



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

**SÍNTESIS DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS Y
SUBMICROMÉTRICAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂) PARA LA
FORMACIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
MAGÍSTER EN INGENIERÍA MECÁNICA
MENCIÓN EN MATERIALES Y PROCESOS DE MANUFACTURA**

DAYSÍ ALEXANDRA BAÑO MORALES
daysi.banom@epn.edu.ec

DIRECTORA: ING. NELLY MARÍA ROSAS LAVERDE, M.Sc
nelly.rosas@epn.edu.ec

CODIRECTOR: ING. CRISTIAN PATRICIO SANTACRUZ TERÁN, Ph.D.
cristian.santacruz@epn.edu.ec

Quito, Agosto 2017

DECLARACIÓN

Yo, Daysi Alexandra Baño Morales, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Daysi Alexandra Baño Morales

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Daysi Alexandra Baño Morales bajo nuestra supervisión.

Ing. Nelly María Rosas Laverde, M.Sc.
DIRECTORA DE PROYECTO

Ing. Cristian Patricio Santacruz, Ph.D.
CO-DIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

A Dios por haberme permitido llegar a este momento, por darme la fe necesaria para seguir en mi camino.

A mis padres, César y María, quienes han sido el pilar principal en mi vida, siempre apoyándome y dándome fuerzas para continuar cuando algún obstáculo se presentaba.

A mis hermanas, Silvia y Doris, por la confianza que me han brindado en cada momento, y por ser un gran ejemplo para mí, no solo en lo profesional sino también en lo personal, demostrándome que somos unas guerreras.

A Nelly quien ha sido una gran directora de tesis, por su valiosa colaboración y ayuda, compartiendo sus conocimientos que han sido fundamentales para la culminación de este proyecto.

Al Dr. Cristian Santacruz quien ha sabido guiarme en cada etapa del desarrollo de este proyecto, y me ha permitido formar parte del equipo de trabajo del Laboratorio de Física de la Materia Condensada.

A Patricio quien ha sabido apoyándome y alentarme en momentos difíciles, y compartir conmigo sus experiencias que me han hecho crecer como persona.

A todos los miembros del Laboratorio de Nuevos Materiales LANUM y Laboratorio de Física de la Materia Condensada, por su valiosa ayuda y contribución en los diferentes análisis realizados en este trabajo.

Y a la Escuela Politécnica Nacional que ha sido el lugar correcto para cursar mi maestría.

Daysi Alexandra Baño Morales

DEDICATORIA

A mis padres, mis hermanas y en especial a mi sobrino Adrián, quienes son mi razón para salir adelante y cumplir con mis objetivos, a ellos que siempre me han apoyado y han forjado en mí una persona de bien, con principios y valores.

A ellos con mucho amor, dedico este proyecto.

Daysi Alexandra Baño Morales

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|---|------|
| Declaración..... | i |
| Certificación..... | ii |
| Agradecimientos..... | iii |
| Dedicatoria..... | iv |
| Índice de contenido..... | v |
| Índice de figuras..... | viii |
| Índice de tablas..... | xi |
| Resumen..... | xii |
| Abstract..... | xiii |
| 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA..... | 1 |
| 1.1. Introducción..... | |
| 1.2. Tipos de nanopartículas..... | 3 |
| 1.3. Nanopartículas de dióxido de titanio..... | 4 |
| 1.3.1. Propiedades de las nanopartículas de TiO ₂ | |
| 1.4. Métodos de obtención de material nanoparticulado..... | 6 |
| 1.4.1. Métodos de síntesis para nanoestructuras de TiO ₂ | 8 |
| 1.4.1.1. Método Sol-Gel..... | |
| 1.4.1.2. Método hidrotérmico y solvotérmico..... | 9 |
| 1.4.1.3. Método por deposición de vapor..... | 10 |
| 1.5. Películas delgadas para celdas solares..... | 11 |
| 1.5.1. Método de formación de películas delgadas..... | 12 |
| 1.5.1.1. Spin coating..... | |
| 1.5.1.2. Doctor Blade..... | 13 |
| 1.5.1.3. Screen printing..... | 14 |
| 1.6. Métodos de caracterización..... | 15 |
| 1.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | |
| 1.6.2. Espectrometría Raman..... | 16 |
| 1.6.3. Espectroscopia UV-VIS..... | 17 |
| 1.6.4. Difracción de rayos X (DRX)..... | 18 |
| 1.6.5. Dispersión dinámica de la luz (DLS)..... | 19 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 2. | METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 21 |
| 2.1. | Materiales y equipos | |
| 2.2. | Métodos | |
| 2.3. | Síntesis de materiales nanoparticulado y submicroparticulado de dióxido de titanio TiO ₂ | 22 |
| 2.4. | Obtención y caracterización de la película porosa sobre un sustrato | |
| 2.4.1. | Obtención de la película porosa de TiO ₂ sobre un sustrato cerámico | 23 |
| 2.4.2. | Caracterización de la película porosa sobre un sustrato | 26 |
| 2.4.2.1. | Determinación del tamaño de partícula | |
| 2.4.2.2. | Determinación de la estructura cristalina | |
| 2.4.2.3. | Determinación de la estructura morfológica de la película porosa | |
| 2.4.2.4. | Determinación de la adherencia de la película al sustrato de vidrio | 27 |
| 2.4.2.5. | Determinación de la estructura cristalina de la película porosa | 28 |
| 2.4.2.6. | Determinación de la capacidad de absorbanza de la película porosa | |
| 2.4.2.7. | Determinación de la resistividad de la película porosa | 29 |
| 3. | DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 31 |
| 3.1. | Análisis de resultados | |
| 3.2. | Análisis de resultados del tamaño de partícula de TiO ₂ | |
| 3.3. | Análisis de resultados de la estructura cristalina de las partículas de TiO ₂ | 33 |
| 3.4. | Análisis de la estructura morfológica de la película porosa | 35 |
| 3.4.1. | Análisis de la porosidad de las películas de TiO ₂ | 37 |
| 3.5. | Análisis de adherencia de la película al sustrato de vidrio..... | 42 |
| 3.6. | Análisis de la estructura cristalina de la película porosa..... | 45 |
| 3.7. | Análisis de la capacidad de absorbanza de la película porosa | 47 |
| 3.8. | Análisis de la resistividad de la película porosa | 488 |
| 3.9. | Selección de una película porosa | 51 |
| 4. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 52 |
| 4.1. | Conclusiones | |
| 4.2. | Recomendaciones | 54 |
| | Referencias bibliográficas | 55 |
| | Anexos..... | i |
| | Anexo 1. Determinación del espesor de la película de TiO ₂ | ii |
| | Anexo 2. Cálculo para la obtención de la curva de calibración del pigmento de Flor de Jamaica en las películas de TiO ₂ | iii |
| | Anexo 3. Cálculo de la resistividad de las películas de TiO ₂ | vi |

| | |
|---|-------|
| Anexo 4. Películas de TiO_2 obtenidas con diferentes pastas de serigrafía visualizadas en microscopio óptico | viii |
| Anexo 5. Análisis SEM para cada una de las películas a diferentes magnitudes | x |
| Anexo 6. Distribución normal del tamaño de microfibras para cada una de las películas de TiO_2 | xvi |
| Anexo 7. Análisis SEM para la película B y comercial CO en función del número de capas | xix |
| Anexo 8. Análisis DRX para cada una de las películas de TiO_2 | xxiii |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|--------------|--|----|
| Figura 1.1. | Nanociencia y nanotecnologías | 1 |
| Figura 1.2. | Escala de longitud de metros a nanómetros..... | 2 |
| Figura 1.3. | Clasificación de nanomateriales (a) 0D esferas y clusters, (b) 1D nanofibras, alambres y varillas, (c) 2D películas, placas y redes, (d) 3D nanomateriales | 3 |
| Figura 1.4. | Formas de TiO ₂ | 5 |
| Figura 1.5. | Esquema de los métodos preparativos de nanopartículas | 7 |
| Figura 1.6. | Clasificación de los métodos de obtención de nanopartículas bajo en enfoque bottom-up. | 8 |
| Figura 1.7. | Representación esquemática del proceso sol-gel de síntesis de nanomateriales | 9 |
| Figura 1.8. | Esquema de un reactor de deposición química de vapor | 11 |
| Figura 1.9. | Esquema del método de obtención de películas spin coating. | 13 |
| Figura 1.10. | Esquema del método de obtención de películas Doctor Blading | 14 |
| Figura 1.11. | Proceso de impresión de la película a través de la pantalla. | 15 |
| Figura 1.12. | Principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido..... | 16 |
| Figura 1.13. | Espectrómetro Raman | 17 |
| Figura 1.14. | Configuración típica para un espectrofotómetro UV-vis..... | 18 |
| Figura 1.15. | Difracción de rayos X por cristales de acuerdo a la Ley de Bragg..... | 19 |
| Figura 1.16. | Representación del análisis por DLS | 20 |
| Figura 2.1. | Esquema de fabricación de pasta de serigrafía a partir de TiO ₂ | 24 |
| Figura 2.2. | Equipo de serigrafía con una malla SEFAR. | 25 |
| Figura 2.3. | Procedimiento para la prueba de adhesión de recubrimientos | 28 |
| Figura 2.4. | Pigmento de flor de Jamaica a diferentes concentraciones..... | 29 |
| Figura 2.5. | Configuración de Van der Pauw..... | 30 |
| Figura 2.6. | Voltímetro-Amperímetro Keithley 2000..... | 30 |
| Figura 3.1. | Distribución del tamaño de partícula de material nanoparticulado de TiO ₂ sintetizado por el método 1 mediante DLS. | 31 |
| Figura 3.2. | Distribución del tamaño de partícula de material nanoparticulado de TiO ₂ sintetizado por el método 2 mediante DLS. | 32 |
| Figura 3.3. | Espectro de material nanoparticulado de TiO ₂ bajo el método de síntesis 1 y 2..... | 34 |

| | | |
|--------------|--|------|
| Figura 3.4. | Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida mediante la deposición de tres capas por serigrafía, (a) con la pasta MA, (b) con la pasta MB, (c) con la pasta MC, (d) con la pasta MD, (e) con la pasta ME, (f) con la pasta comercial CO. | 36 |
| Figura 3.5. | Análisis de la porosidad de películas de TiO_2 , (a) con la pasta A, (b) con la pasta B, (c) con la pasta C, (d) con la pasta D, (e) con la pasta E, (f) con la pasta comercial. | 38 |
| Figura 3.6. | Comportamiento del PEG en las películas de TiO_2 | 39 |
| Figura 3.7. | Difractogramas de las películas de TiO_2 obtenidas con diferentes pastas de serigrafía..... | 46 |
| Figura 3.8. | Películas tinturadas con pigmento de flor de Jamaica | 47 |
| Figura 3.9. | Absorbancia del pigmento en las películas de TiO_2 | 48 |
| Figura 3.10. | Curva Voltaje- Intensidad bajo el método de cuatro puntas..... | 49 |
| Figura 3.11. | Resistencia y resistividad obtenidas para cada una de las películas de TiO_2 obtenidas con las pastas MA, MB, MC, MD, ME y CO..... | 50 |
| Figura A. 1. | Obtención del espesor de la película porosa de TiO_2 mediante microscopía electrónica de barrido con un corte transversal de la muestra..... | ii |
| Figura A. 2. | Comparación de la absorbancia del pigmento con la muestra | iv |
| Figura A. 3. | Curva de calibración de la absorbancia de la Flor de Jamaica | v |
| Figura A. 4. | Voltaje - Intensidad bajo el método de cuatro puntas, suministrando corriente en los contactos 1-2, y midiendo voltaje en los contactos 4-3. | vi |
| Figura A. 5. | Películas de TiO_2 de tres capas depositadas sobre vidrio común con las (a) pasta MA, (b) pasta MB, (c) pasta MC..... | viii |
| Figura A. 6. | Películas de TiO_2 de tres capas depositadas sobre vidrio común con las (a) pasta MD, (b) pasta ME, (c) pasta CO..... | ix |
| Figura A. 7. | Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida con la pasta MA, cuya relación PEG/ TiO_2 es 1, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2499x, (b) 750x, (c) 500x y (d) 250x..... | x |
| Figura A. 8. | Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida con la pasta MB, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:3350), cuya relación PEG/ TiO_2 es 1, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2499x, (b) 1000x, (c) 500x y (d) 250x..... | xi |

| | | |
|---------------|---|-------|
| Figura A. 9. | Micrografías SEM de la película de TiO ₂ obtenida con la pasta MC, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:3350), cuya relación PEG/TiO ₂ es 0.5, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2503x, (b) 750x, (c) 500x y (d) 250x. | xii |
| Figura A. 10. | Micrografías SEM de la película de TiO ₂ obtenida con la pasta MD, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:600), cuya relación PEG/TiO ₂ es 0.5, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2420x, (b) 987x, (c) 737x y (d) 251x. | xiii |
| Figura A. 11. | Micrografías SEM de la película de TiO ₂ obtenida con la pasta ME, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:400), cuya relación PEG/TiO ₂ es 0.5, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2414x, (b) 943x, (c) 727x y (d) 234x. | xiv |
| Figura A. 12. | Micrografías SEM de la película de TiO ₂ obtenida con la pasta comercial CO mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 1000x, (b) 750x, (c) 500x y (d) 250x. | xv |
| Figura A. 13. | Distribución normal del tamaño de microfibras de las películas obtenidas con la pasta A (superior) y con la pasta B (inferior). | xvi |
| Figura A. 14. | Distribución normal del tamaño de microfibras de las películas obtenidas con la pasta C (superior) y con la pasta D (inferior). | xvii |
| Figura A. 15. | Distribución normal del tamaño de microfibras de las películas obtenidas con la pasta E (superior) y con la pasta CO (inferior). | xviii |
| Figura A. 16. | Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MA formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min. | xxiii |
| Figura A. 17. | Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MB formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min. | xxiii |
| Figura A. 18. | Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MC formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min. | xxiv |
| Figura A. 19. | Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MD formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min. | xxiv |
| Figura A. 20. | Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MD formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min. | xxv |
| Figura A. 21. | Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MD formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min. | xxv |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------|---|------|
| Tabla 1.1. | Propiedades físicas de anatasa, rutilo y brookita | 6 |
| Tabla 2.1. | Composición química de cinco tipos de pasta de serigrafía de TiO ₂ obtenidas | 24 |
| Tabla 2.2. | Parámetros de selección de la cuchilla del cortador | 27 |
| Tabla 2.3. | Parámetros utilizados en el sistema de adquisición | 30 |
| Tabla 3.1. | Valores de diámetro efectivo y polidispersidad del dióxido de titanio obtenido por varios métodos de síntesis | 32 |
| Tabla 3.2. | Porosidad superficial de las películas de TiO ₂ | 39 |
| Tabla 3.3. | Largo de las fibras obtenidas con cada una de las pastas de serigrafía..... | 40 |
| Tabla 3.4. | Diámetro de las fibras obtenidas con cada una de las pastas de serigrafía..... | 41 |
| Tabla 3.5. | Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión | 42 |
| Tabla 3.6. | Evaluación de las películas de TiO ₂ sobre vidrio | 43 |
| Tabla 3.7. | Comparación de los ángulos de difracción de la fase anatasa para las películas de TiO ₂ | 46 |
| Tabla 3.8. | Absorbancia de las películas de TiO ₂ | 47 |
| Tabla 3.9. | Resistividad y resistencia de películas de TiO ₂ | 50 |
| Tabla A.1. | Valor promedio del espesor de una película de TiO ₂ | ii |
| Tabla A.2. | Soluciones estándar para la curva de calibración | iii |
| Tabla A.3. | Valores de la absorbancia en función de la concentración para el pigmento flor de Jamaica | iv |
| Tabla A. 4. | Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por dos capas sobre el sustrato vidrio | xix |
| Tabla A. 5. | Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por tres capas sobre el sustrato vidrio..... | xx |
| Tabla A. 6. | Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por cuatro capas sobre el sustrato vidrio..... | xxi |
| Tabla A. 7. | Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por cinco capas sobre el sustrato vidrio. | xxii |

RESUMEN

Una aplicación importante de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) es en celdas solares, especialmente en las sintetizadas por colorantes (DSSC). Una celda solar está compuesta por tres regiones: dos capas externas que actúan como portadores de carga, separadas por un electrolito que es el encargado de producir un flujo de carga hacia los electrodos de la celda solar. Una de las capas externas debe ser una película lo suficientemente porosa para que entre en contacto con el pigmento y dependerá de la relación de polietilenglicol (PEG)/ TiO_2 en la película. Las partículas nanométricas y submicrométricas de TiO_2 se sintetizaron por el método sol-gel con dos procesos diferentes. A continuación, se elaboraron las pastas de serigrafía mezclando las partículas con polietilenglicol, agua, α -terpineol y ácido acético, este último para proporcionar estabilidad a la película y evitar la formación de grietas. Cada una de las pastas fueron depositadas mediante el proceso de serigrafía sobre vidrio común. La caracterización de las partículas consistió en la determinación del tamaño y de la estructura cristalina de las partículas de TiO_2 , mientras que la caracterización de la película porosa de TiO_2 consistió en la determinación de las características morfológicas, estructura cristalina, capacidad de absorbancia, adherencia de la película al sustrato y el espesor de las capas depositadas. Las películas de TiO_2 obtenidas presentaron alta porosidad, ausencia de fisuras y agrietamiento a medida que se incrementó el número de capas depositadas, una buena adherencia y alta resistencia al paso de corriente. Para finalizar, se concluye que el PEG es un aditivo importante para la formación de porosidad, es así que a mayor relación PEG/ TiO_2 mayor es el porcentaje de porosidad superficial que se obtiene; tras la calcinación de las películas se produce el crecimiento de las nanofibras de TiO_2 gracias al espacio dejado por el PEG.

Palabras clave:

Dióxido de titanio, películas porosas, polietilenglicol, serigrafía.

ABSTRACT

An important application of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles is in solar cells, especially in dyes synthesized (DSSC). A solar cell is composed of three regions: two outer layers that act as charge carriers, separated by an electrolyte that is responsible for producing a charge flow to the electrodes of the solar cell. One of the outer layers must be a film sufficiently porous to come into contact with the pigment and will depend on the ratio of polyethylene glycol (PEG)/TiO₂ in the film. The TiO₂ particles were synthesized by sol-gel method with two different processes for the production of nanometric and submicron particles. The screen printing pastes were made by mixing the particles with polyethylene glycol, adding water, acetic acid and α -terpineol to provide stability to the film and prevent cracking thereof. Each of the pastes were deposited by the screen printing technique on common glass. Particle characterization consisted in determining the size and the crystalline structure of the TiO₂ particles, while the characterization of the porous TiO₂ film consisted of the determination of the morphological characteristics, crystalline structure, absorbance capacity, adherence of films to the substrate and the thickness of the deposited layers. The TiO₂ films obtained showed high porosity, absence of cracks with the increases of the number of deposited layers, good adhesion and high resistance to current flow. Finally, it concluded that PEG is an important additive for the formation of porosity, when the PEG/TiO₂ ratio is high, the percentage of surface porosity obtained increased; after the calcination of the films, the growth of the TiO₂ nanofibres occurs thanks to the space left by the PEG.

Keywords:

Porous films, titanium dioxide, polyethylene glycol, screen printing.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introducción

La nanociencia y la nanotecnología son áreas amplias e interdisciplinarias de investigación y desarrollo que han evolucionado a nivel mundial en los últimos años debido a su impacto en el quehacer del ser humano (Vaidyanathan et al., 2010). La nanociencia es una ciencia interdisciplinaria que estudia los fenómenos de los materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren significativamente de las de mayor escala. La aplicación de la nanociencia a dispositivos prácticos se denomina nanotecnología, término que fue acuñado por Norio Taniguchi, investigador de la Universidad de Tokio, Japón y es una tecnología basada en el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos o materiales mediante el control de la forma y tamaño a escala nanométrica (European Commission, 2013). Estas áreas tienen el potencial para revolucionar las formas en que se crean nuevos materiales y productos con una amplia gama de funciones a las que se puede acceder (Alagarasi, 2011). Es por ello, que los nanomateriales son parte fundamental de la nanociencia y la nanotecnología tal y como se observa en la Figura 1.1.

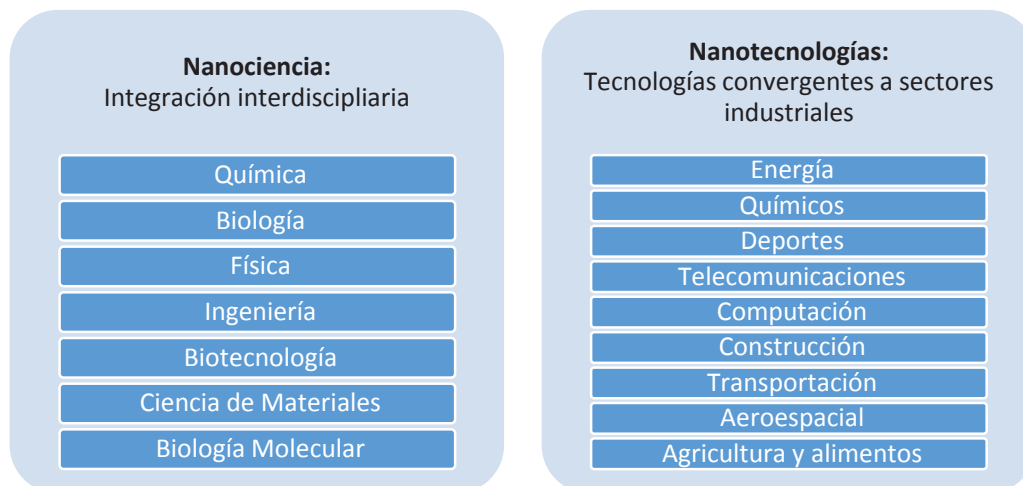


Figura 1.1. Nanociencia y nanotecnologías.
(Fuente: European Commission, 2013)

Las dimensiones típicas de los materiales a nanoescala se extienden desde sub-nanómetros a muchos cientos de nanómetros, en la que al menos una dimensión (ancho, largo o espesor) del material es inferior a 100 nanómetros como observa en la Figura 1.2 (Bhat et al., 2016).



Figura 1.2. Escala de longitud de metros a nanómetros.
(Fuente: <http://www.gaiaciencia.com/2015/02/que-es-la-nanotecnologia/>)

Los nanomateriales son de interés en áreas como la electrónica, la medicina, la biología, entre otras, porque a esta escala los materiales presentan propiedades ópticas, magnéticas, o eléctricas únicas y diferentes a las de los materiales en escala macro (Alagarasi, 2011). Las dos razones principales por las que los materiales a escala nanométrica pueden tener propiedades diferentes son el aumento del área superficial relativa y los efectos cuánticos. Los nanomateriales tienen una relación superficie/volumen mucho mayor que sus formas convencionales, lo que puede conducir a una mayor reactividad química y afectar su resistencia. También a escala nanométrica, los efectos cuánticos pueden llegar a ser mucho más importantes para determinar las propiedades y características de los materiales, dando lugar a nuevos comportamientos ópticos, eléctricos o magnéticos.

Algunos nanomateriales se producen de forma natural como por ejemplo en las emisiones volcánicas, en el humo de escape de motores diésel o en el humo de tabaco, pero de particular interés son los nanomateriales diseñados a medida y que son utilizados en muchos productos y procesos comerciales, como las nanopartículas de dióxido de titanio, nanopartículas de plata o nanotubos de carbono. Estos materiales se pueden encontrar en una amplia gama de productos comerciales disponibles en la actualidad, como son los

nuevos revestimientos de bloqueo de UV en las botellas de vidrio, que protegen las bebidas de los daños causados por la luz solar, y las pelotas de tenis con mayor duración que utilizan compuestos de butil-nano-arcilla. El dióxido de titanio a nanoescala, por ejemplo, se lo utiliza en cosméticos, cremas solares y ventanas autolimpiadoras, mientras que la sílice a nanoescala se la utiliza como relleno en una gama de productos, incluyendo cosméticos y obturaciones dentales (Alagarasi, 2011).

Los nanomateriales también han sido estudiados para aplicaciones fotovoltaicas principalmente porque poseen propiedades físicas únicas tales como la captura de fotones significativamente mejorada, el tamaño de band-gap dependiente, múltiples excitones de generación (MEG) que permite que el mecanismo fotovoltaico se acerque al límite termodinámico actual. Además muchas síntesis de nanopartículas son compatibles con procesos basados en soluciones, por lo tanto la fabricación de mecanismos fotovoltaicos basado en nanopartículas puede utilizar potencialmente procesos de alto rendimiento, baja temperatura y bajo costo (Yu et al., 2012)

1.2. Tipos de nanopartículas

Los nanomateriales pueden ser creados con varias dimensionalidades. Richard W. Siegel los definen de la siguiente manera: nanoestructuras cero dimensiones, unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales como se muestra en la Figura 1.3 (Siegel, 1994). Además, pueden existir en formas únicas, fusionadas, agregadas o aglomeradas con formas esféricas, tubulares e irregulares (Siegel, 1994).

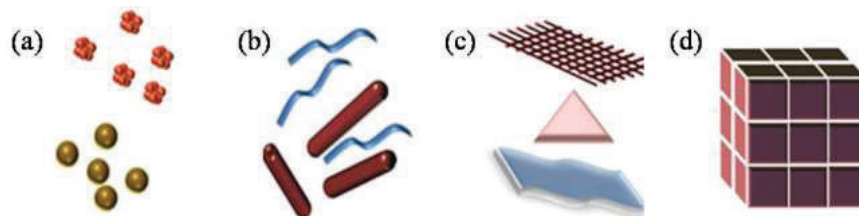


Figura 1.3. Clasificación de nanomateriales (a) 0D esferas y clusters, (b) 1D nanofibras, alambres y varillas, (c) 2D películas, placas y redes, (d) 3D nanomateriales.

(Fuente: Alagarasi, 2011)

De acuerdo con la forma de los granos se puede clasificar a los nanomateriales en cuatro categorías (Hofmann, 2009):

1. Conglomerados o polvos (MD = 0).
2. Multicapas (MD = 1).
3. Capas superpuestas de grano ultrafino o capas enterradas (donde el espesor de capa o diámetro de varilla son <50 nm) (MD = 2).
4. Nanomateriales compuestos de granos de tamaño nanométrico (MD = 3).

1.3. Nanopartículas de dióxido de titanio

Desde su producción comercial a principios del siglo XX, el dióxido de titanio (TiO_2) ha sido ampliamente utilizado como pigmento blanco en protectores solares, pinturas, ungüentos, pasta de dientes, etc. En 1972, Fujishima y Honda descubrieron el fenómeno de la división fotocatalítica de agua en un electrodo de TiO_2 bajo la acción de la luz ultravioleta (UV). Desde entonces, se han dedicado enormes esfuerzos a la investigación del dióxido de titanio, lo que ha conducido a muchas aplicaciones prometedoras en áreas energéticas y ambientales, las cuales dependen no sólo de las propiedades del propio material de TiO_2 sino también de las modificaciones del material huésped al TiO_2 (por ejemplo, los colorantes inorgánicos y orgánicos) y de las interacciones del TiO_2 con el medio ambiente (X. Chen & Mao, 2007; Fujishima & Honda, 1972).

1.3.1. Propiedades de las nanopartículas de TiO_2

Los nanomateriales de TiO_2 presentan propiedades físicas, químicas, electrónicas y ópticas inusuales que se ven influenciadas por diversos factores como forma, tamaño, organización y propiedades superficiales (Yan & Chen, 2015). Así, el área superficial específica y la relación superficie-volumen aumentan drásticamente a medida que disminuye el tamaño de un material, facilitando la interacción entre los dispositivos y los medios de interacción (X. Chen & Mao, 2007).

De los muchos óxidos metálicos semiconductores, el nanomaterial TiO_2 parece ser un candidato distintivo debido a su alta estabilidad química y óptica, no toxicidad, bajo costo y resistencia a la corrosión. Hay cuatro polimorfos comúnmente conocidos de TiO_2 que se encuentran en la naturaleza, los cuales son: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbico) y TiO_2 (B) (monoclínico). Los tres primeros tipos son los principales tipos de cristal cuyas propiedades físicas se observan en la Tabla 1.1 (Bai et al., 2014)

- El TiO_2 en fase rutilo tiene una estructura cristalina tetragonal y contiene seis átomos por unidad de celda como se muestra en la Figura 1.4. El rutilo es el polimorfo que muestra menor energía total que las fases metaestables de anatasa y brookita.
- El TiO_2 en fase anatasa tiene una estructura cristalina que corresponde al sistema tetragonal, la distorsión del octaedro TiO_6 es ligeramente mayor para la fase anatasa. La estructura de la anatasa es preferida sobre otros polimorfos para las aplicaciones de celdas solares debido a su energía de banda de conducción potencialmente más alta y a la menor tasa de recombinación de los pares de electrones-agujeros (Bai et al., 2014).
- El rutilo es la fase más estable para las partículas que tienen un tamaño por encima de 35 nm, mientras que la anatasa se considera que es la más termodinámicamente estable para las nanopartículas con un tamaño por debajo de 10-20 nm.

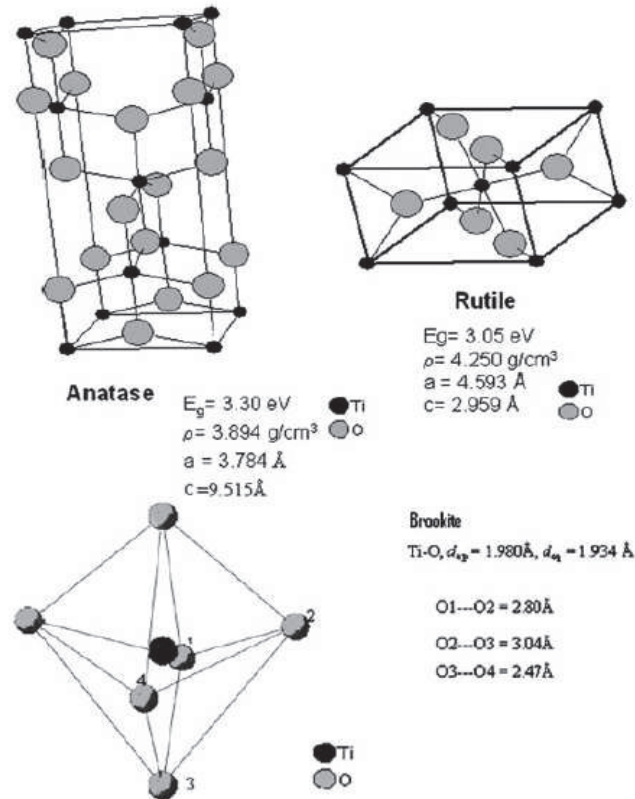


Figura 1.4. Formas de TiO_2 .
(Fuente: Macwan et al., 2011)

La morfología de los materiales nanoestructurados de TiO_2 tales como nanotubos, nanovarillas, nanofibras, nanohojas y arquitecturas interconectadas, han atraído considerable atención principalmente en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Generalmente, es crucial maximizar el área superficial específica de TiO_2 para facilitar la reacción en la interfase entre TiO_2 y los medios que interactúan. Además de la gran

superficie, los nanomateriales de TiO₂ también deben contar con una alta movilidad de electrones para que los electrones inyectados en el TiO₂ puedan ser recogidos eficazmente, lo cual se mejora con el uso de una estructura de red de nanocables de TiO₂ (Bai et al., 2014).

Tabla 1.1. Propiedades físicas de anatasa, rutilo y brookita.

| Propiedades físicas | Anatasa | Rutilo | Brookita |
|-------------------------------------|----------------------|---|----------------------------------|
| Estructura cristalina | Tetragonal | Tetragonal | Ortorrónica |
| Parámetro de red (Å) | a = 3.79 c = 9.51 | a = 4.59 c = 2.96 | a = 9.17 b = 5.46 c = 5.14 |
| Densidad (gcm ⁻³) | 3.79 | 4.13 | 3.99 |
| Dureza Mohr | 5.5 – 6.0 | 6.0 – 6.5 | 5.5 – 6.0 |
| Índice de refracción | 2.561, 2.488 | 2.605-2.616, 2.890-2.903 | 2.583, 2.700 |
| Band gap (eV) | 3.2 ± 0.1 | 3.0 ± 0.1 | 3.4 ± 0.1 |
| Absorción de luz | <390 | <415 | - |
| Conductividad (S cm ⁻¹) | 5 x 10 ⁻⁸ | 10 ⁻² – 10 ⁻⁷ (a) | 3 x 10 ⁻⁷ |

(a) La conductividad del rutilo varía con las condiciones de tratamiento térmico.

(Fuente: Yan & Chen, 2015)

El dióxido de titanio es un semiconductor de tipo n debido a las vacantes de oxígeno en la red de TiO₂, pero con un gran band gap (> 3 eV). La mayoría de sus aplicaciones importantes, como la fotocatalisis y la fotovoltaica, están relacionadas con su capacidad de absorción de luz y transferencia de carga. La eficacia fotocatalítica se decide principalmente por la absorción de luz y la transferencia de carga. Sin embargo, el TiO₂ sufre una rápida recombinación de los portadores de carga fotoexcitados y una absorción de luz limitada a la luz UV debida a su gran band gap. (Yan & Chen, 2015)

1.4. Métodos de obtención de material nanoparticulado

Los métodos de obtención de material nanoparticulado se desarrollan bajo los enfoques "bottom-up" como de "top-down", es decir, se ensambla átomos o moléculas para obtener partículas con tamaño nanométrico o se desmontan materiales sólidos de gran tamaño hasta que se constituyen de sólo unos pocos átomos, respectivamente como se observa en la Figura 1.5 (Alagarasi, 2011; Guerrero et al., 2011).

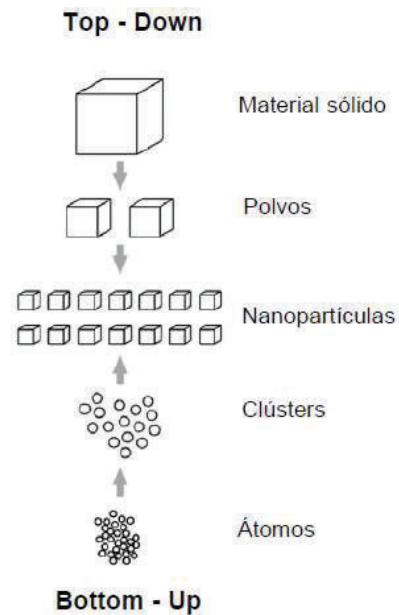


Figura 1.5. Esquema de los métodos preparativos de nanopartículas.
(Fuente: Guerrero et al., 2011)

La síntesis de los nanomateriales se puede clasificar en dos grandes grupos:

- a. **Método top-down:** consiste en la disminución del tamaño de partícula de una muestra o pieza sólida de tamaño grande mediante la aplicación de varios procesos de molienda. A pesar de que este método tiene menor costo que el proceso bottom-up, presenta varias desventajas en la obtención de las partículas, como diferentes tamaños y geometrías, imperfecciones en su estructura, así como baja pureza; lo cual afecta directamente las propiedades de las nanopartículas (Guerrero et al., 2011).
- b. **Método bottom-up:** consiste en los métodos sol-gel, precipitación controlada, etc., donde los materiales que contienen los precursores deseados se mezclan de manera controlada para formar una solución coloidal (Alagarasi, 2011). A continuación, en la Figura 1.6 se muestra una clasificación de estos métodos de obtención:

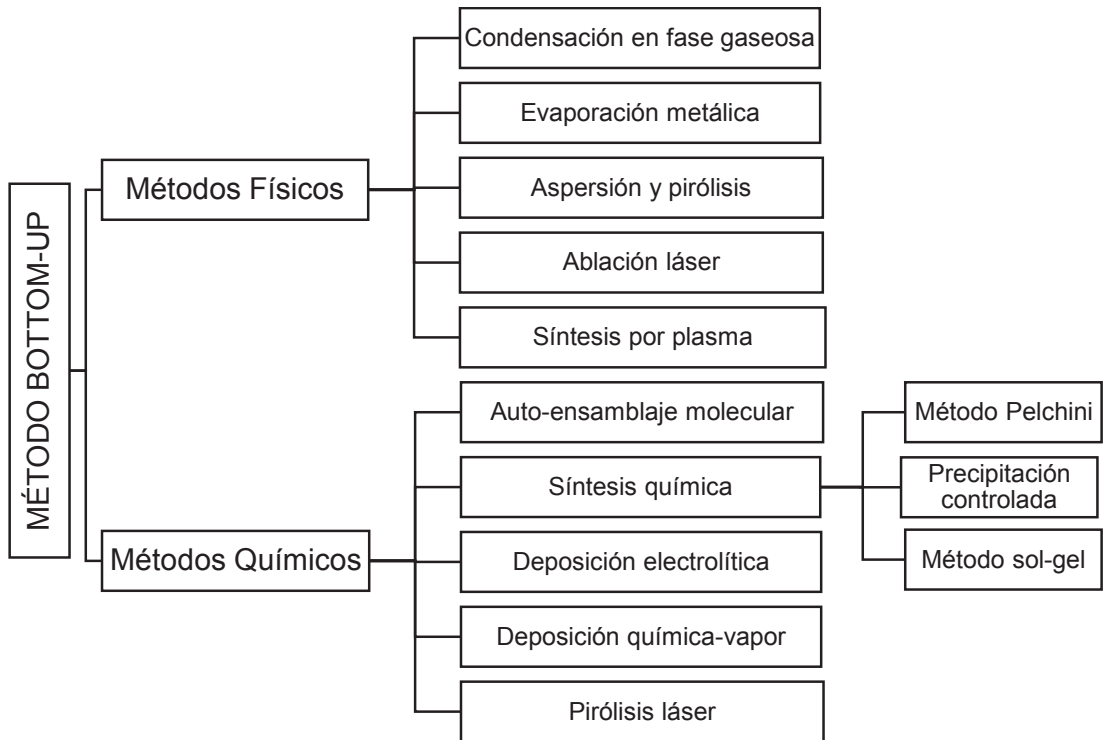


Figura 1.6. Clasificación de los métodos de obtención de nanopartículas bajo el enfoque bottom-up.

(Fuente: Guerrero et al., 2011)

1.4.1. Métodos de síntesis para nanoestructuras de TiO₂

A continuación, se describen varios métodos de síntesis de nanopartículas de TiO₂ para obtener nanofibras, nanocables, etc

1.4.1.1. Método Sol-Gel

La síntesis de sol-gel es el método más utilizado para preparar nanomateriales de TiO₂ debido a su operación simple, condiciones de reacción moderadas y producción escalable. En un proceso sol-gel los precursores, que habitualmente son sales metálicas inorgánicas o compuestos metálicos orgánicos, se convertirán en una suspensión coloidal o sol, que se forma a partir de las reacciones de hidrólisis y polimerización de los precursores. La polimerización completa y la pérdida de disolvente conducen a la transición del sol líquido a una fase sólida de gel de acuerdo a la Figura 1.7 (Yan & Chen, 2015).

Los nanomateriales de TiO_2 que se sintetizan bajo el método sol-gel pasan a través de la etapa de hidrólisis de un precursor de titanio, seguido de la condensación. El desarrollo de las cadenas de Ti-O-Ti se favorece con bajo contenido de agua, bajas tasas de hidrólisis y exceso de precursor de titanio en la mezcla de reacción. (X. Chen & Mao, 2007) .

Un factor importante en la síntesis bajo sol-gel es el pH inicial que puede afectar en gran medida el tamaño y forma de las partículas de TiO_2 . Al aumentar el pH inicial de 9,6 a 11,5, el tamaño de partícula de TiO_2 aumenta y la forma se convierte de cuboidal a elipsoidal (Yan & Chen, 2015).

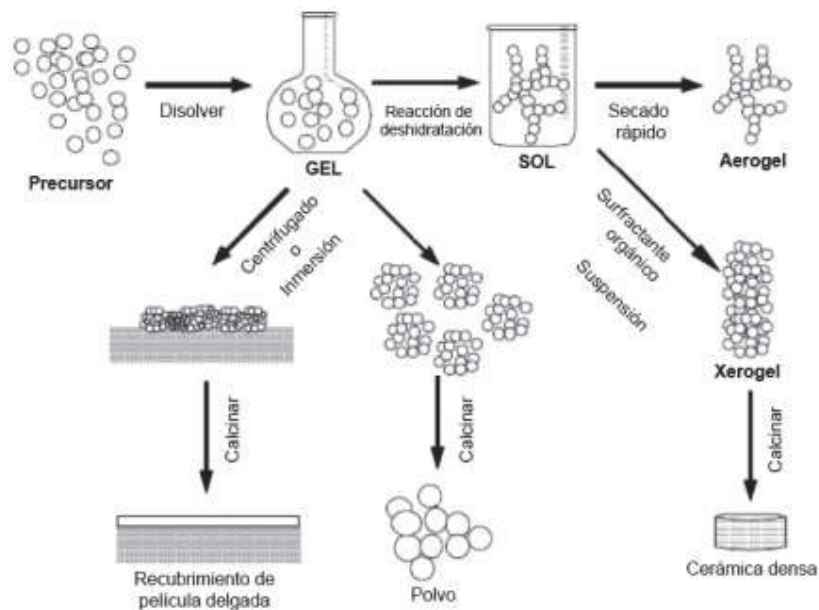


Figura 1.7. Representación esquemática del proceso sol-gel de síntesis de nanomateriales.

(Fuente: Alagarasi, 2011)

1.4.1.2. Método hidrotérmico y solvotérmico

Los procesos hidrotérmicos y solvotérmicos se llevan a cabo generalmente en autoclaves de acero inoxidable revestidos con teflón a una temperatura normalmente por encima de la temperatura de ebullición del disolvente para crear una alta presión. A menudo, la temperatura y la presión estarán por encima del punto crítico de los disolventes, dando lugar a la formación de fluidos supercríticos. Esto puede aumentar significativamente la solubilidad de la mayoría de los precursores sólidos y permite la precipitación de nanoestructuras a partir de una amplia gama de materiales inorgánicos (Chen & Mao, 2006).

Según la definición de métodos hidrotérmicos y solvotérmicos, los disolventes utilizados difieren. Generalmente, las técnicas hidrotérmicas emplean agua como disolvente, mientras que los procedimientos solvotérmicos usan disolventes no acuosos. Sin embargo, en efecto, la mayoría de los procedimientos hidrotérmicos y solvotérmicos se llevan a cabo en una mezcla de agua y disolventes orgánicos (Yan & Chen, 2015).

1.4.1.3. Método por deposición de vapor

La deposición de vapor se refiere a cualquier proceso en el que los materiales en estado vapor se condensan para formar un material en fase sólida. Estos procesos se usan normalmente para formar revestimientos que alteran las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, de resistencia a la corrosión y de resistencia al desgaste de diversos sustratos.

Recientemente, han sido ampliamente explorados para fabricar diversos nanomateriales. También se utilizan para formar cuerpos, películas y fibras libres y para infiltrar tejido para formar materiales compuestos.

Los procesos de deposición de vapor generalmente tienen lugar dentro de una cámara de vacío. Si no se produce ninguna reacción química, este proceso se denomina deposición física de vapor (PVD); de lo contrario, se denomina deposición química en fase vapor (CVD). En procesos CVD, la energía térmica calienta los gases en la cámara de recubrimiento y conduce la reacción de deposición. (X. Chen & Mao, 2006)

En PVD, los materiales se evaporan primero y después se condensan para formar un material sólido como se observa en la Figura 1.8. Los métodos PVD primarios incluyen deposición térmica, deposición iónica, implantación iónica, pulverización catódica, vaporización con láser y aleación superficial con láser (Yan & Chen, 2015).

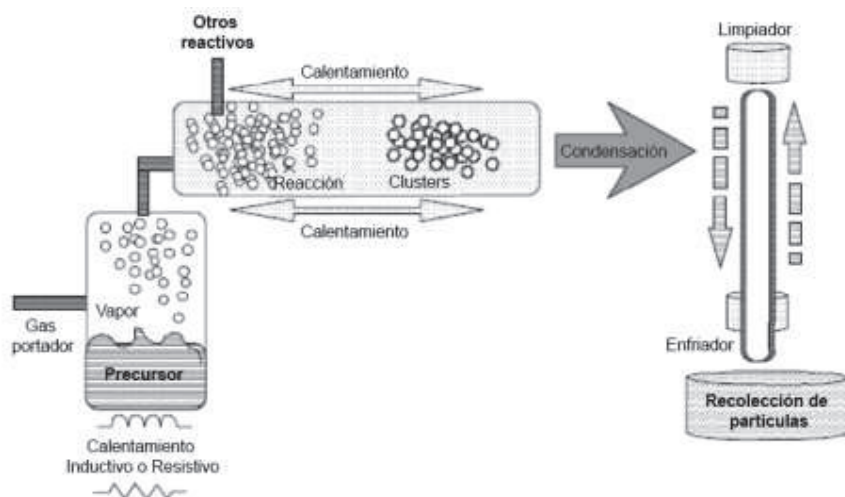


Figura 1.8. Esquema de un reactor de deposición química de vapor.
(Fuente: Alagarasi, 2011)

1.5. Películas delgadas para celdas solares

Una celda solar es un dispositivo de unión que se obtiene colocando dos materiales electrónicamente disímiles junto con una delgada barrera electrónica entre ellos para separar la carga. Sin embargo, los dispositivos eficientes deben garantizar una alta eficiencia de conversión de fotones y una alta eficiencia de recolección de portadores de carga excitados.

Las innovadoras estructuras de dispositivos emplean películas de TiO_2 mesoporosas incrustadas con materiales absorbentes orgánicos e inorgánicos. Estas estructuras son diseñadas para mejorar la separación eficaz del portador de carga dentro de los materiales absorbentes y aumentar la absorción de luz debido a sus capacidades de dispersión.

Las películas delgadas para celdas solares constituyen un enfoque prometedor para el desarrollo fotovoltaico, especialmente porque ofrecen una amplia variedad de opciones en cuanto al diseño y fabricación del dispositivo (Chopra et al., 2004). Una variedad de sustratos, flexibles o rígidos, metálicos o aislantes, se pueden utilizar para depositar varias capas utilizando diferentes técnicas. Tal versatilidad permite la adaptación de las capas con el fin de mejorar el rendimiento del dispositivo.

Una película delgada es un material creado mediante la nucleación aleatoria y los procesos de crecimiento de las especies atómicas, iónicas o moleculares que condensan y reaccionan individualmente sobre un sustrato. Las propiedades estructurales, químicas,

metalúrgicas y físicas de tal material son fuertemente dependientes de un gran número de parámetros de deposición y también pueden ser dependientes del espesor. Las películas delgadas pueden abarcar un intervalo considerable de espesores, que varía de unos pocos nanómetros a decenas de micrómetros (Chopra et al., 2004).

Las tecnologías de celdas solares son de interés debido a varias características (Chopra et al., 2004), tales como:

- Una amplia variedad de formas, tamaños, áreas y sustratos están disponibles.
- Los límites de superficie y grano pueden pasivarse con materiales adecuados.
- Diferentes tipos de uniones electrónicas, uniones individuales y en tándem, son factibles.
- Las superficies y las interfaces pueden modificarse para proporcionar una barrera de difusión entre capas y un campo eléctrico de superficie.
- Las superficies pueden modificarse para obtener las características ópticas deseadas de reflectancia / transmisión, efectos de empañamiento y de atrapamiento óptico.
- La integración de los procesos unitarios para la fabricación de células solares y la integración de las células solares individuales puede lograrse fácilmente.
- Además de la conservación de la energía y los materiales, los procesos de película delgada son en general respetuosos del medio ambiente y, por lo tanto, son procesos "verdes".

1.5.1. Método de formación de películas delgadas

1.5.1.1. Spin coating

Una de las técnicas de formación de películas delgadas más importante para el desarrollo de celdas solares es el revestimiento por centrifugación o spin coating. A partir de esta técnica se puede obtener una gran cantidad de información sobre la producción, y tiene varias ventajas sobre otras técnicas de recubrimiento durante el secado, lo que permite la formación de un material muy homogéneo en una gran área, es decir, el diámetro del sustrato puede alcanzar unos 30 cm aproximadamente.

La operación de recubrimiento por spin coating implica la aplicación de un líquido a un sustrato seguido por la aceleración del sustrato a la velocidad de rotación elegida como muestra la Figura 1.9. La solución líquida puede aplicarse mientras el sustrato está en

rotación, o rotar el sustrato con la solución superpuesta, sin embargo daría lugar a la expulsión de la mayor parte del líquido aplicada, en lugar de filtrarse sobre el sustrato.

El análisis de las películas obtenidas por spin coating se ha centrado en el estudio del espesor, altamente influenciado por la velocidad de rotación y la viscosidad de la solución. La cantidad de solución depositada, la velocidad de deposición y el tiempo de rotación son parámetros que no influyen significativamente en la formación de la película.

Esta técnica permite la reproducción de la película con un grosor fijo, morfología y topografía superficial determinada a escala de laboratorio, sin embargo es cuestionable para una producción de gran volumen, además presenta algunas desventajas como requerir que los sustratos se manejen individualmente y no permitir el modelado de la película formada (Krebs, 2009).

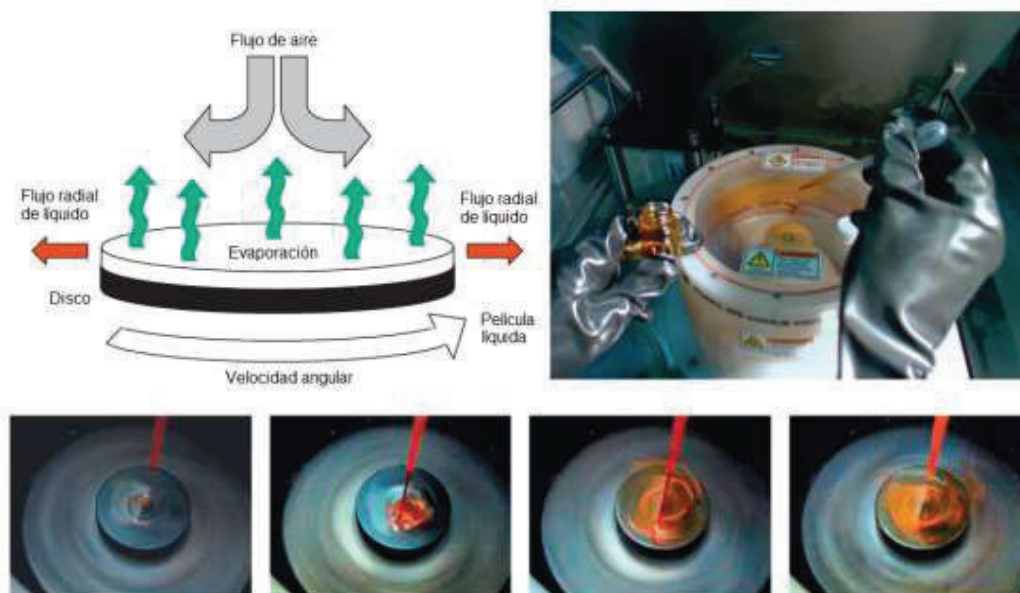


Figura 1.9. Esquema del método de obtención de películas spin coating.
(Fuente: Krebs, 2009)

1.5.1.2. Doctor Blade

La técnica Doctor Blade permite la formación de películas con un espesor bien definido. En contraste con el método spin coating, esta técnica es bastante pasiva y con cierta práctica la pérdida de la solución de recubrimiento puede minimizarse a menos del 5%.

La técnica consiste en colocar una cuchilla afilada a una distancia fija de la superficie del sustrato que se va a recubrir, normalmente de 10 a 500 μm . La solución de recubrimiento

se coloca entonces delante de la cuchilla que se mueve linealmente a través del sustrato dejando una película húmeda delgada después de la cuchilla como muestra la Figura 1.10. El grosor húmedo final de la película es idealmente la mitad del ancho del espacio entre la cuchilla y la superficie, pero puede variar debido a la energía superficial del sustrato, a la tensión superficial de la solución de revestimiento y a la viscosidad de la solución de recubrimiento.

A pesar de ser una técnica que requiere de poca cantidad de solución para fabricar una película delgada, se encuentra aproximadamente en el mismo nivel en términos de costo instrumental y complejidad operativa. Además tienen algunas desventajas frente al método spin coating como ser una técnica relativamente lenta lo cual da lugar a la formación de agregados o a la cristalización de la solución (Krebs, 2009).

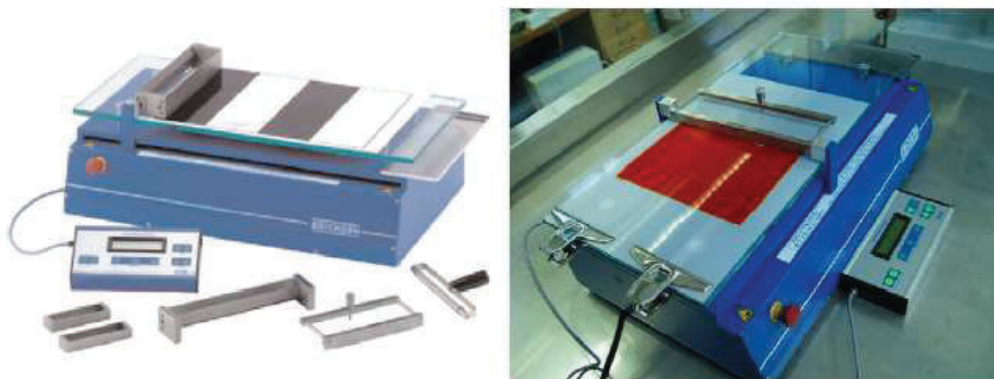


Figura 1.10. Esquema del método de obtención de películas Doctor Blade.
(Fuente: Krebs, 2009)

1.5.1.3. Screen printing

La serigrafía o screen printing es una técnica de impresión muy versátil que permite obtener películas húmedas de gran espesor. En esta técnica no hay esencialmente ninguna pérdida de solución de recubrimiento durante la impresión.

El proceso se realiza sobre una malla de material tejido (es decir, malla de acero o fibra sintética) que ha sido pegada en un bastidor. El área de la malla que se mantiene abierta con un determinado patrón, se llena con una solución de revestimiento que es forzado a entrar en la malla con una rasqueta de goma, poniendo en contacto la malla con el sustrato y luego estirado linealmente forzando así a la solución atravesar las aberturas de la malla tal como lo indica la Figura 1.11.

El espesor de la película depende del volumen de la pasta, y la malla específicamente del volumen entre los hilos de la malla y el espesor de la misma. Así como de la fuerza con la que se inserta la rasqueta en la pantalla, la distancia de cierre, la velocidad de la rasqueta y la viscosidad de la solución.

La serigrafía es probable que se convierta en una de las técnicas de impresión importantes para el procesamiento a gran escala de celdas solares al considerar viable su coste de procesamiento (Krebs, 2009).

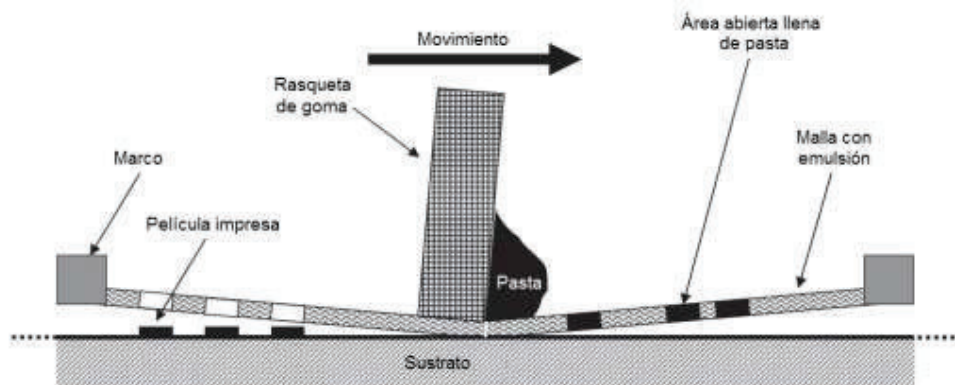


Figura 1.11. Proceso de impresión de la película a través de la pantalla.
(Fuente: Krebs, 2009)

1.6. Métodos de caracterización

Los materiales se ven afectados a medida que se reducen a escala nanométrica, por lo cual la nanotecnología ha motivado el aumento de las actividades de investigación sobre técnicas de caracterización para permitir un mejor control de la morfología, tamaño, y dimensiones de los nanomateriales. Se puede emplear un gran número de técnicas para la caracterización de nanomateriales como, por ejemplo: microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía Ultravioleta-visible, entre otros. (Kalantar et al., 2008)

1.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio electrónico que escanea la superficie de una muestra con un haz de electrones de alta energía. Es decir, que el microscopio electrónico de barrido crea imágenes ampliadas mediante el uso de electrones en lugar de las ondas de luz (Joshi et al., 2008).

Su funcionamiento se basa en un haz de electrones que golpea la superficie de la muestra e interactúa con los átomos, generando señales en forma de electrones secundarios y rayos X que contienen información sobre la topografía de la superficie de la muestra, su composición, etc., como lo indica la Figura 1.12. La muestra que se utiliza en el SEM debe ser conductora para que el haz de electrones escanee la superficie y pueda formar imágenes convencionales. Las imágenes producidas son de muy alta resolución, revelando detalles de aproximadamente 1-5 nm de tamaño en su modo de detección primaria, es decir, imágenes electrónicas secundarias.

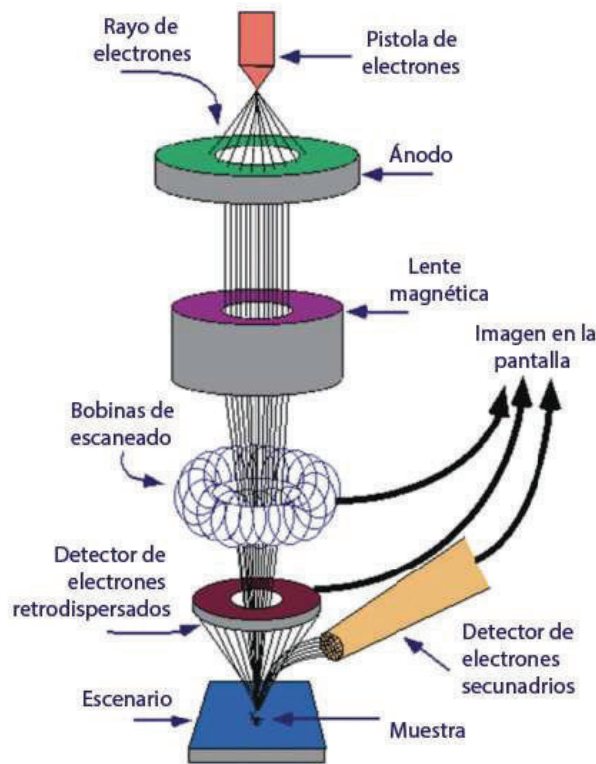


Figura 1.12. Principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.
(Fuente: Joshi et al., 2008)

1.6.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física y química de la materia condensada para estudiar los modos de vibración, rotación y otros modos de baja frecuencia en un sistema. Se basa en el monitoreo de la intensidad y longitud de onda de la luz que se dispersa inelásticamente a partir de moléculas o cristales. Es adecuado para caracterizar muestras orgánicas e inorgánicas.

En un experimento Raman, se irradia una muestra con luz de polarización y longitud de onda conocidas (generalmente en los rangos visible o infrarrojo). Se produce la dispersión inelástica (o Raman) y la luz dispersada es desplazada en longitud de onda con respecto a la luz incidente como se puede observar en la Figura 1.13. El espectro de la luz dispersada se analiza a continuación para determinar los cambios en su longitud de onda. La espectroscopia Raman es una potente herramienta analítica para investigar cualitativa y cuantitativamente la composición de los materiales.

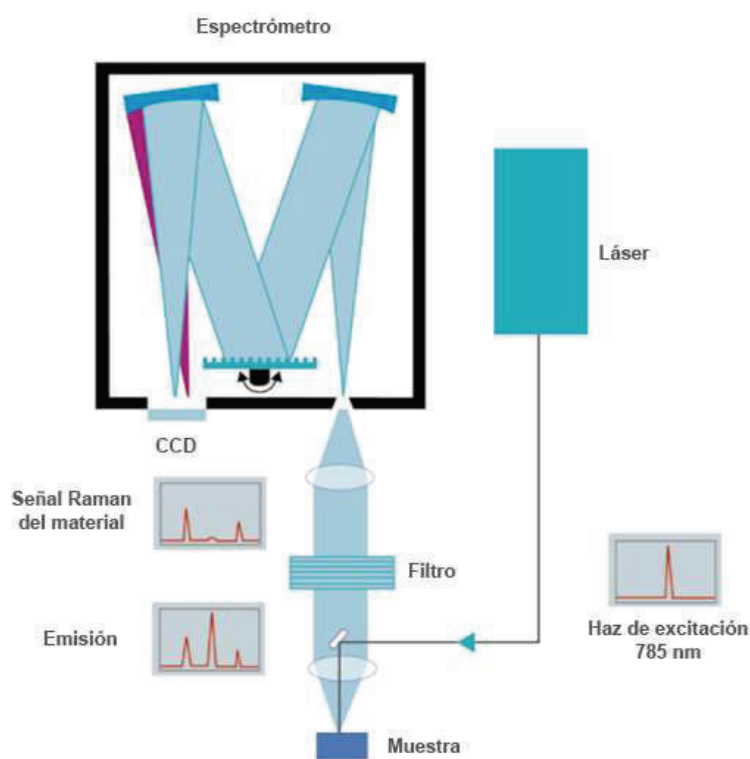


Figura 1.13. Espectrómetro Raman.

(Fuente: http://www.fisica.unam.mx/andreahtecnicas_equipos/raman.html)

1.6.3. Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis) es ampliamente utilizada para caracterizar cuantitativamente moléculas orgánicas e inorgánicas nanométricas. Una muestra se irradia con ondas electromagnéticas en los rangos ultravioletas y visibles y la luz absorbida se analiza a través del espectro resultante. Puede emplearse para identificar los constituyentes de una sustancia, determinar sus concentraciones e identificar grupos funcionales en moléculas, en la Figura 1.14 se muestra la configuración utilizada para el análisis de muestras líquidas. En consecuencia, la espectroscopia UV-vis no sólo se utiliza

para la caracterización, sino también para aplicaciones de detección. Las muestras pueden ser orgánicas o inorgánicas, y pueden existir en forma gaseosa, líquida o sólida (Joshi et al., 2008).

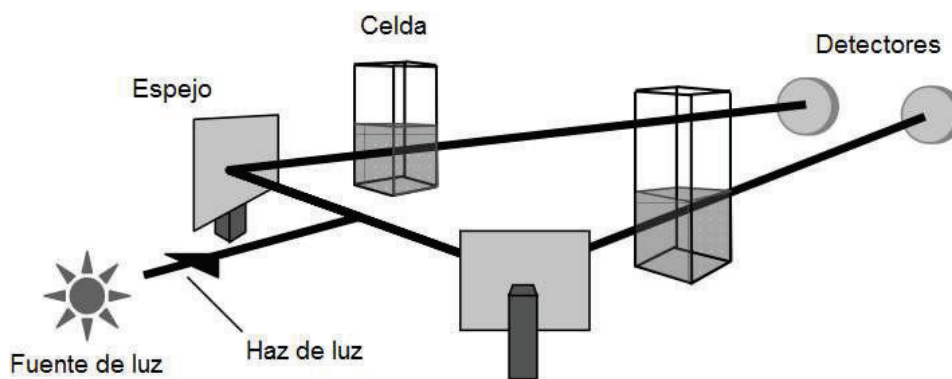


Figura 1.14. Configuración típica para un espectrofotómetro UV-vis.
(Fuente: Kalantar et al, 2008)

1.6.4. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica cristalográfica utilizada para identificar y cuantificar diversas fases cristalinas presentes en materiales sólidos y polvos, orgánicos e inorgánicos.

Mediante la difracción de rayos X se puede determinar la estructura cristalina, así como el tamaño de granos y nanopartículas. Cuando los rayos X se dirigen a una muestra cristalina regular formando un ángulo θ , una proporción de ellos se difractan para producir un patrón por medio de la ley de Bragg, como se observa en la Figura 1.15. A partir de este patrón, las fases cristalinas pueden identificarse en comparación con las de bases de datos internacionalmente reconocidas que contienen patrones de referencia.

El DRX es ampliamente utilizado en aplicaciones de detección, para correlacionar las propiedades de un material con su rendimiento de detección. Así también es utilizado para el estudio de películas delgadas nanoestructuradas y nanopartículas (Kalantar et al., 2008).

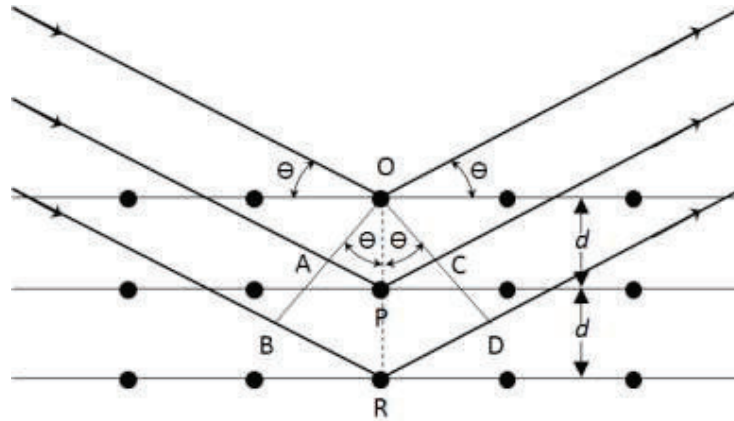


Figura 1.15. Difracción de rayos X por cristales de acuerdo a la Ley de Bragg.
(Fuente: Kalantar et al., 2008)

1.6.5. Dispersión dinámica de la luz (DLS)

La dispersión dinámica de la luz, DLS por sus siglas en inglés, también conocida como dispersión de luz cuasi-elástica es una técnica no invasiva, rápida, y directa en la que un haz de luz se dirige a una muestra que dispersa la luz elásticamente. Se utiliza para medir el tamaño de moléculas y partículas a escala nanométrica, y examinar la monodispersidad de las nanopartículas sintetizadas (Joshi et al., 2008).

Se basa en el movimiento browniano que experimentan partículas, emulsiones y moléculas en suspensión, es decir, el movimiento inducido por el bombardeo de moléculas disolventes que se mueven por su energía térmica. Si las partículas o moléculas se iluminan con un láser, la intensidad de la luz dispersada fluctúa a una velocidad que depende del tamaño de las partículas, de acuerdo a la Figura 1.16.

El DLS utiliza fuentes no ionizantes de menor energía que el SEM y se lleva a cabo a presión ambiente. Sin embargo, se utiliza para partículas que exhiben dispersión de Rayleigh, y además requieren de suspensiones diluidas con el fin de minimizar la dispersión múltiple (Kalantar et al., 2008).

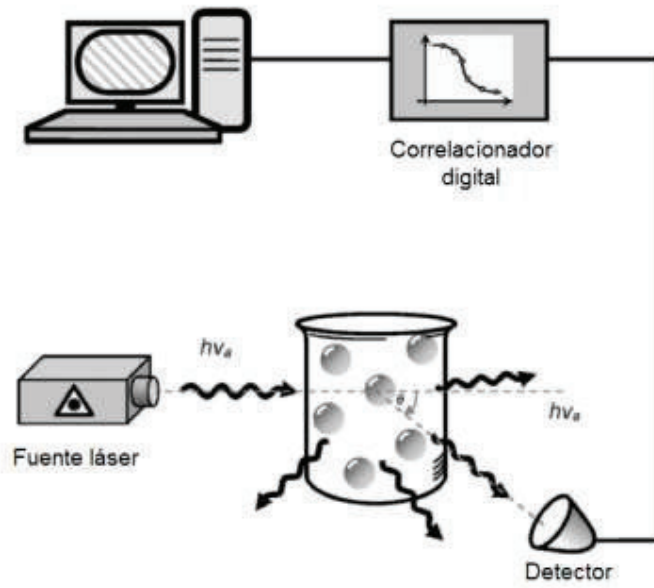


Figura 1.16. Representación del análisis por DLS.
(Fuente: Kalantar et al., 2008)

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y equipos

Los materiales utilizados para la obtención de material nanoparticulado de TiO_2 fueron: Oxisulfato de titanio (IV) $\geq 29\%$ Ti (como TiO_2) base, en grado analítico de la marca Sigma-Aldrich, ácido nítrico Panreac, ácido sulfúrico 69%, peróxido de hidrógeno 30% Emsure, agua purificada tipo 2. Por otra parte, los materiales utilizados para la obtención de la película porosa fueron: material nanoparticulado de TiO_2 sintetizado por el método sol-gel, dióxido de titanio difuso comercial (Ti – Nanoxide D/SP) Solaronix, polietilenglicol (PEG) UltraSigma Av. Mol. Wt.: 3350, 600 y 400, α -terpineol, ácido acético GR. Adicionalmente, se utilizó pigmento natural obtenido de la flor de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*). La deposición de las películas se realizó sobre vidrio común de 2 mm de espesor.

Los equipos empleados en el trabajo experimental fueron: pH-metro 3510 Jenway, sonicador ultrasónico S-4000 Misonix, microscopio electrónico de barrido PSEM eXpress ASPEX, analizador del tamaño de partícula 90 Plus Brookhaven Instruments Corporation, espectrofotómetro UV-Vis 50 Bio Varian, difractómetro de rayos X Philips Norelco, medidor de adherencia Elcometer, microscopio Raman Horiba Scientific.

2.2. Métodos

La síntesis de material nanoparticulado de dióxido de titanio se produjo mediante dos métodos sol-gel a partir de oxisulfato de titanio de acuerdo a lo que se detalla en el trabajo realizado por Mosquera et al. (2015). La caracterización de las partículas consistió en determinar el tamaño de la partícula y de la estructura cristalina del dióxido de titanio (Mosquera et al., 2015).

Las pastas de TiO_2 obtenidas se depositaron sobre el sustrato de vidrio utilizando la técnica de serigrafía (screen printing), debido a sus ventajas de imprimir capas gruesas, así como presentar buena adaptación a varias pastas de impresión y a diferentes sustratos en forma y tamaño (Xie et al., 2007). La caracterización de la película porosa de TiO_2 consistió en la

determinación de las características morfológicas, estructura cristalina, capacidad de absorbancia, adherencia de la película al sustrato y el espesor de las capas depositadas.

2.3. Síntesis de materiales nanoparticulado y submicroparticulado de dióxido de titanio TiO₂

La etapa inicial del proceso de obtención de nanopartículas de dióxido de titanio consistió en hidrolizar el precursor mediante la adición de agua. Para esto, 2.5 g de oxisulfato de titanio fueron disueltos en 300 ml de agua destilada. La solución permaneció con agitación constante a temperatura ambiente hasta alcanzar un pH de 8.5 aproximadamente, mediante la adición de hidróxido de amonio al 10% w/w. Una vez que han ocurrido la hidrólisis y la polimerización, se visualizó la formación de un sol (precipitado), que fue lavado y filtrado por tres ocasiones para eliminar el exceso de reactivo e impurezas (Giraldo & Robledo, 2015).

A partir de la obtención del precipitado, se realizó dos diferentes métodos para alcanzar las partículas nanométricas y submicrométricas. El primer método consistió en colocar el precipitado en 40 ml de alcohol etílico absoluto y 100 ml de agua destilada, agitar constantemente a 80°C hasta obtener una mezcla homogénea por aproximadamente 1 h.

El segundo método consistió en mezclar el precipitado con 7.4 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % w/w y 70 ml de agua destilada y someter a la mezcla a un proceso de reflujo por 2 h a 100 °C.

Cada una de las soluciones (sol-gel) obtenidas fueron calcinadas a 500°C durante un periodo de 60 minutos, tomando en consideración que la solución 2 fue dejada un tiempo de envejecimiento de 48 horas para obtener el tamaño de partícula submicrométrica (Mosquera et al., 2015).

2.4. Obtención y caracterización de la película porosa sobre un sustrato

Como se mencionó anteriormente, el dióxido de titanio TiO₂ es uno de los nanomateriales semiconductores cuyas propiedades físicas y químicas se ven afectados por el tamaño, forma y organización de sus cristales. Por ello, para la formación de celdas solares es vital

la obtención de una película porosa nanoestructurada para maximizar el área superficial entre el TiO₂ y los demás elementos que interactúan, así como también permitir la movilidad de los electrones que son inyectados en el TiO₂, los cuales serán recopilados y no recombinados (Bai et al., 2014).

La pasta de serigrafía puede ser fabricada por varios métodos, por ejemplo, Ma et al. (2003) realizó una pasta disolviendo polvo de TiO₂ (P-25, Degussa) en agua o PEG seguido de un surfactante o tensioactivo para influir en la tensión superficial de la pasta (Ma et al., 2003). Wang preparó tres tipos de pasta mezclando TiO₂ con un tamaño de partícula de 23 y 100 nm en diferentes proporciones, y depositándolas capa por capa sobre vidrio conductor (Wang et al., 2006). Así también, Xie et al. (2007) preparó una pasta a partir de TiO₂ comercial (P-25, Degussa) mezclado con etilcelulosa disuelta en n-butanol, añadiendo α -terpineol y PEG 20000 para ajustar la viscosidad de la pasta, así como la porosidad de la película fabricada respectivamente (Xie et al., 2007). Finalmente, en este trabajo se describe la fabricación de la pasta de serigrafía a partir de TiO₂ mezclado con PEG y la adición de varios componentes adicionales que influyen en la viscosidad y estabilidad de la película.

2.4.1. Obtención de la película porosa de TiO₂ sobre un sustrato cerámico

La preparación de las pastas de serigrafía se realizó a partir de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por los dos diferentes métodos de sol-gel antes descritos, añadiendo partículas de tamaño nanométrico y submicrométrico en proporción 50% w/w de TiO₂. En tanto que, la porosidad de la película fue modificada a partir de la variación de la razón polietilenglicol-dióxido de titanio (1 y 0.5 PEG/TiO₂), así como también variando el peso molecular del polietilenglicol (Wt.:3350, 600, y 400) de acuerdo a la Tabla 2.1 (Benkstein et al., 2003; Wang et al., 2006).

Tabla 2.1. Composición química de cinco tipos de pasta de serigrafía de TiO₂ obtenidas.

| Componentes | Pastas para serigrafía | | | | | CO (Comercial) |
|------------------|------------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--|
| | MA | MB | MC | MD | ME | |
| TiO ₂ | 1 g | 1 g | 1 g | 1 g | 1 g | 18% wt de TiO ₂ en fase anatasa (CAS 1317-70.0), Terpineol, Ácido nítrico, Etilcelulosa. |
| PEG | Wt.:3350, 1 g | Wt.:3350, 1 g | Wt.:3350, 0.5 g | Wt.:600, 0.5 g | Wt.:400, 0.5 g | |
| Agua | 1 mL | 680 µL | 170 µL | 170 µL | 50 µL | |
| Etilenglicol | 1 mL | - | - | - | - | |
| Ácido acético | - | 170 µL | 170 µL | 170 µL | 120 µL | |
| Terpineol | - | 170 µL | 170 µL | 100 µL | 50 µL | |

El esquema de fabricación de las pastas de TiO₂ se describe en la Figura 2.1. En cada paso, se añadieron los componentes gota a gota a un mortero que contenía las partículas de TiO₂ en el interior. A continuación, las dispersiones de TiO₂ en el mortero se transfirieron con ayuda de etanol a un vaso de precipitación y se agitaron con una punta magnética.

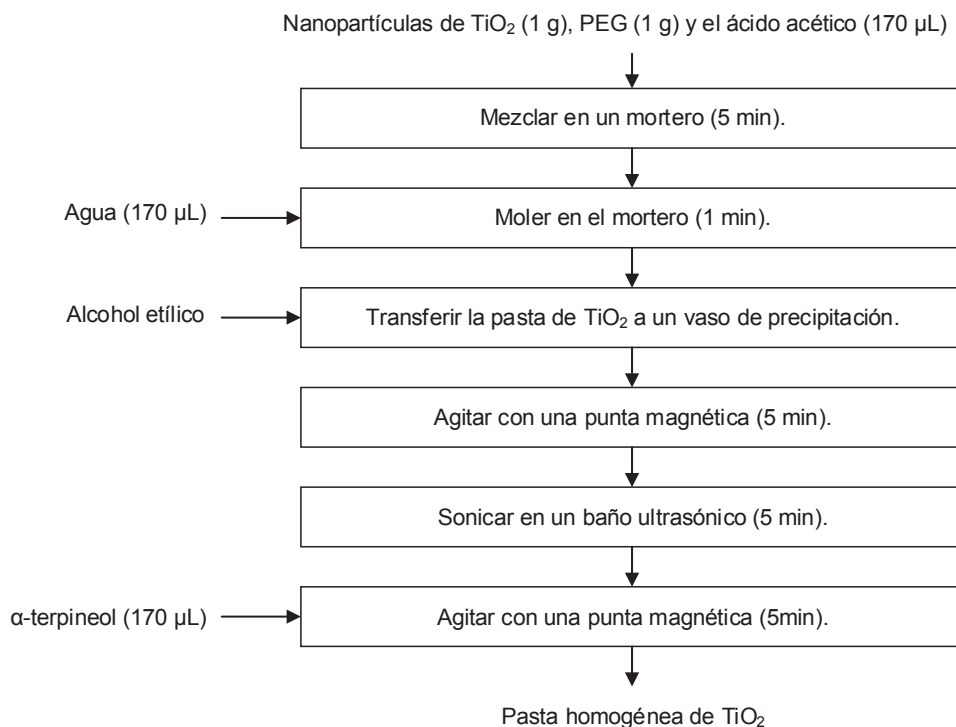


Figura 2.1. Esquema de fabricación de pasta de serigrafía a partir de TiO₂.

Una vez obtenidas las pastas de TiO_2 se depositaron sobre un sustrato de vidrio común de $2 \times 1 \text{ cm}^2$, previamente lavados con agua y detergente Micro 90, y colocados en sonicación durante un tiempo de 15 min con agua destilada e isopropanol. Una vez limpias las superficies, con la finalidad de mejorar la adherencia se los trató con una solución de Metanol/HCl (1/1 v/v) y a continuación con una solución de H_2SO_4 a 0.05 M, cada una por 30 min en sonicación. Posteriormente, se enjuagaron con agua destilada y etanol para un secado rápido.

Cada una de las pastas de TiO_2 fueron impregnadas sobre vidrio mediante la técnica de serigrafía (screen-printing) utilizando una malla SEFAR PET 1500, N°77/195-55 PW. Cada una de las muestras fue realizada aplicando la pasta de TiO_2 sobre varios cuadrados de $5.5 \times 5.5 \text{ mm}^2$ de la malla, y deslizando una rasqueta de goma de serigrafía para que la pasta atravesase la malla y queden impregnados los vidrios. Después de cada capa depositada se dejó en reposo por 5 min para proporcionar homogeneidad a la película y posteriormente se sometió a un proceso de secado en una plancha de calefacción durante 5 min a 120°C , cubriendo a la película de la luz y partículas externas.

Este proceso se realizó para las tres capas depositadas sobre el vidrio, considerando que la última capa fue sinterizada a 450°C por un tiempo de 30 min, con una rampa de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$; y luego enfriada lentamente dentro del horno. Este proceso fue realizado de manera similar con una pasta comercial de TiO_2 (Ti-Nanoxide D/SP Diffusing active layer, Solaronix).



Figura 2.2. Equipo de serigrafía con una malla SEFAR.

2.4.2. Caracterización de la película porosa sobre un sustrato

La formación de una película porosa de TiO_2 sobre el vidrio depende en gran medida del tipo de partículas obtenidas, las mismas que deben ser de tamaño nanométrico y submicrométrico, así como una estructura cristalina de fase anatasa conocida por sus buenas propiedades fotocatalíticas.

La caracterización de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas consistió en la determinación del tamaño de partícula y la estructura cristalina, en tanto que la caracterización de la película porosa de TiO_2 consistió de la determinación de las características morfológicas, estructura cristalina, capacidad de absorción, adherencia de la película al sustrato y la determinación de espesor de las capas depositadas sobre el vidrio.

2.4.2.1. Determinación del tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula del dióxido de titanio fue mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés), utilizando un índice de refracción del TiO_2 en fase anatasa correspondiente a 2.561 (Yan & Chen, 2015). El análisis consistió en la dispersión de 0.05 g de material nanoparticulado de TiO_2 en 7 ml de etanol absoluto en una celda de cuarzo y sonicación durante 5 min a condiciones estándar. Posteriormente, se colocó la celda de cuarzo en analizador de tamaño de partícula 90 Plus.

2.4.2.2. Determinación de la estructura cristalina

La estructura cristalina del TiO_2 fue determinada mediante espectroscopia Raman, obteniendo el espectro característico de la fase de TiO_2 que adquirió después de la síntesis. Para la realización de esta técnica se utilizó 0.5 g de material nanoparticulado de TiO_2 que se depositó sobre un portaobjetos y fue analizado en el equipo bajo las siguientes condiciones: láser de longitud de onda 633 nm al 1% de intensidad, con una rejilla de 600 gr/mm y una lente objetiva 10X visible.

2.4.2.3. Determinación de la estructura morfológica de la película porosa

La estructura morfológica de la película fue determinada a través de la microscopía electrónica de barrido SEM. Para lo cual se depositaron por serigrafía cada una de las pastas de TiO_2 en vidrio común de acuerdo al proceso detallado en la sección 2.4.1. Las películas obtenidas fueron colocadas en el porta-muestras del equipo y analizadas a varios

aumentos para determinar su morfología. Adicionalmente, se analizó el espesor de la película de TiO₂ mediante microscopía electrónica de barrido mediante un corte transversal de la muestra a 500X.

2.4.2.4. Determinación de la adherencia de la película al sustrato de vidrio

La adherencia de la película de TiO₂ al sustrato de vidrio se puede realizar de acuerdo a la norma ASTM 3359 o ISO 2409; sin embargo, el medidor de adherencia por trama cruzada Elcometer 107 especifica que para sustratos duros el ensayo debe realizarse de acuerdo a la norma ISO 2409. La cuchilla del cortador utilizada fue de 6 x 1 mm tomando en consideración los siguientes parámetros: el sustrato que se utilizó es vidrio que corresponde a un sustrato duro, el espesor del revestimiento se encuentra en el rango de 1 - 60 µm de acuerdo al ANEXO 1 y el método de prueba fue bajo la norma ISO 2409, como se especifica en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Parámetros de selección de la cuchilla del cortador.

| Espesor del revestimiento | | Método de prueba | | |
|---------------------------|------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| µm | mils | ASTM (Sustratos metálicos) | ISO/JIS (Sustratos duros) | ISO/JIS (Sustratos blandos) |
| 0-50 | 0-2 | 11 x 1 mm | - | |
| 50-125 | 2-5 | 6 x 2 mm | - | |
| 0-60 | - | - | 6 x 1 mm | 6 x 2 mm |
| 61-120 | - | - | 6 x 2 mm | 6 x 2 mm |
| 121-250 | - | - | 6 x 3 mm | 6 x 3 mm |

(Fuente: Elcometer Limited)

El procedimiento se realizó sobre muestras de TiO₂ depositadas en vidrio común con dimensiones de 2 x 4 cm². El cortador con su cuchilla se colocó sobre la muestra y se deslizó aproximadamente 20 mm de longitud con un movimiento continuo observando que las líneas paralelas atravesen el revestimiento hasta el sustrato. Se realizó el mismo movimiento del cortador girando la muestra 90° con respecto al primer corte. Luego de retirar los residuos, se colocó un pedazo de cinta adhesiva sobre el entramado apretándola suavemente con la yema del dedo para asegurar buena adherencia entre la cinta y el revestimiento. Antes de transcurrir 5 minutos se retiró la cinta adhesiva desde un extremo

con un movimiento suave formando un ángulo de 60° con respecto a la superficie. Posteriormente se inspeccionó el entramado de la muestra con ayuda de la lupa.

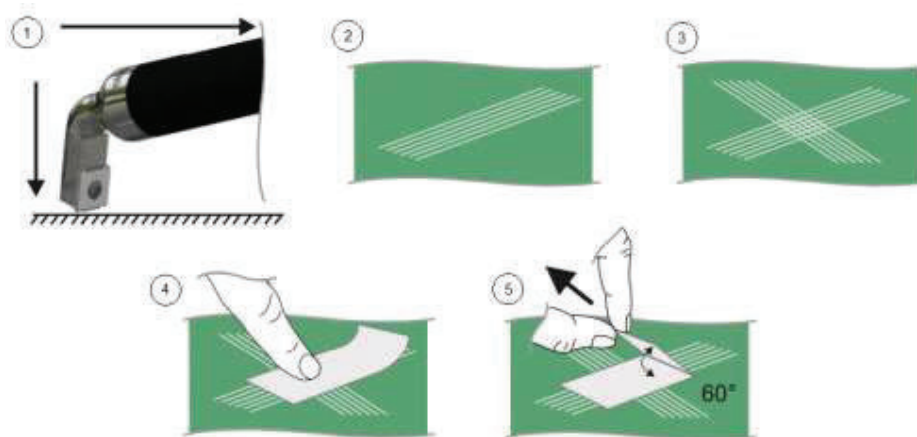


Figura 2.3. Procedimiento para la prueba de adhesión de recubrimientos.
(Fuente: Elcometer Limited)

2.4.2.5. Determinación de la estructura cristalina de la película porosa

Con el propósito de determinar la estructura cristalina de la película porosa se realizó el análisis de difracción de rayos X (XRD), para lo cual se depositó tres capas de cada una de las pastas de TiO_2 en vidrio común de dimensiones $2 \times 2 \text{ cm}^2$ de forma que el haz de rayos X incida sobre toda la superficie de la película.

2.4.2.6. Determinación de la capacidad de absorción de la película porosa

La capacidad de absorción de la película porosa se evaluó mediante el uso de espectrofotometría UV-vis. Para este análisis las películas de TiO_2 depositadas en vidrio fueron tinturadas al sumergirlas en 5 ml de pigmento de flor de Jamaica, durante 24 horas. Posteriormente, fueron lavadas con pequeños chorros de etanol para eliminar el exceso de pigmento en la superficie y secadas al ambiente. A continuación, cada una de las películas fueron sumergidas en 5 ml de etanol y sonicadas durante 15 min para deshacer las películas y obtener la cantidad de pigmento absorbido por cada una de las pastas. Esta solución fue centrifugada a 1500 rpm durante 5 min para separar el pigmento del material sólido propio de las películas de TiO_2 , el pigmento resultante de cada muestra fue aforado a 10 ml para obtener resultados comparativos en el espectrofotómetro (Sangoluisa, 2016; Mosquera, 2016).

La capacidad de absorción del pigmento de flor de Jamaica retenido en las películas de TiO_2 fue determinada en función de la concentración de pigmento en las películas de TiO_2 , para lo cual se disolvió 2 mL de pigmento de flor de Jamaica hasta obtener seis diluciones de trabajo con concentraciones diferentes, como se observa en la Figura 2.4. Posteriormente, se realizaron las mediciones de la absorción para cada una de las diluciones a una longitud de onda de 542,065 nm, que corresponde a la longitud de onda de máxima absorción del pigmento de flor de Jamaica. Con estos datos fue graficada la curva de calibración verificando que la absorción obtenida sea directamente proporcional a la concentración del pigmento de flor de Jamaica, como se describe en el ANEXO 2.

A continuación, se obtuvieron los parámetros de la recta, y se ajustaron las absorciones de las muestras analizadas relacionándolas mediante la Ley de Beer, para de esta manera conocer la concentración de pigmento de flor de Jamaica que tuvieron las películas de TiO_2 .



Figura 2.4. Pigmento de flor de Jamaica a diferentes concentraciones.

2.4.2.7. Determinación de la resistividad de la película porosa

La resistividad de la película porosa de TiO_2 fue determinada mediante el método de Van der Pauw. Para ello se utilizaron películas de TiO_2 depositadas sobre vidrio FTO de cada una de las pastas obtenidas, sobre las cuales fueron situados los contactos para la medición en la periferia de la muestra, es decir, en las 4 esquinas de la película, adheridos con plata formando un contacto sumamente pequeño.

El método de Van der Pauw consiste en suministrar corriente a la película por dos puntas de contacto, obteniendo el voltaje en las dos puntas restantes. Este proceso fue realizado para las cuatro configuraciones mostradas en la Figura 2.5, realizando mediciones de voltaje $V_{12,43}$, $V_{14,23}$, $V_{23,14}$ y $V_{43,12}$, por ejemplo, se suministró corriente en los puntos 1-2 y se midió voltaje en los puntos 4-3.

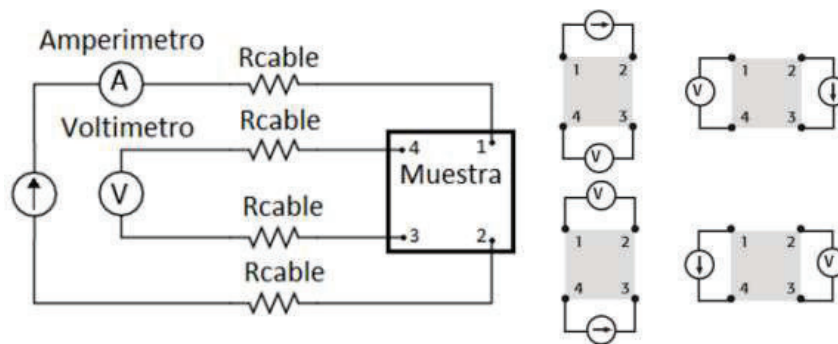


Figura 2.5. Configuración de Van der Pauw.
(Fuente: Estrella, 2016)

En la Figura 2.6 se muestra el equipo utilizado para realizar este análisis, el cual se interconecta a una computadora que realiza la adquisición de datos mediante la aplicación “Sistema de adquisición de datos V-I para celdas solares”, se ajustaron varios parámetros de medición tal como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros utilizados en el sistema de adquisición.

| Parámetros | Valores |
|-----------------------------|---------|
| Max. Volt. [V] | 5 |
| Corriente inicial [A] | -0.0070 |
| Corriente final [A] | 0.0070 |
| Incremento de corriente [A] | 0.0001 |

A continuación, se calculó la resistencia de la película mediante la pendiente de la curva corriente-voltaje, como se observa en el ANEXO 3.



Figura 2.6. Voltímetro-Amperímetro Keithley 2000.
(Fuente: Estrella, 2016)

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la estructura cristalina y el tamaño de las partículas nanométricas de TiO_2 obtenidas, así como de cada uno de los análisis que permiten caracterizar las películas porosas depositadas en un sustrato de vidrio.

3.2. Análisis de resultados del tamaño de partícula de TiO_2

Las Figura 3.1 y 3.2 muestran la distribución del tamaño de las partículas obtenidas por los dos métodos de síntesis medidas DLS.

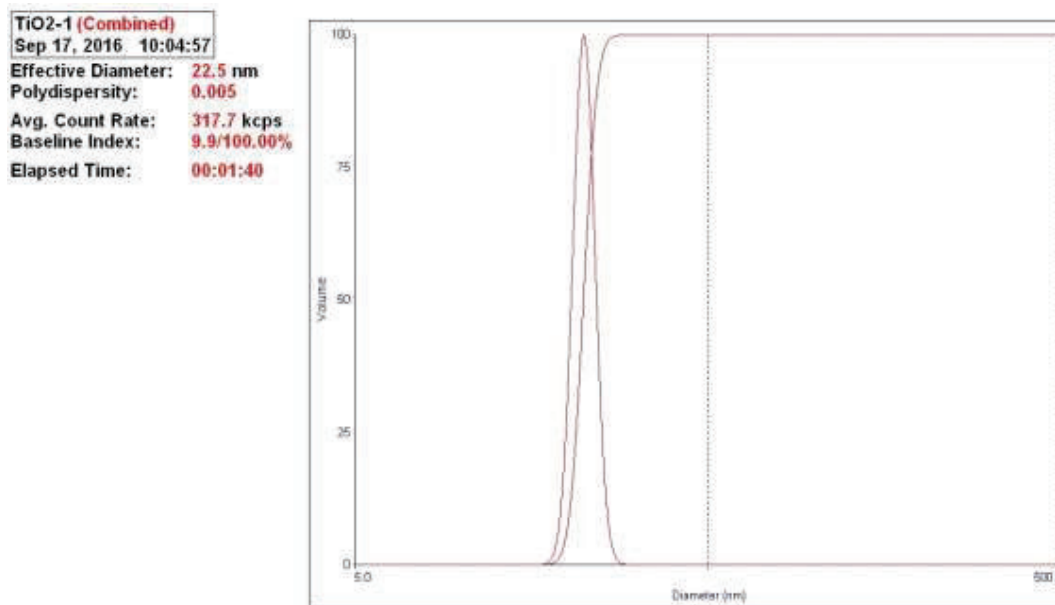


Figura 3.1. Distribución del tamaño de partícula de material nanoparticulado de TiO_2 sintetizado por el método 1 mediante DLS.

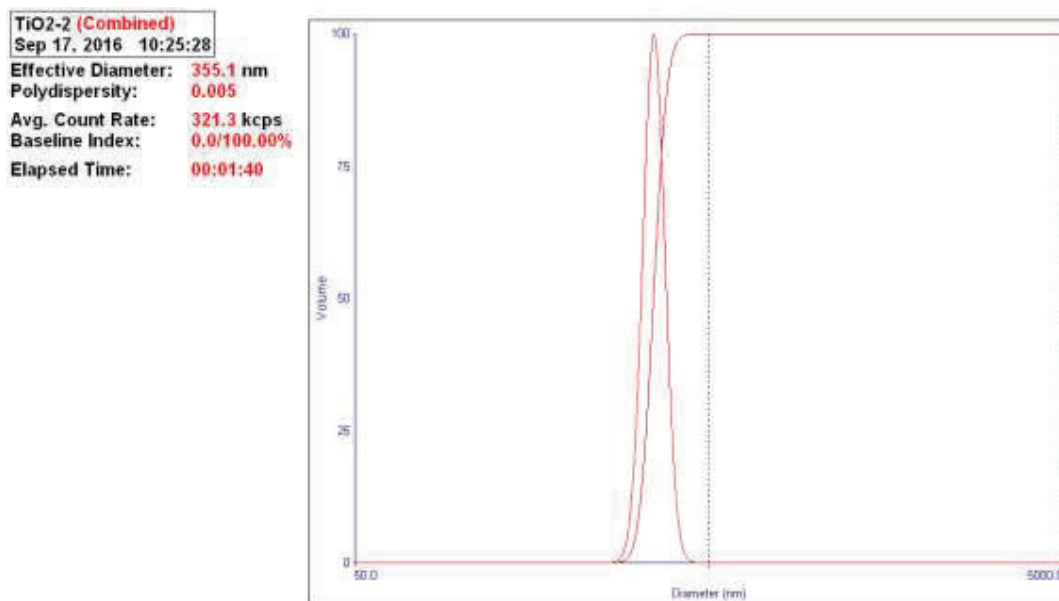


Figura 3.2. Distribución del tamaño de partícula de material nanoparticulado de TiO₂ sintetizado por el método 2 mediante DLS.

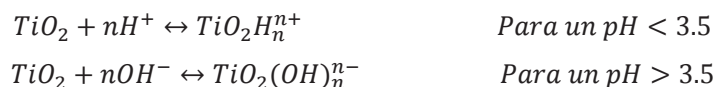
El diámetro efectivo obtenido para las partículas obtenidas por el método de síntesis 1 es 22.5 nm, y su polidispersidad es 0.005. En tanto que, el diámetro efectivo obtenido para las partículas obtenidas por el método de síntesis 2 es 355 nm y una polidispersidad de 0.005. El tamaño de diámetro obtenido para cada uno de los métodos coincide con el tamaño de partícula reportado en el trabajo realizado por Mosquera et al. (2016), en el que se menciona que mediante el método de síntesis 1 se obtienen tamaños de partícula nanométrico, mientras que mediante el método de síntesis 2 se obtienen tamaños de partículas submicrométricas, es decir, mayores a 100 nm, como se observa en la Tabla 3.1 (Mosquera et al., 2015).

La polidispersidad obtenida en ambos métodos de síntesis es de 0.005 que indica que el tamaño de las partículas es homogéneo, es decir, valores de polidispersidad cercanas a cero (0.0000 a 0.020) se obtienen con una muestra monodispersa (Brookhaven Instruments Corporation, 1995).

Tabla 3.1. Valores de diámetro efectivo y polidispersidad del dióxido de titanio obtenido por varios métodos de síntesis.

| Muestra | Método de síntesis | Diámetro efectivo [nm] | Polidispersidad |
|------------------|--------------------|------------------------|-----------------|
| TiO ₂ | 1 | 22.5 | 0.005 |
| TiO ₂ | 2 | 355.1 | 0.005 |

El tamaño de partícula del TiO₂ depende del valor de pH alcanzado por el sol-gel, es así que Su et al. (2004) en su experimentación indica que la zona de máximo tamaño de partícula de TiO₂ está situado dentro del intervalo de pH entre 5 a 8, que prácticamente coincide con el pH del punto isoeléctrico del TiO₂. Además, Bahnemann et al. (1984) ha reportado que las propiedades ácido/básicas superficiales de TiO₂ pueden determinarse por quimisorción de H⁺ o OH⁻ según las siguientes ecuaciones:



Por lo tanto, la adición de ácido nítrico en la síntesis 1 y peróxido de hidrógeno en la síntesis 2, marcaron la diferencia de pH entre ambas sustancias y por ende en la obtención del tamaño de partícula nanométrica y submicrométrica respectivamente.

Adicionalmente, en el método de síntesis 2 el envejecimiento contribuyó al crecimiento de tamaño de las partículas alcanzado aproximadamente 355 nm en 36 horas debido a la aglomeración de las partículas permitida gracias al pH del sol-gel según lo reportado por Mosquera et al. (2015). Lee et al., (2007) en su estudio de la influencia del pH en la estructura y propiedades del TiO₂ asegura que el tamaño de las partículas de TiO₂ suspendidas, aumenta con el aumento del pH; lo que indican que las nanopartículas flocculan en grandes grupos a valores de pH superiores a 3.0. Así a un pH igual a 5.0 el tamaño de los agregados es mayor que las nanopartículas de TiO₂ a un pH de 3.0 por un factor de 5.

3.3. Análisis de resultados de la estructura cristalina de las partículas de TiO₂

La estructura cristalina del TiO₂ fue determinada bajo el análisis Raman, en la Figura 3.3 se muestra los espectros μ -Raman que confirman la existencia de fase anatasa en las nanopartículas obtenidas con ambos métodos de síntesis.

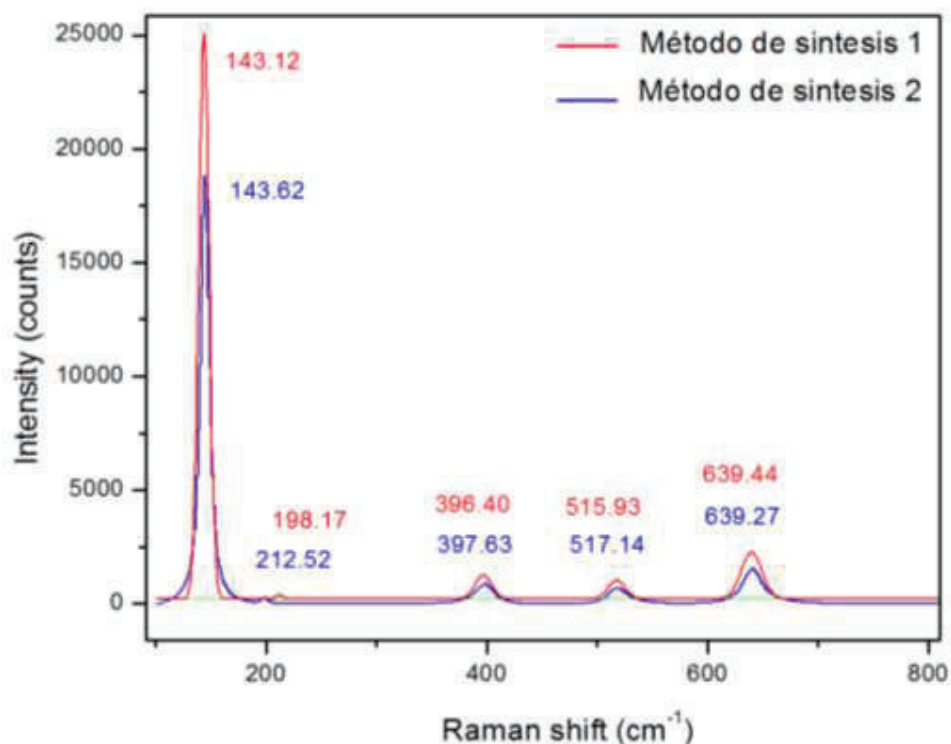


Figura 3.3. Espectro de material nanoparticulado de TiO_2 bajo el método de síntesis 1 y 2.

La anatasa TiO_2 tiene seis picos fundamentales activos Raman en el espectro vibratorio: tres modos E_g centrados alrededor de 144, 197 y 639 cm^{-1} , dos modos B_{1g} a 399 y 519 cm^{-1} denominados B_{1g} (1) y B_{1g} (2d), y un modo A_{1g} a 513 cm^{-1} (X. Chen & Mao, 2007). De este modo, en el espectro de material nanoparticulado de TiO_2 sintetizado por el método 1 se observan los valores de los picos E_g (1) 143.12, E_g (2) 198.17 y E_g (3) 639.44 respectivamente, los modos B_{1g} (1) 396.40 y B_{1g} (2) 515.93. Sin embargo, el modo A_{1g} no se observa claramente. En tanto que, el espectro de material nanoparticulado de TiO_2 sintetizado por el método 2 presenta los siguientes valores de los picos E_g (1) 143.62, E_g (2) 212.52 y E_g (3) 639.27 respectivamente, los modos B_{1g} (1) 397.63 y B_{1g} (2) 517.14; de igual manera el modo A_{1g} no se puede observar.

Cabe mencionar que el desplazamiento de los picos puede deberse a la presencia de impurezas que impiden el crecimiento de los cristales, y por lo tanto disminuyen la estabilidad de la fase de anatasa, o a la temperatura de calcinación, ya que a una temperatura de 600°C se presenta la transición de fase anatasa-rutilo (Agudelo et al., 2014). El modo A_{1g} no se puede observar claramente en los dos espectros debido a la temperatura de calcinación, pues de ésta dependen tres factores: intensidad relativa,

frecuencia y ancho de línea de modo Raman. Con el aumento de la temperatura de calcinación aumenta la intensidad del modo, acompañada de una frecuencia de desplazamiento y la disminución de la anchura de línea (Zhang et al., 2000). A una temperatura de calcinación de 500°C, se produce un aumento del ancho de los modos, y una disminución de la intensidad como se observa en la Figura 3.3, lo que concuerda con lo planteado por Zhang et al. (2000), es así que la banda en 515 (cm⁻¹) se produce un doblete de los modos A_{1g} y B_{1g}. Estos modos tienen una mayor intensidad y menos anchura de línea a partir de 650°C, temperatura a la cual el TiO₂ se encuentra en fase rutilo (Balachandran & Eror, 1982).

Además, al comparar los dos espectros se observa que los picos Raman muestran un mayor ensanchamiento y desplazamientos de frecuencia sistemáticos en el método 1, debido a que el tamaño de partícula disminuye, lo cual concuerda con lo que establece Chen & Mao (2007), a medida que disminuye el tamaño de cristalito de TiO₂, aumenta el ancho del pico Raman.

3.4. Análisis de la estructura morfológica de la película porosa

Inicialmente, las películas obtenidas con cada una de las pastas de TiO₂ (MA, MB, MC, MD, y ME,) obtenidas por serigrafía se encuentran estables y sin la formación de grietas o descamación, esto debido a la coexistencia de agua y ácido acético (Ito et al., 2007). Además, se añadió α -terpineol y PEG para ajustar la viscosidad de las pastas y la porosidad de la película fabricada. El PEG tiene un doble efecto sobre la formación de la película, actúa como plastificante que promueve la formación de la película y como agente dispersante (tensioactivo) en la síntesis de partículas; en este caso el PEG se hibrida con el precursor de óxido de titanio a escala molecular mediante una fuerte unión de hidrógeno entre los grupos CH₂OH del PEG y los grupos OH del precursor de Titania, que evita eficazmente la formación de grietas a través del retardo de la reacción de condensación y promueve la relajación estructural de la película (Mani et al., 2012).

Sin embargo las películas MD y ME muestran inestabilidad durante la formación de la película debido a la baja viscosidad producida por la adición de PEG 600 y PEG 400 en cada una de las pastas, respectivamente (Xie et al., 2007), ya que el PEG 400 presenta una viscosidad de 7.3x10⁻⁶ m²/s a 100°C, el PEG 600 tiene una viscosidad de 10.5x10⁻⁶ m²/s a 100°C, a diferencia del PEG 3350 que tiene una viscosidad de 90 x10⁻⁶ m²/s a 100°C

(Sigma Aldrich). En la Figura 3.4 se observa la morfología para cada una de las películas obtenidas mediante serigrafía con el uso del microscopio electrónico de barrido.

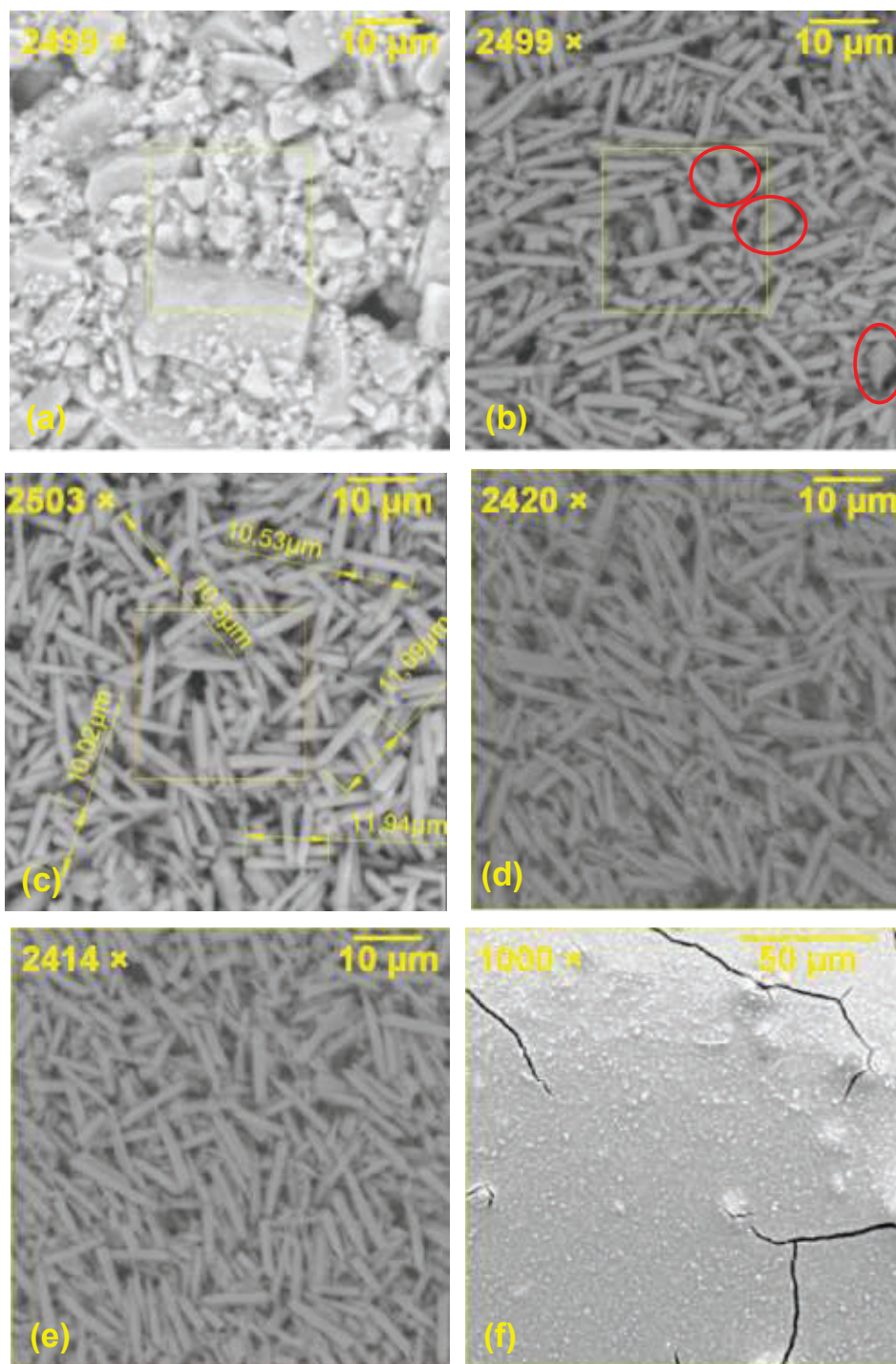


Figura 3.4. Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida mediante la deposición de tres capas por serigrafía, (a) con la pasta MA, (b) con la pasta MB, (c) con la pasta MC, (d) con la pasta MD, (e) con la pasta ME, (f) con la pasta comercial CO.

Hay que considerar que la formación de nanofibras observadas en la Figura 3.4 se realizó durante la calcinación de las películas mediante el empaquetamiento de las nanopartículas de TiO_2 , esto gracias a que la solución presentaba un pH aproximadamente de 4, es decir, por debajo del punto isoeléctrico. Esto se logró mediante la adición de ácido acético a la solución. Según Limmer et al. (2001), la densidad de empaquetamiento más alta es 74% si se asume que las nanopartículas son esferas de tamaños uniformes, por lo que sería la densidad alcanzable más alta de las nanofibras antes de la densificación. De esta forma, el tamaño de las nanofibras en relación con el de los poros se debe a la contracción producida por la densificación a 450°C durante 30 min de calcinación (Limmer et al., 2001).

En la Figura 3.4 (a) se observa la micrografía de la pasta A en la que se visualizan partículas de formas irregulares, las formas adoptadas por las partículas en esta película son triangulares y cuadrangulares en su mayoría; en este caso no se observa la formación de fibras lo cual puede deberse a la falta de ácido acético provocando inestabilidad en la película. En las Figura 3.4 (b), (c), (d) y (e) se observa la formación de fibras que se encuentran orientadas en forma aleatoria, y tamaños no uniformes. Se tienen muchos espacios vacíos, los cuales están interconectados con las fibras. En la Figura 3.4 (b) se puede observar la presencia de fibras con la formación de pequeñas aglomeraciones de partículas de TiO_2 en forma triangular (indicados dentro de los círculos); a diferencia de la Figura 3.4 (c) en la cual se observa fibras de tamaño uniforme, y sin la presencia de aglomeraciones de partículas. Las Figura 3.4 (d) y (e) fueron realizadas con PEG 600 y 400 respectivamente, y presentan formación de fibras de tamaño heterogéneo. La película obtenida con la pasta comercial CO es homogénea, las partículas de TiO_2 no son claramente visibles, sin embargo, se visualiza la formación de grietas en su superficie.

3.4.1. Análisis de la porosidad de las películas de TiO_2

La porosidad es una característica importante de las películas de TiO_2 , debido a que permiten una mayor absorción de pigmento en el ensamble de las celdas solares. La porosidad fue determinada en función del porcentaje de porosidad a nivel superficial mediante la herramienta gráfica Threshold del software ImageJ en las micrografías obtenidas por microscopia SEM como se muestra en la Figura 3.5.

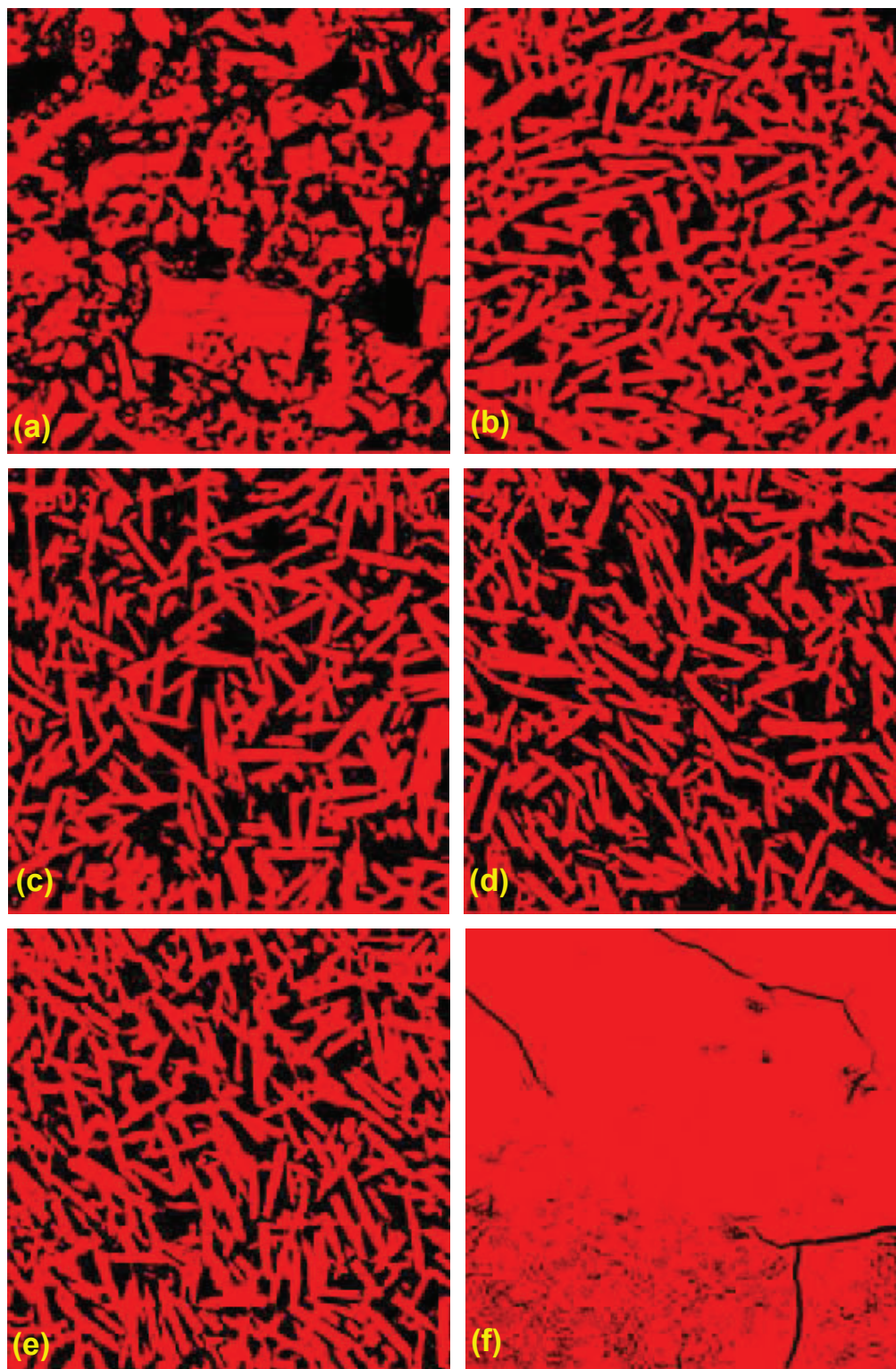


Figura 3.5. Análisis de la porosidad de películas de TiO_2 , (a) con la pasta A, (b) con la pasta B, (c) con la pasta C, (d) con la pasta D, (e) con la pasta E, (f) con la pasta comercial.

En la Tabla 3.2 se presenta la variación de la porosidad en función de la pasta utilizada, observándose que la película con mayor porcentaje de porosidad superficial es la MB con 47.79%, esto se debe a cantidad de PEG utilizada en relación a cantidad de partículas de TiO₂ (1/1 w/w), de esta forma luego de la calcinación el PEG se volatiliza y el área que ocupaba da la formación de porosidades.



Figura 3.6. Comportamiento del PEG en las películas de TiO₂.
(Fuente: Yasin et al., 2016)

En tanto que en las películas con una relación PEG / TiO₂ 0.5 w/w, se observa una menor porosidad superficial de 45.60, 35.94 y 33.95 para las películas MC, MD, y ME respectivamente. La película CO obtuvo una porosidad superficial de 6.85%, como se puede observar en la Figura 3.5 (f) existe la presencia de grietas que han sido tomadas como porosidades (Benkstein et al., 2003).

Tabla 3.2. Porosidad superficial de las películas de TiO₂.

| Muestra | MA | MB | MC | MD | ME | CO |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Porosidad Superficial (%) | 39.49 | 47.79 | 45.60 | 35.94 | 33.95 | 6.85 |

De esta forma se puede determinar que la cantidad y densidad de los poros presentes en las películas aumenta a medida que se añade más cantidad de PEG, es decir, el PEG juega un papel de plantilla en la formación de la estructura porosa inorgánica. (Bu et al., 2005). Así también, el peso molecular del PEG influye en la morfología resultante de las películas de TiO₂, por ejemplo: la porosidad superficial de la MC (PEG Wt:3500) es mayor que la de la muestra MD (PEG Wt:600), y esta a su vez mayor que la de la muestra ME (PEG Wt:400), lo cual concuerda con lo reportado en el trabajo de Ramírez, A. (2009) y Bu et al., (2004). Por otra parte, la relación molar agua/TiO₂ influye en la porosidad de la película, así un mayor tamaño de poro se obtiene cuando la relación molar agua/TiO₂ es de 2 según Bu et al., (2004).

Tomando en consideración que la película MB tienen un mayor porcentaje de porosidad superficial, se realizó el estudio del comportamiento de las películas en función de número de capas en comparación con el comportamiento de la película comercial CO. Se obtuvieron cuatro películas de TiO₂ depositadas sobre vidrio con la pasta MB, cada una de las muestras fueron de dos, tres, cuatro y cinco capas respectivamente, observándose lo siguiente: de las películas obtenidas con la pasta comercial CO a partir de la tercera capa empieza a presentar fisuras, cuya longitud va aumentando a medida que se aumenta el número de capas, a diferencia de las películas obtenidas con la pasta MB que no presentan fisuras ni resquebraduras con el incremento de capas como se observa en el , esto se debe a la presencia de agua y ácido acético en la pasta MB. Sin embargo, la pasta comercial es más estable al momento de depositarla en el sustrato que la pasta MB, debido a la presencia de etilcelulosa en la pasta CO que actúa como una aglutinante y mejora la viscosidad de la pasta.

Por otra parte, el tamaño de la fibra de TiO₂ se ha determinado midiendo el largo y ancho de varias fibras como lo indica la Figura 3.4 (c) de cada una de las películas. El tamaño medio de partículas fue determinado mediante una distribución normal con una muestra de 50 fibras por película utilizando el software OriginPro, obteniendo los resultados que se muestran en las Tabla 3.3 y 3.4, así como la distribución normal visualizada en el ANEXO 6.

Tabla 3.3. Largo de las fibras obtenidas con cada una de las pastas de serigrafía.

| Muestra | Media [μm] | Desviación Estándar [μm] | Mínimo [μm] | Mediana [μm] | Máximo [μm] |
|----------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| MA | 6.76 | 4.08 | 2.03 | 5.40 | 23.17 |
| MB | 10.05 | 2.13 | 5.11 | 10.04 | 17.56 |
| MC | 9.78 | 1.96 | 3.93 | 10.03 | 13.89 |
| MD | 9.62 | 2.37 | 4.13 | 10.06 | 14.16 |
| ME | 8.78 | 2.40 | 4.13 | 9.01 | 14.45 |
| CO | 2.48 | 0.93 | 1.06 | 2.28 | 5.92 |

Las fibras de la película MB tienen un largo medio de 10.05 μm, en tanto que las demás fibras tienen un largo menor que va desde 9.78, 9.62, 8.78, 6.76 y 2.48 μm para las fibras MC, MD, ME, MA y CO respectivamente. Como se puede observar, el tamaño las partículas de la película CO es el menor que se obtuvo, dado que las partículas de TiO₂ se encuentran en el interior de la película compacta homogénea.

Adicionalmente, la película MC tiene una desviación estándar menor que las demás muestras, es decir, las fibras tienen un tamaño uniforme; a diferencia de las demás partículas tienen una desviación estándar mayor dado que en las muestras se observa mayor variación de tamaño de partículas.

Tabla 3.4. Diámetro de las fibras obtenidas con cada una de las pastas de serigrafía.

| Muestra | Media [μm] | Desviación Estándar [μm] | Mínimo [μm] | Mediana [μm] | Máximo [μm] |
|--------------------|---|---|--|---|--|
| MA | 3.51 | 1.47 | 1.10 | 3.21 | 7.11 |
| MB | 1.38 | 0.27 | 0.74 | 1.30 | 2.05 |
| MC | 1.38 | 0.25 | 0.51 | 1.40 | 1.91 |
| MD | 1.34 | 0.30 | 0.87 | 1.26 | 2.09 |
| ME | 1.40 | 0.22 | 0.88 | 1.43 | 1.92 |
| M Comercial | 1.79 | 0.79 | 0.84 | 1.67 | 6.09 |

En tanto que, el diámetro medio de las fibras varía entre 1.3 a 1.4 μm , a diferencia de la muestra A que presenta un diámetro medio de 3.51 μm debido a la heterogeneidad de tamaño de las partículas, en la que no se observan fibras sino partículas de formas irregulares.

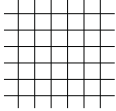
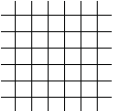
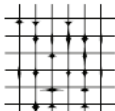
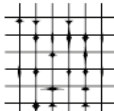
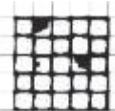


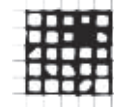

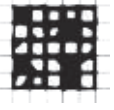
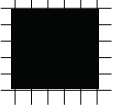
Así, el diámetro y la longitud de las nanofibras son controlados principalmente por la cantidad de PEG añadida a la pasta de serigrafía, y por el confinamiento del crecimiento de cristal, es decir, con un incremento de PEG en la película se produce más porosidades, las mismas que permiten un mayor crecimiento de las nanofibras de TiO_2 debido al proceso de densificación (Miao et al., 2004).

Además, según lo reportado en el trabajo de Chen & Mao (2007), el tamaño de las nanofibras varía desde 500 a 700 nm de diámetro y varios micrones de longitud; cuya longitud concuerda con lo obtenido en este trabajo, a pesar de que el diámetro obtenido corresponde al doble de lo reportado por Chen & Mao (2007), esto puede deberse a que utilizan una membrana de alúmina anódica (AAM) como plantilla, cuyo diámetro de la fibra está establecida en la membrana.

3.5. Análisis de adherencia de la película al sustrato de vidrio

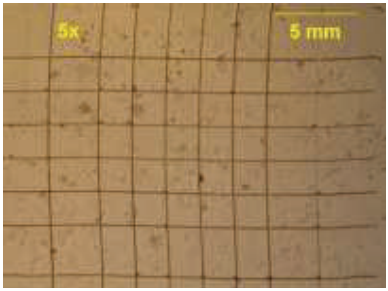
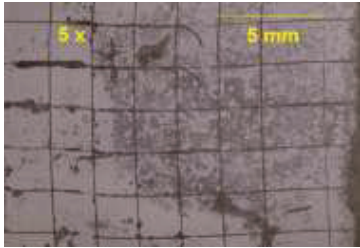
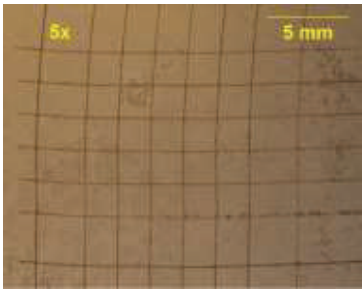
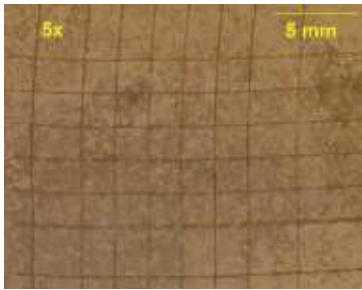
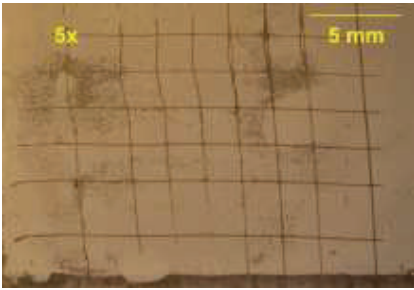
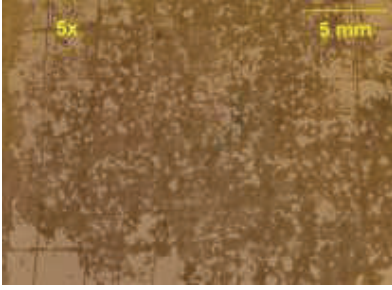
La evaluación de la adherencia de la película de TiO₂ al sustrato vidrio se realizó examinando el entramado de cortes con un el microscopio óptico a 5X aumentos, y comparando con la tabla del estándar ISO 2409 que se muestra en la Tabla 3.5.

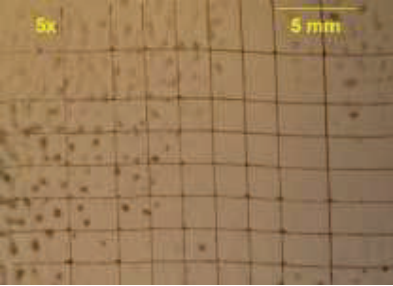
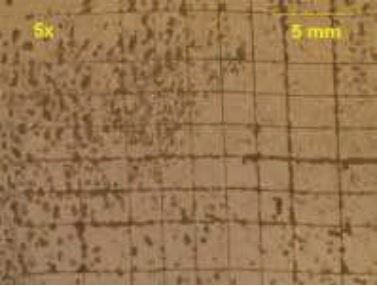
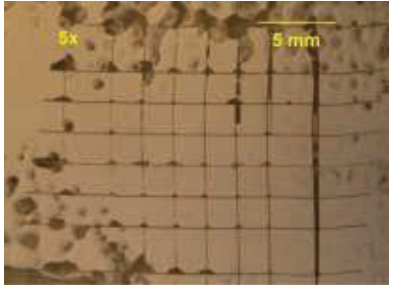
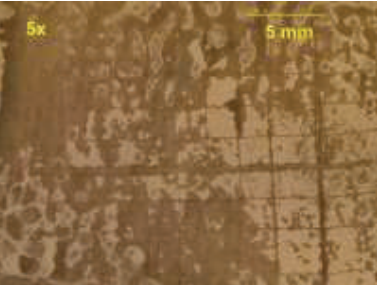
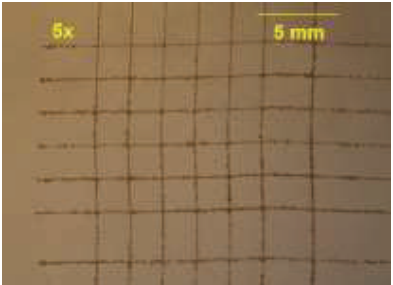
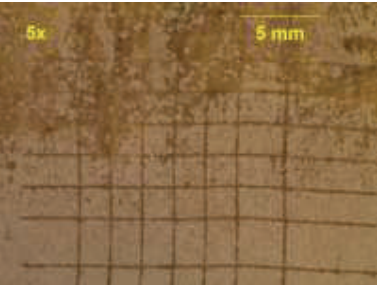
Tabla 3.5. Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión.

| Aspecto de ejemplo | | Descripción | Clasificación | |
|---|---|--|---------------|------|
| Retirada mínima | Retirada máxima | | ISO | ASTM |
|  | | Los bordes de los cortes están completamente lisos; no se desprende ninguno de los cuadrados del entramado. | 0 | 5B |
|  |  | Desprendimiento de fragmentos del revestimiento en las intersecciones de los cortes. Se ve afectado un área con corte en cruz no superior al 5%. | 1 | 4B |
|  |  | El revestimiento se ha descascarillado a lo largo de los bordes y/o en las intersecciones de los cortes. Se ve afectado un área con corte en cruz superior al 5% pero no superior al 15%. | 2 | 3B |
|  |  | El revestimiento se ha descascarillado a lo largo de los bordes de los cortes total o parcialmente en grandes tiras, y/o se ha descascarillado total o parcialmente en diferentes partes de los cuadrados. Se ve afectado un área con corte en cruz superior al 15% pero no superior al 35%. | 3 | 2B |
|  |  | El revestimiento se ha descascarillado a lo largo de los bordes de los cortes en grandes tiras y/o algunos cuadrados se han desprendido total o parcialmente. Se ve afectado un área con corte en cruz superior al 35% pero no superior al 65%. | 4 | 1B |
|  |  | Cualquier grado de descascarillado que no pueda clasificarse incluso con la clasificación 4 o 1B | 5 | 0B |

De esta forma se analizará los patrones que tienen los sustratos después de la prueba de adhesión.

Tabla 3.6. Evaluación de las películas de TiO₂ sobre vidrio.

| ANTES | DESPUÉS | CLASIFICACIÓN |
|--|---|---------------|
| MUESTRA A | | |
|  <p>5x 5 mm</p> |  <p>5x 5 mm</p> | 3 |
| MUESTRA B | | |
|  <p>5x 5 mm</p> |  <p>5x 5 mm</p> | 3 |
| MUESTRA C | | |
|  <p>5x 5 mm</p> |  <p>5x 5 mm</p> | 4 |

| ANTES | DESPUÉS | CLASIFICACIÓN |
|---|--|---------------|
| MUESTRA D | | |
|  |  | 2 |
| MUESTRA E | | |
|  |  | 4 |
| MUESTRA COMERCIAL | | |
|  |  | 3 |

Tras realizar el análisis de adherencia se puede observar que la muestra C y E son las que se han afectado mayormente, alcanzando una clasificación 4 bajo la norma ISO 2509, es decir, que la película se ve afectada entre el 35% y 65% dado que varios cuadrados trazados se han desprendido totalmente. En tanto que, la muestra D es la que menor se ha afectado, quedando intactos los cuadrados y viéndose afectados solo los bordes de los mismos, es decir, posee una afectación entre el 5% al 15% de la superficie.

Esto se ve contrastado con la alta porosidad de las películas C y E, dado que una porosidad demasiado grande en las películas podría causar un colapso más fácil durante las calcinaciones y luego deprimir la fuerza adhesiva entre las partículas de dióxido de titanio, así como del sustrato (Fan et al., 2010).

La clasificación de la adherencia de las películas realizadas, está congruente al trabajo realizado por Chen & Dionysiou (2006), en el que las películas de TiO_2 calcinadas a una temperatura de 400°C tienen una clasificación 2B de acuerdo a la norma ASTM 3359B método D, que corresponde a una clasificación 3 bajo la norma ISO 2409, a la que califican como regular. En tanto que las películas de TiO_2 calcinadas a una temperatura de 500°C tienen una clasificación 4B de acuerdo a la norma ASTM 3359B método D, que corresponde a una clasificación 1 bajo la norma ISO 2409, calificándola como buena. Estos resultados demuestran que el aumento de la temperatura de calcinación da como resultado una mejora de la estabilidad mecánica de la película

3.6. Análisis de la estructura cristalina de la película porosa

La estructura cristalina del TiO_2 fue determinada a partir del análisis por difracción de rayos X (DRX) para cada una de las películas. Los difractogramas de cada muestra se puede observar en el ANEXO 8. En la Figura 3.7 se presenta una comparación de las gráficas obtenidas mediante DRX.

Los picos en ángulos de difracción de 25.36° , 37.88° , 48.1° , 53.95° , 55.16° y 62.8° , corresponden a las reflexiones de los planos de cristal de anatasa, (101), (004), (200), (105), (211) y (204), respectivamente (Lei et al., 2011). Estos picos han sido comparados con los obtenidos para cada una de las películas de TiO_2 como muestra la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Comparación de los ángulos de difracción de la fase anatasa para las películas de TiO₂.

| Ángulos de difracción Fase anatasa 2θ (°) * | 25.36 | 37.88 | 48.1 | 53.95 | 55.16 | 62.80 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MA | 25.16 | 37.79 | 47.99 | 54.16 | 54.98 | 62.89 |
| MB | 25.40 | 38.03 | 48.09 | 54.17 | 55,33 | 62.46 |
| MC | 25.20 | 37.78 | 47.87 | 53.98 | 55.10 | 62.95 |
| MD | 25.17 | 37.51 | 47.76 | 54.00 | 54.85 | 62.54 |
| ME | 25.29 | 37.84 | 48.12 | 53.90 | 54.96 | 62.63 |
| MC | 25.28 | 37.88 | 47.90 | 53.84 | 55.01 | 62.82 |

(* Fuente: Lei et al., 2011)

En la Figura 3.7 se observa que todas las películas de TiO₂ evaluadas consisten en anatasa como una fase única, dado que todos los picos de ángulos de difracción son cercanos a los presentados por Lei et al. (2001), la variación puede deberse a la presencia de los residuos de los demás componentes utilizados en las pastas de serigrafía. En el ANEXO 8 se observan los difractogramas de las muestras.

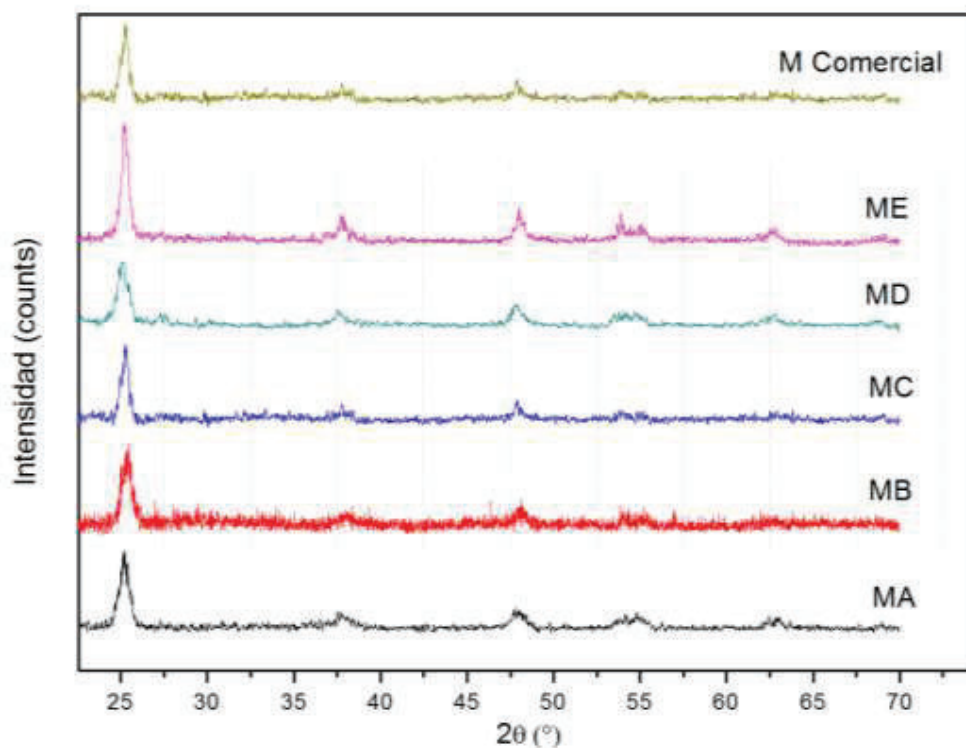


Figura 3.7. Difractogramas de las películas de TiO₂ obtenidas con diferentes pastas de serigrafía.

En la Figura 3.7 se puede observar que la película MB es la que presenta mayor ruido, lo cual puede deberse a la alta porosidad que presenta esta película y por lo tanto existe la presencia de aire en el interior de la misma. Además, las líneas de difracción se ensanchan con el aumento del peso molecular de PEG, lo que indica que el tamaño de los nanocristales disminuye por lo tanto la intensidad de los picos en el difractoograma disminuye (Calderon et al., 2014).

3.7. Análisis de la capacidad de absorción de la película porosa

Con la finalidad de determinar la capacidad de absorción del pigmento de flor de Jamaica en las películas de TiO₂ se realizó la curva de calibración del pigmento, conociendo previamente que la longitud de onda de máxima absorción del pigmento de flor de Jamaica es 542.065 nm. Posteriormente, se obtuvieron las absorciones a diferentes concentraciones conocidas del pigmento, frente a las absorciones de las muestras de concentración desconocida, relacionándolas mediante la Ley de Beer y obteniendo un comportamiento lineal en la curva de calibración. A continuación, se obtuvieron los parámetros de la recta, y se ajustaron las absorciones de las muestras conocidas.

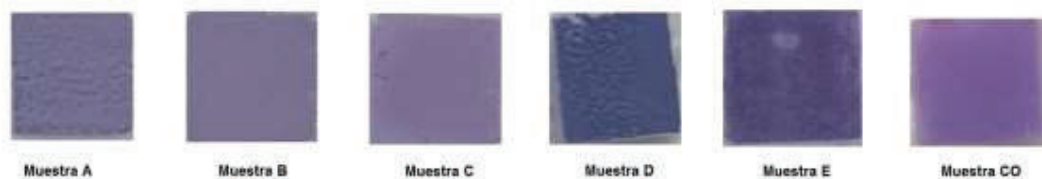


Figura 3.8. Películas tinturadas con pigmento de flor de Jamaica.

Obteniéndose las siguientes concentraciones:

Tabla 3.8. Absorbancia de las películas de TiO₂.

| Muestras | C (mg/L) | Absorbancia |
|----------|----------|-------------|
| MA | 1.28 | 0,03140 |
| MB | 1.29 | 0,03180 |
| MC | 1.30 | 0,03200 |
| MD | 3.70 | 0,04835 |
| ME | 1.98 | 0,05230 |
| CO | 1.81 | 0,04720 |

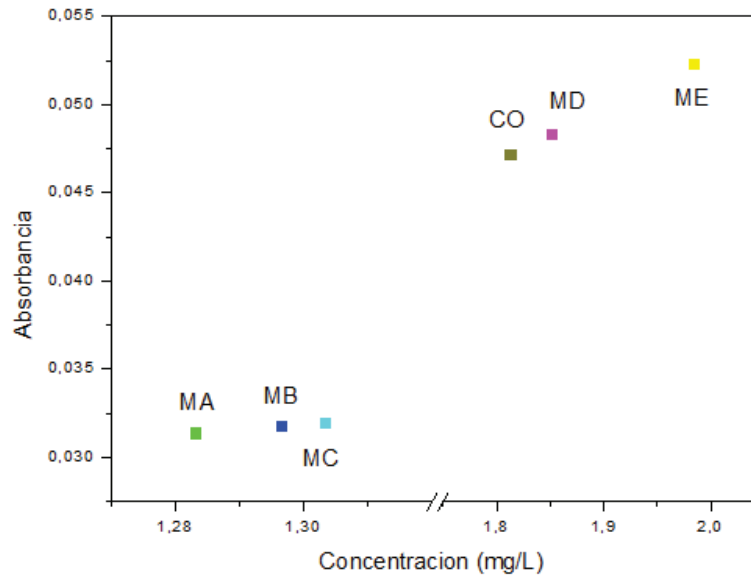


Figura 3.9. Absorbancia del pigmento en las películas de TiO₂.

Se observa que la absorbancia del pigmento absorbido por las películas de las muestras MD y ME supera la absorbancia del pigmento absorbido por la película de la muestra comercial, en tanto que la absorbancia del pigmento absorbido por las películas de las muestras MA, MB y MC, no superan la absorbancia de la muestra comercial. Sin embargo, cabe mencionar que la diferencia de absorbancia entre cada una de las muestras no supera el 1%.

En este caso se observa este comportamiento debido a la adición de PEG en las películas, tal como lo reporta Ramírez, A. (2009) la relación PEG/TiO₂ influye en la absorbancia de las películas, por ejemplo: a medida que la relación PEG/TiO₂ aumenta, las películas pierden capacidad de absorción. Además, mientras menor sea el peso molecular del PEG, aumenta la capacidad de absorción de las películas de TiO₂.

3.8. Análisis de la resistividad de la película porosa

Se caracterizó las propiedades eléctricas de las películas de TiO₂ mediante el método de cuatro puntas. Las mismas que muestran un comportamiento óhmico de acuerdo a la Figura 3.10, es decir, a medida que se incrementa la corriente, el voltaje va aumentando de forma lineal.

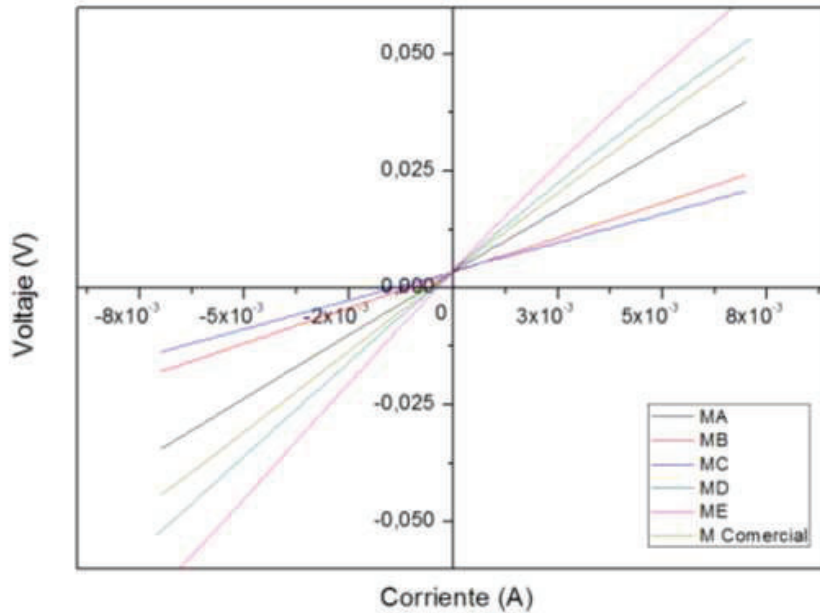


Figura 3.10. Curva Voltaje- Intensidad bajo el método de cuatro puntas.

De acuerdo al método de Van de Pauw, la resistividad se obtiene mediante la ecuación:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right] \times f$$

Donde:

ρ : Resistividad [$\Omega \cdot \mu\text{m}$]

d : Espesor de la película [μm]

f : Factor geométrico, es función de la relación de resistencia.

El factor geométrico se calcula mediante la ecuación:

$$\frac{Q - 1}{Q + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[\frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}} \right]$$

Considerando que:

$$Q = \frac{R_{21,34}}{R_{32,41}}$$

Si Q es menor que uno, se toma su recíproco, y se encuentra el valor de f para este número.

Obteniendo los resultados de resistividad y resistencia para cada una de las películas como se muestra en la Tabla 3.9 y en la Figura 3.11.

Tabla 3.9. Resistividad y resistencia de películas de TiO₂.

| Muestra | Resistividad ($\Omega \cdot m$) | Rs (Ω) |
|---------|-----------------------------------|-----------------|
| ME | 1,3696E-05 | 68,4802 |
| MD | 1,2462E-05 | 61,7567 |
| CO | 1,14568E-05 | 57,2838 |
| MA | 1,06079E-05 | 53,0395 |
| MB | 6,18977E-06 | 30,9489 |
| MC | 4,49453E-06 | 22,4726 |

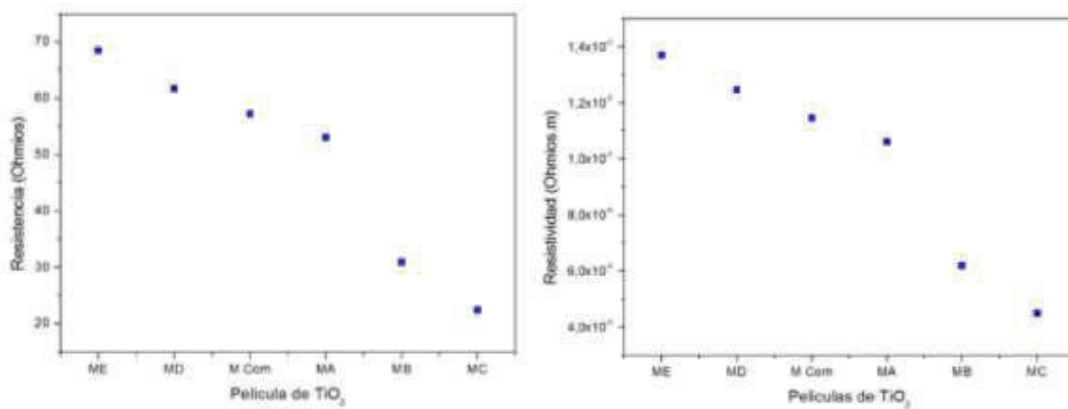


Figura 3.11. Resistencia y resistividad obtenidas para cada una de las películas de TiO₂ obtenidas con las pastas MA, MB, MC, MD, ME y CO.

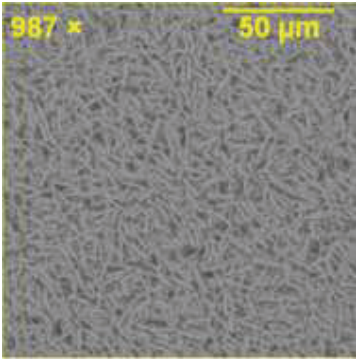
Se puede observar que la muestra E presenta la mayor resistencia, en tanto que la muestra C es aquella que presenta menos resistencia al paso de corriente. Sin embargo, los valores obtenidos difieren mucho en comparación con lo reportado por Senain et al., cuya resistencia y resistividad son de aproximadamente $8E+07\Omega$ y $3.20E+03 \Omega \cdot cm$ respectivamente. Esto se debe a que el análisis se realizó sobre vidrio cubierto de FTO (óxido de estaño dopado con flúor), un conductor transparente utilizado en la fabricación de celdas solares; que influyó notablemente en los valores obtenidos de los parámetros eléctricos (Senain et al., n.d.).

La influencia de la resistividad en las celdas solares es importante, debido a que informa sobre la capacidad de la película porosa en hacer pasar electrones a través de un grano a otro, esto se produce si se garantiza una amplia superficie para el paso de electrones, y además la obtención de una buena cristalinidad después de la calcinación (Senain et al., n.d.).

3.9. Selección de una película porosa

La película seleccionada para la aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) es la película obtenida con la pasta MD, cuyas características son las siguientes:

Tabla 3.10. Características de la película de TiO₂ obtenida con las pasta MD.

| PROPIEDADES | PELÍCULA MD |
|--|---|
| Estructura morfológica <ul style="list-style-type: none"> • Forma: • Tamaño: • Porosidad superficial: | Fibras 9.68 μm de largo y 1.34 μm de diámetro. 35.94% |
| Apariencia |  |
| Adherencia (Norma ISO 2409) | 2, equivalente a 3B bajo la norma ASTM 3359. |
| Estructura cristalina | TiO ₂ en fase anatasa. |
| Absorbancia | 0.04835 |
| Resistencia | 61.7567Ω |

Se ha seleccionado la película MD debido a que presenta una buena absorbancia de UV de baja energía, en comparación con la absorbancia que presenta la película comercial CO. Además, presenta una buena adherencia al sustrato, capaz de permanecer durante el ensamble de la celda solar. Otra característica importante, es la formación de fase anatasa en su estructura cristalina, debido a que la fase anatasa se caracteriza por tener buenas propiedades fotocatalíticas demostrado por varios autores como Chen & Mao, (2007) y Ma et al., (2003). Sin embargo, presenta una mayor resistencia al paso de electrones de una fibra a otra, pero no de un valor significativo.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- El tamaño de partícula de TiO_2 depende del pH de la solución obtenida durante el proceso de hidrólisis, es así que un mayor tamaño de partícula se obtiene con un pH entre 6 a 8. En tanto que la fase cristalina del TiO_2 depende de la temperatura de calcinación del sol-gel, entre 400 y 500 °C se obtiene una fase anatasa pura, y a una temperatura superior empieza la formación de la fase rutilo.
- El método de síntesis sol-gel permitió obtener TiO_2 nanoparticulado y submicroparticulado, mediante el método 1 se obtuvieron partículas del orden de 22 nm; en tanto que, mediante el método 2 se obtuvieron partículas del orden 355 nm debido al envejecimiento que se le dio al sol-gel provocando la aglomeración de las partículas.
- La técnica de serigrafía (screen printing) constituyó un buen método para depositar las películas de TiO_2 , dada su buena adaptabilidad a las pastas utilizadas, así como también al sustrato empleado. Además, permitió la obtención de películas delgadas de TiO_2 con un espesor y morfología uniforme, así como un tamaño de partícula y área superficial controlada; lo cual es importante al momento de ensamblar celdas solares dado que su adecuado control determina el buen rendimiento de la misma.
- El uso de polietilenglicol PEG constituyó el aditivo más importante en la formación de las películas de TiO_2 , debido a que proporciona viscosidad a la pasta de serigrafía, evita la formación de grietas debido a su combinación con el precursor TiO_2 y produce porosidades en las películas al momento de la calcinación.
- Los análisis Raman y DRX demostraron que las nanopartículas de TiO_2 obtenidas, así como las películas porosas de TiO_2 respectivamente, se encuentran en fase anatasa.

- Se obtuvieron películas porosas de TiO_2 estables y libres de grietas y fisuras, gracias a la coexistencia entre el ácido acético y el agua en las pastas de serigrafía obtenidas, independientemente del número de capas que se depositaron de acuerdo a lo observado en las micrográficas obtenidas por SEM (Anexo 8).
- Las microfibras de TiO_2 alcanzaron un tamaño aproximado entre 9 μm de largo y 1 μm diámetro, obtenidas mediante el análisis SEM.
- Las películas presentaron una mayor porosidad a medida que la relación PEG- TiO_2 aumentaba, así las muestras con una relación PEG- TiO_2 igual a 1 tienen mayor porosidad que aquellas cuya relación es 0.5, esto debido a que el PEG se elimina cuando llega a una temperatura de calcinación de 450°C, dejando espacios vacíos y formando una membrana porosa.
- La película comercial es menos rugosa que las películas obtenidas en este trabajo, es así que la muestra con menor porosidad es la D con un 35.94% de porosidad frente a 6.85% de la película comercial.
- Las muestras D y E tienen una capacidad de absorción superior a la absorción de la muestra comercial, a pesar de tener una menor porosidad en comparación con las muestras B y C, esto debido a que la cantidad absorbida de pigmento es independiente del espesor y porosidad de la película.
- Las películas porosas de TiO_2 resultaron altamente resistivas, algo que se esperaba al ser un material semiconductor.

4.2. Recomendaciones

- Se recomienda el uso de un aglutinante, por ejemplo, etilcelulosa, para que la pasta adquiera mayor viscosidad y se adhiera mejor a la superficie del vidrio.
- Como trabajo futuro se propone variar la temperatura y el tiempo de calcinación de las películas después de depositarlas sobre el sustrato, para determinar el comportamiento de la rugosidad en las mismas y la densificación de las películas, ya que al producirse la densificación de las fibras de TiO_2 puede disminuirse la resistividad debido a que se encuentran más cercanas.
- Se recomienda realizar el estudio del comportamiento de las películas al realizarlas con PEG (wt.:8000, 20000 y 32000), dado que a mayor peso molecular del PEG, se obtienen mejores características en las películas como la absorbancia.
- Se recomienda variar la cantidad de ácido acético para determinar la relación de pH con el tamaño de las fibras, como lo especifica Jahromi, et al.
- Se recomienda utilizar Triton X-100 para la formación de la película, pues actúa como un estabilizador para evitar la precipitación en solución y al mismo tiempo se utiliza para aumentar la conductividad de las películas (Senain et al., n.d.).
- Se recomienda realizar un estudio de la influencia del espesor de las películas de TiO_2 y del número de capas en la absorbancia de las películas.

Referencias bibliográficas

- Agudelo, L., Escobar, D., De La Roche, J., Restrepo, E., & Arango, P. (2014). Producción de películas delgadas de TiO₂ obtenidas por la técnica de arco catódico. *Scientia et Technica*, 19(1), 84–88.
- Alagarasi, A. (2011). Chapter - Introduction To Nanomaterials.
- Bahnemann, D., Henglein, A., & Spanhel, L. (1984). Detection of the intermediates of colloidal TiO₂-catalysed photoreactions. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 78, 151. <http://doi.org/10.1039/dc9847800151>
- Bai, Y., Angelis, F. D., Bisquert, J., & Wang, P. (2014). Titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications. *Chem. Rev.*, 10131–10176. <http://doi.org/10.1021/cr400606n>
- Balachandran, U., & Eror, N. G. (1982). Raman spectra of titanium dioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 42(3), 276–282. [http://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](http://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8)
- Benkstein, K., Kopidakis, N., Van de Lagemaat, J., & Frank, A. (2003). Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(31), 7759–7767. <http://doi.org/10.1021/Jp0226811>
- Bhat, M. A., Nayak, B. K., Nanda, A., & Lone, I. H. (2016). *Nanotechnology, Metal Nanoparticles, and Biomedical Applications of Nanotechnology. Nanotechnology Applications for Improvements in Energy Efficiency and Environmental Management*. <http://doi.org/10.4018/978-1-4666-6304-6.ch005>
- Brookhaven Instruments Corporation. (1995). Instruction Manual for 90PLUS/BI-MAS Multi Angle Particle Sizing Option Operation Manual (p. 56). Retrieved from https://www.artisanng.com/info/PDF__42726F6F6B686176656E5F3930506C75735F4D616E75616C.pdf
- Bu, S., Jin, Z., Liu, X., Yang, L., & Cheng, Z. (2004). Fabrication of TiO₂ porous thin films using peg templates and chemistry of the process. *Materials Chemistry and Physics*, 88(2–3), 273–279. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.033>
- Bu, S., Jin, Z., Liu, X., Yang, L., & Cheng, Z. (2005). Synthesis of TiO₂ porous thin films by polyethylene glycol templating and chemistry of the process. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(5), 673–679. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.12.025>
- Calderon-Moreno, J. M., Preda, S., Predoana, L., Zaharescu, M., Anastasescu, M., Nicolescu, M., ... Serban, B. (2014). Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Ceramics International*, 40(1), 2209–2220. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.139>

- Chen, X., & Mao, S. S. (2006). Synthesis of Titanium Dioxide (TiO_2) Nanomaterials, 6(4). <http://doi.org/10.1166/jnn.2006.160>
- Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959. <http://doi.org/10.1021/cr0500535>
- Chen, Y., & Dionysiou, D. D. (2006). Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO_2 films prepared by the P-25 powder-modified sol–gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244(1–2), 73–82. <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.056>
- Chopra, K. L., Paulson, P. D., & Dutta, V. (2004). Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(23), 69–92. <http://doi.org/10.1002/pip.541>
- Estrella, J. (2016). *Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico*. Retrieved from [http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/18560/Mediciones Electricas por el metodo de cuatro puntas en peliculas delgadas de interes fotovoltaico.pdf?sequence=1](http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/18560/Mediciones%20Electricas%20por%20el%20metodo%20de%20cuatro%20puntas%20en%20peliculas%20delgadas%20de%20interes%20fotovoltaico.pdf?sequence=1)
- European Commission. (2013). Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities. <http://doi.org/10.2777/76945>
- Fan, K., Liu, M., Peng, T., Ma, L., & Dai, K. (2010). Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO_2 film for dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy*, 35(2), 555–561. <http://doi.org/10.1016/j.renene.2009.07.010>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <http://doi.org/10.1038/238037a0>
- Giraldo, M., & Robledo, L. (2015). *Estudio por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) del Soporte de TiO_2 sobre Vidrio para la Degradación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Universidad Tecnológica de Pereira. Retrieved from <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/6020/541395G516e.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Guerrero, V. H., Dávila, J. L., Pontón, P., Galeas, S., Rosas, N., Sotomayor, V., & Valdivieso, C. (2011). *Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales E Industriales*.
- Hofmann, H. (2009). Advanced nanomaterials.
- Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Péchy, P., & Grätzel, M. (2007). Fabrication of screen-printing pastes from TiO_2 powders for dye-sensitised solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7), 603–612. <http://doi.org/10.1002/pip.768>

- Joshi, M., Bhattacharyya, A., & Wazed Ali, S. (2008). Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 33, 304–317. Retrieved from <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/2019/1/IJFTR33%283%29304-317.pdf>
- Kalantar-Zadeh, K., & Fry, B. (2008). *Nanotechnology-enabled sensors. Nanotechnology-Enabled Sensors*. <http://doi.org/10.1007/978-0-387-68023-1>
- Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4), 394–412. <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>
- Lee, D., Omolade, D., Cohen, R. E., & Rubner, M. F. (2007). pH-Dependent Structure and Properties of TiO₂/SiO₂ Nanoparticle Multilayer Thin Films. *Chemistry of Materials*, 19(6), 1427–1433. <http://doi.org/10.1021/cm070111y>
- Lei, J., Li, X., Li, W., Sun, F., Lu, D., & Yi, J. (2011). Arrayed porous iron-doped TiO₂ as photoelectrocatalyst with controllable pore size. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8167–8172. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.121>
- Limmer, S., Seraji, S., Forbess, M., Wu, Y., Chou, T., Nguyen, C., & Cao, G. (2001). Electrophoretic Growth of Lead Zirconate Titanate Nanorods. *Adv. Mater.*, 13(16), 1269–1272. [http://doi.org/10.1002/1522-2875\(20010816\)13:16<1269::AID-ADMA1269>3.0.CO;2-3](http://doi.org/10.1002/1522-2875(20010816)13:16<1269::AID-ADMA1269>3.0.CO;2-3)
- Ma, T., Kida, T., Akiyama, M., Inoue, K., Tsunematsu, S., Yao, K., ... Abe, E. (2003). Preparation and properties of nanostructured TiO₂ electrode by a polymer organic-medium screen-printing technique. *Electrochemistry Communications*, 5(4), 369–372. [http://doi.org/10.1016/S1388-2481\(03\)00070-5](http://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00070-5)
- Macwan, D. P., Dave, P. N., & Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46(11), 3669–3686. <http://doi.org/10.1007/s10853-011-5378-y>
- Mani, J., Sakeek, H., Habouti, S., Dietze, M., & Es-Souni, M. (2012). Macro–meso-porous TiO₂, ZnO and ZnO–TiO₂-composite thick films. Properties and application to photocatalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 2(2), 379–385. <http://doi.org/10.1039/C1CY00302J>
- Miao, L., Tanemura, S., Toh, S., Kaneko, K., & Tanemura, M. (2004). Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO₂ nanorods by a heating-sol–gel template process. *Journal of Crystal Growth*, 264(1–3), 246–252. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.027>
- Mosquera, E. (2016). *Obtención de Películas Delgadas de Dióxido de Titanio sobre Superficies Vítreas para Generar Propiedades Autolimpiables*. Escuela Politécnica Nacional.

- Mosquera, E., Rosas, N., Debut, A., & Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel. *Revista Politécnica*, 36(3).
- Ramírez, 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*. Universidad Industrial de Santander.
- Sangoluisa, M. (2016). *Evaluación de la Eficiencia Energética de Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes (DSSC) Utilizando Pigmentos de la Flor de Jamaica*. Escuela Politécnica Nacional.
- Senain, I., Nayan, N., & Saim, H. (n.d.). Structural and Electrical Properties of TiO₂ Thin Film Derived from Sol-gel Method using Titanium (IV) Butoxide. *International Journal of Integrated Engineering (Issue on Electrical and Electronic Engineering)* *International Journal of Integrated Engineering (Issue on Electrical and Electronic Engineering)*. Retrieved from <https://core.ac.uk/download/pdf/12006907.pdf>
- Siegel, R. W. (1994). Nanophase Materials: Synthesis, Structure, and Properties (pp. 65–105). Springer Berlin Heidelberg. http://doi.org/10.1007/978-3-662-00461-6_4
- Su, C., Hong, B.-Y., & Tseng, C.-M. (2004). Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96(3), 119–126. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.132>
- Vaidyanathan, R., Gopalram, S., Kalishwaralal, K., Deepak, V., Pandian, S. R. K., & Gurunathan, S. (2010). Enhanced silver nanoparticle synthesis by optimization of nitrate reductase activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75(1), 335–341. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.09.006>
- Wang, Z.-S., Yanagida, M., Sayama, K., & Sugihara, H. (2006). Electronic-Insulating Coating of CaCO₃ on TiO₂ Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells: Improvement of Electron Lifetime and Efficiency. *Chemistry of Materials*, 18(12), 2912–2916. <http://doi.org/10.1021/cm0603102>
- Xie, D., Feng, S., Lin, Y., Dong, G., Xiao, X., Li, X., & Zhou, X. (2007). Preparation of porous nanocrystalline TiO₂ electrode by screen-printing technique. *Chinese Science Bulletin*, 52(18), 2481–2485. <http://doi.org/10.1007/s11434-007-0372-0>
- Yan, X., & Chen, X. (2015). Titanium Dioxide Nanomaterials. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (pp. 1–38). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <http://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2335>
- Yasin, A., Guo, F., & Demopoulos, G. P. (2016). Aqueous, Screen-Printable Paste for Fabrication of Mesoporous Composite Anatase–Rutile TiO₂ Nanoparticle Thin Films for (Photo)electrochemical Devices. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4),

2173–2181. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01625>

Yu, R., Lin, Q., Leung, S.-F., & Fan, Z. (2012). Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. *Nano Energy*, 1(1), 57–72. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.002>

Zhang, W., He, Y., Zhang, M., Yin, Z., & Chen, Q. (2000). Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8), 912–916. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>

Anexos

ANEXO 1

DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LA PELÍCULA DE TiO₂

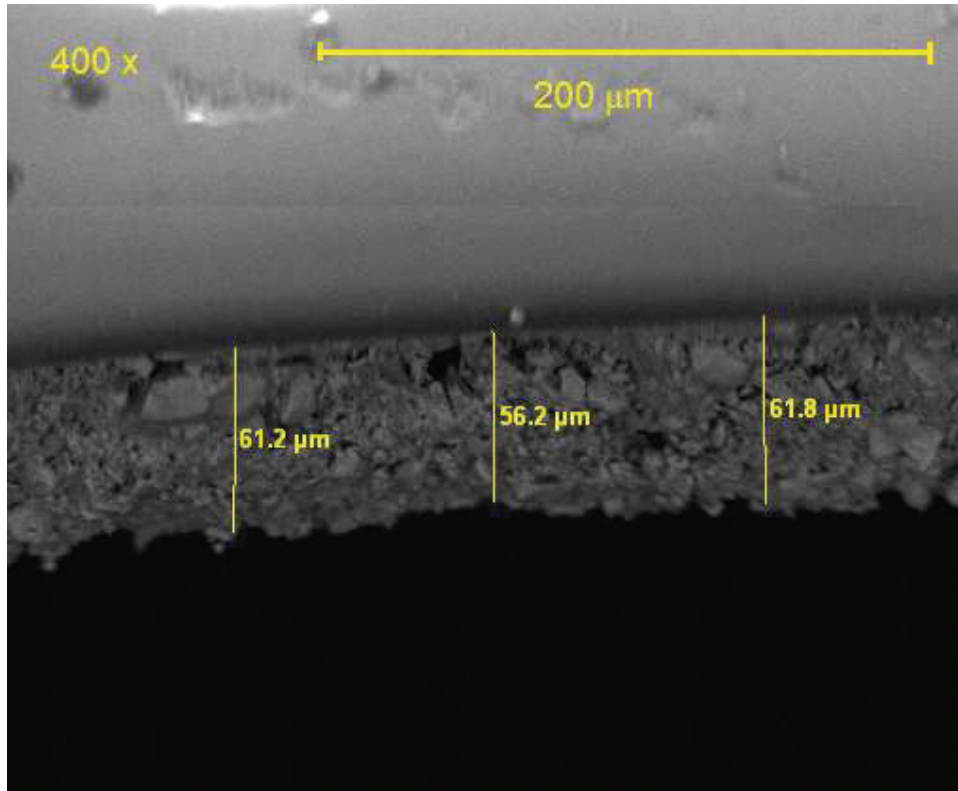


Figura A. 1. Obtención del espesor de la película porosa de TiO₂ mediante microscopía electrónica de barrido con un corte transversal de la muestra.

Tabla A.1. Valor promedio del espesor de una película de TiO₂.

| Medida | Espesor (μm) |
|----------|---------------------------|
| 1 | 61.20 |
| 2 | 56.20 |
| 3 | 61.80 |
| Promedio | 59.73 |

El espesor de una película delgada de TiO₂ calculada mediante la sección transversal fue entre 18 a 20 μm de acuerdo a Lee et al. (2009) y Xie et al. (2007) obtenidas por screen printing, valor que se asemeja con el espesor obtenido considerando que fueron depositadas tres capas, por lo tanto el valor oscilaría entre 60 μm aproximadamente.

ANEXO 2

CÁLCULO PARA LA OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL PIGMENTO DE FLOR DE JAMAICA EN LAS PELÍCULAS DE TiO₂

Con la finalidad de determinar la capacidad de absorbanza del pigmento de flor de Jamaica impregnado en las películas de TiO₂ se realizó la curva de calibración del pigmento empleando el método de adiciones estándar en el que se incluyen patrones o estándares de concentración conocida del pigmento, estos estándares deben ser mínimo cinco, cuyos valores van desde cero hasta valores igualmente espaciados en un rango lineal.

Para obtener los estándares de concentración fue necesario disolver 2ml de pigmento de flor de Jamaica en 0.1 ml de etanol. Posteriormente, se procedió a preparar seis soluciones diluidas de pigmento de flor de Jamaica tomando alícuotas de 0.025, 0.050, 0.075, 0.100, 0.200 y 0.300 ml de la solución madre y aforándola en 40 ml de etanol, como lo indica la Figura 2.4; obteniendo así las concentraciones respectivas para cada estándar.

Tabla A.2. Soluciones estándar para la curva de calibración.

| Estándar | V alícuota (mL) | FD' | FD'' | C (mg/L) |
|----------|-----------------|-------|---------|----------|
| 0 | 0.000 | 0.00 | 0 | 0 |
| 1 | 0.025 | 80.00 | 3200.00 | 0.6125 |
| 2 | 0.050 | 40.00 | 1600.00 | 1.2250 |
| 3 | 0.075 | 26.67 | 1066.67 | 1.8375 |
| 4 | 0.100 | 20.00 | 800.00 | 2.4500 |
| 5 | 0.200 | 10.00 | 400.00 | 4.9000 |
| 6 | 0.300 | 6.67 | 266.67 | 7.3500 |

Ejemplo de cálculo de la concentración para el estándar 1:

$$FD' = \frac{2mL}{V_{alícuota}} = \frac{2 mL}{0.025 mL} = 80$$

$$FD'' = FD' \times 40 mL = 80 \times 40 = 3200$$

$$C_1 = \frac{C_{extracto}}{FD''} = \frac{1959.7 \frac{mg}{L}}{3200} = 0.6125 \frac{mg}{L}$$

Donde:

FD: es factor de dilución

C_{extracto} : 1959,7 mg/L de acuerdo al estudio realizado por Sangoluisa, M. (2016).

Cada uno de estos patrones se analizó para conocer su absorbancia a una longitud de onda de 542,065 nm, que es la longitud de onda de máxima absorbancia del pigmento de flor de Jamaica, obteniendo los valores que se muestran en la Tabla A.2.

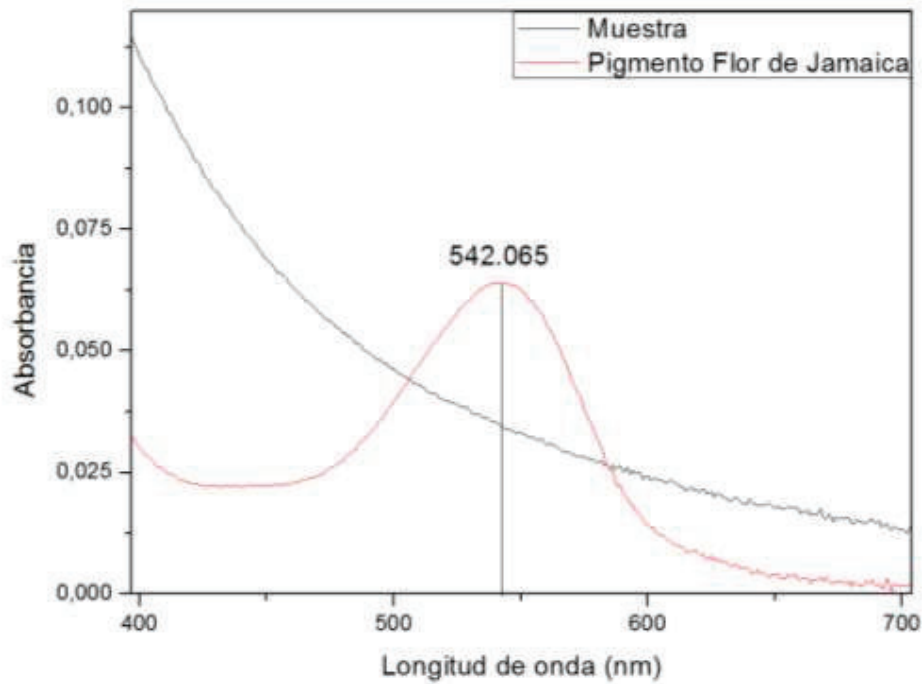


Figura A. 2. Comparación de la absorbancia del pigmento con la muestra.

Tabla A.3. Valores de la absorbancia en función de la concentración para el pigmento flor de Jamaica

| Medida | C (mg/L) | Absorbancia (nm) |
|--------|----------|------------------|
| 0 | 0 | 0,0022 |
| 1 | 0,375 | 0,0129 |
| 2 | 0,750 | 0,0201 |
| 3 | 1,125 | 0,0448 |
| 4 | 1,500 | 0,0648 |
| 5 | 3,000 | 0,1417 |
| 6 | 4,500 | 0,2136 |

Con los datos de la Tabla A.2., se procede a graficar la curva de calibración, como lo indica la Figura A.3.

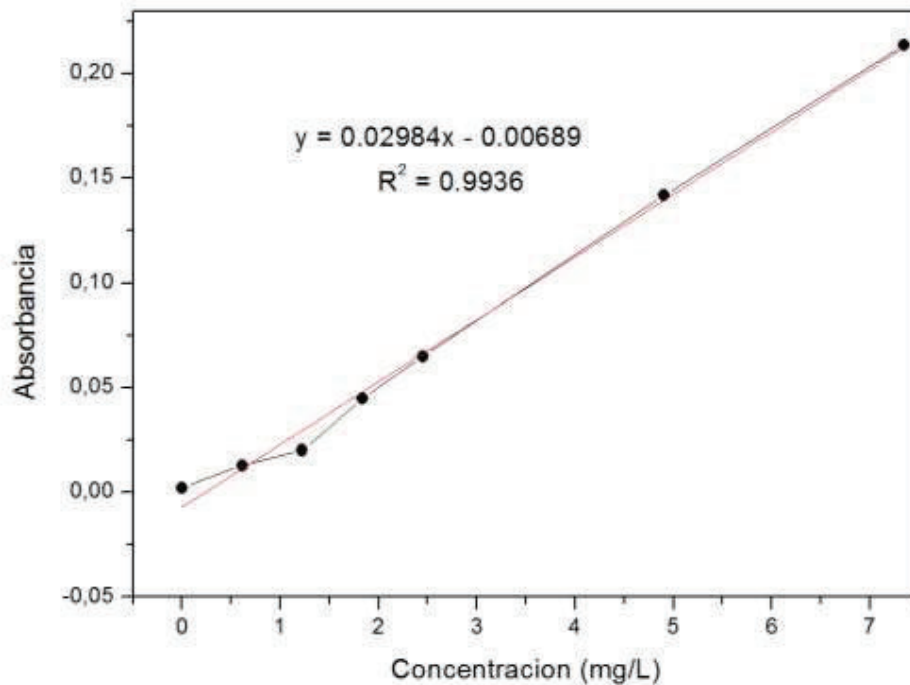


Figura A. 3. Curva de calibración de la absorbanza de la Flor de Jamaica.

Una vez determinada la curva de calibración de la flor de Jamaica, se obtuvo la ecuación de la gráfica para determinar la concentración de las muestras de pigmento absorbido en las películas de dióxido de titanio, conocida como Ley de Lambert-Beer.

$$A = 0,02984 C - 0,0068945 \quad (\text{Ec. A.1})$$

$$R^2 = 0,9936$$

Donde:

A: Absorbanza (nm)

C: Concentración (mg/L)

Calculo de la concentración de la muestra 1 del pigmento de flor de Jamaica impregnado en la película de TiO₂:

$$C = \frac{A + 0,0068945}{0,02984}$$

$$C = \frac{0,03140 + 0,0068945}{0,02984} = 1,283 \frac{mg}{L}$$

ANEXO 3

CÁLCULO DE LA RESISTIVIDAD DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

Se caracterizó las propiedades eléctricas de las películas de TiO₂ mediante el método de Van der Pauw o de cuatro puntas. En base al sistema de adquisición de datos V-I de celdas solares, se obtuvieron los datos de voltaje e intensidad en el rango descrito en la Tabla 2.3 para cada una de las películas de TiO₂. Las mismas que muestran un comportamiento óhmico de acuerdo a la Figura 3.10, es decir, a medida que se incrementa la corriente, el voltaje va aumentando de forma lineal.

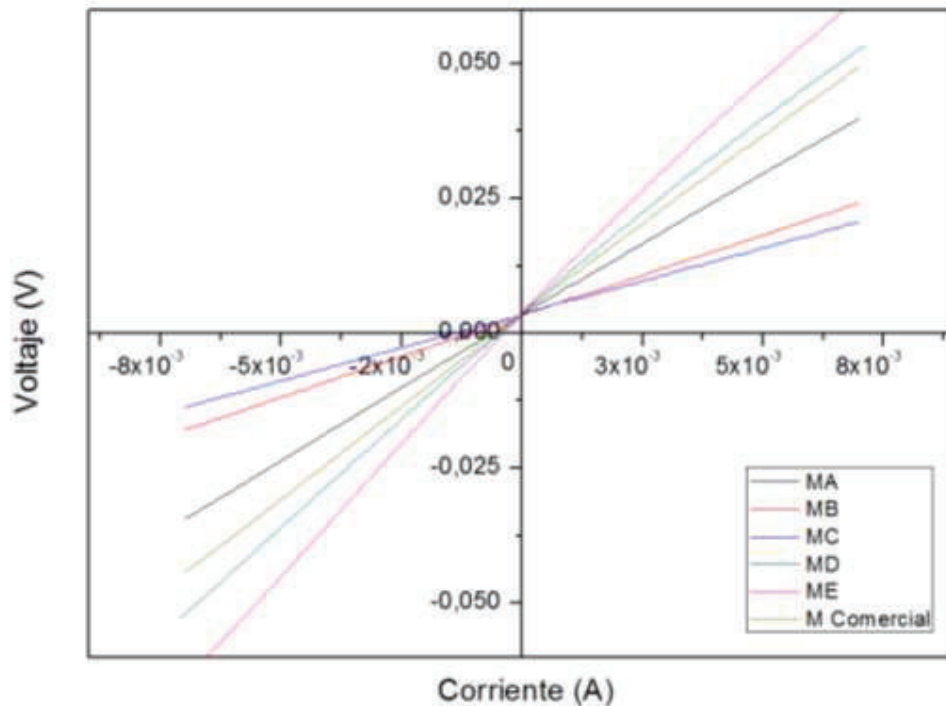


Figura A. 4. Voltaje - Intensidad bajo el método de cuatro puntas, suministrando corriente en los contactos 1-2, y midiendo voltaje en los contactos 4-3.

De acuerdo al método de Van de Pauw, la resistividad se obtiene mediante la ecuación:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right] \times f$$

Donde:

ρ : Resistividad [$\Omega \cdot \mu\text{m}$]

d : Espesor de la película, aproximadamente 59.73 [μm]

f : Factor geométrico, es función de la relación de resistencia.

El factor geométrico se calcula mediante la ecuación:

$$\frac{Q - 1}{Q + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[\frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}} \right]$$

Considerando que:

$$Q = \frac{R_{21,34}}{R_{32,41}} = \frac{R_H}{R_V}$$

Si Q es menor que uno, se toma su recíproco, y se encuentra el valor de f para este número.

Ejemplo de cálculo de la resistividad de la muestra A:

$$R_{1243} = 5.3227 [\Omega]$$

$$R_{4312} = 15.6107 [\Omega]$$

$$R_{21,34} = \frac{5.3227 + 15.6107}{2} = 10.4667 [\Omega]$$

$$R_{1243} = 12.0809 [\Omega]$$

$$R_{4312} = 13.9972 [\Omega]$$

$$R_{21,34} = \frac{12.0809 + 13.9972}{2} = 13.0390 [\Omega]$$

$$Q = \frac{R_{21,34}}{R_{32,41}} = \frac{10.4667}{13.0390} = 1.2458$$

A continuación se calcula el factor geométrico f :

$$\frac{Q - 1}{Q + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[\frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}} \right]$$

$$\frac{1,2458 - 1}{1,2458 + 1} = \frac{f}{\ln 2} \cosh^{-1} \left[\frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}} \right]$$

$$f = 0.9957$$

Finalmente, la resistividad se obtiene mediante la ecuación:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_{21,34} + R_{32,41}}{2} \right] \times f$$

$$\rho = \frac{\pi \times 59.73 \times 10^{-6}}{\ln 2} \left[\frac{10.4667 + 13.0390}{2} \right] \times 0.9957$$

$$\rho = 0.03129 \text{ m}\Omega$$

ANEXO 4

PELÍCULAS DE TiO_2 OBTENIDAS CON DIFERENTES PASTAS DE SERIGRAFÍA VISUALIZADAS EN MICROSCOPIO ÓPTICO

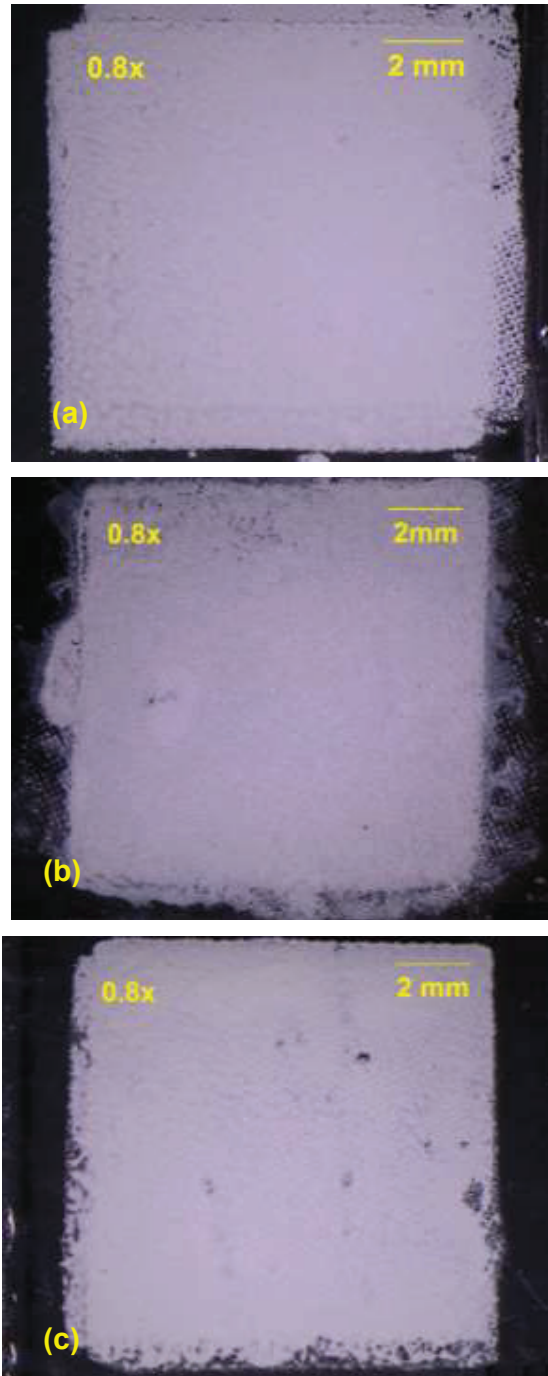


Figura A. 5. Películas de TiO_2 de tres capas depositadas sobre vidrio común con las (a) pasta MA, (b) pasta MB, (c) pasta MC.

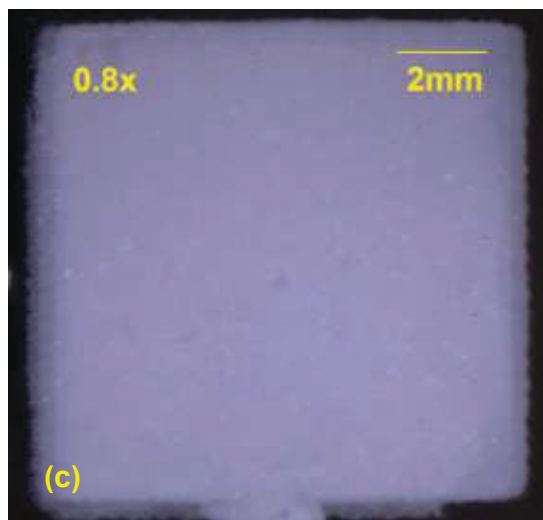
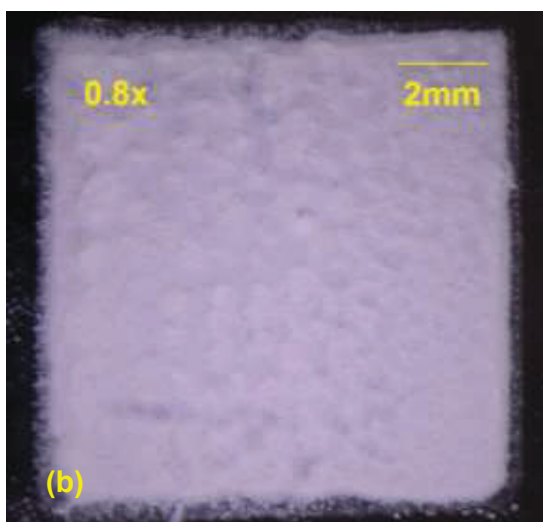
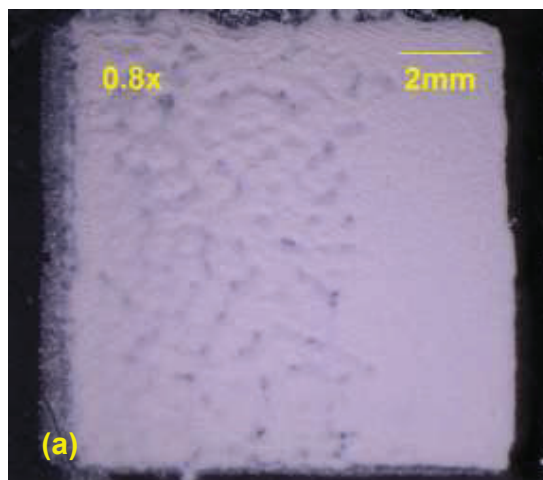


Figura A. 6. Películas de TiO_2 de tres capas depositadas sobre vidrio común con las (a) pasta MD, (b) pasta ME, (c) pasta CO.

ANEXO 5

ANÁLISIS SEM PARA CADA UNA DE LAS PELÍCULAS A DIFERENTES MAGNITUDES

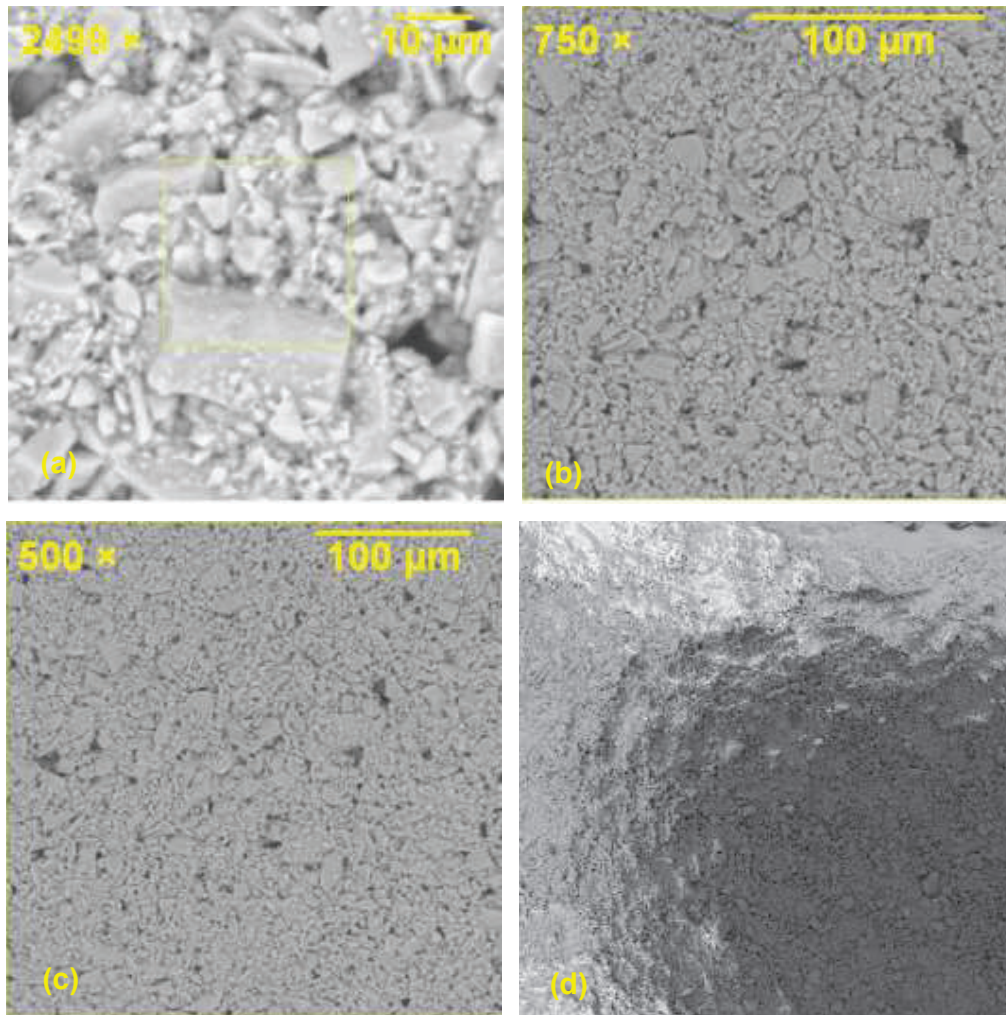


Figura A. 7. Micrografías SEM de la película de TiO₂ obtenida con la pasta MA, cuya relación PEG/TiO₂ es 1, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2499x, (b) 750x, (c) 500x y (d) 250x.

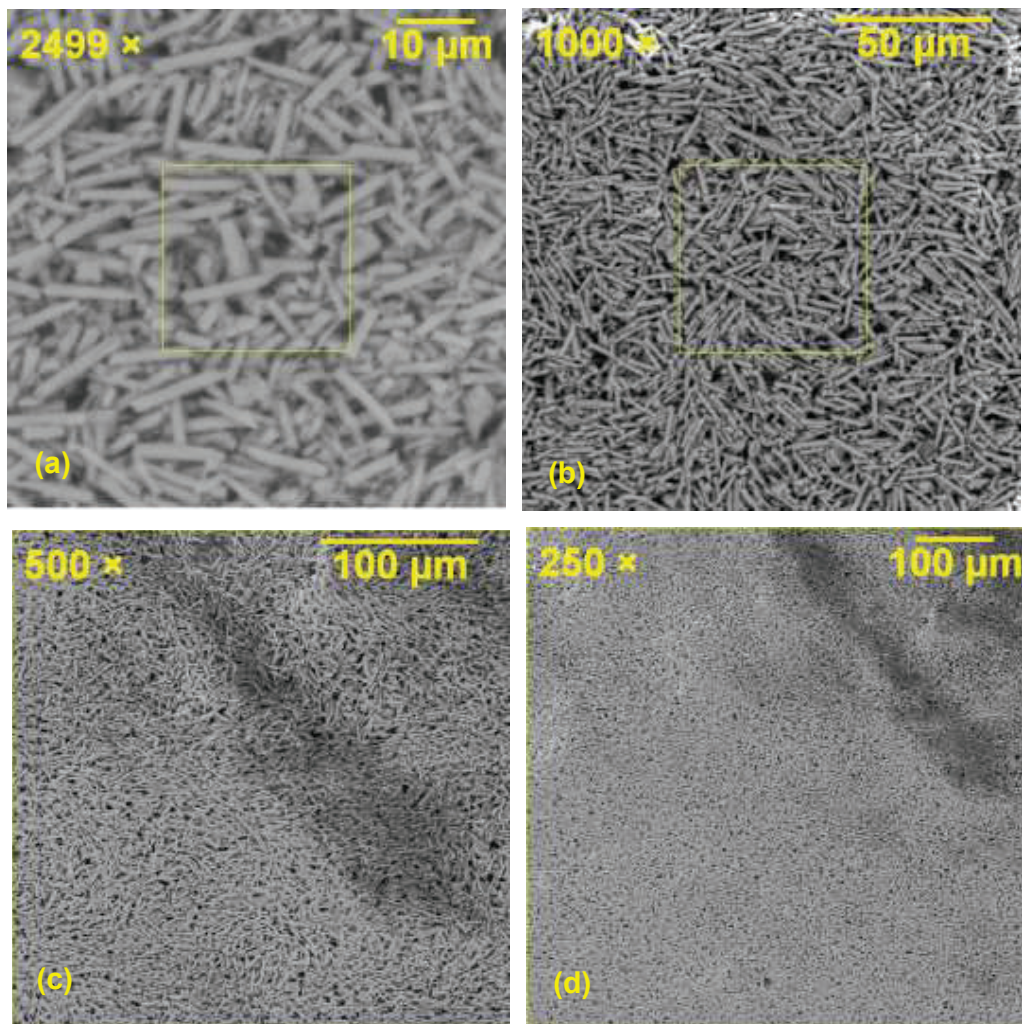


Figura A. 8. Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida con la pasta MB, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:3350), cuya relación PEG/ TiO_2 es 1, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2499x, (b) 1000x, (c) 500x y (d) 250x.

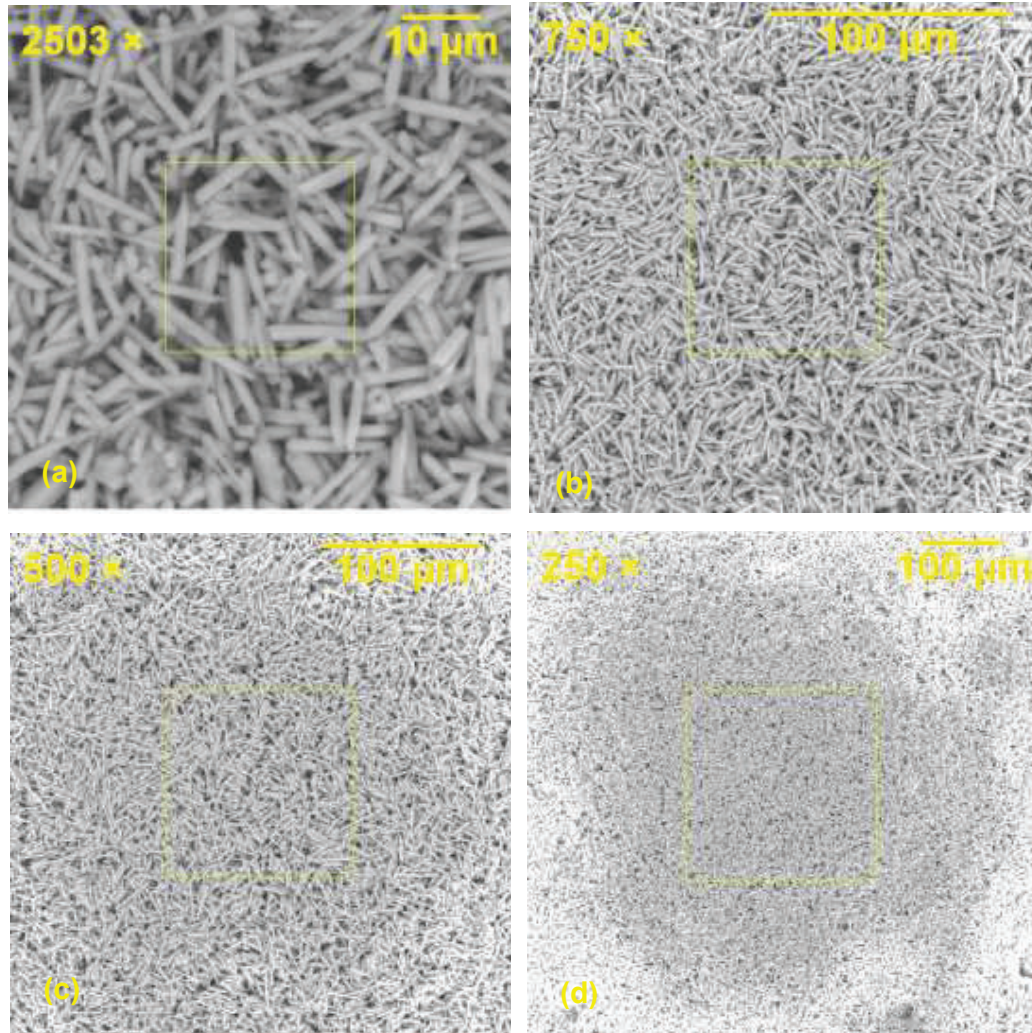


Figura A. 9. Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida con la pasta MC, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:3350), cuya relación PEG/ TiO_2 es 0.5, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2503x, (b) 750x, (c) 500x y (d) 250x.

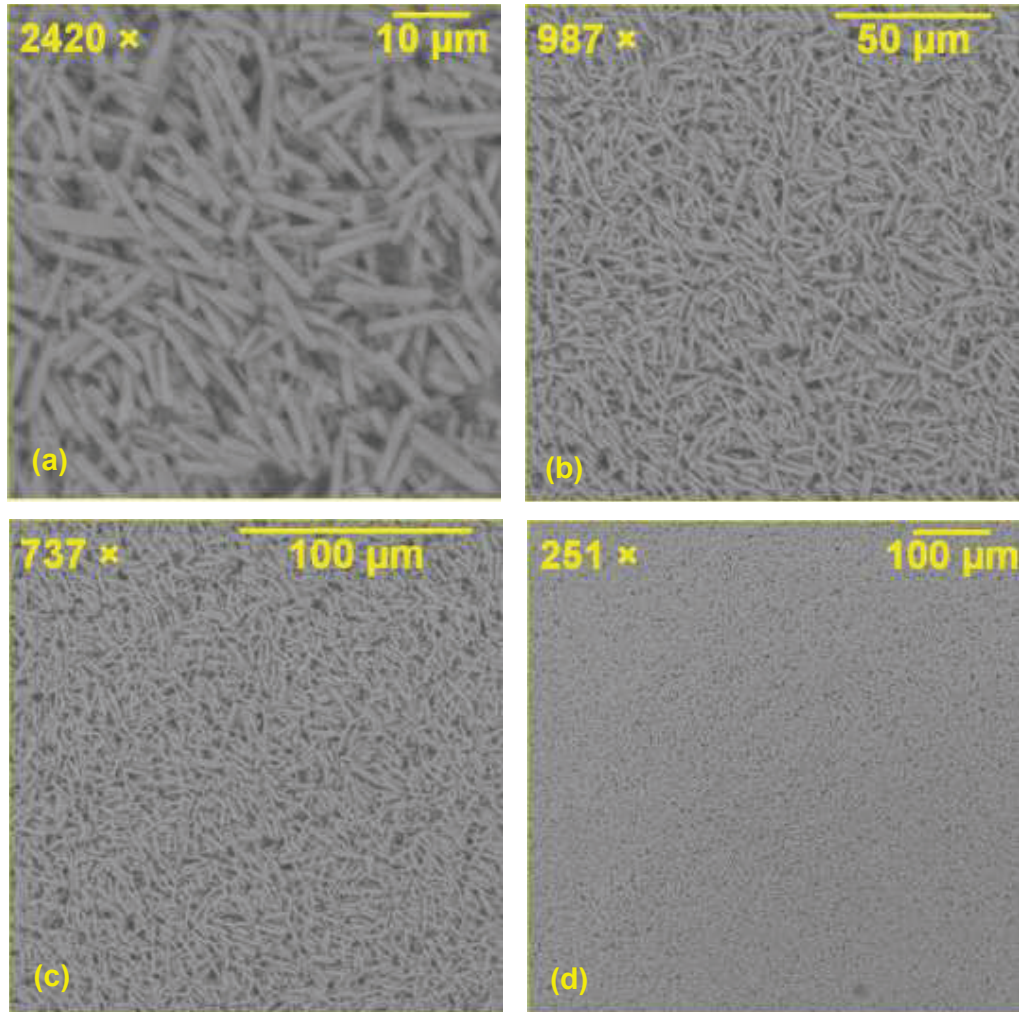


Figura A. 10. Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida con la pasta MD, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:600), cuya relación PEG/ TiO_2 es 0.5, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2420x, (b) 987x, (c) 737x y (d) 251x.

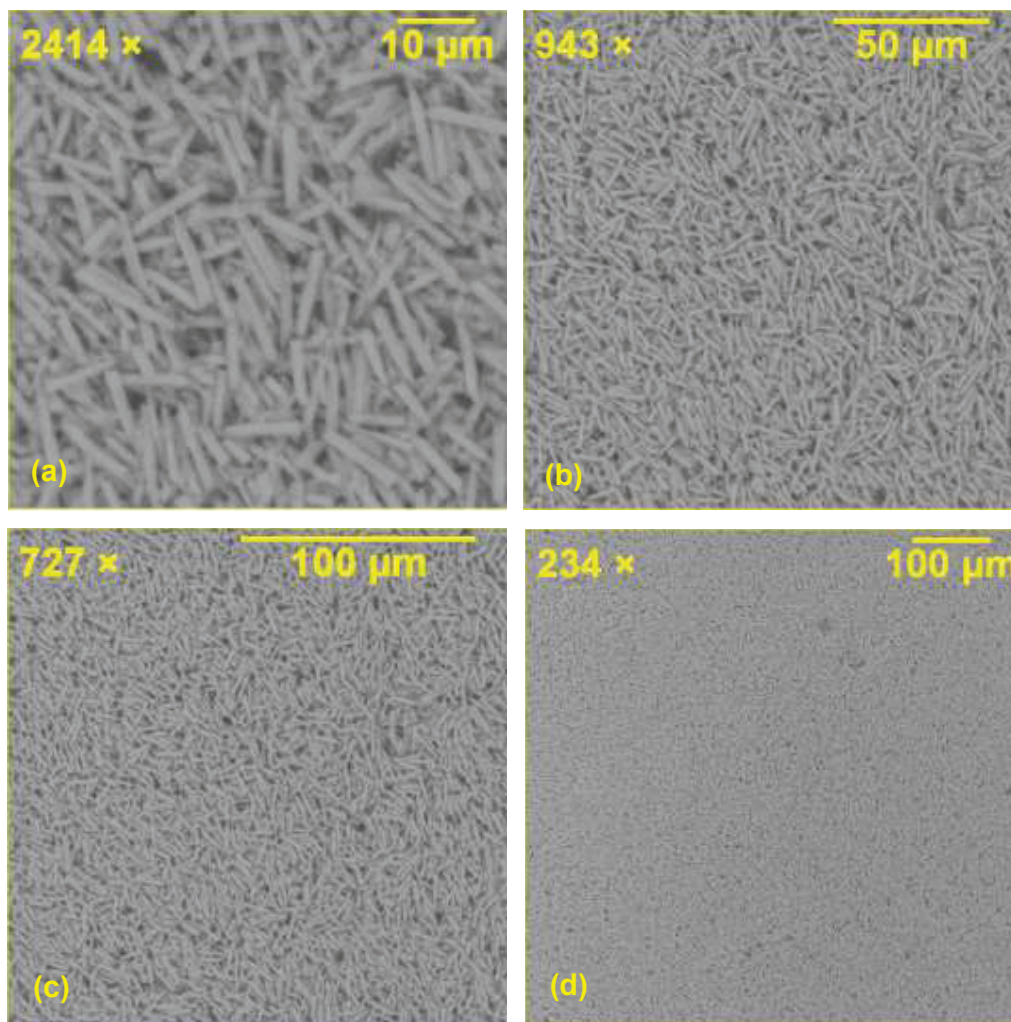


Figura A. 11. Micrografías SEM de la película de TiO_2 obtenida con la pasta ME, que se ha incorporado ácido acético, terpineol, y PEG (wt.:400), cuya relación PEG/ TiO_2 es 0.5, mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 2414x, (b) 943x, (c) 727x y (d) 234x.

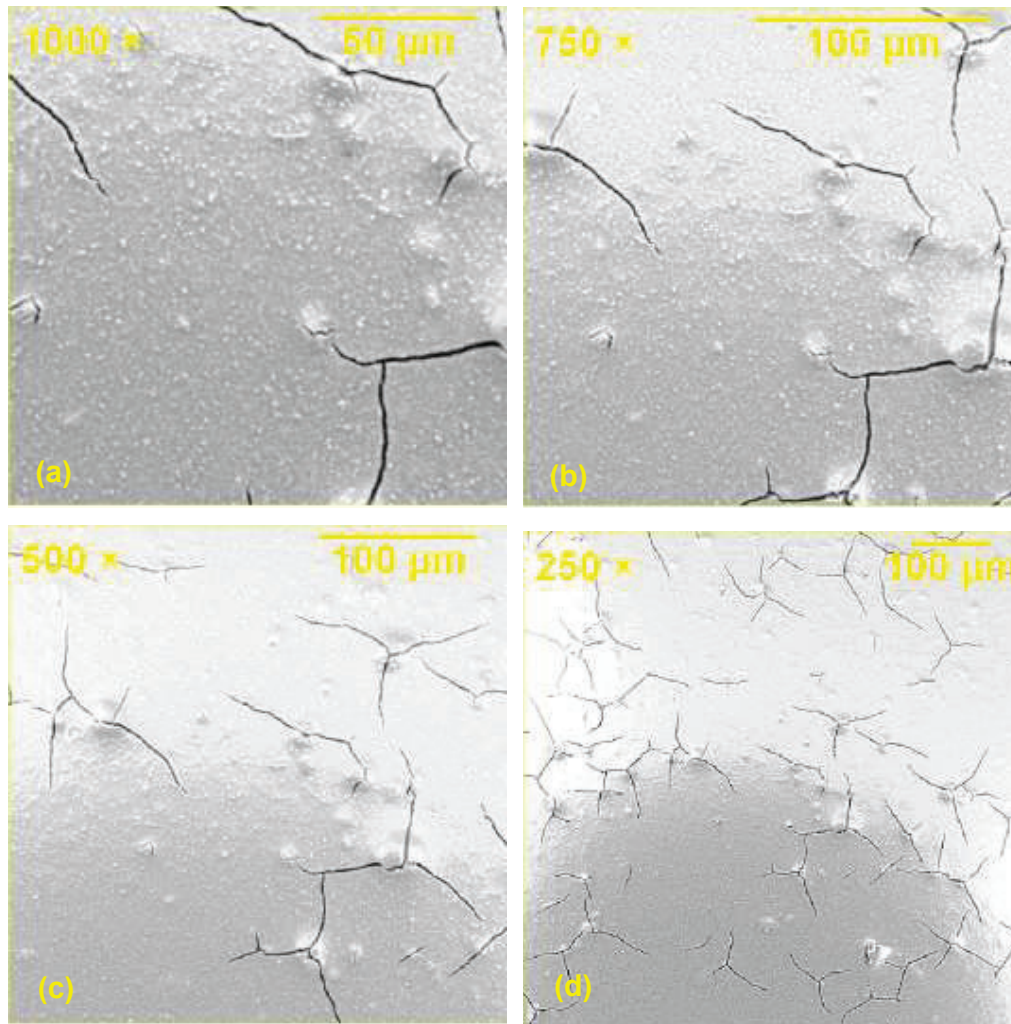


Figura A. 12. Micrográficas SEM de la película de TiO_2 obtenida con la pasta comercial CO mediante la deposición de tres capas por serigrafía a diferentes magnitudes (a) 1000x, (b) 750x, (c) 500x y (d) 250x.

ANEXO 6

DISTRIBUCIÓN NORMAL DEL TAMAÑO DE MICROFIBRAS PARA CADA UNA DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

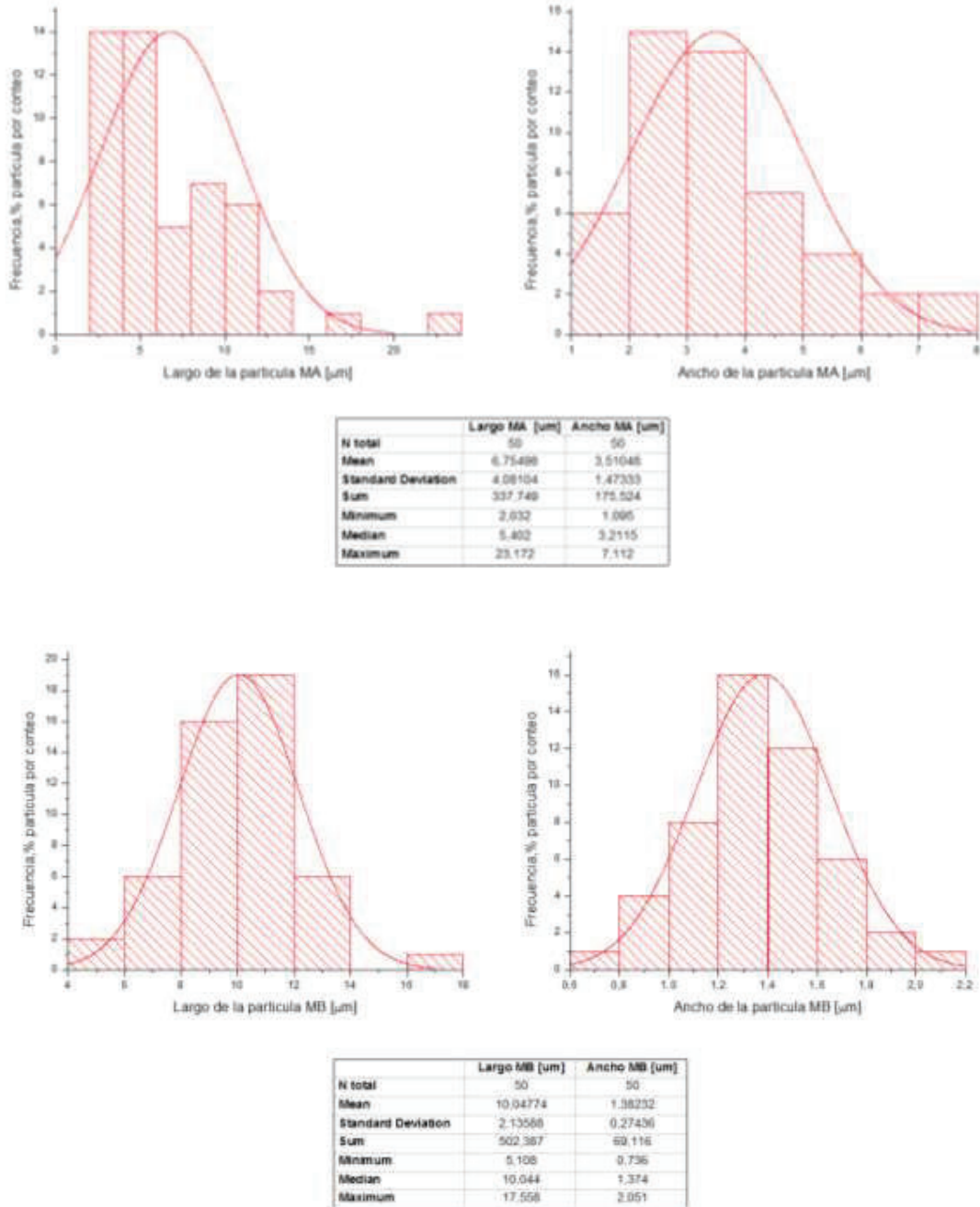
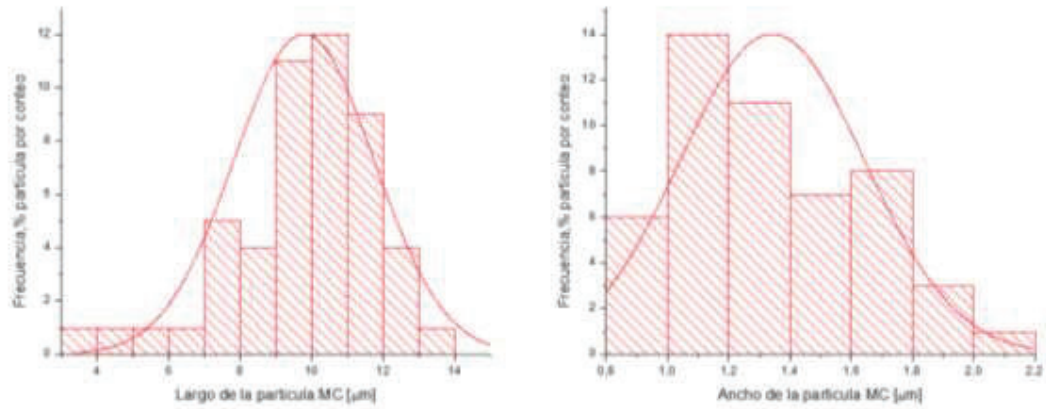
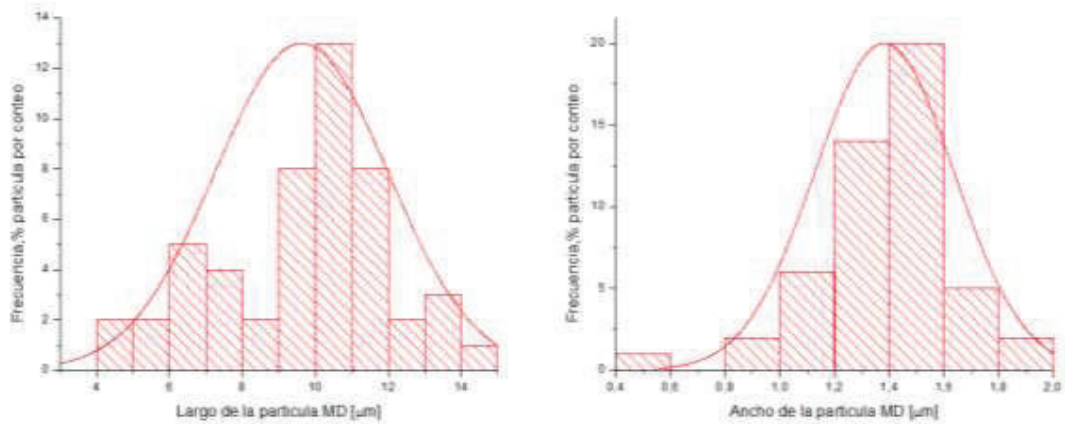


Figura A. 13. Distribución normal del tamaño de microfibras de las películas obtenidas con la pasta A (superior) y con la pasta B (inferior).

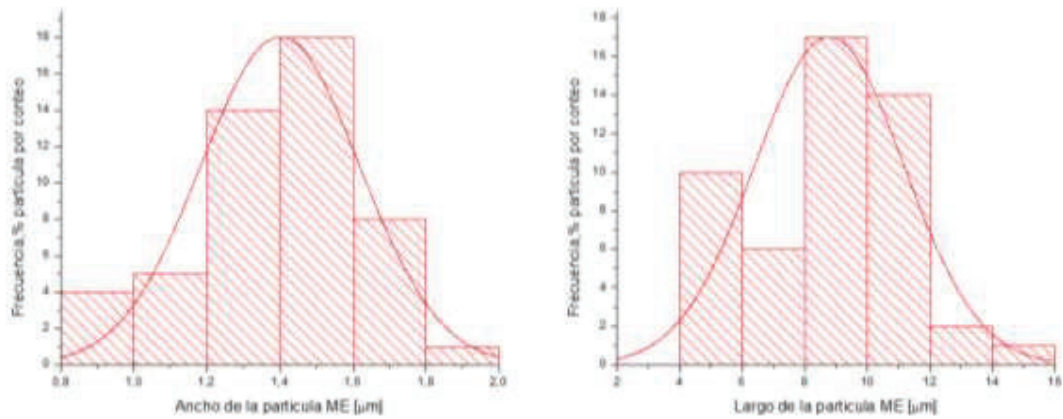


| | Largo MC [µm] | Ancho MC [µm] |
|--------------------|---------------|---------------|
| N total | 50 | 50 |
| Mean | 9.77796 | 1.34186 |
| Standard Deviation | 1.96108 | 0.30065 |
| Sum | 488.898 | 67.093 |
| Minimum | 3.932 | 0.868 |
| Median | 10.029 | 1.264 |
| Maximum | 13.886 | 2.061 |

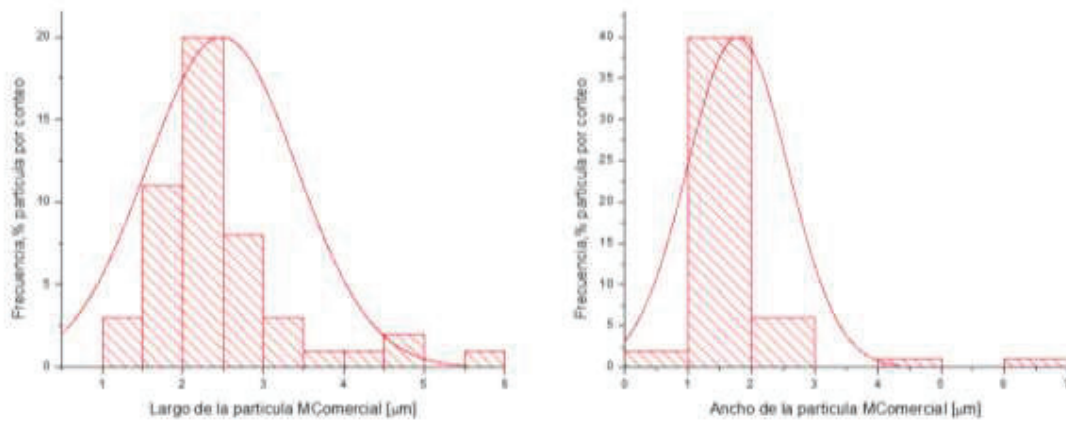


| | Largo MD [µm] | Ancho MD [µm] |
|--------------------|---------------|---------------|
| N total | 50 | 50 |
| Mean | 9.61566 | 1.38156 |
| Standard Deviation | 2.37027 | 0.25464 |
| Sum | 480.783 | 69.079 |
| Minimum | 4.128 | 0.513 |
| Median | 10.063 | 1.402 |
| Maximum | 14.159 | 1.91 |

Figura A. 14. Distribución normal del tamaño de microfibras de las películas obtenidas con la pasta C (superior) y con la pasta D (inferior).



| | Largo ME [μm] | Ancho ME [μm] |
|--------------------|---------------|---------------|
| N total | 50 | 50 |
| Mean | 8.75302 | 1.40092 |
| Standard Deviation | 2.30486 | 0.21615 |
| Sum | 430.196 | 70.046 |
| Minimum | 4.125 | 0.858 |
| Median | 9.013 | 1.433 |
| Maximum | 14.449 | 1.919 |



| | Largo M Comercial [μm] | Ancho M Comercial [μm] |
|--------------------|------------------------|------------------------|
| N total | 50 | 50 |
| Mean | 2.45362 | 1.78602 |
| Standard Deviation | 0.92641 | 0.79385 |
| Sum | 124.181 | 89.301 |
| Minimum | 1.058 | 0.837 |
| Median | 2.276 | 1.675 |
| Maximum | 5.916 | 6.09 |

Figura A. 15. Distribución normal del tamaño de microfibras de las películas obtenidas con la pasta E (superior) y con la pasta CO (inferior).

ANEXO 7

ANÁLISIS SEM PARA LA PELÍCULA B Y COMERCIAL EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CAPAS

Tabla A. 4. Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por dos capas sobre el sustrato vidrio.

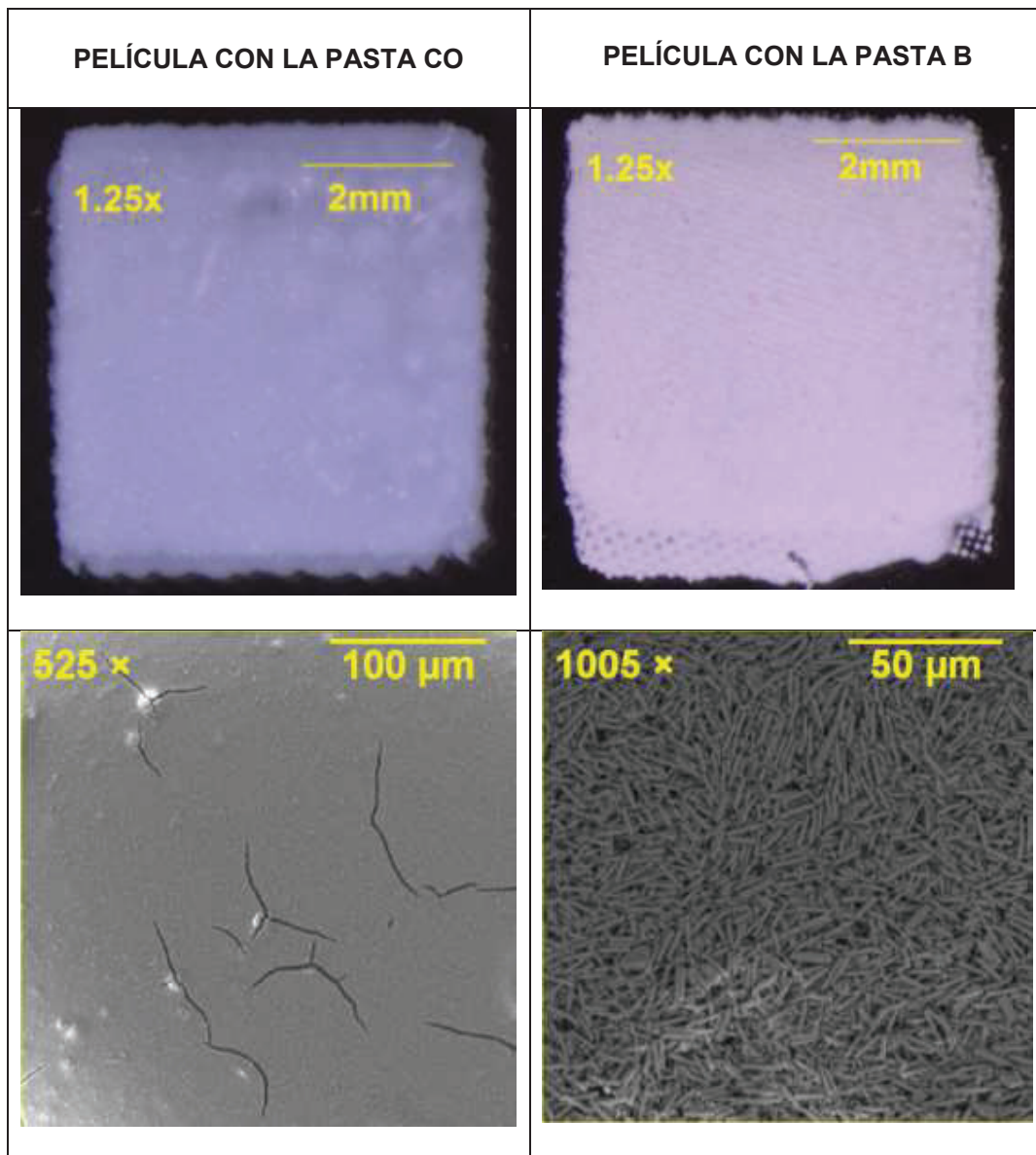


Tabla A. 5. Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por tres capas sobre el sustrato vidrio.

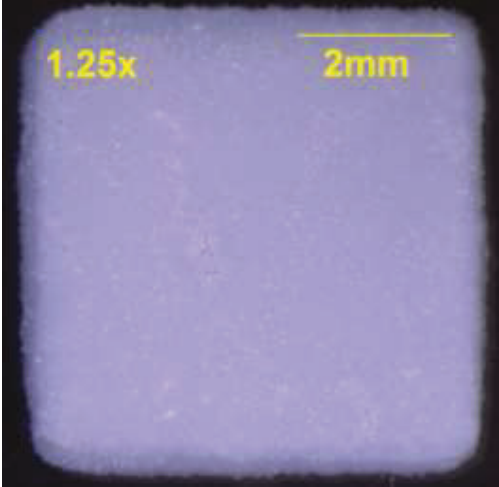
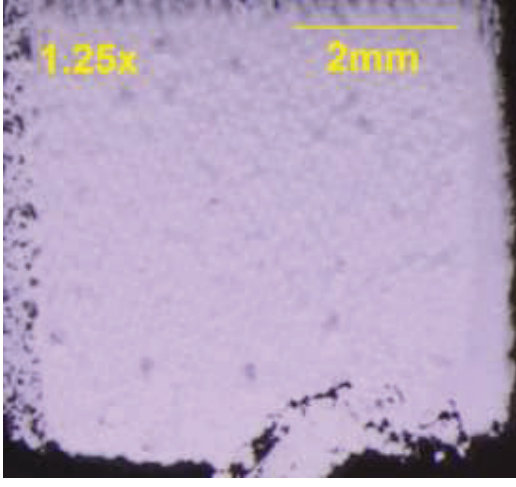
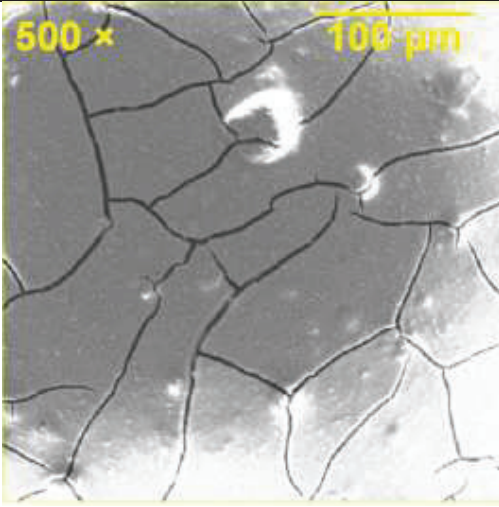
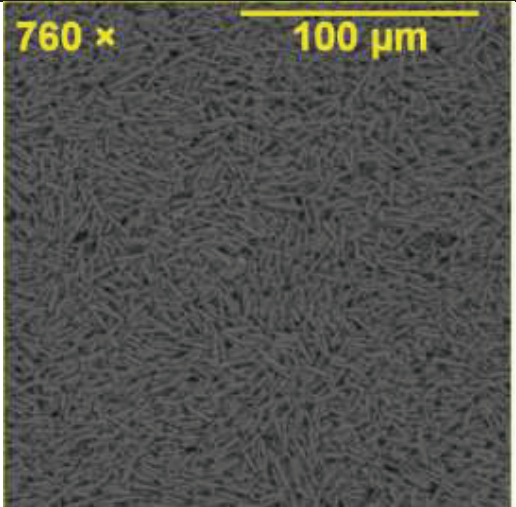
| PELÍCULA CON LA PASTA CO | PELÍCULA CON LA PASTA B |
|---|--|
|  <p>1.25x 2mm</p> |  <p>1.25x 2mm</p> |
|  <p>500 x 100 μm</p> |  <p>760 x 100 μm</p> |

Tabla A. 6. Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por cuatro capas sobre el sustrato vidrio.

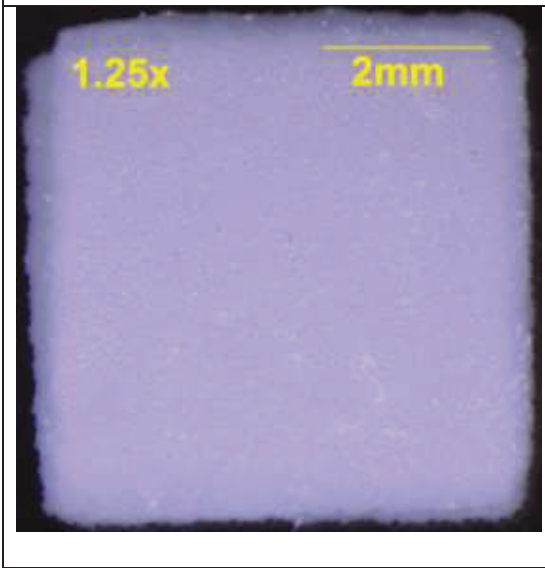
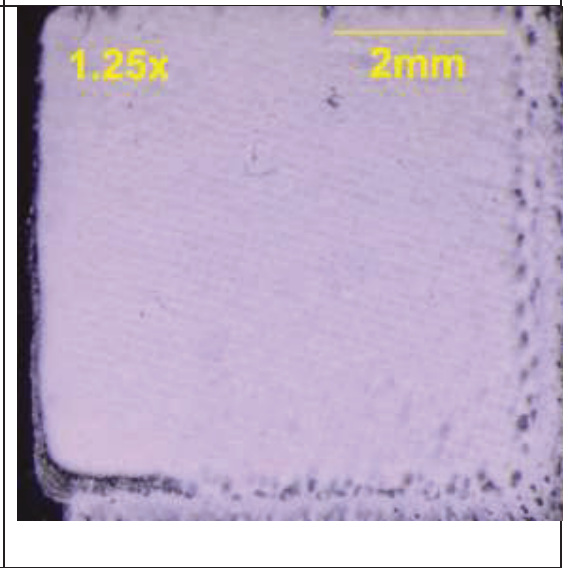
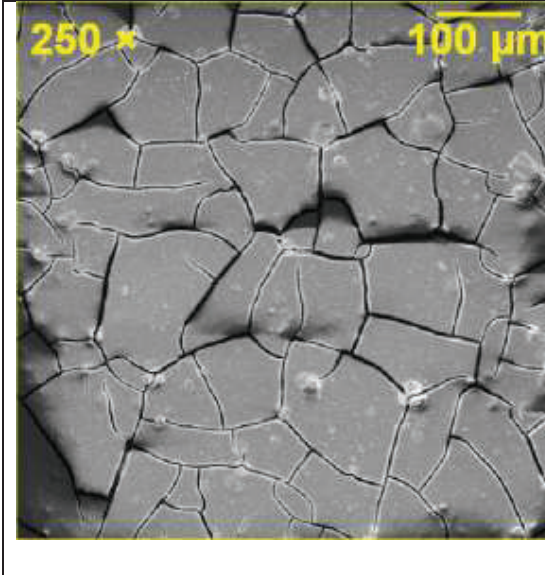
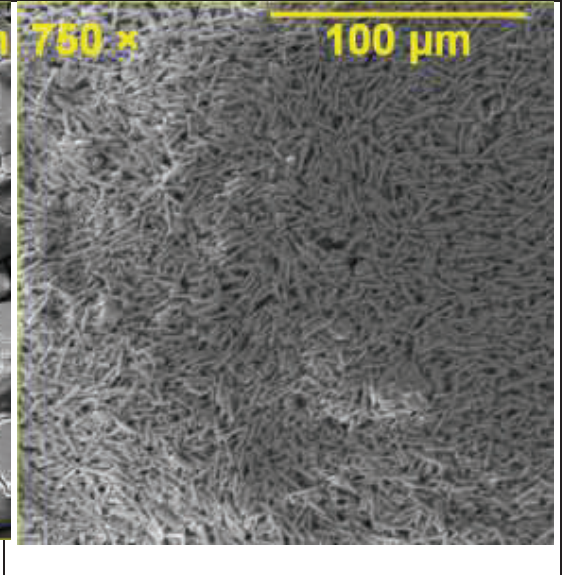
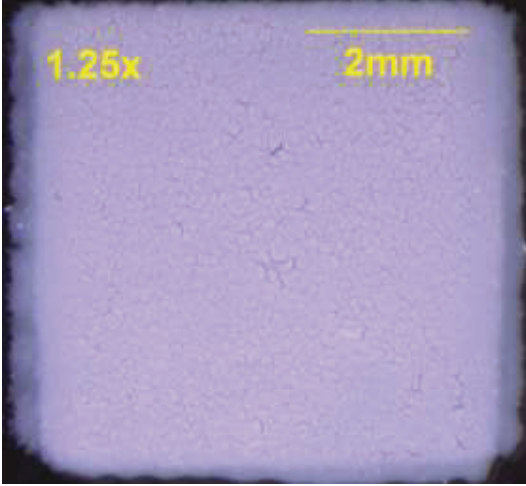
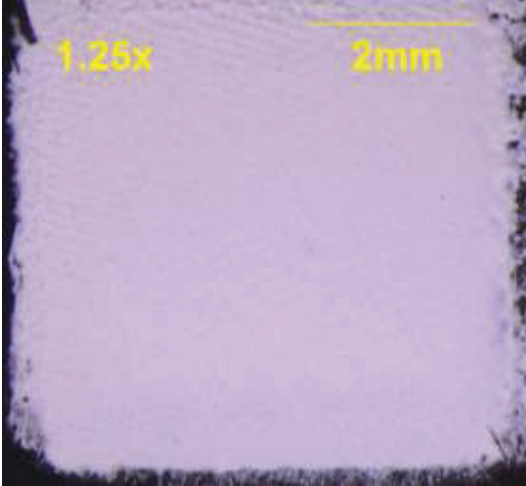
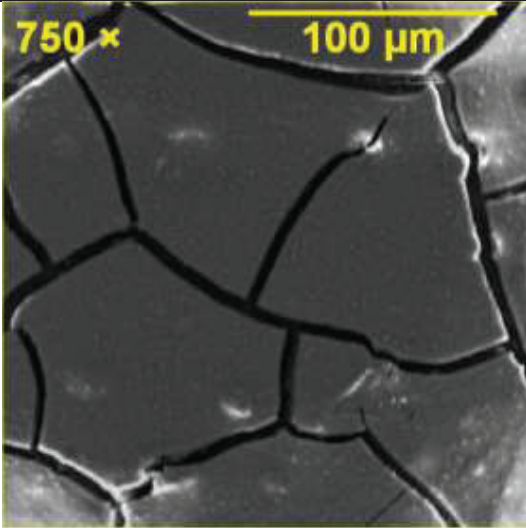
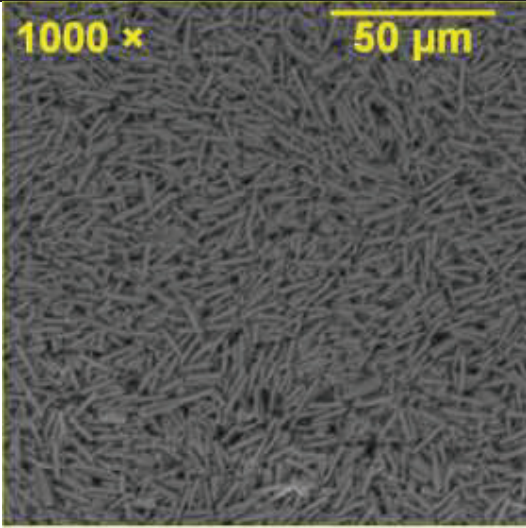
| PELÍCULA CON LA PASTA CO | PELÍCULA CON LA PASTA B |
|---|--|
|  <p>1.25x 2mm</p> |  <p>1.25x 2mm</p> |
|  <p>250 × 100 μm</p> |  <p>750 × 100 μm</p> |

Tabla A. 7. Análisis del comportamiento de las películas MB y CO formadas por cinco capas sobre el sustrato vidrio.

| PELÍCULA CON LA PASTA CO | PELÍCULA CON LA PASTA B |
|---|--|
|  <p>1.25x 2mm</p> |  <p>1.25x 2mm</p> |
|  <p>750 x 100 μm</p> |  <p>1000 x 50 μm</p> |

ANEXO 8

ANÁLISIS DRX PARA CADA UNA DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

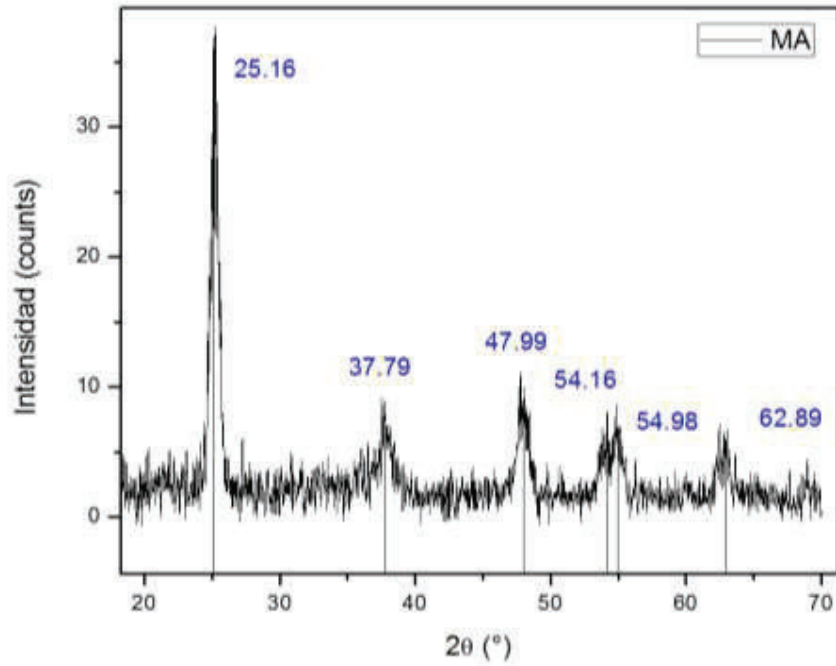


Figura A. 16. Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MA formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min.

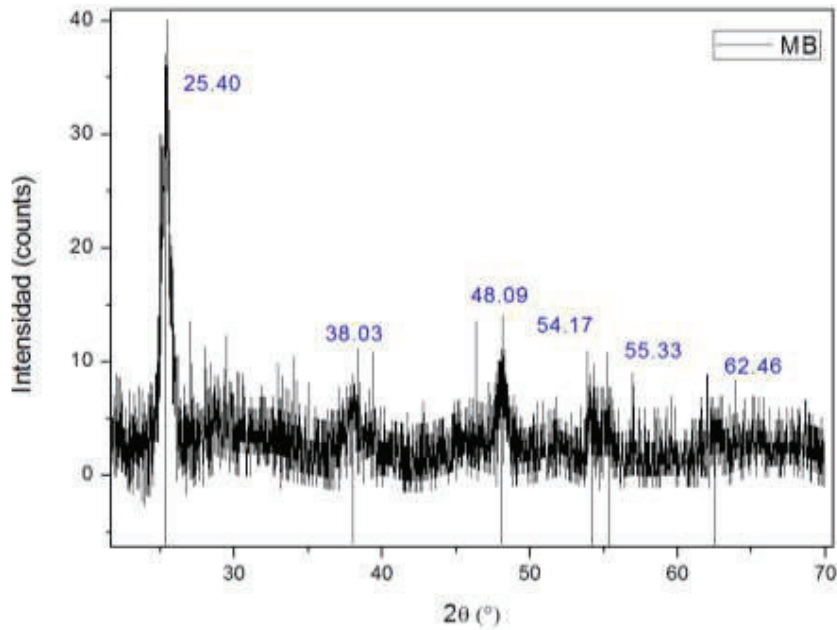


Figura A. 17. Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MB formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min.

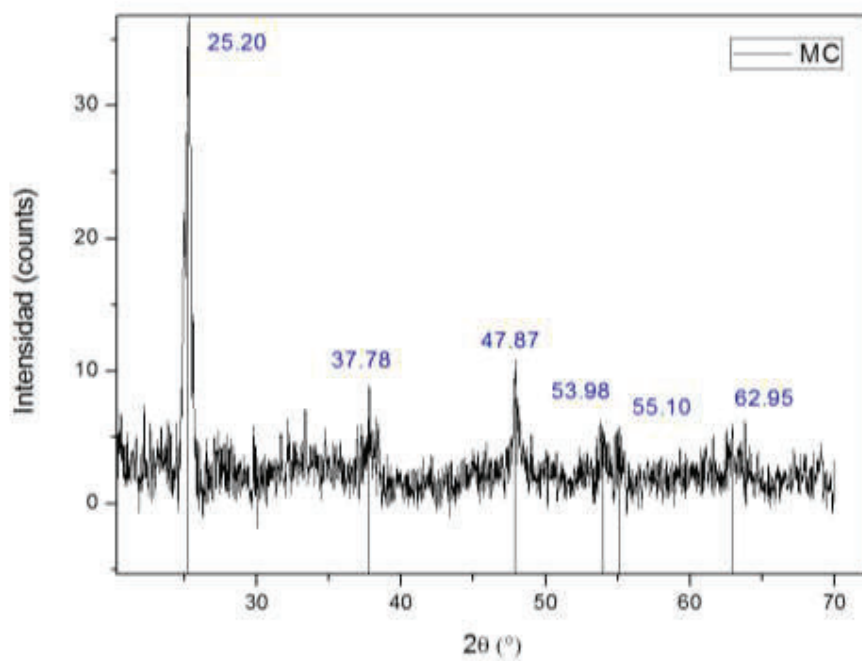


Figura A. 18. Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MC formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min.

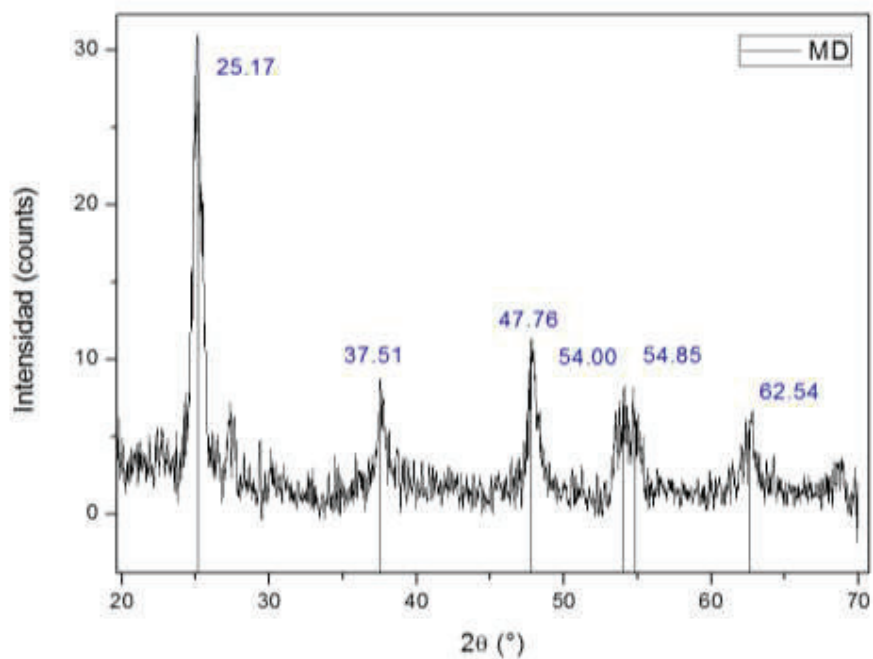


Figura A. 19. Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MD formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min.

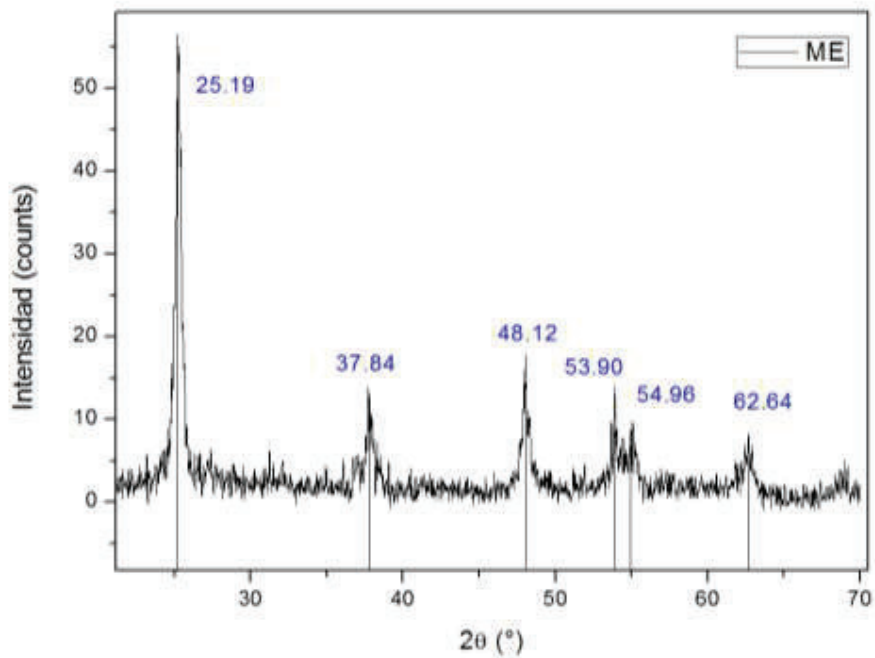


Figura A. 20. Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MD formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min.

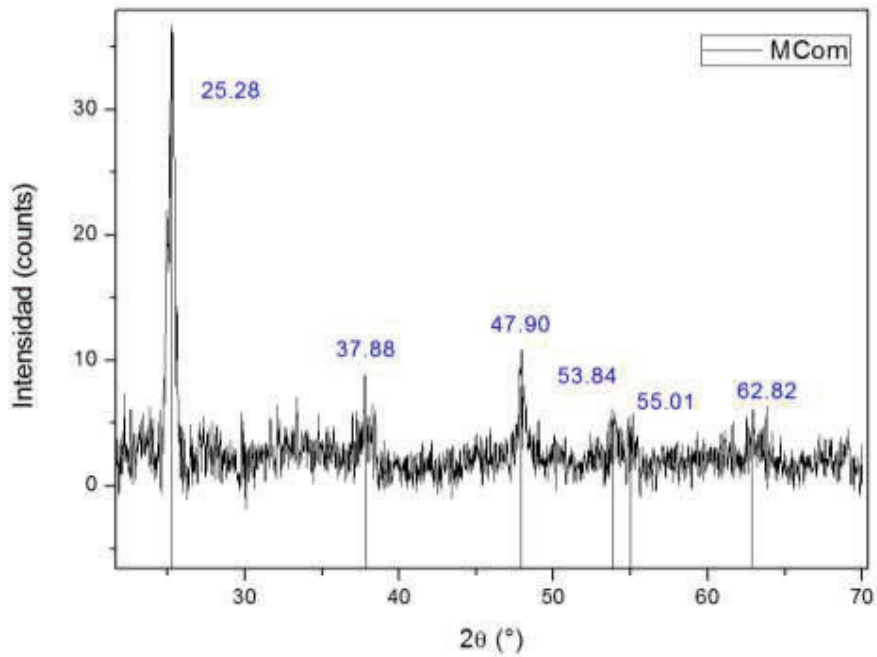


Figura A. 21. Difractograma obtenido para la película realizada con la pasta MD formada por tres capas, calcinada a 450°C por 30 min.