cristal calculado para los compuestos sintetizados por sol-gel, mediante la fórmula de Scherrer fue de 17 ± 3 nm, aproximadamente, mientras que el tamaño de partícula determinado a través de las micrografías *SEM* fue de 116 ± 57 nm. Por otro lado, el ancho de las cintas por *SEM* fue de 73 ± 14 nm y con longitudes mayores a $3 \mu\text{m}$. En general, las micrografías *SEM* muestran una distribución heterogénea para los tamaños de partícula de los compuestos.

El análisis de textura realizado favoreció al sistema TiO_2 amorfo al obtener un alto valor de área superficial ($395 \pm 8 \text{ m}^2/\text{g}$) mientras que para los sistemas TiO_2 (OH-), TiO_2 (H+) y TiO_2 (cintas) se obtuvieron valores menores (59 ± 0.36 , 28 ± 0.52 y $9 \pm 0.17 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente). Se encontró que la forma de las isotermas de adsorción-desorción para todos los compuestos corresponde a materiales mesoporosos y microporosos, mientras que las curvas de histéresis se asociaron a poros de forma cilíndrica y laminar. El alto valor del área superficial para el TiO_2 amorfo fue atribuido a la ausencia de tratamientos térmicos lo que suprimió la formación de aglomerados.

La relación de Kubelka-Munk reveló que los valores de E_{gap} asociados a los sistemas se encuentran en la región azul-UV del espectro electromagnético; el valor mínimo (2.87 ± 0.08 eV) corresponde al sistema TiO_2 (H+) seguido de 2.89 ± 0.05 eV para los sistemas TiO_2 (cintas) y de 2.89 ± 0.06 eV para TiO_2 (OH-); finalmente, el valor más alto de E_{gap} fue de 3.24 ± 0.05 eV el cual se obtuvo para el sistema TiO_2 amorfo.

Los espectros de absorción obtenidos antes y después de sensibilizar revelan la influencia de la adsorción del sensibilizador sobre la superficie del semiconductor, ya que antes de sensibilizar la absorción se encuentra en la región azul-UV, después del proceso de sensibilización la absorción se atribuye a las bandas Q y Soret de la hematóporfirina por lo que el sistema presenta una respuesta en la región visible del espectro electromagnético considerando que el espesor de las películas se encuentran en el rango de $10\text{--}15 \mu\text{m}$.

Al considerar que el mecanismo de una celda solar sensibilizada con colorante es similar al proceso de fotocátalisis para el TiO_2 , por tal motivo se llevaron a cabo estudios de evaluación fotocatalítica para evidenciar la actividad de las especies reactivas generadas por los portadores de carga del mecanismo de fotocátalisis. La respuesta de los productos indicó que la sensibilización ayudó a mejorar la actividad fotocatalítica de los diferentes sistemas bajo condiciones de radiación visible del espectro electromagnético puesto que favoreció la degradación de luminol en los diferentes sistemas de TiO_2 .

La morfología de los sistemas TiO_2 , el valor del área superficial, el espectro de absorción y el valor de E_{gap} fueron factores que influenciaron de manera significativa la actividad fotocatalítica de los sistemas; el sistema amorfo presentó un valor adecuado de área superficial ($395 \pm 8.01 \text{ m}^2/\text{g}$) y buena absorción del espectro visible después de la sensibilización, el alto valor de E_{gap} ($3.24 \pm 0.05 \text{ eV}$) fue contrarrestado por la influencia de cola de bandas característica de materiales amorfos, obteniendo así una degradación del 69% para el sistema TiO_2 /hematoporfirina acoplado. Por otro lado, el efecto de las cintas como centros dispersores de luz ayudó a aprovechar de una mejor manera la radiación incidente sobre la muestra.

Los diferentes compuestos de TiO_2 lograron buena respuesta fotocatalítica bajo radiación visible, la cual estuvo asociada a la morfología y fase cristalina. Los resultados obtenidos permiten proponer a estos sistemas como fotoelectrodos en celdas solares sensibilizadas con colorantes (celdas Grätzel) o bien como materiales aplicables al proceso de fotocátalisis en la degradación de contaminantes de agua.

RECOMENDACIONES Y PROPUESTAS A FUTURO

Sin duda, es de gran importancia realizar la caracterización fotovoltaica de los fotoelectrodos de los sistemas TiO_2 así como la evaluación del ensamble de una celda sensibilizada y, de esta manera, comparar los resultados y eficiencias reportados con aquellos valores que los sistemas sintetizados puedan generar.

Así mismo, es necesario elaborar diferentes configuraciones de los fotoelectrodos tomando en cuenta las propiedades que cada sistema presenta con el fin de obtener el mejor sistema *DSSC*.

El empleo de otros colorantes puede ayudar a mejorar la eficiencia de los procesos involucrados para la generación de portadores de carga, el uso de la hematoporfirina resulta ser adecuado ya que es un sensibilizador que posee una buena estabilidad al ser adsorbido sobre la superficie del TiO_2 . Es importante señalar que el tiempo de vida de los materiales empleados juega un papel importante para llevar a cabo las reacciones y evitar los procesos de recombinación de carga.

Por otro lado, debido al problema climático ambiental, resulta de gran interés estudiar la aplicación de estos sistemas a procesos de fotocátalisis enfocados a la degradación de compuestos contaminantes de agua ya que son materiales que poseen la capacidad de activarse en la región visible del espectro electromagnético y es una característica que se puede mejorar con el uso de sensibilizadores adecuados.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar, M. (2000). La titania, (TiO₂) su importancia y sus aplicaciones. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, pp. 20-29.
- Álvarez, C. (2013) Estudio de las propiedades optoelectrónicas y de la fotodegradación de películas delgadas de silicio polimorfo. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. pp. 8-40.
- Bakhshayesh, A. M. Mohammadi, M. R., Dadar, H., Fray, D.J. (2013). Improved efficiency of dye-sensitized solar cells aided by corn-like TiO₂ nanowires as the light scattering layer. *Electrochimica Acta*, 90. pp. 302-308.
- Becquerel, A. E. (1839). Mmoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *C. R. Acad. Sci. Paris*, Vol. 9, pp. 561-56
- Bouzek, K., Kavan, L. (1999). Heat losses in Grätzel solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 57. pp. 359-371.
- Campbell, W., Burrell, A.K., Officer, D.L. Jolley, K.W. (2004). Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell. *Coordination Chem. Rev.* 248, pp. 1363-1379.
- Carbó, V., Rocha. (2012) E., Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural, *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*. 56, pp. 3- 10.
- Chatterjee, D., Mahata, A., (2004). Evidence of superoxide radical formation in the photodegradation of pesticide on the dye modified TiO₂ surface using visible light. *J. Photochemistry and Photobiology*, 165, 19-23.
- Dolphin, D. (1978). *The Phorphyrins*, Vols. I-VII, Academic Press, New York. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider J., Bahnemann, D., Pillai, C. (2015). Visible -light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments; *Photochemistry Reviews* 25, pp. 1–29.

- Fan, J., Li, Z., Zhou, W., Miao, Y., Zhang, Y., Hu, J., Shao, G., 2014. Dye-Sensitized solar cells based on TiO₂ nanoparticles / nanobeltvoltaic performance, *Applied Surface Science* 319, pp. 75-82.
- Fagerlund, G. (1973). Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et constructions*, 6. pp. 239-245.
- Faraldos, M., Goberna, C. (2002). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 53-745.
- Fonash, S., *Solar cell device physics*, Elsevier, 2nd edition, 2010, pp. 1-5.
- Fraas, L., Partain, L., *Solar Cells and their applications*, Wiley, 2nd. Edition, 2010, pp. 3-10 Frank, A.J., Kopidaskis, N., Van de Lagemaat, J., (2004). Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 248. pp. 1165-1179.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63, pp. 515-582.
- Gessert, T.A., Wu, X., Keane, J. C., Dhre R.G., Albin D.S., Duda A., 16.5%. Efficient CdS/CdTe Polycrystalline thin-film, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 25-26 October 2001
- González, L., (2009) Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus Propiedades optoelectrónicas, Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional. Granados, G., Paez, E., Martínez, F., (2009). Actividad fotocatalítica inducida con luz visible de porfirinas de Co, Cu, Zn y H adsorbidas sobre TiO₂: Generación de ·OH. *Iteckne*, Vol. 6, pp. 63-67.
- Granados, G., (2009), Actividad fotocatalítica inducida con luz visible de porfirinas de Co, Cu, Zn y H adsorbidas sobre TiO₂: Generación de ·OH, Tesis de Doctorado, Universidad Industrial de Santander, pp. 8-45.
- Grätzel M., (2003). Dye-sensitized solar cells, *Review. J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4. pp. 145-152.

- Grätzel, M., (2006). Photovoltaic performance and long - term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells. *C.R. Chimie*, 9, pp. 578-583.
- Gravelle, S., Langham, B., Geisbrecht, B. J., (2003). Photocatalysis, A laboratory Experiment for an Integrated Physycal Chemistry- Instrumental Analysis Course. *Chem. Edu*, 8, pp. 911.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson H., (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, Vol. 110, pp. 6595-6663.
- Hagfeldt, A., Cappel, U.B., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H., Gibson, E.A. (2012). Dye- Sensitized Photoelectrochemical Cells, *Practical Handbook of Photovoltaics*. Elsevier, pp. 479-534.
- Halme, J., (2002) "Dye - Sensitized and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests" Master's thesis, Helsinki University of Technology, pp 29-36
- Hara, K., Arakawa, H. (2003). Dye - sensitized Solar Cells, In: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque and S. Hegedus, (Ed.), Chapter 15, pp. 663-700, John Wiley & Sons, Ltd, ISBN: 0-471-49196-9.
- Hirakawa, T. Nosaka, Y. (2002). Properties of $O_2^{\cdot -}$ and OH^{\cdot} Formed in TiO_2 Aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H_2O_2 and some ions. *Langmuir*, 18, pp. 3247-3254.
- Hirakawa, T., Nakaoka, Y., Nishino, J., Nosaka, Y., (1999). Primary Passages for Various TiO_2 Photocatalysts Studied by Means of Luminol Chemiluminescent Probe, *J. Phys. Chem.* 103, 4399-4403.
- Hoffert, I., Caldeira, K., Jain, A. K., Haites, E. F., Harvey, L.D., Potter, S.D., Schlesinger, M.E., Schneider, S.H., Watts, R.G., Wigley, T.M. & Wuebbles, D.J., (1998). Energy implications of future stabilization of atmospheric CO_2 content. *Nature*, Vol. 395, pp. 881-884.
- Hore, S., Palomares, E., Smit, H., Bakker, N. J., Comte, P., Thampi, K. R., Kroon, J. M., Hinsch, A., Durrant, J. R. (2005), *J. Mater. Chem.* 15, 412. Jalali, M., Moakhar, R. S., Kushwaha, A., Goh, G. K. L., Riahi - Noori, N., Sadrnezhaad. (2015). Enhanced dye loading – light harvesting TiO_2 photoanode with screen printed nanorod-nanoparticles assembly for highly efficient solar cell. *Electrochimica*

Acta, 169, pp. 395-401.

Jasim, K. E., (2011). Natural Dye – Sensitized Solar Cells – Working Principles. Challenges and Oportunities. Solar Cells- Dye Sensitized Devices. In Tech. pp. 171-197.

Jayaweera, P. V., Perera, A. G. U., Tennakone, K. (2008). Why Grätzel’s cell works so well. *Inorganica Chimica Acta*, 361. Pp. 707-711.

Jiao, Y., Zhang, F., Meng, S., (2011) Dye Sensitized Solar Cells Principles and New Desing, Solar cells- Dye Sensitized Devices, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.) In Tech, pp. 131-146.

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., (1998) Surface area and pore texture of catalyts. *Catalysts Today* 41, pp. 207-219.

Leong, K.H., Monash, P., Ibrahim, S., Saravanan, P. (2014). Solar photocatalytic ativity of TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolitic sol-gel method. *Solar Energy*, pp. 321-332.

Meen, T.H., Water, W., Chen, W.R., Chao, S.M., Ji, L.W., Huang, C.J. (2009). Application of TiO₂ nano-particles on the electrode of dye-sensitized solar cells. *J. Phys. and Chem.*, 70. pp. 472-476.

Millington, K. R. (2009). Dye - Sensitized Cells. *CSIRO Materials Science and Engineering*. Elsevier, pp. 10-21.

Mori, S., Yanagida, S., (2006). TiO₂ - Based Dye - Sensitized Solar Cell. *Nanostructures Materials for Solar Energy Conversion*. T. Soga (Ed.). Elsevier, pp. 193-201.

Moser, J. E., Bonnôte, P., Grätzel, M., (1998). Molecular Photovoltaics. *Coordination Chemistry Reviews*, 171. pp. 245-250.

Nazeeruddin, Md. K., Baranoff, E., Grätzel, M. (2011). Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 85. pp. 1172-1178.

- Nieto, E., Fernández, J. F., Durán, P., Moure, C., (1994) Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 33 [5] 245-258. Nosaka, Y. (2011). Solar Cells and Photocatalysts. Elsevier B.V. pp. 571-601.
- O'Regan B. & Gratzel, M. (1991). A low cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*; Vol. 353, pp. 737-739.
- Parisi, L.M., Maranghi, S., Basosi, R. (2014). The evolution of the dye sensitized solar cells from Grätzel prototype to up-scaled solar applications: A life cycle assessment approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, pp. 124-138.
- Pelaez, M., Nolan, N. Y., Pillao, S. C., Seery, M.K., Falaras, P. Kontos, A.G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, pp. 331-349.
- Pérez, J. (2014). Películas delgadas de TiO₂ modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotovoltaicos. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México, pp. 34-61.
- Peter, L.M., Duffy, N.W., Wang, R.L., Wijayantha, K.G.U. (2002). Transport and interfacial transfer of electrons in the dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Electroanalytical Chemistry*, 524-525, pp. 127-136.
- Qi, L., Liu, Y., Li, C. (2010). Controlled synthesis of TiO₂-B nanowires and nanoparticles for dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 257, pp. 1660-1665.
- Ramírez, A. A., (2009). Desarrollo de películas porosas de TiO₂ sobre vidrio conductor *ITO* por el método sol-gel para su uso como fotoánodo en celdas fotoelectroquímicas. Tesis de Licenciatura. Universidad Industrial de Santander, pp. 11-36.
- Saien J., Mesgari Z. (2016). Highly efficient visible-light photocatalyst of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles sensitized by hematoporphyrin.

- Sakai, H., Baba, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Heller, A. (1995). Local Detection of photoelectrochemically Produced H₂O₂ with a “wired” horseradish peroxidase microsensor. *J. Phys. Chem.*, 99, pp. 11896-11900.
- Sangiorgi, A., Bendomi, E., Sangiorgi, N., Sanson. A., Ballarin, B. (2014). Optimized TiO₂ blocking layer for dye sensitized solar cells. *Ceramics International*, 40, pp. 10724-10735.
- Tan, Q., Zhang X., Mao., L., Xin, G., Zhang, S., (2013), Novel zinc porphyrin for dye – sensitized solar cells: Synthesis and spectral, electrochemical and photovoltaic properties. *J. Molecular Structure* 1035, pp. 400-406.
- Téllez, L.A., Díaz, F. A., (2010). Síntesis de TiO₂ dopado con nitrógeno con actividad fotocatalítica bajo luz visible. Tesis de Licenciatura, Universidad Industrial de Santander, pp. 21-40
- Tobin, L.L., O’Reilly, T., Zerulla, D., Sheridan, J.T., (2011). Characterising dye- sensitized solar cells. *Optik*, 122, pp. 1225-1230.
- Torres, J.A. (2014). Síntesis de bentonita delaminada con especies de Fe-TiO₂ obtenidas del mineral ilmenita y su evaluación fotocatalítica en la degradación de colorantes textiles. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. pp. 30-47.
- Vallejo, W. A., Quiñones, C. A., Hernández, J. A., (2011). The Chemistry and Physics of Dye-Sensitized Solar Cells, *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.) In Tech. pp. 399-415.
- Wamser, CC., Kim, H.S., Lee, J.K. (2002). Solar cells with porphyrin sensitization. *Optical Materials*, 21, pp. 221-224.
- Yan, Y., Chen, C., Tsai T. (2013). Absorption and fluorescence spectral properties of hematoporphyrin in liposomes, micelles, and nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 96, pp.763-769.
- Yen, Y. C., Ko, W. Y., Chen, J. Z., Lin, K.J. (2013). Enhancing the Performance of dye-sensitized solar cells based on TiO₂ nanotube/nanoparticle composite photoanodes. *Electrochimica Acta*, 105. pp. 142-148.

Yu, J.C., Lin, J., Lo, D., Lam, S., (2000). Influence of thermal treatment on the adsorption of oxygen and photocatalytic activity of TiO₂. *Langmuir*, 16, pp. 7304-7308.

Zhao, J., Wang, A., Green, M.A., (1999). 24.5% Efficiency Silicon PERT Cells on MCZ Substrates and 24.7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates. *Progress in Photovoltaics*, Vol. 7, pp. 471-474.

Zhang, Q., Cao, G., (2011), Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Today* Vol. 6, pp. 91-109.

ANEXOS

A.1. Determinación del tamaño de cristal

Para determinar el tamaño de cristal de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel en medio pH ácido y básico, se empleó la fórmula de Scherrer y los picos del difractograma correspondiente:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad \text{Ec.}$$

A.1.1

Donde t es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de radiación empleada (λ Cu), θ es la posición del pico de difracción. $FWHM (B)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

Para las nanopartículas de TiO_2 en medio básico, Figura A.1, se utilizó el pico de mayor intensidad para obtener el valor del ancho a la altura media (FWHM), para el cálculo de tamaño de cristal.

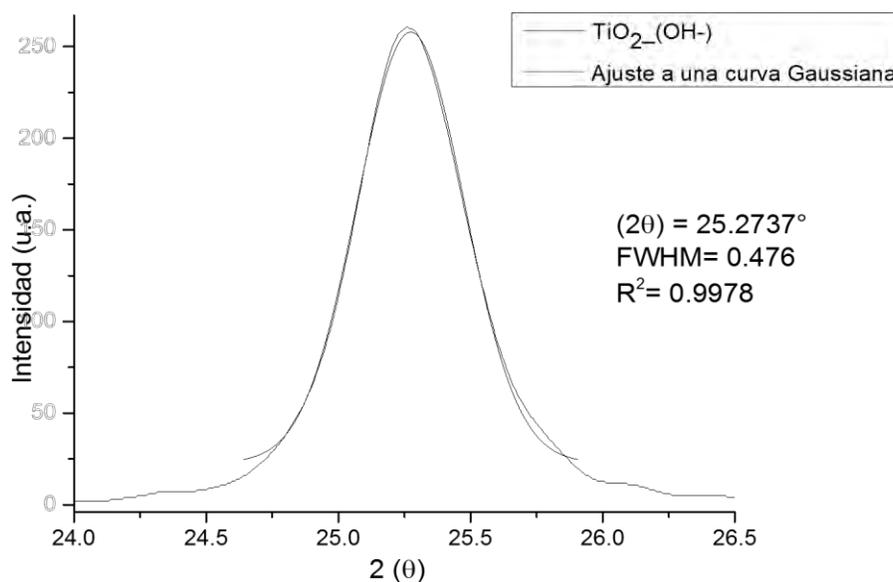


Figura A.1.1. Pico de mayor intensidad de la fase anatasa de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en medio básico.

El valor FWHM está asociado al ángulo 2θ de mayor intensidad, el valor encontrado en grados es transformado en radianes para su aplicación dentro de la fórmula de Scherrer.

FWHM= 0.476° ---- 0.0083 rad
 θ = 12.6368° ----- 0.2205 rad

$$t = \frac{0.9(0.15404 \text{ nm})}{0.00830 \cos(0.2205)} = 17.10 \text{ nm}$$

Se realizó el mismo proceso para obtener el tamaño de cristal de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas en medio básico, Figura A.2.

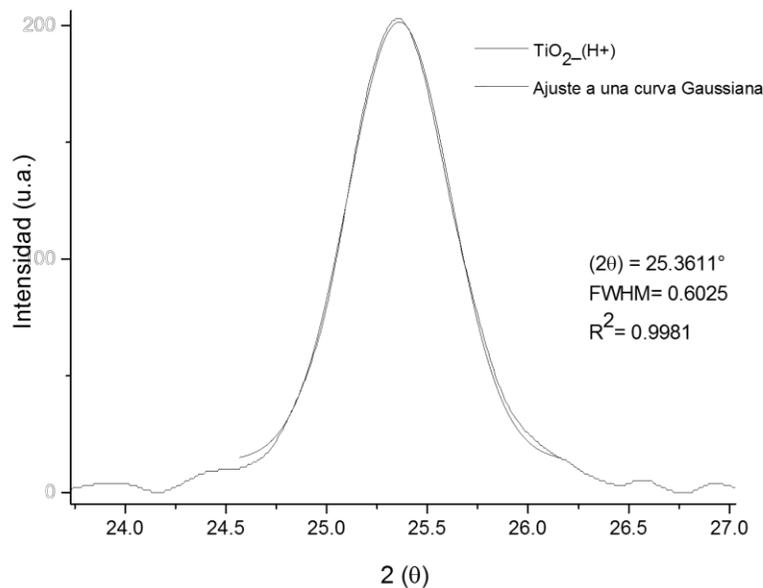


Figura A.1.2. Pico de mayor intensidad de la fase anatasa de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas en medio ácido.

FWHM= 0.6025° ---- 0.0105 rad
 θ = 12.6805° ----- 0.2213 rad

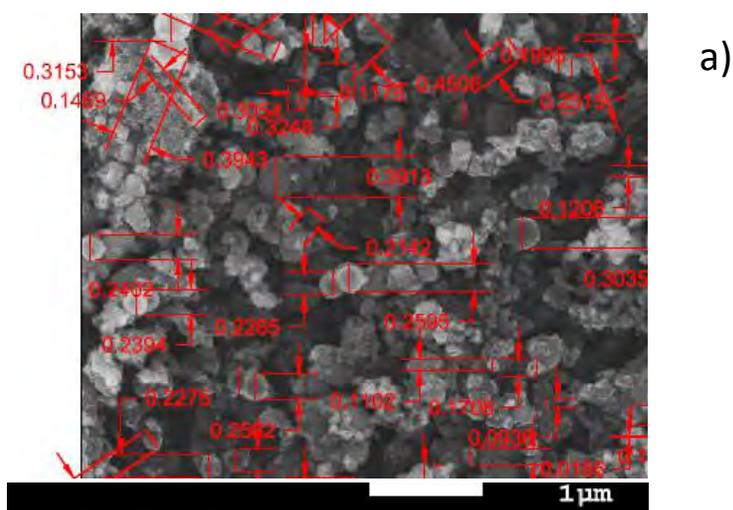
$$t = \frac{0.9(0.15404 \text{ nm})}{0.0105 \cos(0.2213)} = 13.51 \text{ nm}$$

El mismo proceso se realizó para los difractogramas de la capa de transferencia del fotoelectrodo, es decir, para las configuraciones de doble depósito. El tamaño promedio de cristal es de unos 20 nm aproximadamente, Tabla 6.

A.2. Distribución de tamaño de partícula

Con el propósito de conocer el tamaño de las nanopartículas de TiO_2 , sintetizadas por el método sol-gel, y de las cintas de TiO_2 , obtenidas por la ruta hidrotérmal, se emplearon micrografías *SEM* con ayuda del software autocat para realizar las mediciones correspondientes, Figura 44.

Se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas de TiO_2 y se obtuvo un valor promedio de (116 ± 57) nm, lo cual indica que la distribución de tamaño de partícula no es homogénea, sin embargo se mantiene en el rango de la escala nanométrica, Tabla 11.



b)

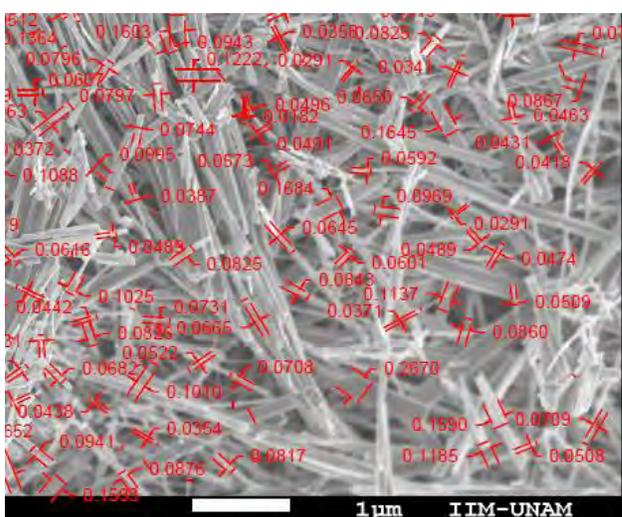
c)

Figura A.2.1. a) Medición de los tamaños, b) histograma y c) tendencia de la medición de las nanopartículas de TiO_2 .

Tabla A.2.1. Medición de ancho de las cintas de TiO₂ obtenidas por las micrografías de *SEM*.

Sistema	Tamaño de partícula (nm)	Desv. Estándar
TiO ₂ -(OH ⁻)	170.53	84.99
TiO ₂ -(OH ⁻)	120.93	46.62
TiO ₂ -(OH ⁻)	56.91	16.24
Promedio	116.12	56.96

Se realizó el mismo procedimiento para obtener el tamaño promedio del ancho de las nanocintas de TiO₂, Figura 45.



a)

b)

c)

Figura A.2.2. a) Medición de los tamaños, b) histograma y c) tendencia de la medición del ancho de las cintas.

El tamaño promedio del ancho de las cintas fue de (70 ± 14) nm, en la micrografía se observa la distribución heterogénea de los tamaños para determinar la longitud y el ancho de las cintas sintetizadas, Tabla A.2.

Tabla A.2.2. Medición de ancho de las cintas de TiO_2 obtenidas por micrografías *SEM*.

Sistema	Ancho de cinta (um)	Desv. Estándar
TiO2 (Cintas)	0.076	0.033
TiO2 (Cintas)	0.093	0.048
TiO2 (Cintas)	0.058	0.034
TiO2 (Cintas)	0.068	0.04
Promedio	0.073	0.014

A.3. Determinación del valor del ancho de banda de energía prohibida (E_{gap})

La determinación del valor de energía prohibida (E_{gap}) se determinó por medio de la ecuación Kubelka-Munk

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \quad \text{Ec. A.3.1}$$

donde R es la reflectancia difusa de la muestra dividida por la reflectancia del material de referencia (BaSO_4), F(R) es la función de remisión, la cual es el resultado de una inversión de la reflectancia a un formato similar al espectro de absorción, que puede correlacionarse con la concentración para muestras no diluidas, y S es el factor de dispersión, el cual depende del tamaño de partícula. Por otro lado se tiene la relación de Tauc que relaciona el valor de la banda de energía prohibida con el coeficiente de absorción y la energía del fotón incidente ($h\nu$):

$$\alpha * h\nu = A(h\nu - E_{gap})^n \quad \text{Ec. A.3.2}$$

Donde A es una constante que depende de las propiedades del material en estudio, n un valor que depende del tipo de transición electrónica del material: $n = 1/2$ para una banda de energía prohibida directa o $n = 2$ para una banda de energía prohibida indirecta. Si se relacionan las ecuaciones A(4) y A(5) se obtiene una expresión para determinar el valor de la banda de energía prohibida E_{gap} :

$$F(R) * h\nu = \frac{A}{S} (h\nu - E_{gap})^n \quad \text{Ec. A.3.3}$$

Para los espectros de reflectancia difusa obtenidos de los depósitos de doble capa se aplican las ecuaciones 22 y 44 para llegar a una ecuación de la recta $y = mx + b$ y se grafica $(F(R) * h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs $h\nu$, Figura 46. Se obtiene el valor de E_{gap} al igualar $F(R) = 0$ de la gráfica y despejando el valor de la ecuación lineal ajustada, Tabla 13.

En particular, para el sistema de nanopartículas de TiO_2 en fase amorfa se determinó la ecuación de la recta después de calcular la función de remisión y, al emplear la ecuación de Kubelka-Munk, ec. A(5), se obtiene el valor de E_{gap} . El mismo procedimiento se realizó para los cuatro sistemas en polvo de TiO_2 , como se muestra en la Figura 47 y en la Tabla A(3).

Figura A.3.1. Espectros de reflectancia difusa y aplicación de la función de Kubelka Munk para determinar el valor de E_{gap} de la capa de transferencia del fotoelectrodo.

Figura A.3.2. Aplicación de la ecuación de Kubelka –Munk para determinar el valor de E_{gap} de las nanopartículas de TiO₂ en fase amorfa.

Tabla A.3.1. Ajuste lineal de la ecuación Kubelka Munk para la obtener el valor de E_{gap} de los sistemas TiO₂.

Sistema	Ecuación de la recta	Valor de E_{gap} (eV)
TiO ₂ Amorfo	$y = 2.93x - 9.52$; $R^2 = 0.996$	3.24 ± 0.05
TiO ₂ (OH ⁻)	$y = 2.77x - 8.01$; $R^2 = 0.992$	2.89 ± 0.06
TiO ₂ (H ⁺)	$y = 3.23x - 9.30$; $R^2 = 0.988$	2.87 ± 0.08
TiO ₂ (Cintas)	$y = 2.17x - 6.29$; $R^2 = 0.992$	2.89 ± 0.05

A.4. Curva de calibración/ Degradación de luminol

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los sistemas de TiO_2 en polvo se realizaron pruebas de degradación de luminol bajo radiación visible y el porcentaje de degradación se determinó por medio de una curva de calibración obtenida de espectros de fluorescencia para diferentes concentraciones de una disolución de luminol en el rango de ($5.5 \cdot 10^{-6}$ – $4.5 \cdot 10^{-7}$) M, Figura 48a).

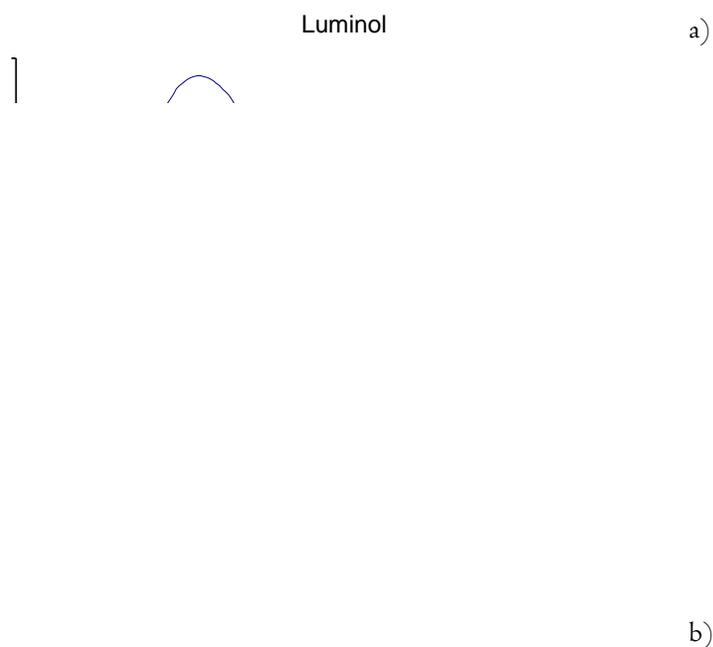


Figura A.4.1. Espectros de fluorescencia a diferentes concentraciones de luminol a) y curva de calibración asociada a los máximos de intensidad.

De los espectros de fluorescencia se tomaron los valores máximos de intensidad de la banda de emisión y se ajustó una recta $y = mx + b$ donde y representa la máxima intensidad de emisión y x la concentración asociada a la emisión, Figura 48b), la curva de calibración resultante es:

$$y = 1.172E11 x + 8084 \quad \text{Ec.}$$

A.4.1

$$R^2 = 0.9960$$

Para el análisis de la actividad fotocatalítica del sistema TiO_2 fase amorfa se obtuvieron los espectros de fluorescencia, Figura 39, de las pruebas de degradación de luminol antes y después de sensibilizar, se empleó el ajuste lineal obtenido y se determinó la concentración correspondiente al máximo de intensidad de la banda de emisión debido a la degradación a diferentes intervalos de tiempo ($t = 5, 10, 15$ y 30 min) al utilizar radiación visible de una lámpara blanca LED de 50 W. El mismo procedimiento se realizó para los cuatro catalizadores, sensibilizados y sin sensibilizar, Tablas 14 y 15.

Tabla A.4.1. Concentración de luminol en función del tiempo y porcentaje de degradación debido a los Catalizadores TiO_2 antes de sensibilizar.

T (min)	TiO_2 H+	TiO_2 OH-	TiO_2 (Cintas)	TiO_2 (Amorfo)	S/Catalizador
0	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00
5	0.92	0.86	0.94	0.74	0.98
10	0.91	0.85	0.93	0.72	0.97
15	0.90	0.82	0.87	0.70	0.94
30	0.68	0.79	0.82	0.68	0.93
% Degradación	31.94	20.40	17.94	31.98	6.07

Tabla A.4.2. Concentración de luminol en función del tiempo y porcentaje de degradación debido a los catalizadores TiO_2 sensibilizados con hematoporfirina (HP).

T (min)	HP/ TiO_2 (H+)	HP / TiO_2 (OH-)	HP / TiO_2 (Cintas)	HP / TiO_2 (Amorfo)
0	0.99	1.00	0.99	0.99
5	0.81	0.89	0.89	0.70
10	0.79	0.87	0.69	0.68
15	0.77	0.85	0.66	0.52
30	0.76	0.78	0.61	0.31
% Degradación	23.58	21.94	38.53	68.99

A.5. Determinación del área superficial por el método BET.

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido, a partir de la isoterma de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación Brunauer, Emmett y Teller (BET) para describir la isoterma, entonces el área superficial (S_{BET}) del sólido está dado por la ecuación A.5.1

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad \text{Ec. A.5.1}$$

Donde N_a es el número de Avogrado y σ es el área cubierta por una molécula de nitrógeno, donde el valor de σ generalmente aceptado es 0.162 nm² (Leonfati et al., 1998).

La superficie del sólido se considera como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbible, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas en lugares ocupados. La ecuación A.5.2 describe este estado

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1+(c-1)}{V_m c} * \frac{p}{p^0} \quad \text{Ec. A.5.2}$$

donde V_m es la capacidad de la monocapa, c es una constante, p es la presión de equilibrio y p^0 es la presión de saturación del vapor. V_m y c se pueden obtener de la representación del primer término de la ecuación $p/V(p^0-p)$ frente a p/p^0 , donde V es el volumen del gas adsorbido a una presión relativa (p/p^0) expresada en $cm^3 g^{-1}$ en condiciones normales y se obtiene una ecuación lineal, ecuación A.5.3

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{c-1}{V_m c} * \left(\frac{p}{p^0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad \text{donde} \quad \frac{p}{V(p^0-p)} = y, \quad \text{y} \quad \frac{p}{p^0} = x \quad \text{Ec. A.5.3}$$

Esta representación tiene una parte lineal en un rango limitado de expresiones relativas en la que se produce la adsorción en monocapa que varía de acuerdo a la naturaleza del sólido. El rango lineal para las

isotermas de tipo II y IV está entre 0.05 y 0.35 de presión relativa, mientras que para las de tipo I suele estar entre 0.02 y 0.12.

Usando la pendiente y la ordenada en el origen de la curva para calcular la capacidad de la monocapa V_m y la constante c se tiene, ecuación A.5.4

$$V_m = \frac{1}{m+b}; \quad c = \frac{m}{b} + 1 \quad \text{Ec. A.5.4}$$

donde m es la pendiente, b es la ordenada en el origen.

Por otro lado, se pueden calcular los tamaños de los poros con los datos de adsorción o desorción. Para la rama de adsorción la forma del menisco puede considerarse cilíndrica si los poros son abiertos por los dos extremos, o hemisférica si es abierto sólo por un extremo. Para la rama de desorción, en el caso de un poro cilíndrico con menisco hemisférico, la ecuación A.5.5 es:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{2\gamma V_L}{rRT} \quad \text{Ec. A.5.5}$$

donde p/p_0 es la presión relativa, γ es la tensión superficial, V_L es el volumen molar del adsorbato en forma líquida, R es la constante de los gases, r es el radio de los poros llenados y T es la temperatura absoluta.

La ecuación implica que en un capilar de radio r se produce condensación de un valor siempre que el menisco sea cóncavo a una presión p inferior a la de saturación de vapor, en un valor dependiente de las características del adsorbible. Para el nitrógeno, esta ecuación se puede escribir de la forma, ecuación A.5.6:

$$r = \frac{-9.53}{\ln(p/p^0)} \quad \text{Ec. A.5.6}$$

La histéresis entre adsorción y desorción está asociada a las diferencias entre la evaporación restringida de adsorbato, a partir del menisco del líquido que llena los poros en desorción, y la construcción del sistema monocapa/multicapa en adsorción, que aumenta de grosor al llenarse los poros. En la aplicación de la ecuación de Kelvin, por la diferencia de los

mecanismos involucrados, se obtiene el radio si se aplica a los datos de desorción o el diámetro si se aplica a los de adsorción.

El análisis para determinar el área superficial del sistema TiO_2 , fase amorfa, se realizó con los datos de la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno a través del cambio de volumen adsorbido V en función de la presión realtiva p/p^0 , Tabla A.5.1.

Tabla A.5.1. Valores de Volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa del sistema TiO_2 en fase amorfa.

No.	P/Po	P/(V(P0-P))	No.	P/Po	P/(V(P0-P))
1	0.046	0.0006	8	0.140	0.0016
2	0.055	0.0007	9	0.160	0.0018
3	0.057	0.0007	10	0.200	0.0022
4	0.060	0.0007	11	0.241	0.0027
5	0.078	0.0009	12	0.301	0.0034
6	0.100	0.0011	13	0.352	0.004
7	0.120	0.0014			

En el rango de presión de 0.05-0.35, se realizó el cálculo de la ecuación 3.3, para la isoterma de adsorción y de esta manera obtener el valor de la pendiente y ordenada al origen de la recta y así determinar el valor del área superficial, Figura A.5.1.

Figura A.5.1. Aplicación del método BET y gráfica de de la recta obtenida del volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa.

La ecuación de la recta obtenida fue

$$yy = 0.011 + 2.11E - 05 \quad \text{Ec. A.5.7}$$

$$R^2 = 0.9955$$

Aplicando las ecuaciones A.5.3 y A.5.4 se obtuvieron los valores para la pendiente de la recta ajustada, la ordenada al origen y los valores calculados para c , V_m y S_{BET} .

Tabla A.5.2. Valor del área superficial obtenido del ajuste lineal de la isoterma para el sistema TiO₂ amorfo.

Parámetro	Valor
m	0.011
b	2.11E-05
$c [1+(m/b)]$	5.22E+02
$V_m [1/(c*b)]$	9.07E+01
$S_{BET} (m^2/g) [V_m * 4.35]$	395

Se realizó un procedimiento similar para los sistemas TiO₂ en polvo y en la Tabla 18 se muestran los valores del área superficial y diámetro de poro determinados.

Tabla A.5.3. Valores de áreas superficiales por el método BET y tamaño de diámetro de poro para los sistemas TiO₂ en polvo.

Sistema TiO ₂	Ajuste lineal BET $y=mx+b$	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
TiO ₂ _Amorfo	$y=0.011x+2.11E-.5$ $R^2=0.995$	395 ± 8.01	10.5
TiO ₂ (OH ⁻)	$y=0.073x+3.25E-04$ $R^2=0.996$	59. ± 0.35	13.75
TiO ₂ (H ⁺)	$y=0.152x+0.0033$ $R^2=0.998$	27.99 ± 0.52	13.60
TiO ₂ (Cintas)	$y=0.499x-0.002$ $R^2=0.996$	9 ± 0.17	20.16