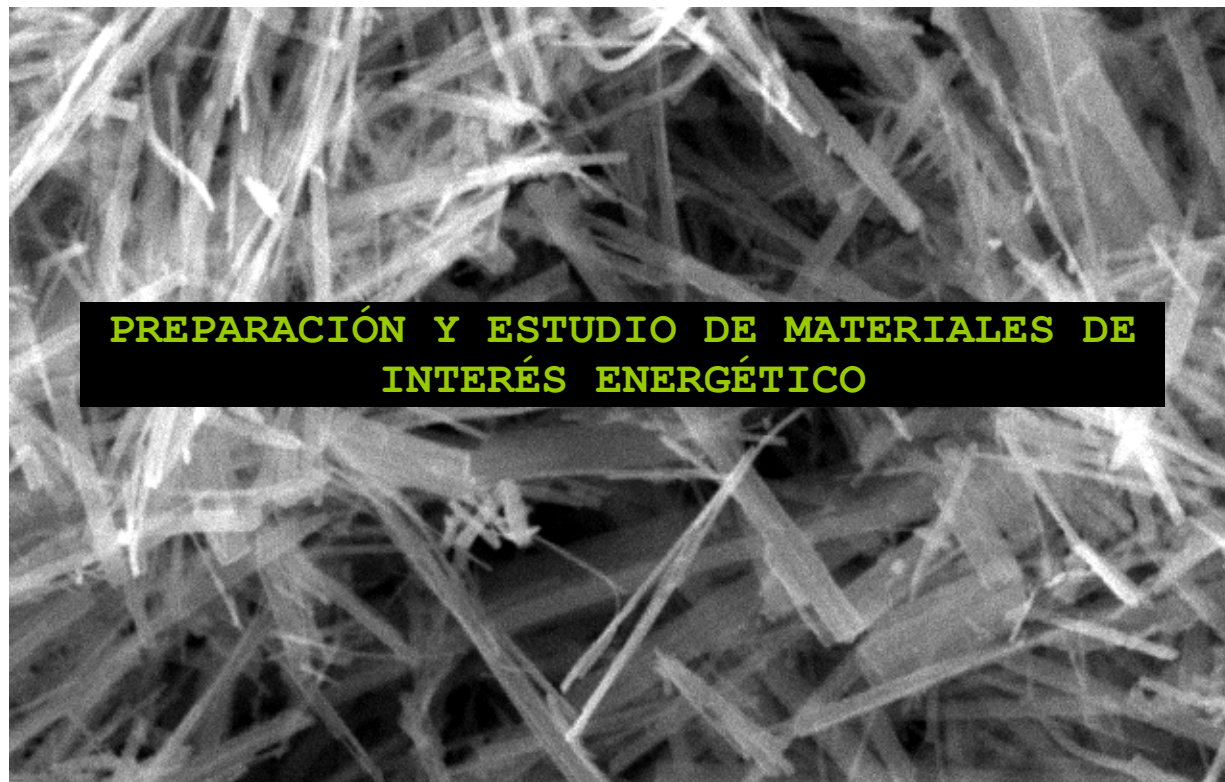


Informe de avance



Postgraduando: *Ing. Quím. Luciana Fernández Werner (lucianaf@fq.edu.uy)*

Directores de Tesis:

- *Prof. Dr. Álvaro W. Mombrú (amombru@fq.edu.uy)*
- *Prof. Dr. Ricardo Faccio (rfaccio@fq.edu.uy)*

Cátedra de Física - DETEMA & Centro NanoMat – Polo Tecnológico de Pando

Abril de 2010

Agregar datos de la beca y pedeciba.

INDICE

1	RESUMEN	4
2	INTRODUCCIÓN	5
2.1	SITUACIÓN ENERGÉTICA GLOBAL	5
2.2	MATRIZ ENERGÉTICA URUGUAYA.....	7
2.3	PLAN DE TRABAJO.....	7
3	PARTE I	11
3.1	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	12
	Introducción a las celdas solares sensibilizadas	12
	Operación y principios de una DSSC	12
	Materiales constituyentes de las celdas	14
	Mayores voltajes de celdas y eficiencias de conversión debido a la ingeniería molecular de la interfase	17
	Estabilidad de la performance fotovoltaica	18
	DSC en estado sólido.....	18
	Conclusiones.....	19
3.2	MATERIALES Y MÉTODOS	24
3.2.1	Síntesis	24
	<i>Se realizaron síntesis de nanoestructuras de TiO₂ y titanatos mediante las siguientes rutas:</i>	24
3.2.2	Tratamientos térmicos	31
3.2.3	Caracterización.....	31
3.2.4	Cálculos	31
3.2.5	Armado de dispositivos (DSSCs).....	32
	- Hablar de las distintas formas de preparación de Films.....	32
	- Sello	32
	- Contactos	32
3.2.6	Caracterización fotovoltaica.....	32
3.3	RESULTADOS	33
3.3.1	Síntesis y caracterización estructural.....	33
3.3.2	Tratamientos térmicos	80
3.3.3	PROTOTIPOS DE CELDAS	93
3.3.4	Cálculos	95
3.4	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	96
3.4.1	Síntesis de nanoestructuras de TiO ₂ y titanatos	96
3.4.2	Caracterización estructural	111
3.4.3	Armado de dispositivos.....	112
3.5	CONCLUSIONES.....	113
3.6	PERSPECTIVAS.....	113
4	PARTE II – Conductores iónicos	113

4.1	MARCO TEÓRICO.....	113
4.2	MÉTODO EXPERIMENTAL	113
4.3	CÁLCULOS.....	113
4.4	RESULTADOS.....	113
4.5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	113
4.6	CONCLUSIONES.....	113
5	CONCLUSIONES	113
6	PERSPECTIVAS	113

1 RESUMEN

2 INTRODUCCIÓN

2.1 Situación energética global ¹

El consumo mundial actual de energía es de aproximadamente $4.1 \cdot 10^{20}$ J, lo que equivale a una potencia continua de 13TW. Se proyecta que la demanda energética global va a ser más del doble (30TW) en el año 2050 y más del triple (46TW) para finales del siglo. Esto acompañaría al aumento mundial de población en conjunto con el desarrollo tecnológico y crecimiento económico global. Las reservas de combustibles fósiles, que actualmente suplen de energía a la sociedad, a largo plazo se verán superadas por esta demanda creciente. Sumado a esto, el uso de estos combustibles tiene asociados efectos adversos como la polución que amenaza a la salud y los gases de efecto invernadero responsables del cambio climático². Se vuelve imperiosa la búsqueda de fuentes alternativas de energía que puedan reforzar a las actuales y cumplan con las exigencias ambientales, así como de tecnologías para mitigar la polución asociada a las fuentes tradicionales, siendo un claro ejemplo el secuestro de CO₂ asociado a la quema de combustibles fósiles.

La luz solar representa por lejos la mayor fuente de energía libre de carbono. Llega más energía a través de esta a la Tierra en una hora ($4.3 \cdot 10^{20}$ J) que lo que se consume anualmente en todo el planeta ($4.1 \cdot 10^{20}$ J). Actualmente se explota esta fuente de energía mediante la conversión a energía eléctrica, energía térmica, y biocombustibles, estos últimos representan la fuente primaria de energía para más de mil millones de personas. La energía eléctrica generada a partir del sol representa menos de un 0.1% de la energía eléctrica total mundial hasta el año 2001 mientras que la biomasa significa menos de un 1.5% de la matriz energética mundial. Esto evidencia la gran diferencia existente entre el uso actual de la energía solar y el enorme potencial asociado a la misma. Es claro que la energía solar es una solución factible en lo que respecta a la necesidad global de nuevas fuentes de energía limpia. Esta se encuentra disponible, segura en lo que respecta a tensiones geopolíticas, no representa riesgos ambientales debido a polución ni amenaza al clima debido a la emisión de gases de efecto invernadero. Cubriendo el 0.16% de la superficie terrestre con celdas solares de un 10% de eficiencia podrían obtenerse 20TW de potencia, lo que es aproximadamente el doble de lo que se genera mediante combustibles fósiles y equivale a 20000 plantas de fisión nuclear de 1-GW_e.

¹ Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Science Workshop on Solar Energy Utilization April 18-21, 2005.

² Existe mucha información al respecto en los sitios: <http://www.realclimate.org/> y <http://www.ipcc.ch/ipccreports/ar4-wg1.htm>

Cualquiera de las rutas antes mencionadas para utilizar la energía solar debe cumplir con las cuatro etapas requeridas: captura, conversión, y almacenamiento. La energía solar llega a la Tierra en forma de radiación distribuida en el espectro electromagnético desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La energía de esta radiación debe capturarse en forma de pares electrón-hueco excitados en un semiconductor, un colorante, grupo cromóforo, o como calor en un medio de almacenamiento térmico. Los electrones y huecos se separan en forma inmediata para la producción de electricidad o se transfieren para moléculas para ser convertidos en combustibles. En la fotosíntesis natural se producen combustibles en forma de azúcares y otros carbohidratos derivados de la reducción de CO_2 de la atmósfera y se utilizan para alimentar el crecimiento de las plantas. Las plantas en si mismas pueden ser utilizadas como biomasa para la combustión como combustibles primarios o pueden ser convertidas en combustibles secundarios como etanol, monóxido de carbono, metano e hidrógeno. El CO_2 puede ser reducido a etanol o metano, o el agua puede romperse para generar H_2 . Estos combustibles son el medio de almacenamiento para la energía solar, contemplando los ciclos naturales de la radiación solar (día noche, invierno-verano, y soleado-nublado). Sumada a las rutas de conversión eléctrica y química, la energía solar puede convertirse en calor. Los concentradores solares enfocan a la luz solar en una línea o punto donde el calor es absorbido. Temperaturas de hasta 3000°C pueden obtenerse de esta forma para llevar a cabo reacciones químicas, o el calor puede ser absorbido a temperaturas menores y transferido a un medio de almacenamiento térmico como agua para distribución de calor o vapor para alimentar motores. El almacenamiento efectivo de energía solar como calor requiere del desarrollo de un medio de almacenamiento térmico que absorba en forma eficiente el calor en períodos de sol y lo libere lentamente durante los períodos oscuros o nublados.

Los sistemas de conversión de energía eléctrica pueden clasificarse en tres categorías según la forma de energía producida: sistemas solares eléctricos, de combustibles solares o solares térmicos. Cualquiera de estos usos posee un potencial mucho mayor que lo que se utiliza en el presente.

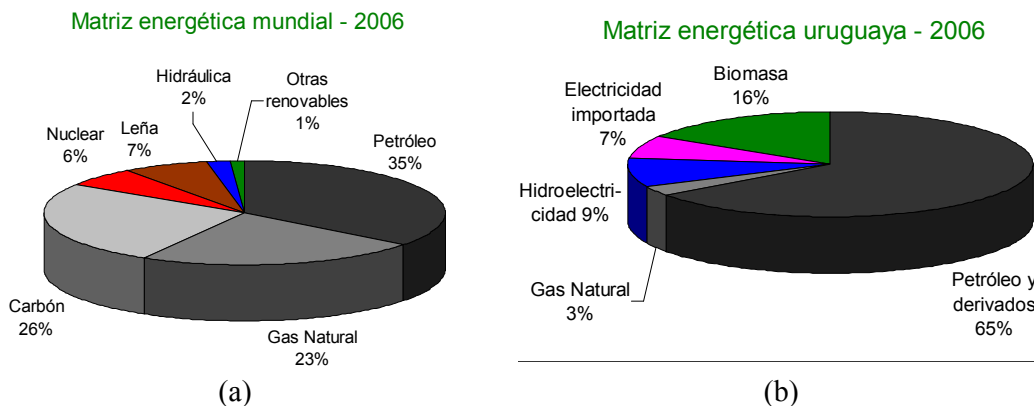
Energía solar eléctrica

El desafío en convertir la luz solar en electricidad mediante el uso de celdas solares fotovoltaicas es reducir drásticamente el costo del watt producido en al menos un factor de 25-50 para que esta pueda competir con los combustibles fósiles como fuente primaria de energía, y en al menos un factor de 5-10 para competir con energía eléctrica derivada de combustibles fósiles. Nuevos materiales para la absorción eficiente de luz solar, nuevas técnicas para captar la totalidad del espectro de radiación solar, y enfoques basados en arquitecturas nanoestructuradas podrían revolucionar la tecnología utilizada para la producción de energía solar eléctrica.

Los combustibles solares en forma de biomasa producen electricidad y calor con un costo contenido en el rango correspondiente para los combustibles fósiles pero su capacidad de producción es limitada. La baja eficiencia de conversión de la luz solar implica grandes áreas requeridas. Para producir los 13TW de potencia usado en el planeta, alrededor de la totalidad de la superficie arable del planeta se requeriría para ser plantada con switchgrass que es el cultivo energético de crecimiento más rápido. Los sistemas de energía solar proveen la energía solar eléctrica de menor costo hoy en día, pero estos requieren largas áreas en el SUN BELT y materiales revolucionarios para ser económicamente competitiva con los combustibles fósiles como fuente primaria de energía.

2.2 Matriz energética Uruguay³

En Uruguay, al igual que en el resto del mundo, los combustibles fósiles dominan la matriz energética. Si bien nuestro país cuenta con varias fuentes de energías renovables disponibles, el peso del petróleo es mayor que el promedio mundial.



.....

2.3 Plan de trabajo

La propuesta de este trabajo de tesis plantea el estudio de dos tipos de materiales de interés en aplicaciones energéticas. Por un lado, se investigarán semiconductores nanoestructurados para aplicación en celdas solares fotovoltaicas de tercera generación y su interacción ya sea con distintos colorantes, así como con los diferentes materiales componentes de las celdas. Ejemplos de los colorantes con los que se inicia el trabajo son *cis-bis(isothiocyanate)bis(2,2-bipyridyl-4,4-dicarboxylate)-tetrabutylammonium*

³ Área de energía. Informe preliminar de la consultoría sobre Energía en el marco del Plan Estratégico Nacional en Ciencia Tecnología en Innovación a cargo de Ramón Méndez Galain. Febrero de 2008.

ruthenium(II) y el $\text{Fe}(\text{CN})_6$ (utilizado en ensayos por su menor costo). El segundo tipo de materiales que se verán son conductores iónicos, cuya importancia radica en la posibilidad de utilizarlos en dispositivos de almacenamiento de energía como baterías recargables con posibilidad de almacenar altas cantidades de energía con alta eficiencia – por ejemplo, baterías de litio -.

En lo que respecta a los materiales con potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos se enfocará el estudio en TiO_2 nanoestructurado, base de las celdas solares sensibilizadas con colorantes. Para la síntesis se seguirán diversas técnicas reportadas en bibliografía, como por ejemplo el método hidrotérmal. A su vez, se verá la interacción de este material con distintos colorantes, priorizando la utilización de aquellos disponibles en nuestro país que permitan reducir los costos de los dispositivos. Finalmente, se pretende estudiar al detalle los distintos componentes de este tipo de aplicaciones fotovoltaicas con el cometido de ensamblar algunos dispositivos a escala de laboratorio para la realización de medidas de eficiencia de los mismos.

Con respecto a los conductores iónicos, en particular se estudiarán conductores del ión Li^+ . Se ha observado que existen compuestos tipo perovskitas con ocupación fraccional de Li en el sitio A que presenta elevada conductividad iónica. Se comenzará el estudio de estos materiales a través del sistema $\text{Pr}_{1/2+x-y}\text{Li}_{1/2-3x}\text{Bi}_y\text{TiO}_3$, originado de la serie de base $\text{Pr}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, con la incorporación de bismuto en la red. Para la completa caracterización de este tipo de materiales se deben combinar técnicas estructurales a larga distancia, como difracción de rayos X de polvo, como otras de entorno local XAS (EXAFS: espectro extendido de absorción de rayos X y XANES: espectro de absorción de rayos X cercano al borde de absorción). Se planea realizar medidas en el difractómetro Rigaku Ultima IV adquirido por el laboratorio, así como medidas en el Laboratório Nacional Luz Sincrotron, LNLS, de Campinas, en las estaciones experimentales XAS y XPD. Por otro lado, la síntesis de este tipo de materiales se realizará por reacción a estado sólido a altas temperaturas y por métodos de síntesis sol-gel, en el Centro NanoMat del Polo Tecnológico de Pando.

La investigación de cada tipo de materiales se puede dividir en cuatro niveles de abordaje al problema:

1. Síntesis de materiales
2. Caracterización estructural (y microestructural)
3. Cálculos teóricos por primeros principios utilizando SIESTA y Quantum-Espresso
4. Armado de dispositivos a escala de laboratorio (para el caso de celdas solares)

Estas metodologías se irán realizando en paralelo para obtener el mejor resultado posible, según se detalla en el cronograma de actividades expuesto a continuación (Tabla 1). La síntesis de materiales, así como el armado de los dispositivos se llevarán a

cabo en el Centro NanoMat del Polo Tecnológico de Pando. Para caracterización estructural, como ya fue mencionado, se llevarán a cabo experimentos en el nuevo difractómetro Rigaku Ultima IV adquirido por la Cátedra de Física por el proyecto PDT 72, así como en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, de Campinas, en las estaciones experimentales XAS y XPD. Por último, los cálculos computacionales se realizarán en las computadoras de la Cátedra de Física de la Facultad de Química.

Tabla 1 - Cronograma de actividades

[illegible]

3 PARTE I

MATERIALES CON APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I – Celdas solares sensibilizadas

Introducción a las celdas solares sensibilizadas

En el presente trabajo se estudian específicamente los materiales utilizados en las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC del inglés dye-sensitized solar cells) que también son llamadas comúnmente como celdas de Grätzel... Estas surgen en los inicios de los años noventa [ref. al artículo de Grätzel] y llaman poderosamente la atención debido a que representan una alternativa promisorio y técnicamente viable para obtener energía eléctrica a partir del sol de una forma más eficiente y económica que con las celdas tradicionales de uniones p-n.

En contraposición a los sistemas convencionales, donde el semiconductor cumple ambas funciones: absorción de la luz y transporte de carga, en este caso las funciones están separadas. La luz es absorbida por un “sensibilizador”, el cual se encuentra anclado a un semiconductor de banda ancha. La separación de cargas tiene lugar en la interfase vía la inyección de un electrón foto inducido del colorante a la banda de conducción del sólido. Las cargas son transportadas a través de la banda de conducción del semiconductor hasta el colector de cargas. El uso de sensibilizadores de amplia banda de absorción en conjunto con filmes de óxidos de morfología nanocristalina permite coleccionar una mayor fracción de la luz solar. Se logran conversiones casi cuantitativas de fotones incidentes a corriente eléctrica a lo largo del rango del espectro comprendido desde la región UV hasta el IR cercano. Se obtiene una eficiencia promedio de conversión (IPCE⁴) de energía solar (estándar AM 1.5⁵) a corriente superior al 10%. Se piensa que es posible construir estos dispositivos a un muy menor costo que los convencionales.

Operación y principios de una DSSC

En las DSSC la luz es absorbida por un electrodo compuesto por nanopartículas de un óxido inorgánico semiconductor depositadas, en forma de film, sobre un sustrato de vidrio conductor (generalmente óxido de estaño dopado con flúor o indio). El filme de nanopartículas de semiconductor se recubre con una monocapa de colorante. Este tipo de dispositivos se esquematiza en la Figura x.

⁴ Buscar definición y agregarla acá.

⁵ Exactamente lo mismo, agregar acá la definición.

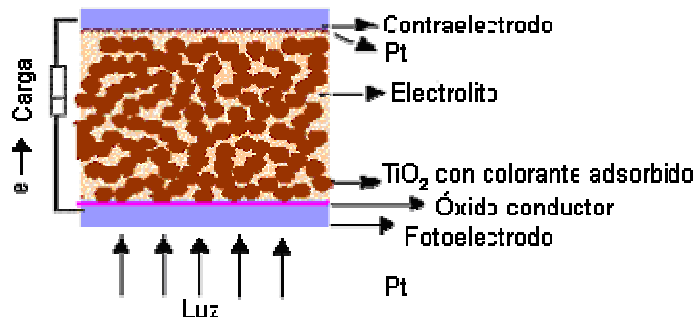


Figura x – Esquema de una celda solar sensibilizada⁶.

(Rehacer el dibujo, ver resumen de Flávia Nogueira)

En el corazón del sistema hay una capa de óxido mesoporoso compuesto de partículas nanométricas las cuales se sinterizan juntas para permitir que se lleve a cabo la conducción electrónica. El material más utilizado es el TiO_2 aunque también se utilizan otros óxidos de banda ancha como el ZnO y el Nb_2O_3 . Anclado a la superficie del film nanocrystalino, se encuentra la monocapa del colorante. La foto-excitación de la molécula de colorante resulta en la inyección de un electrón dentro de la banda de conducción del óxido. Este proceso es muy eficiente y rápido del orden de los femtosegundos. El estado original del colorante es reestablecido mediante la donación de un electrón desde un electrolito, usualmente un solvente orgánico conteniendo un sistema redox, como por ejemplo el par yoduro/triioduro. La regeneración del colorante se da vía los iones yoduro. Este proceso de regeneración también es eficiente (del orden de los 100 ns, dependiendo, entre otras cosas, de la composición del electrolito) y minimiza la recombinación del electrón de la banda de conducción con el colorante oxidado. El tri-yoduro es regenerado al migrar el electrón por la carga externa cerrando el circuito. El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi del electrón en el sólido y el potencial redox del electrolito.

Las distintas etapas del mecanismo de transformación de la energía: generación del electrón foto excitado, separación, transporte y recombinación pueden resumirse según las ecuaciones a continuación.

Agregar las ecuaciones.

En este tipo de celdas existen dos procesos de recombinación que originan pérdidas de corriente. Por un lado, los electrones presentes en la banda de conducción situados justo

⁶ Estudios para optimizar las celdas solares sensibilizadas (DSSC), Inti Zumeta¹, Sergilus Docteur², Bernardo González¹, Elena Vigil ^{1,2}

¹Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de La Habana, Cuba.

²Facultad de Física de la Universidad de La Habana, Cuba

por debajo del nivel de Fermi pueden recombinarse con el colorante en su estado oxidado. Por otro lado, estos electrones pueden reaccionar con los iones I_3^- presentes en el electrolito que permean el filme nanoestructurado (este proceso es conocido como corriente oscura). Observación: La eficiencia en la conversión de energía depende además de la rugosidad y morfología del óxido, de la fotofísica del colorante, y la química redox del electrolito.

Materiales constituyentes de las celdas

Desde el punto de vista de conversión fotovoltaica, el mejor material será el que absorba la mayor parte del espectro solar. Este material también deberá cumplir una serie de requisitos: debe tener buenas propiedades de transporte de portadores de carga, ser inocuo, económico, estable química y mecánicamente, y fácil de sintetizar. Esto último es de gran importancia ya que aún hoy el valor del kW/h producido por medios fotovoltaicos es al menos 10 veces mayor al producido por medio de métodos convencionales.⁷ (Buscar este número en otra fuente).

Semiconductor – filmes mesoporosos.

El dióxido de titanio es el semiconductor más utilizado debido a su bajo costo, a que está ampliamente disponible, no es tóxico y es biocompatible.

TiO ₂ típico (anatasa)	
Espesor del film	5-20µm
Densidad superficial del film	1-4mg/cm ²
Porosidad	50-65%
Tamaño promedio de los poros	15nm
Estructura que prevalece	Bipiramide cuadrada, pseudocúbica, stablke
Plano más expuesto	(1 0 1) (1 0 0) (0 0 1)

Agregar nombre de tabla y fuente.

Cuando las celdas solares sensibilizadas nanocristalinas aparecieron por primera vez el fenómeno más desconcertante fue la alta eficiencia del transporte de carga a través de la capa nanocristalina de TiO₂. Los electrodos mesoporosos son muy diferentes comparados a los electrodos compactos:

- (i) – La conductividad inherente al este filme es muy baja
- (ii) – El electrolito penetra el filme poroso todo el camino hasta el contacto trasero haciendo que la interfase semiconductor/electrolito sea esencialmente tridimensional.

⁷ Nanoestructuras un parámetro clave en la eficiencia de las celdas solares electroquímicas. Cesar Augusto Quiñones...

Existen diferentes interpretaciones transporte de carga en sistemas mesoporosos basadas en el modelo de Montrol Scher para desplazamiento aleatorio de portadores de carga en sólidos desordenados.

Una morfología deseada para los filmes tendría canales mesoporosos o nanorods alineados en paralelo y verticales con respecto al colector de corriente (TCO). Esto facilitaría la difusión en el poro, mejorando el acceso a la superficie del poro y por lo tanto permitiendo que la unión se forme en forma más controlada. Una aproximación a la fabricación de tales estructuras se basa en la fabricación asistida de nanotubos de TiO_2 en plantillas surfactantes (Adachi et al.). Estos y los híbridos de composites nanorod-polímeros (Huynh et al) han obtenido la mayor performance fotovoltaica de estos filmes con respecto a las estructuras con partículas al azar.⁸

Sensibilizadores pancromáticos

El colorante estándar es tris(2,2'-bipyridyl-4,4'-carboxylate)ruthenium(II), en el que la función del carboxilato es la de unirse mediante quimisorción al óxido.

El sensibilizador ideal para uniones simples fotovoltaicas para convertir luz solar (estándar global AM 1.5) a electricidad debe absorber toda luz por debajo de un cierto umbral de longitud de onda de aproximadamente 920nm. Además, este debe poseer grupos de anclaje como carboxilatos o fosfonatos para que pueda unirse firmemente a la superficie del óxido semiconductor (debe ensamblarse espontáneamente al exponer el film de óxido a una solución de colorante). Bajo la excitación, este debe inyectar electrones al sólido. El nivel energético excitado debe ajustarse al nivel más bajo de la banda de conducción del óxido para minimizar las pérdidas energéticas durante la reacción de transferencia del electrón. Su potencial redox debe ser lo suficientemente alto tal que pueda ser regenerado mediante la donación de un electrón desde el electrolito. Por último, este debe ser lo suficientemente estable como para soportar alrededor de 10^8 ciclos correspondientes a una vida útil de 20 años de exposición a la luz solar.

La absorción de una monocapa simple de colorante es débil, por lo tanto se objetaba que sería imposible obtener altas eficiencias ya que superficies suavizadas serían imprescindibles para evitar las pérdidas debidas al mecanismo de recombinación asociado a superficies rugosas o policristalinas. Esta objeción fue levantada al reconocer que el proceso de inyección produce un electrón en el semiconductor, separado espacialmente de los portadores de carga positiva mediante moléculas de colorante las cuales están aisladas en el estado base y por lo tanto proveen una barrera para la recombinación de la carga. Por ende, el uso de filmes de estructuras nanocristalinas con un **factor de rugosidad mayor a 1000 (qué significa esto?)** se ha transformado en una práctica estándar.

⁸ Agregar referencia.

La mayor performance fotovoltaica tanto en términos de conversión alcanzada como de estabilidad a largo plazo se ha logrado con complejos polypyridyl de rutenio y osmio. Sensibilizadores con fórmula general $ML_2(X)_2$, donde L es 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid, M es Ru o Os, y X un haluro, cianuro, tiocianato, acetil acetonato, tiocarbamato o agua.

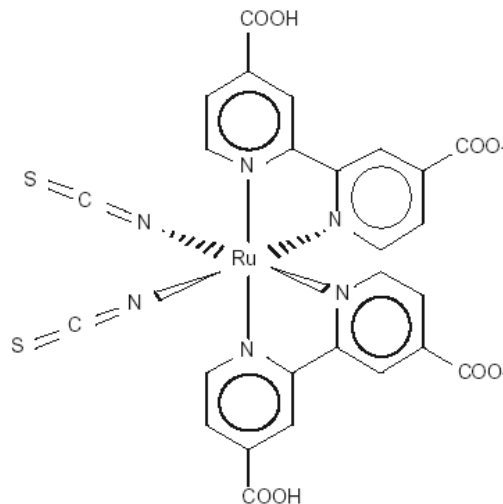


Figura 3.1-1

El complejo de rutenio *cis*- $RuL_2(NCS)_2$ conocido como colorante N3 se convirtió en el paradigma de la transferencia de carga heterogénea para celdas solares mesoporosas. El N3 completamente protonado tiene máximos de absorción a 518nm y 380nm, siendo los coeficientes de extinción $1,3M^{-1}cm^{-1}$ y $1,33 \cdot 10^4 M^{-1}cm^{-1}$, respectivamente. El complejo emite a 750nm siendo el tiempo de vida 60ns. La transición óptica tiene carácter de transferencia de carga del metal al ligando (MLTC): la excitación del colorante involucra la transferencia de un electrón desde el metal hacia el orbital p^* del grupo carboxilato (correspondiente al ligando bipyridyl) anclado a la superficie. El mismo es liberado en el entorno de femto- a picosegundos al interior de la banda de conducción del TiO_2 generando corriente eléctrica.

En el 2001, el colorante llamado “Black dye” tri(cianato)-2,2',2''-terpyridyl-4,4',4''-tricarboxylate) Ru(II), alcanzó un record de eficiencia de energía solar a eléctrica de 10,4% (AM 1,5). Luego este record fue alcanzado utilizando el colorante N3 con guanidinium thiocyanate, lo que logró una mejora sustancial del voltaje a circuito abierto de la celda solar.

Cabe señalar que la conversión fotón incidente a corriente (IPCE) para los dos colorantes (N3 y Black dye) son altas en la región visible. Sin embargo la respuesta del Black dye se extiende 100nm más dentro de la región IR.

Colorantes orgánicos, quantum dots como sensibilizadores

Dentro de los colorantes orgánicos, las porifinas y phtalocianinas son estructuras de gran interés. Las primeras por su analogía con los procesos fotosintéticos naturales y las segundas por sus aplicaciones fotoquímicas y fototerapéuticas. Sin embargo, las porifinas no pueden competir con N3 ni con el Black dye debido a que no absorben luz roja ni en la región de IR cercano. Por otro lado, las phtalocianinas sí muestran bandas de absorción intensas en esta región del espectro. Sin embargo, existen problemas de agregación y de no coincidencia del nivel LUMO, el cual es demasiado bajo para la transferencia de electrones al TiO_2 .

Existió un gran avance en el uso de los colorantes orgánicos al comenzar a utilizar colorantes del tipo coumarine o polyene (eficiencias arriba del 7,7%).

Otra estrategia para obtener más amplio rango de absorción que se extienda a la región visible e IR cercano es utilizar una combinación de dos colorantes cuyos espectros se complementen. Estas combinaciones de colorantes ya han sido aplicadas a filmes de TiO_2 mesoporoso en forma de mezclas de porifinas y phtalocianinas. Los resultados obtenidos fueron alentadores ya que los efectos ópticos de los dos sensibilizadores resultaron ser aditivos. En particular, no se encontró interferencia negativa entre los sensibilizadores co-adsorbidos.

Otra opción atractiva de sensibilizador pancromático son los *semiconductor quantum dots*. Estos son partículas de semiconductores tipo II-VI y III-V cuyos tamaños son lo suficientemente pequeños para producir efectos de confinamiento cuántico. El espectro de absorción de estos quantum dots puede ser ajustado cambiando el tamaño de partícula. Por lo tanto, el gap de los materiales como InAs y PbS pueden ajustarse al valor 1.35 eV lo que es ideal para una cubierta cuántica de uniones simples. Un problema en este caso es la fotocorrosión de los quantum dots lo que es prácticamente seguro de que pase si el contacto es un electrolito líquido. Se espera que estos muestren una mayor estabilidad en los dispositivos de múltiples hetero uniones al estado sólido. La ventaja de este tipo de dispositivos con respecto a los colorantes convencionales es el alto coeficiente de extinción lo que permite el uso de filmes más angostos de óxido mesoporoso. Esto debería reducir la corriente oscura aumentando V_{oc} y la eficiencia global de la celda.

Mayores voltajes de celdas y eficiencias de conversión debido a la ingeniería molecular de la interfase

La naturaleza de los planos de la superficie expuesta de óxido y el modo de interacción con el colorante juegan un papel preponderante. En la adsorción del N3 por TiO_2 , la orientación que prevalece en los planos superficiales de la anatasa es la (101) y el sensibilizador es adsorbido por dos de los cuatro grupos carboxilatos, por lo menos uno de ellos se ancla en según su configuración bidentada puenteando dos sitios de Ti adyacentes.

Se logra controlar mejor el autoensamblaje de las moléculas de N3 a la interfase de TiO₂ agregando guanidinium thiocyanate al electrolito. Los cationes del guanidinium se adsorben junto con los aniones de N3 sobre la interfase, apantallando la repulsión coulombica lateral de los sensibilizadores y facilitando de esta manera el ensamblaje de una monocapa compacta de colorante. Esto resulta en una marcada mejora del voltaje de la celda debido a la reducción de la corriente oscura. De esta forma se alcanzó un record en eficiencia del 10.6%

Estabilidad de la performance fotovoltaica

Se debe considerar que un dispositivo fotovoltaico debe permanecer en servicio por 20 años sin sufrir pérdidas importantes de performance. Por lo tanto, todos sus constituyentes deben ser estables: el vidrio conductor, el filme de TiO₂, el colorante, el electrolito, el electrodo contador, y el sellador. El vidrio TCO y del TiO₂ nanocrystalino son sin dudas estables. Se discutirá la estabilidad de los otros cuatro componentes.

Como sólido puro el N3 inclusive en aire hasta 280°C cuando ocurre la descarboxilación acá falta algo. Expuesto durante largos periodos a luz solar se mantiene durante 10⁸ ciclos redox sin pérdidas apreciables de performance (esto corresponde a 20 años de operación continua en luz natural). La razón para tan buena estabilidad es la muy rápida desactivación del estado excitado vía inyección de electrones al TiO₂ que ocurre en el orden de los femtosegundos. Esto es al menos ocho órdenes de magnitud menor que cualquier otro canal de desactivación del estado excitado incluyendo que involucran transformación química del colorante. La forma oxidada de N3⁺ es mucho menos estable, pero la dupla N3/N3⁺ muestra reversibilidad electroquímica en diferentes solventes orgánicos indicando que la vida media de la especie N3⁺ se encuentra al menos varios segundos en estas condiciones. Cuando el colorante se mantiene en su forma oxidada se degrada por la pérdida de sulfuro. Por lo tanto, la regeneración de N3 en la celda fotovoltaica debe ocurrir rápidamente, en el orden de nanosegundos a microsegundos para evitar las reacciones no deseadas. La ausencia de condiciones adecuadas para la regeneración del colorante ha provocado la falla de celdas.

Con respecto al electrolito, existe un problema asociado a los electrolitos basados en carbonatos cíclicos, como carbonato de propileno o etileno, lo que se encontró es que presentan activación térmica de descarboxilación en presencia de TiO₂ por lo que resulta un solvente no adecuado. Por lo tanto estos fueron remplazados por solventes altamente polares no volátiles como el methoxypropionitrile (MPN) que no exhibe estas propiedades no deseadas. Por otro lado, las sales fundidas a temperatura ambiente basadas en yoduros de imidazolium han revelado una buena estabilidad.

DSC en estado sólido

Una alternativa que puede ser utilizada para evitar los problemas de sellado es remplazar el electrolito con el par redox por un semiconductor tipo p interpenetrado en la estructura nanocristalina de TiO_2 . Este puede permitir la neutralización de las moléculas de colorante cargadas (después de haber inyectado el electrón) debido a sus propiedades de transporte de huecos.

Debido a que el colorante en si mismo no presenta una función de conductor, pero es distribuido a lo largo de la interfase en forma de especies moleculares inmóviles, es evidente que para que se de la transferencia de carga cada molécula debe estar en contacto con ambas fases conductoras. No es evidente que un entorno de dos sólidos conductores interpenetrados pueda establecer que una molécula en su interfase puede intercambiar portadores de carga con los dos conductores sólidos. Sin embargo, los resultados son promisorios. Los materiales conductores de carga son depositados mediante spin coating desde la fase líquida con el fin de alcanzar el contacto necesario, introduciendo una solución del componente conductor sobre la nanoestructura previamente sensibilizada. Se ha ido mejorando la eficiencia de este tipo de dispositivos, las que están en el orden de un 3.8% (esto se alcanzó utilizando Cu(I) como conductor de huecos en lugar de un electrolito).

Conclusiones

Las celdas solares nanocristalinas sensibilizadas se han transformado en verdadera competencia para los dispositivos de uniones p-n para la conversión de energía solar a eléctrica. Estas sirven como prototipo de una serie de dispositivos de optoelectrónica y dispositivos aplicados en energía que explotan las características de las innovadoras estructuras de filmes semiconductores de óxidos o cerámicos. El desarrollo reciente en el área de sensibilizadores para estos dispositivos ha llevado a colorantes que absorben a lo largo del espectro visible logrando mayores eficiencias. El desarrollo reciente de una celda solar totalmente sólida agrega el potencial adicional de reducción de costos y una simplificación del proceso de manufactura de las celdas solares sensibilizadas con colorantes.

El marco teórico debe contemplar también:

- Características y propiedades del TiO_2
- Métodos de cálculo

O sea, el marco teórico quizás debería dividirse en tres: celdas solares sensibilizadas, TiO_2 , métodos teóricos.

En este punto se podría hacer una breve reseña de las millones de cosas que ya se han hecho y se están haciendo, sin describir demasiado ya que se pueden citar los reviews! Donde ya está todo.

Procesos relacionados con la eficiencia de conversión en DSSC⁹

(Synthesis of Morphology-Controlled Titania Nanocrystals and Application for Dye-Sensitized Solar Cells. Montonari Adachi, Jinting Jiu and Seiji Isoda. Current Nanoscience, 2007, 3, 285-295)

Eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente eléctrica (incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE)

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \phi_{inj} \eta_{cell}$$

Siendo:

$LHE(\lambda)$ - Eficiencia en la captación de fotones de longitud de onda λ , del inglés *light-harvesting efficiency*.

ϕ_{inj} - rendimiento cuántico de la inyección de electrones desde el sensibilizador excitado en la banda de conducción del óxido semiconductor.

η_{cell} - es la eficiencia en la recolección de electrones en el electrodo.

La eficiencia de captación de fotones, $LHE(\lambda)$, se relaciona con el inverso de la longitud de absorción (α) según:

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-\alpha d}$$

Donde d es el espesor del film nanocrystalino. El inverso de la longitud de absorción (α) se calcula según:

$$\alpha = \sigma C$$

Donde σ y C son la sección eficaz de absorción óptica del sensibilizador y su concentración en el film mesoporoso, respectivamente. Los valores de σ para N3 y N719 se encuentran en el rango $1 \times 10^7 - 2 \times 10^7 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. La concentración en el film a monocapa completa depende del área superficial de los nanocristales constituyentes del film. El coeficiente de absorción $1/\alpha$ para el N3 y el N179 es de el orden de 2 - 5 μm .

El rendimiento cuántico para la inyección de electrones ϕ_{inj} cuantifica la fracción de fotones absorbidos por el colorante que son convertidos en electrones de la banda de conducción del semiconductor. La inyección de carga desde el sensibilizador excitado en la banda de conducción del óxido compite con algunas vías de desactivación.

$$\phi_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{deact} + k_{inj}}$$

En esta ecuación, k_{deact} y k_{inj} representan la constante de reacción de los mecanismos no productivos y la constante de reacción de la inyección de un electrón en la banda de conducción. Valores típicos de k_{deact} van de 10^3 a 10^{10} s^{-1} . Esto significa que se deben lograr velocidades de inyección en el rango de los picosegundos o por debajo para

⁹ Synthesis of Morphology-Controlled Titania Nanocrystals and Application for Dye-Sensitized Solar Cells. Montonari Adachi, Jinting Jiu and Seiji Isoda. Current Nanoscience, 2007, 3, 285-295

obtener un buen rendimiento cuántico de inyección. Los colorantes N3 y N719 satisfacen este requisito. Estos colorantes incorporan grupos funcionales carboxilatos que anclan el colorante a la superficie del semiconductor y mejoran el acoplamiento electrónico entre el orbital molecular desocupado de menor energía del colorante con la banda de conducción del semiconductor. La transición electrónica más baja en energía para el complejo de rutenio es de carácter transferencia de carga del metal al ligando. Al excitar el complejo, hay un corrimiento de densidad desde el rutenio (metal) al ligando, esto favorece el pasaje de electrones desde el ligando anclado al semiconductor. Para el N3 y N719 esta inyección es extremadamente rápida, ocurre en el entorno de los femtosegundos. Por el contrario, la reacción contraria de electrones hacia el complejo oxidado involucra un orbital d localizado en el rutenio cuyo acoplamiento con la banda de conducción del TiO₂ es pequeño y se ve reducido por la contracción espacial de la función de onda al oxidar Ru(II) a Ru(III). Adicionalmente, contribuye fuertemente a retardar la cinética de recombinación de electrones el hecho de que este es un proceso que involucra gran fuerza motriz y pequeña energía de reorganización. Lo anterior reduce en varios órdenes de magnitud la velocidad de recapturación de electrones. El colorante oxidado es reestablecido mediante donación de electrones desde el electrolito, usualmente un solvente orgánico conteniendo un par redox yoduro/triioduro. La constante de reacción es del orden de 10^7s^{-1} esto es crucial para un alto rendimiento cuántico. N3 y N719, y Black dye tienen excelentes propiedades y el rendimiento cuántico de conversión es generalmente cercano a 100%.

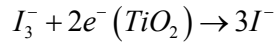
Debido a que la absorción de luz por parte de una monocapa de colorante es baja, se utilizan filmes porosos y nanoestructurados para alcanzar valores altos de área específica. Estos filmes se depositan en vidrios o plásticos recubiertos con una capa conductora transparente de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) o indio (ITO). Se realiza un proceso de sinterizado para asegurar que las partículas están electrónicamente interconectadas. Para mejorar la capacidad de recolección de luz del film sensibilizado con colorante en la región del rojo o infrarrojo cercano, se mezclan partículas grandes de anatasa de radio 200-400nm o bien se aplica una capa de estas por encima de las partículas más pequeñas.

El semiconductor de banda ancha es aislante en la oscuridad. Sin embargo, un solo electrón en una partícula de 20nm produce una concentración de electrones de $2.4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Esto corresponde a una conductividad específica de $1.6 \times 10^{-4} \text{Sm}^{-1}$ si se asume un coeficiente de difusión de $10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Es muy importante para el funcionamiento de las DSSCs que las cargas inyectadas en las nanopartículas puedan ser controladas en la escala mesoscópica mediante el electrolito para facilitar la percolación de electrones. Como los electrones son apantallados en el electrolito por cationes los cuales eliminan el campo interno, no parecen términos relacionados en la ecuación de transporte. El movimiento de los electrones en la banda de conducción del film semiconductor debe estar acompañado de difusión de cationes (compensando la carga) en la capa de electrolito cercana a la superficie de la nanopartícula. Por este motivo se usa un coeficiente de difusión ambipolar:

$$D_{amb} = \frac{n + p}{\frac{n}{D_p} + \frac{p}{D_n}}$$

Donde n y p representan la densidad de electrones y huecos respectivamente. En este caso, los huecos representan a los cationes en el electrolito. D_n y D_p hacen referencia a los coeficientes de difusión de electrones y huecos respectivamente. Por ejemplo, $D_p=10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $D_n=3\times10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $n=10^{18}\text{cm}^{-3}$ para una condición *Isun*, y $p=3\times10^{20}\text{cm}^{-3}$ para una concentración de electrolito de 0.5M. En este caso la densidad de huecos es mucho más grande que la de electrones. Con estos números el coeficiente ambipolar de difusión D_{amb} da $3\times10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ que es igual al coeficiente difusión del componente minoritario (D_n). cuando el coeficiente de difusión de electrones es mejorado hasta llegar al valor del correspondiente al cristal de anatasa en bulk ($10^{-1}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$), D_{amb} llega a ser dos órdenes de magnitud mayor, ej $3\times10^{-3}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$. En realidad, el mecanismo de transporte de carga en estos filmes es más complejo y esto afecta el coeficiente de difusión.

El electrón puede migrar al electrolito mediante reacción con el la especie oxidada del par redox:



Diseñar la interfase para mitigar las reacciones opuestas no deseadas se transforma en una de las claves para la obtención de altas eficiencias. Por otro lado, debe tratarse de que todo los electrones foto generados lleguen a la banda de conducción del semiconductor. IPCEs deben ser cercanos a la unidad en las regiones UV cercano, visible, e IR cercano. Un parámetro crucial es la longitud de difusión del electrón:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_t}$$

Donde D_n y τ_t el coeficiente de difusión y el tiempo de vida del electrón respectivamente. La recolección de los portadores de carga sucede solamente si la longitud de difusión del electrón es mayor que el espesor del film semiconductor.

$$L_n > d$$

Por otro lado, el film debe ser más grueso que la longitud de absorción de la luz $1/\alpha$ para poder captar cuantitativamente la luz en el rango del espectro en el que absorbe el colorante.

$$d > \frac{1}{\alpha}$$

Por todo lo anterior:

- Los nanocristales de TiO_2 deben tener gran área superficial para absorber grandes cantidades de colorante aunque se trate de un film delgado.
- Se debe tener control sobre la superficie para minimizar las reacciones opuestas no deseadas.
- Se deben lograr buenas propiedades de transporte para lograr alta eficiencia en la colección de electrones.

II – Nanoestructuras de TiO_2 y titanatos de sodio e hidrógeno.

El óxido de titanio (TiO_2) ha sido extensamente estudiado para su uso en numerosas aplicaciones tecnológicas, entre las cuales se destacan: pigmentos, anti-corrosivos, cosméticos, superficies autolimpiantes, sensores de gas, celdas solares, prótesis, catálisis heterogénea y purificación ambiental. Estas aplicaciones son posibles debido a sus interesantes propiedades químicas, alta estabilidad tanto química como térmica, fotoinductoras y semiconductoras, sumado a su toxicidad y costo relativamente bajos.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

El óxido de titanio tiene una estructura constituida de unidades básicas dadas por octaedros de TiO_6 . Estos octaedros se conectan entre sí, de diversas maneras, por medio de vértices y aristas dando lugar a distintos polimorfos. Los cuatro polimorfos más conocidos son anatasa, rutilo, brookita, y TiO_2 (B). Los mismos se representan en la Figura X, y sus características cristalográficas se adjuntan en la Tabla X.

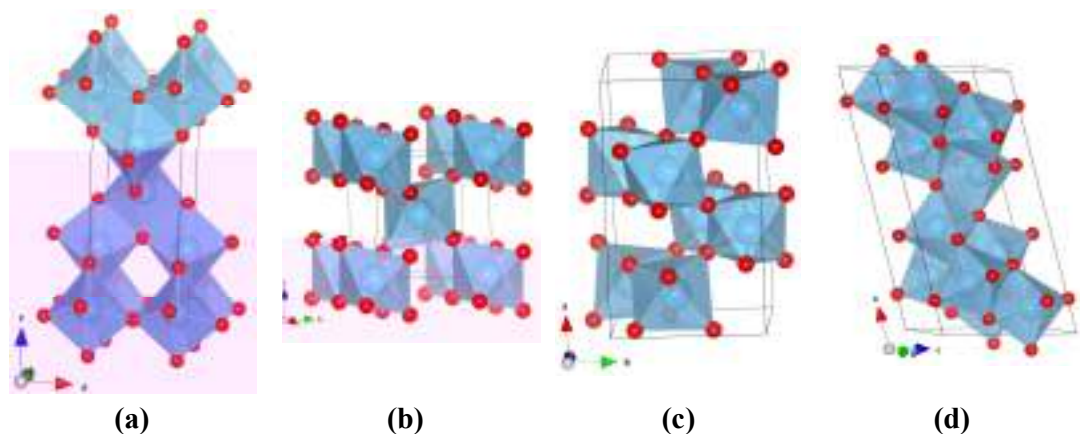


Figura 3.1-2 - Estructuras cristalinas de (a) anatasa, (b) rutilo, (c) brookita y (d) TiO_2 (B)*.

* Obs.: En el caso de TiO_2 B, los octaedros se encuentran distorsionados, para que aparecieran como tales se seteo el enlace hasta 2.3 ang.

AGREGAR RESUMEN DE TITANATOS LAMINARES

III – Métodos de síntesis de nanoestructuras de TiO_2

El grupo de Hoyer y colaboradores, fue el primero en sintetizar nanotubos de TiO_2 mediante una técnica de replicación utilizando alumina nanoporosa en un molde polimérico.

Primera síntesis de nanotubos de TiO_2 sin moldes direccionadores: Kasuga e colaboradores (1998), obtuvo nanotubos de diámetros del orden de los 10nm. El método de síntesis empleado se caracteriza por ser muy sencillo, tratándose del tratamiento hidrotérmico de óxidos de titanio en medio alcalino seguido de lavados con agua y ácido diluido.

.....

IV – CÁLCULOS

.....

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 Síntesis

Se realizaron síntesis de nanoestructuras de TiO_2 y titanatos mediante las siguientes rutas:

- i. Síntesis hidrotérmica bajo presión endógena.*
- ii. Síntesis hidrotérmica bajo presión atmosférica.*
- iii. Síntesis sonoquímica.*
- iv. Hidrólisis de precursores glicolados.*

A su vez, se realizó un barrido variando los distintos parámetros involucrados para estudiar la influencia de los mismos en los productos obtenidos. A continuación, se describirán por separado las características adoptadas para cada uno de estos métodos.



(a)

Falta foto del reflujo

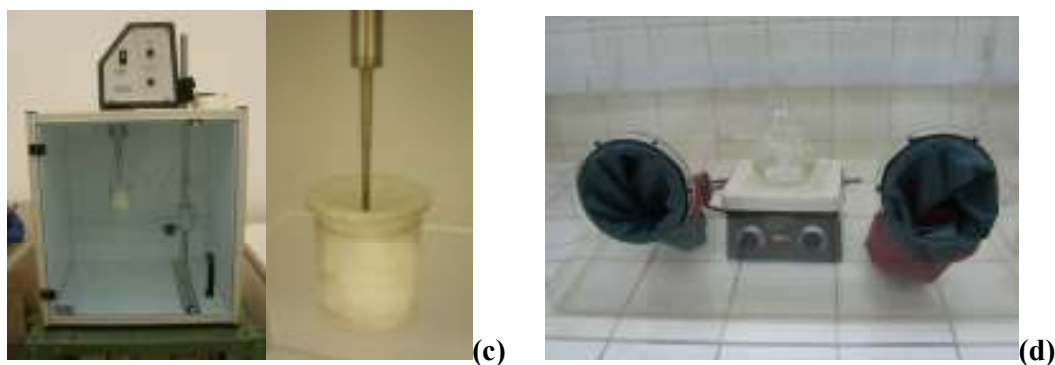


Figura 3.2-1 - (a) Autoclave utilizada para las síntesis hidrotermales bajo presión endógena. (b) Sistema hidrotermal a presión atmosférica. (c) Método sonoquímico. (d) Mou Pal

3.2.1.1 Método hidrotermal bajo presión endógena

La síntesis hidrotermales en general pueden dividirse en tres etapas: tratamiento básico del precursor (o tratamiento hidrotermal), lavado del precipitado, secado de la muestra. Luego del secado pueden existir distintas etapas de calentamiento, se considerará que estas no forman parte de la síntesis, si no que es un tratamiento posterior de las muestras obtenidas.

El tratamiento hidrotermal, para el caso de presión endógena, se realizan en una autoclave (reactor solvothermal o reactor hidrotermal) de acero elaborada en plaza (Figura XXX), esta contiene un recipiente de teflón de 80ml de capacidad¹⁰ en el cual se coloca la mezcla de reacción. El calentamiento (y control de temperatura) se realiza colocando esta pieza dentro de una estufa a temperatura conocida. Los parámetros que caracterizan esta etapa son: las características del TiO_2 de partida, cantidad del mismo, relación sólido/líquido, factor de llenado del autoclave, concentración de la soda (o potasa), temperatura y tiempo de reacción.

Con respecto al material de partida, se utilizaron dos polvos de TiO_2 , anatasa nanopolvo de diámetro de partícula menor a 25nm (*ALDRICH, Titanium(IV) oxide, nanopowder, 99.7%, anatase*), y rutilo micrométrico (*ALDRICH, Titanium(IV) oxide, 99.99%*). De aquí en adelante se referirá al primero como **A** y al segundo como **R**. Cabe señalar que estos reactivos además de ser distintos polimorfos tienen el tamaño de cristalita significativamente diferente, siendo el segundo mucho mayor. Se realizaron síntesis partiendo de cada uno de estos así como de mezclas de ambos en proporción 50% p/p¹¹.

¹⁰ Existe un recipiente opcional de aproximadamente el doble de volumen.

¹¹ Se elige trabajar según esta proporción debido a los resultados reportados por Menzel y colaboradores en su trabajo *Impact of Hydrothermal Processing Conditions on High Aspect Ratio Titanate Nanostructures*, Chem. Mater. **2006**, 18, 6059-6068. Ellos obtienen productos de menor tamaño y más uniformes (visto por SEM y TEM) al utilizar el precursor de fase mixta. Por TEM vieron una gran

El factor de llenado del autoclave fue un parámetro que se mantuvo constante en las diferentes síntesis, determinado por el volumen de NaOH(ac) utilizado (60ml), al igual que la concentración del mismo (10M).

La temperatura y tiempo de reacción fueron variables del proceso (ver Tabla XXXX). Por otro lado, se realizaron distintos procedimientos de lavado, motivados por las marcadas diferencias observadas en diagramas de DRX obtenidas para muestras que sólo diferían en el lavado que se les había practicado (esto será discutido en el capítulo siguiente donde se exponen los resultados). Los agentes utilizados fueron agua destilada y HCl(ac) 0.1M. En el procedimiento más usado, nombrado en adelante como “*estándar*”, se separa por centrifugación el sólido obtenido en el tratamiento hidrotermal, se lo divide en dos partes (a las que en general se les practican lavados diferentes), se le agrega 40ml aproximadamente del agente de lavado, se mezcla por varios minutos (2 a 5min) utilizando un vórtex, luego se sonica (15 pulsos, Amp 50%). El sólido luego es separado mediante centrifugación (5min, 3000rpm). Se practicaron algunas variantes al mismo, sonicando por un mayor tiempo entre lavados, utilizando mayor volumen de agente de lavado, variando la temperatura, mezclando mediante agitación magnética, etc. En la Figura XXXX se puede ver un esquema general del método de síntesis para el caso de lavados estándar anteriormente descritos.

- Obs.: se verificó pH neutro para las muestras luego de los lavados.

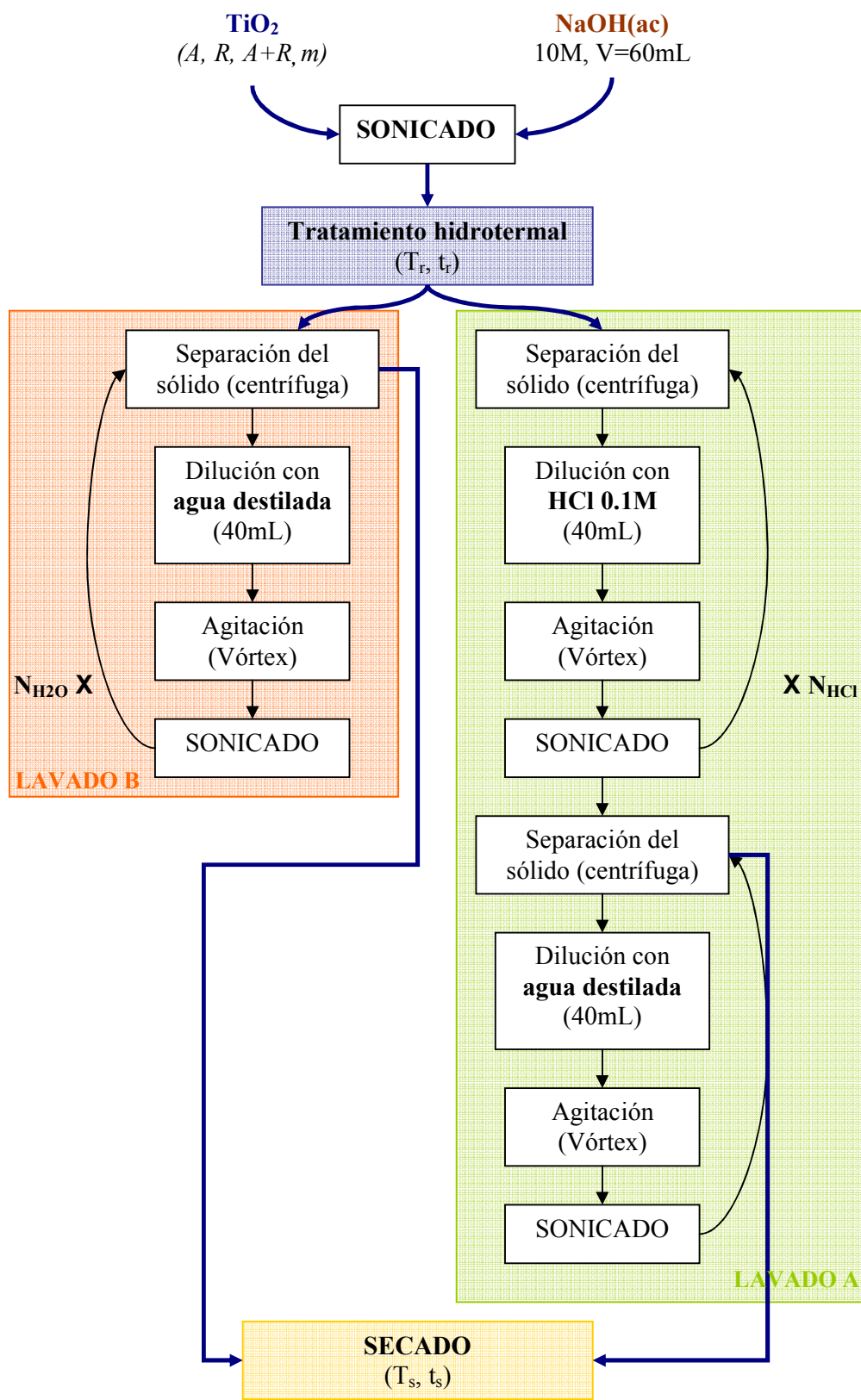


Figura 3.2-2 - Esquema del método hidrotermal.

En la Tabla 3.2-1 se listan los parámetros de las distintas síntesis realizadas en autoclave.

Tabla 3.2-1 – Características de las síntesis realizadas por el método hidrotermal bajo presión endógena.

Muestra	TiO ₂	m(g)	T _r (°C)	t _r	N _{HCl}	N _{H2O}	T _s (°C)	t _s
160908.2	A	1.001	150	24h	3	1	145	24h
160908.3					3	1		
1	A	1.003	142	20h30min	0	0	115	68h
2A					4	2		45h
2B					4	2		45h
3A* ¹	A	1.003	148	43h20min	4	2	115	24h
3B					4	2		24h
5A	A+R	0.506+0.507	150	39h	4	2	115	23h
5B					0	8		23h
6A	R	0.999	150	22h30min	4	2	115	70h
6B					0	8		70h
8A	R	1.004	156	47h	4	2	115	69h
8B					0	8		69h
9A	A+R	0.508+0.507	150	68h	4	2	80	45h
9B					0	8		45h
16A	R	1.003	140	24h	4	4	70	
16B					0	8		
16C* ²					3	4		
16D					0	0		
18A* ³	R	1.503	140	24h40min	1	4	70	24h
18B					0	8		
18C					4	4		
19A	A	1.0147	120	24h	4	4	70	
19B					0	4		
20A	A+R	0.5081+0.5005	124	24h	4	2	70	
20B					0	8		
21A	A+R	0.5060+0.5057	150	24h	4	2	70	
21B					0	8		

*¹ La muestra 3A fue sometida a una sonicación más exhaustiva entre lavados (15min, 90% Amp, 0.9ciclos)

*² Esta muestra fue lavada con una solución de AgNO₃ (100ml, 0.1M, en agitación magnética a temperatura ambiente durante 3hs30min) y posteriormente lavada con H₂O destilada (4 lavados estándar)

*³ En esta muestra se sustituyen los 4 lavados estándares con HCl, por un único lavado con el mismo agente pero en baño de ultrasonido (250ml, 0.1M, 1h)

3.2.1.2 Método hidrotermal bajo presión atmosférica

En el caso del tratamiento hidrotermal a presión atmosférica, la mezcla de reacción se coloca en un matraz de polietileno y se refluja utilizando agua a temperatura ambiente como medio de enfriamiento. La temperatura de trabajo en este caso es de 120°C – 124°C, la cual es alcanzada y mantenida mediante baño de aceite. Las condiciones son menos agresivas que en el caso anterior, sin embargo el tiempo de reacción es mayor en

este caso, ver Tabla 3.2-2. Adicionalmente, se mantiene una agitación continua mediante agitador de paleta para favorecer la reacción.

Se parte de 2g de sólido (A, R, o A+R 50% p/p) em 100ml de NaOH 10M. Con respecto al lavado, se utilizaron los lavados estándares mencionados en el acápite anterior, sumado a variaciones en algunas de las muestras que serán detalladas oportunamente.

Tabla 3.2-2 – Características de las síntesis realizadas por el método hidrotermal bajo presión P_{atm} .

Muestra	TiO ₂	m(g)	T _r (°C)	t _r	N _{HCl}	N _{H₂O}	T _s (°C)
4A	A	2.010	124	69h	0	0	115
4B					4	2	
4C					0	8	
7A	A+R	0.999+1.002	124	36h20min	4	2	115
7B					0	8	
11A	A+R	1.003+1.007	120	48h	1* ¹	2	90
11B					1* ²	2	
13A	A+R	1.001+1.005	120	44h	4	2	70
13B					4	2	
13C							
13D					4AgNO ₃	2	
15A	A	2.007	120	48h??			70
15B							
15C							

*¹ – 200ml de HCl 0.1M agitando continuamente a temperatura ambiente durante 35min y luego a 70°C durante 5h45min, luego 6h18min, luego otro lavado con 200ml de HCl a Temp. Ambiente. Luego dos lavados estándar con agua.

*² – Idem a anterior sin sonicar entre los lavados estándar con agua destilada.

3.2.1.3 Método sonoquímico

A pesar de que este método resulta muy atractivo debido a su simplicidad y al bajo tiempo requerido, en comparación con los anteriores, se incursionó en una única síntesis sonoquímica partiendo de anatasa (A). Esto se debió principalmente a que la alta basicidad del medio de reacción favorece el deterioro del puntero del equipo de ultrasonido disponible, sumado al hecho de que los resultados, los que serán expuestos en el próximo capítulo, no fueron particularmente alentadores.

Se partió de 0.300g de polvo A y 60mL de NaOH 10M, la mezcla fue sometida a tres tandas de ultrasonido¹² de 20min a 180W con una separación de 10 min entre cada una. Luego esta mezcla fue mantenida a 110°C (baño de aceite) durante 4 horas.

Se separa el sólido y se realiza un lavado con 250ml de HCl 0.1M bajo agitación vigorosa durante 2 horas y luego con 250ml de H₂O destilada bajo agitación vigorosa

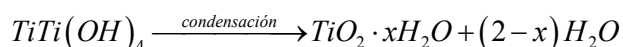
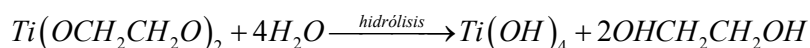
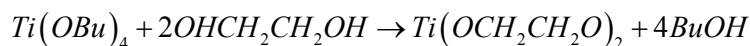
¹² AGREGAR DATOS DEL EQUIPO DE ULTRASONIDO

durante 3hs¹³. De esta forma no se llega a pH neutro por lo que se realizan dos lavados estándar adicionales con agua destilada y se llega a neutralidad.

3.2.1.4 Hidrólisis de precursores glicolados

Se realizaron pruebas para obtener nanopartículas esféricas a partir de hidrólisis de precursores glicolados según la técnica descrita por Mou Pal y colaboradores¹⁴. Esta fue modificada debido a la no aparición del precipitado blanco una vez vertido el precursor en la acetona. Se le agregó NaOH 10M gota a gota hasta observar precipitado blanco.

En la técnica de Mou Pal et al. se elabora un precursor glicolado de titanio y luego se realiza la hidrólisis controlada del mismo. Se parte de 0.3 mol TBT Aldrich 97% y se lo agrega a 16 mol de etilenglicol en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno. Esta solución de precursor es agitada magnéticamente durante 8 horas a temperatura ambiente y luego retirada de la caja de guantes. Se obtiene una solución trasparente extremadamente resistente a la hidrólisis, esta puede almacenarse por meses sin formación de precipitado alguno. Luego esta solución es vertida en acetona (conteniendo 0.3% de agua) en diferentes concentraciones (0.077 – 0.003M) bajo agitación vigorosa durante 15-20min y finalmente se la deja reposar 1h. Así, el precursor transparente se vuelve turbio y blanco indicando la formación del dióxido de titanio, el cual fue caracterizado por los autores del artículo como titania no estequiométrica. Este precipitado, luego de decantar, es separado por centrifugación y luego lavado varias veces con agua desionizada y etanol para remover el exceso de etilenglicol de la superficie de las partículas. Luego de secar las muestras, estas se someten a distintos tratamientos térmicos, es importante esta etapa ya que los productos de titania no estequiométrica sintetizados por esta ruta son amorfos y requieren del calentamiento para cristalizarse.



Habría que explicar un poco este mecanismo y la importancia del contenido de agua en acetona según los autores. Ver, esto debe ir en la revisión bibliográfica.

¹³ SE PUEDE AGREGAR REFERENCIA DEL ARTÍCULO EN QUE NOS BASAMOS.

¹⁴ Size-controlled Synthesis of spherical TiO₂ Nanoparticles: Morphology, Crystallization, and Phase Transition. J. Phys. Chem. C **2007**, 111, 96 – 102.

3.2.2 Tratamientos térmicos

Con el objetivo de estudiar la estabilidad térmica de las muestras sintetizadas, así como de entender un poco más sobre sus cambios estructurales, se realizan tratamientos térmicos. Debido al aumento de cristalinidad de las muestras en las sucesivas calcinaciones, se cree importante el análisis por DRX de muestras calcinadas para sacar información indirecta de la estructura inicial, como por ejemplo el contenido de Na lo que está directamente asociado con la eficiencia del procedimiento de lavado.

Por otro lado, dado que la síntesis de estos materiales está pensada para ser aplicada en DSSC, es importante notar que para en el ensamblado de las mismas hay un paso de sinterizado necesario para lograr la conducción electrónica del film. Este paso consiste de un calentamiento a 450°C por 30min por lo que resulta imprescindible evaluar si existen cambios significativos, tanto estructurales como morfológicos, a esa temperatura.

3.2.3 Caracterización

Se utilizaron diversas técnicas para caracterizar las muestras sintetizadas:

- i. *Difracción de rayos X (DRX)*
Poner acá las características del difractómetro y de la adquisición de los diagramas.
- ii. *Microscopía de barrido (SEM)*
- iii. *Microscopía de transmisión (TEM)*
- iv. *Área superficial y volumen de poros (BET)*
- v. *Espectroscopía Raman*
- vi. *Maroti????*

3.2.4 Cálculos

Introducción

Inicialmente, se realizó un estudio sistemático para diferentes slabs de semiconductor, basados en rutilo, anatasa, TiO_2 (B) y $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ comparando los gaps y la estabilidad relativa entre distintas orientaciones cristalográficas. En una segunda etapa, se estudió la estructura electrónica de los pares colorante-semiconductor: $\text{cis-Ru(L}_2\text{)(NCS)}_2$ anclado a anatasa (101), y $\text{Fe(CN)}_6\text{H}_4$ anclado a anatasa (101) y rutilo (110).

Detalles computacionales

Las simulaciones se realizaron mediante el código SIESTA [3-5] que utiliza DFT para la estimación de la densidad electrónica. Este adopta una combinación lineal de bases numéricas localizadas de orbitales atómicos para la descripción de los electrones de valencia y pseudopotenciales para los núcleos. La energía total se calcula usando un potencial de correlación e intercambio tipo GGA - PBE.

.....

3.2.5 Armado de dispositivos (DSSCs)

Para el armado de los primeros prototipos de celdas solares fotovoltaicas se siguieron los pasos descritos por Greg P. Smestad y Michael Grätzel¹⁵ en conjunto con las instrucciones disponibles en la página de Solaronix¹⁶.

Hacer un breve resumen.

- Hablar de las distintas formas de preparación de Films
- Sello
- Contactos

3.2.6 Caracterización fotovoltaica

- Hasta el momento curvas I-V al sol
- Posibilidad de medirlas en Bs. As.

¹⁵ Greg P. Smestad y Michael Grätzel, Journal of Chemical Education, Vol. 75, pp 752-756, **1998**.

¹⁶ Dye Solar Cell Assembly Instructions, <http://www.solaronix.com/technology/assembly/>.

3.3 RESULTADOS

3.3.1 Síntesis y caracterización estructural

En la Figura 3.3-1 se muestran imágenes SEM y diagramas de difracción de rayos X para los polvos de partida **A** y **R** a modo de referencia para estudiar las modificaciones tanto en la estructura cristalina como en la morfología inducidas por los distintos métodos empleados.

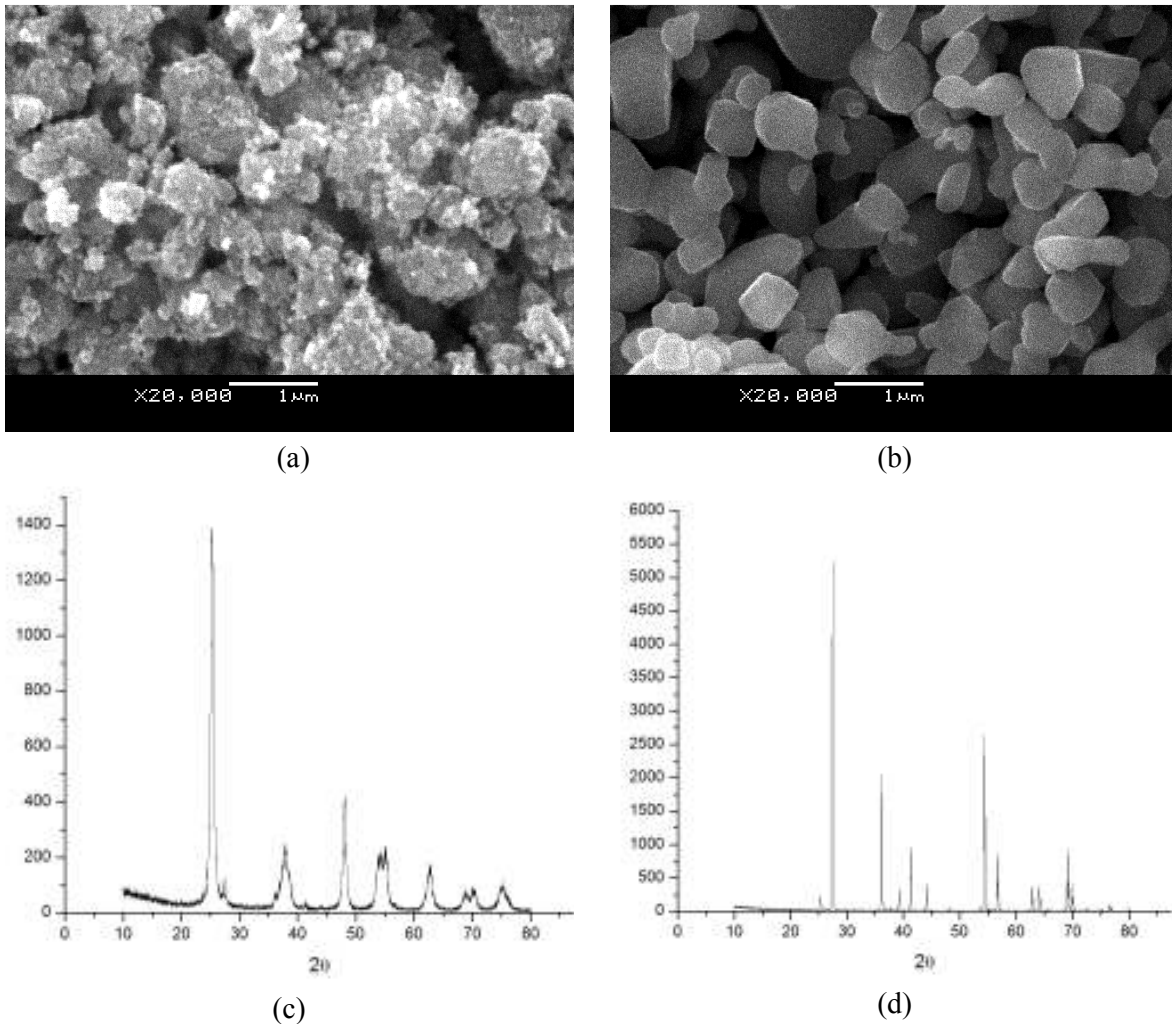


Figura 3.3-1 – Imágenes SEM de A (a) y R (b), diagramas de DRX de A (c) y R (d).

Realizando el refinamiento por el Método de Rietveld, a partir de la ecuación de Scherrer (ec. 1) se obtiene un diámetro promedio de cristalita de 19,3nm para la anatasa.

$$d(nm) = \frac{1800 * K * \lambda \left(\overset{\circ}{\text{\AA}} \right)}{\pi * X} \quad (1)$$

Siendo $K=0.9$, $X=LX=41.2907$ y $\lambda = 1.54187 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ correspondiente al ánodo de cobre.

Por este método también se estima que el porcentaje de fase cristalina correspondiente a rutilo en el reactivo es de 5.37% en peso.

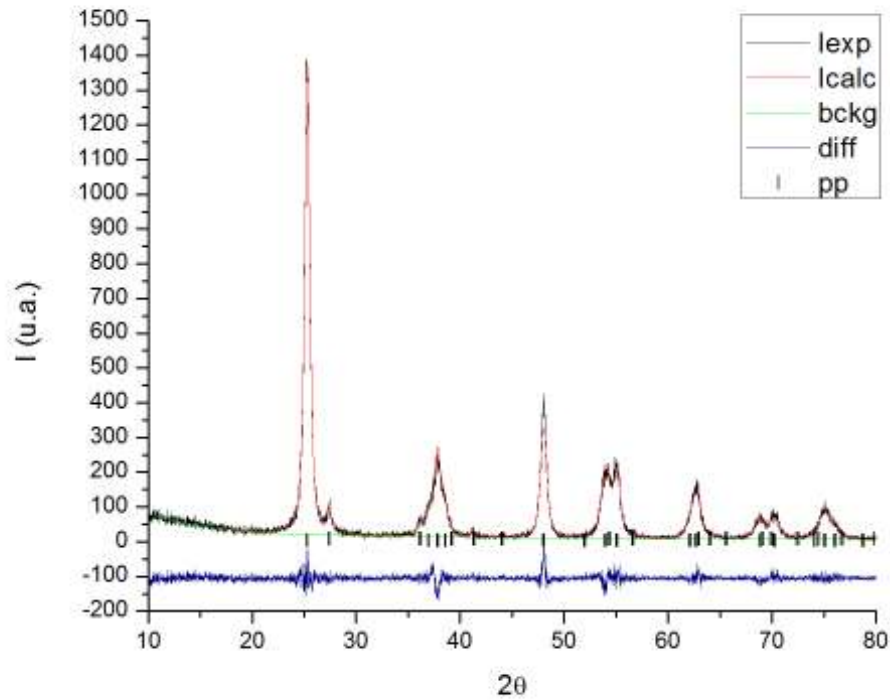


Figura 3.3-2

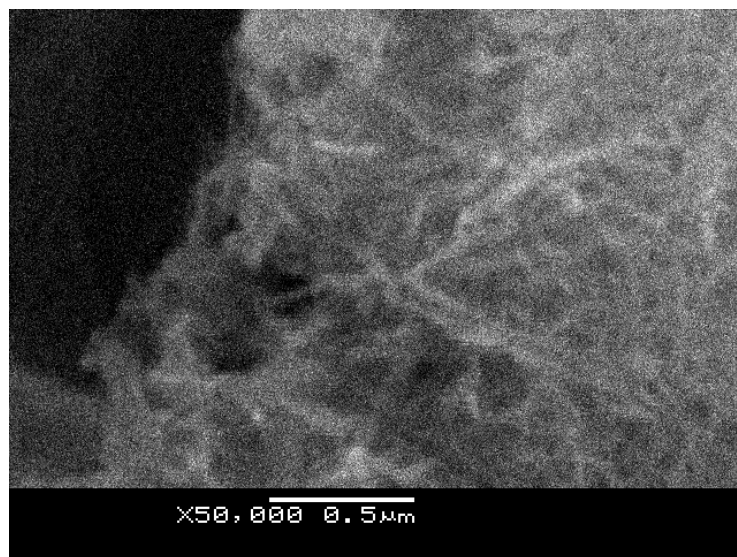


Figura 3.3-3 – Nanopartículas de anatasa comercial.

i. Método hidrotermal bajo presión endógena

Muestras 1, 2A, 2B

Como ya fue mencionado, las muestras 1, 2A y 2B corresponden al mismo batch siendo el material de partida **A**, la temperatura de reacción de 142°C, tiempo de reacción 20h30min. La diferencia entre estas es que la primera es el producto del tratamiento hidrotermal sin lavados, mientras que las otras dos tienen 4 lavados ácidos y 2 con agua destilada, siendo 2A el sobrenadante de los lavados y 2B el sólido precipitado. A continuación se muestran los resultados de DRX para las tres y la imagen SEM para el precipitado (Figura 3.3-8).

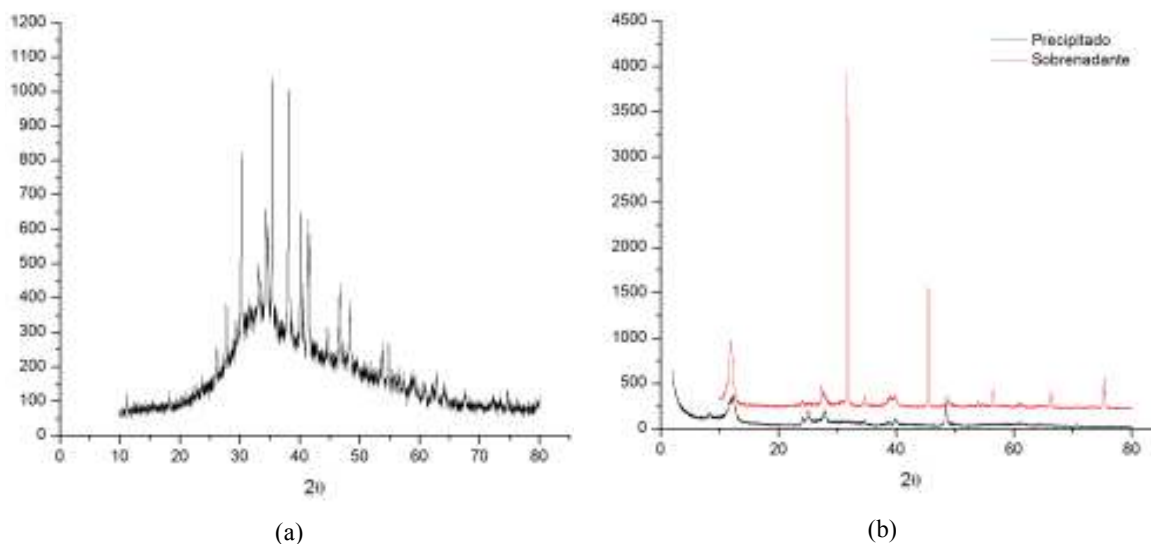


Figura 3.3-4 – DRX del precipitado sin lavar (a) y del precipitado lavado junto con el sobrenadante (b).

Se observó que la muestra 1 se hidrató hasta formar una pasta en el proceso de montado para DRX. Esto explica el background característico de materiales amorfos que se ve en el diagrama. Al comparar con la base de datos¹⁷ se identificaron picos concordantes con Na_2CO_3 (Pdf Nos. 1-1166 & 72-628) y NaHCO_3 (Pdf No 1-909), se piensa que esta carbonatación sucede justamente al morterear la muestra en presencia de aire para colocar en el porta muestras del difractómetro. El pico, no muy intenso, en la región de $2\theta \cong 11^\circ$ no es explicado por ninguna de las fases anteriores, este ajusta con la reflexión (200) correspondiente a $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Pdf. No 47-561).

¹⁷ PDF – 2 2002

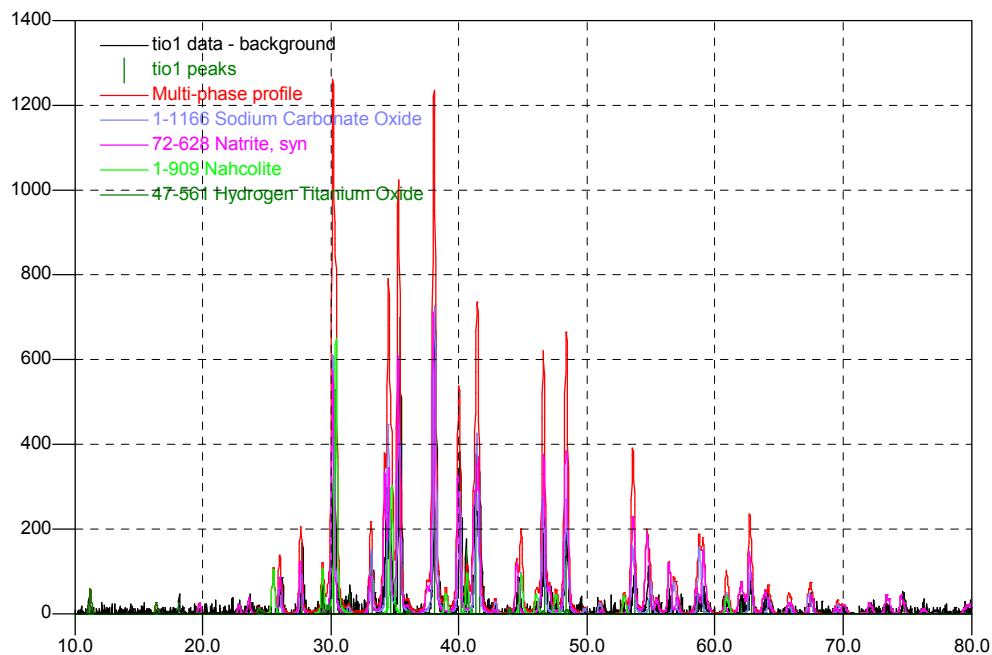


Figura 3.3-5 – Ajuste para muestra 1 utilizando Crystallographica Search - Match

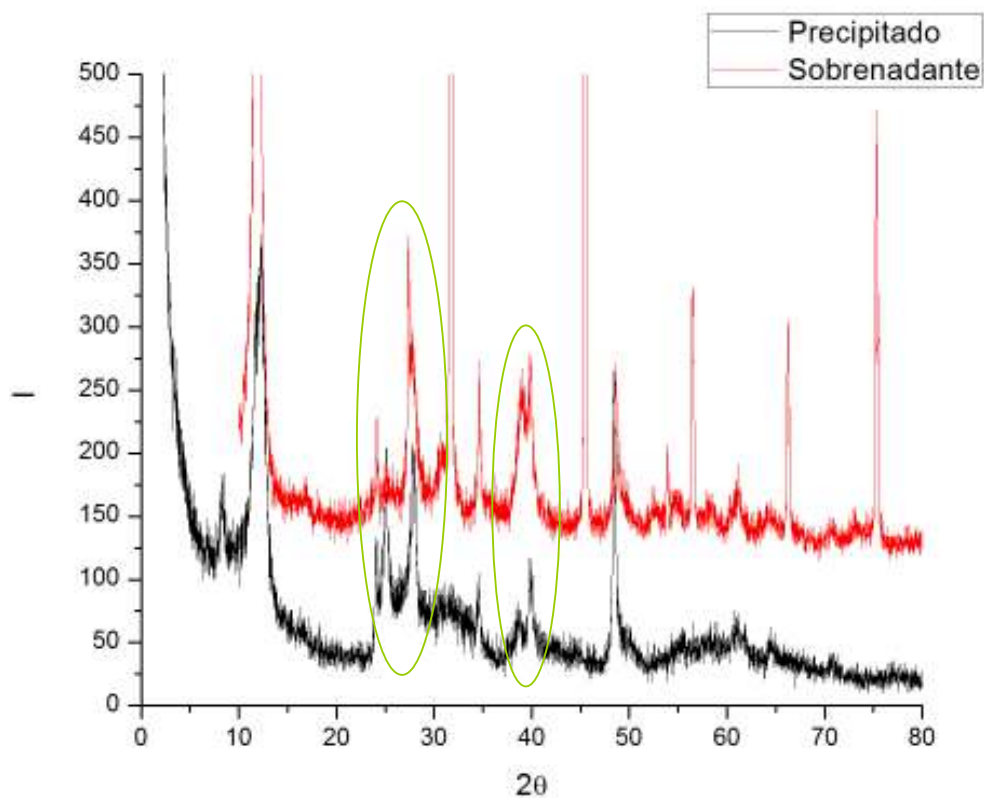


Figura 3.3-6 – Comparación 2A-2B por DRX.

Para el caso del sobrenadante se observan claramente picos correspondientes a NaCl ($2\theta = 27,367, 31.707, 45.442, 53.860, 56.461, 66.225, 75.286$). Por lo que para las muestras subsecuentes se opta por descartarlo (salvo para casos de difícil separación). Con respecto al resto del diagrama, existen grandes dificultades a la hora de dilucidar a que fase se deben los máximos de intensidad encontrados. El pico en $2\theta \cong 10^\circ$ parece ajustar bien con la reflexión correspondiente al plano (200) algunos titanatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ pdf. No 76-1648, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pdf. No 37-951, $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ¹⁸ pdf No. 11-289) pero no hay coincidencia con el resto de los patrones correspondientes a estas fases. Cabe señalar que este pico es el más intenso y quizás debido a un problema de orientación preferencial de la muestra no se están viendo el resto de los máximos. Por último, en la búsqueda también aparece la fase hidratada $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pdf No 47-124) la que podría explicar los picos en $24^\circ, 28^\circ$ y 29° .

Obs.: Se observan diferencias entre la parte del diagrama del sobrenadante que no es debida al NaCl y el diagrama del precipitado (ver Figura 3.3-6). También se verifica que el pico en $2\theta \cong 10^\circ$ es más intenso para el caso del sobrenadante.

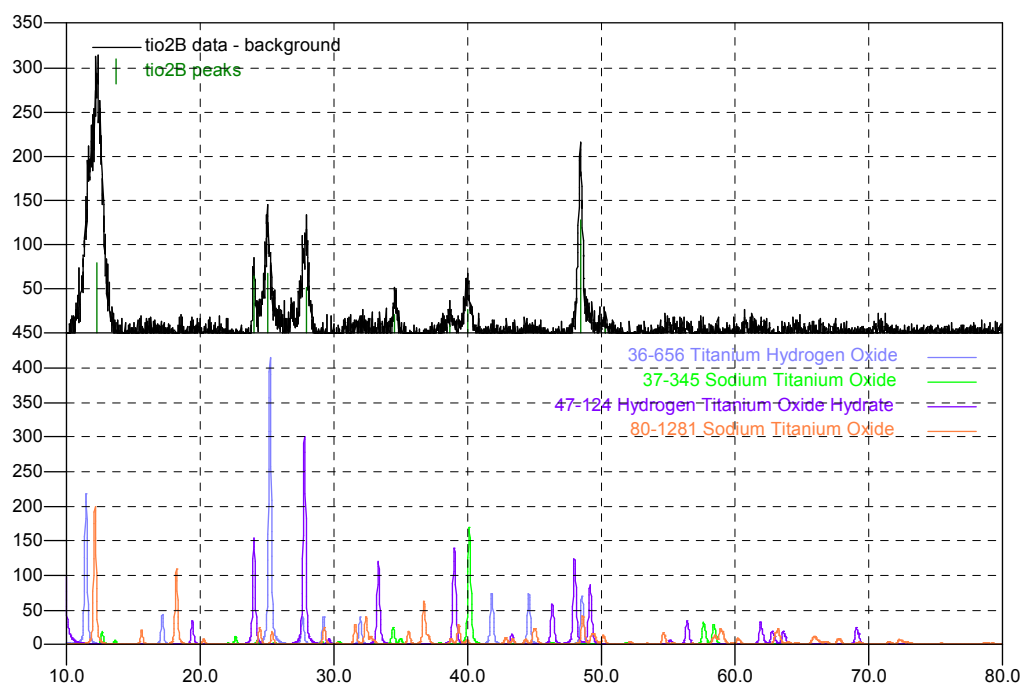


Figura 3.3-7

¹⁸ Este no está indizado por lo que no se tiene el dato de a que plano corresponde la reflexión.

En este caso el pico más intenso coincide con la reflexión [110] de $\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$ (pdf. No 80-1281), $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (pdf. No 36-656).

Al analizar el precipitado por microscopía electrónica de barrido se verificó que una fracción importante de la muestra (ver Figura 3.3-8 a y b) está formada de estructuras de gran relación de aspecto con forma de varillas o bastones, indicando una alta conversión de reacción. Estas se encuentran desordenadas y presentan heterogeneidad de tamaños. La coexistencia de estructuras de diámetro (o espesor) del orden del micrómetro con otras de diámetro alrededor de treinta veces menor se ilustra en las imágenes c y d de la Figura 3.3-8. Si bien se observa claramente las variadas morfologías, no se puede determinar a partir de esta técnica si existen estructuras huecas tubulares. Parecerían ser varillas rígidas, ya que no se ven curvas.

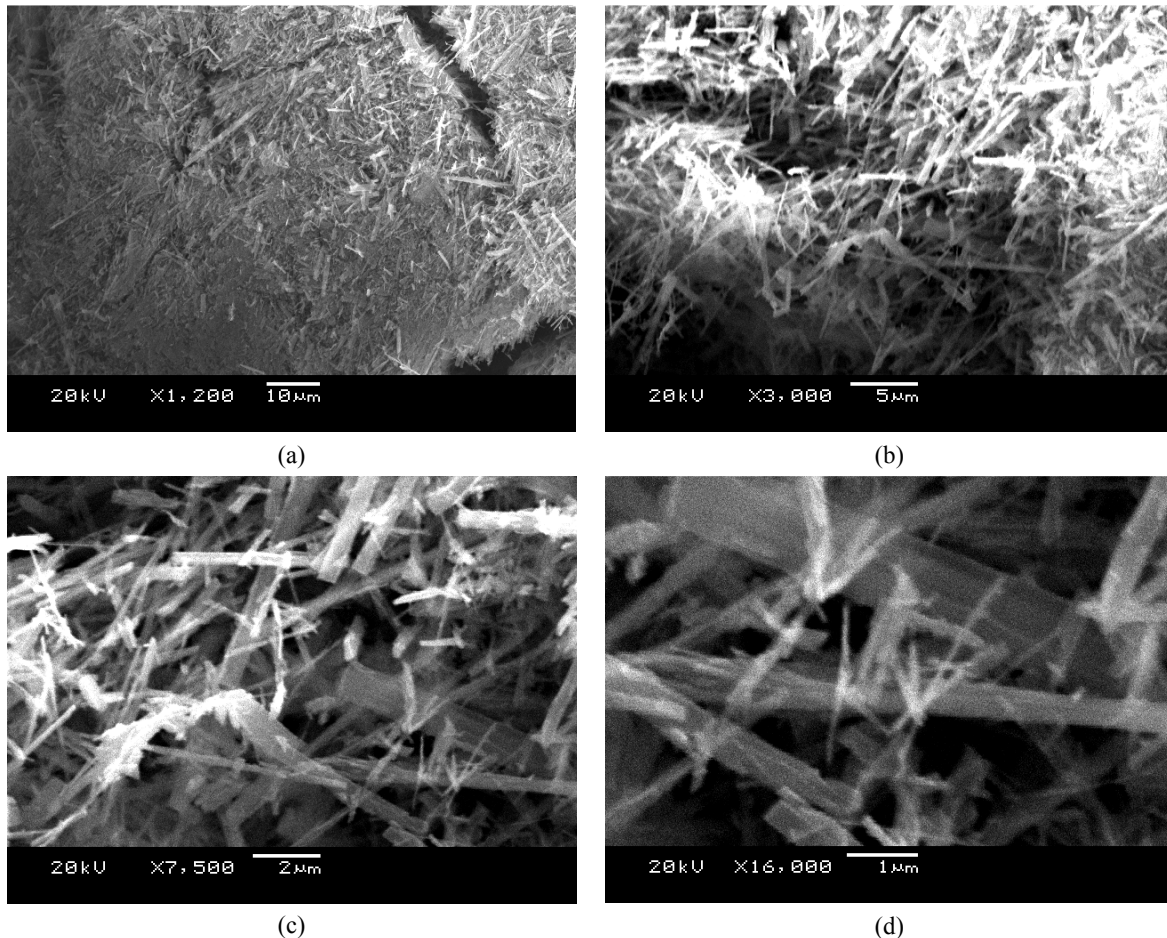


Figura 3.3-8 – Imágenes SEM de muestra 2B utilizando distintos aumentos: x1200 (a), x3000 (b), x7500 (c), x16000 (d).

Muestras 3A y 3B

El batch correspondiente a las muestras 3A y 3B difiere básicamente del anterior en que se aumenta significativamente el tiempo de reacción. A su vez, la diferencia entre ambas (3A y 3B) radica en que la primera fue fuertemente ultrasonificada entre lavados (15min 90%Amp 0.9ciclos¹⁹) y la segunda no.

En la siguiente figura (Figura 3.3-9) se observan microscopías SEM para ambas muestras. En el caso de la muestra 3A se ve un material más amorfo donde las estructuras son más heterogéneas, siendo en general de menor longitud que la vistas para la muestra 2B. Comparando las muestras 3A y 3B, se verifica mayor homogeneidad de morfología general de la muestra para el caso 3B, comparar imágenes (a) y (b) de Figura 3.3-9, siendo varillas de mayor largo. Esto indicaría que el ultrasonificado intenso rompe las estructuras obteniéndose un material más heterogéneo. Con respecto a la comparación entre batchs, los resultados obtenidos son similares, en cuanto a la morfología, observándose menos porcentaje de estructuras de gran tamaño en el caso de mayor tiempo de tratamiento.

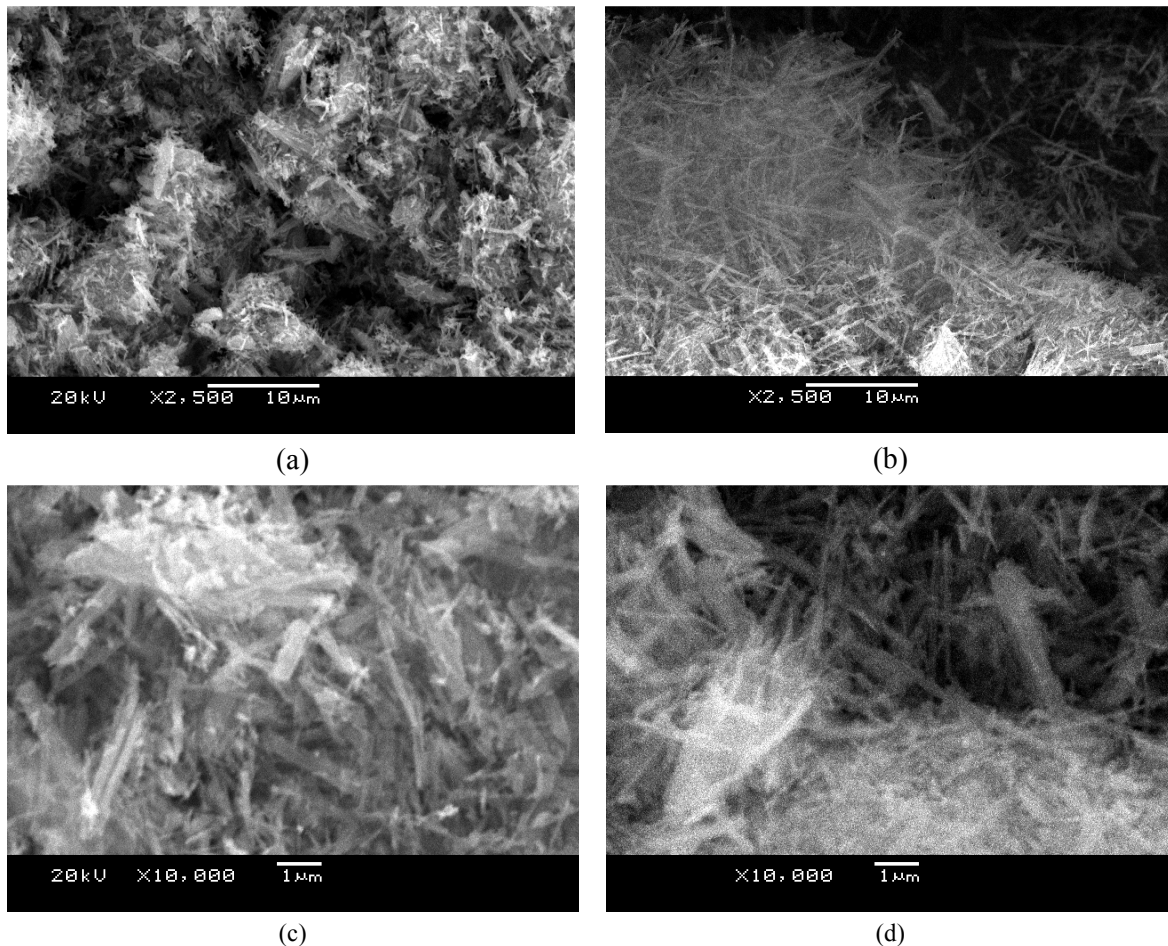


Figura 3.3-9 – Imágenes SEM, de la muestra 3A x2500 (a) x10000 (c), y 3B x2500 (b) y x10000 (d).

¹⁹ Agregar dato de potencia del equipo.

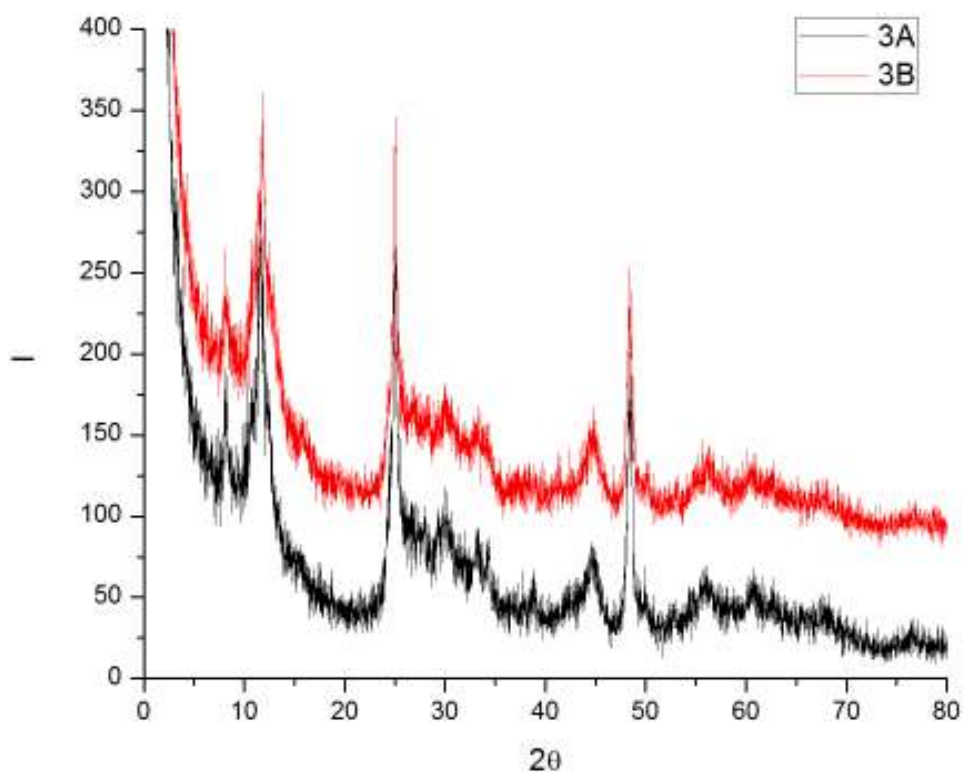


Figura 3.3-10

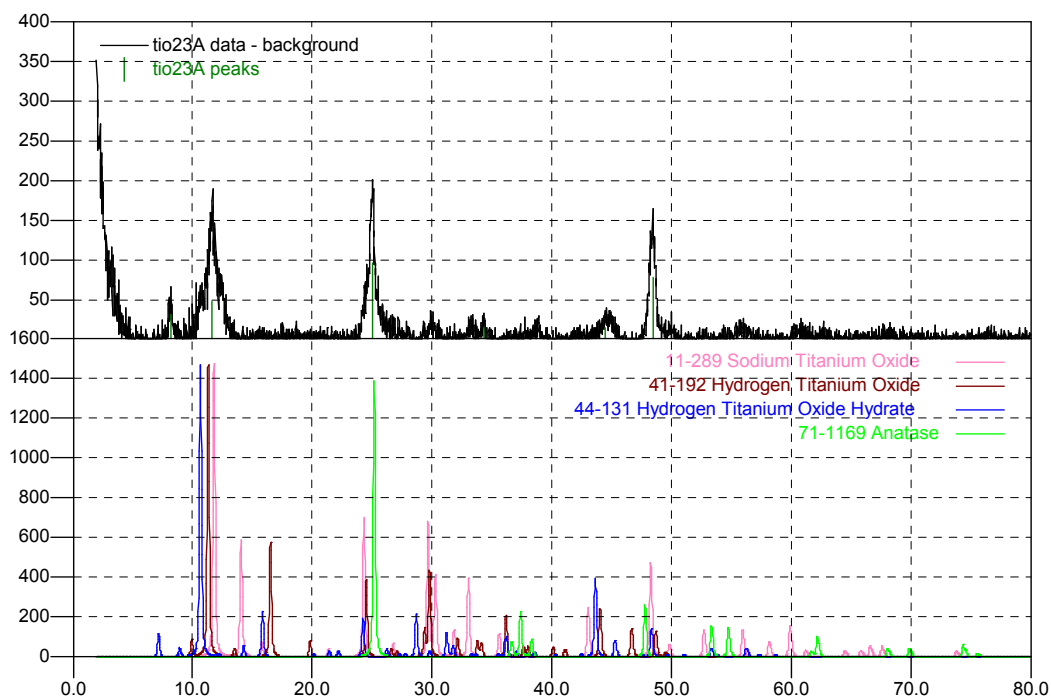
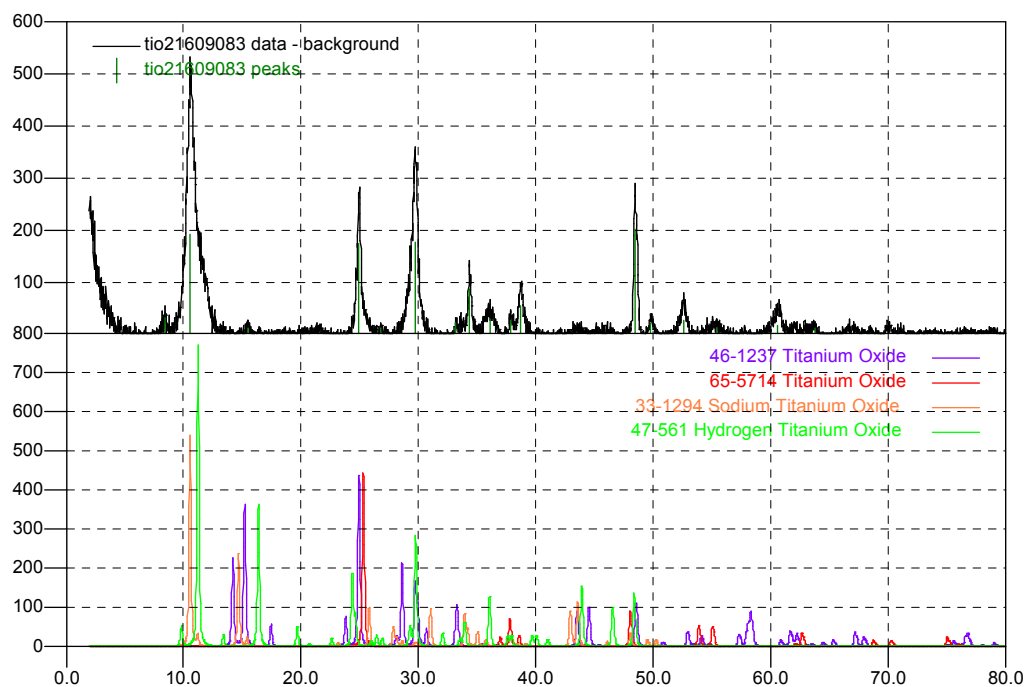
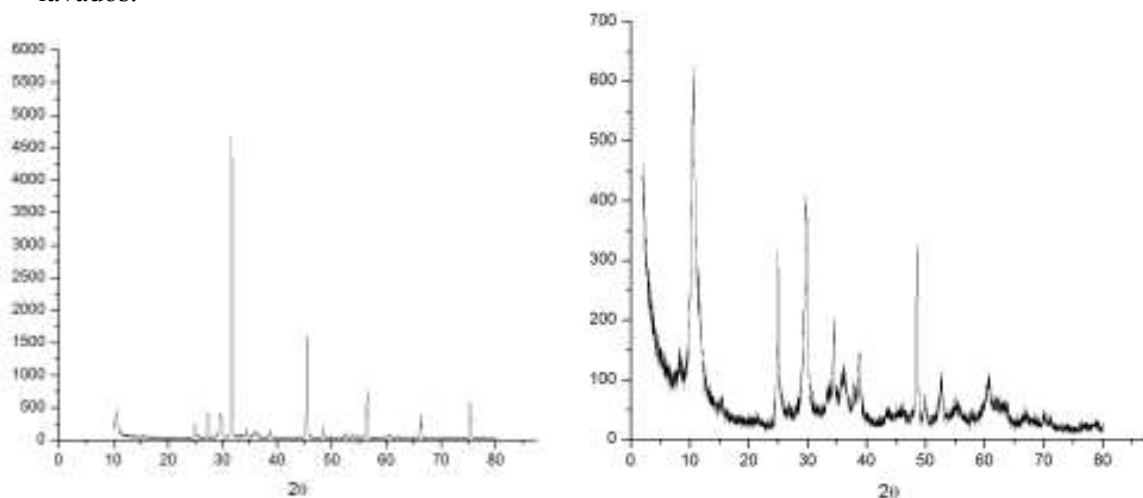


Figura 3.3-11

Como se ilustra en la figura anterior, estas estructuras podrían estar compuestas de las fases $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ (pdf. No 11-289), $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (pdf. No 41-192), $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pdf. No 44-131), TiO_2 anatasa (pdf. No 71-1165).

Muestras 160809.2 y 160809.3

En estas muestras se vuelve a constatar la presencia de NaCl en el sobrenadante de los lavados.



$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (47-561), $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (33-1294), TiO_2 anatasa (65-5714), TiO_2 B (46-1237). Se observan, para este caso, picos más intensos y de menor ancho. Esto puede asociarse a un mayor tamaño de cristalita y mayor grado de cristalinidad del producto obtenido.

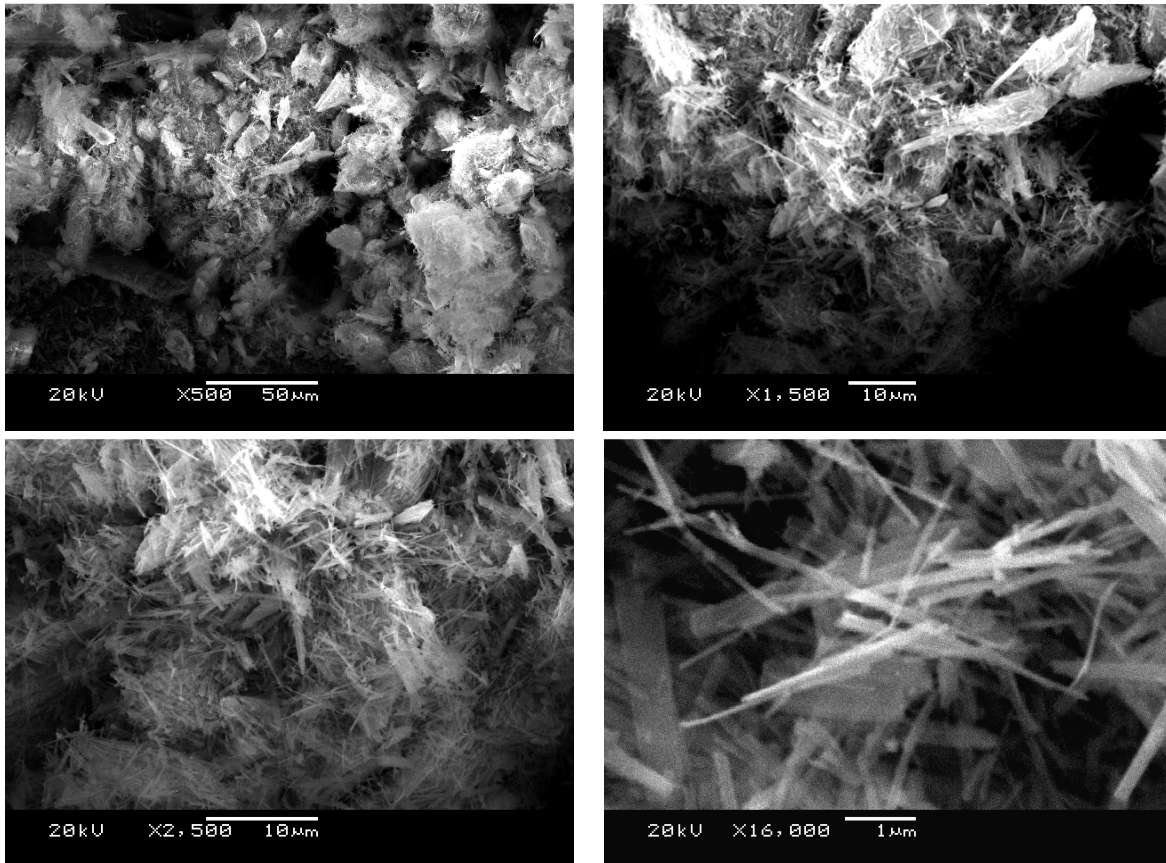


Figura 3.3-12

Con respecto a la morfología, se pueden apreciar varillas y cintas de espesores variables y varias micras de longitud. Al realizar una observación general de la muestra, se observan conglomerados (o acúmulos de material). A diferencia del resto de los casos, esta muestra no fue sonicada entre lavados. Por lo anterior, podría inferirse que la ausencia de tratamiento con ultrasonido entre lavados va en detrimento con la conversión del material de partida a nanoestructuras de alta relación de aspecto.

Muestras 5A y 5B

A diferencia que en los tres casos anteriores en estas muestras se parte de una mezcla de los polvos **A** y **R**. Recordemos que las diferencias entre las muestras **A** y **B**, salvo que se indique específicamente alguna otra variante, es en el procedimiento de lavado, mientras que a la primera se le practican lavados con ácido diluido, la segunda se lava únicamente con agua destilada.

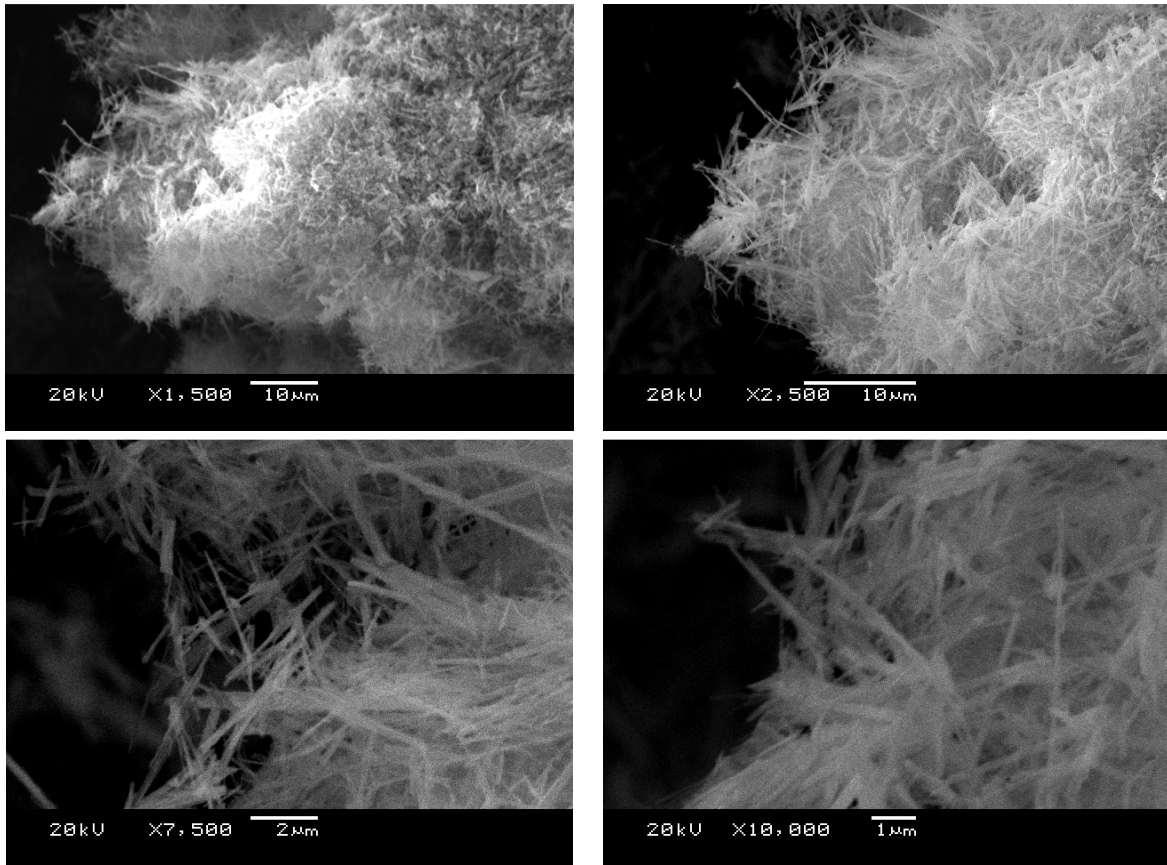


Figura 3.3-13 – Microscopías SEM de las muestras lavadas con HCl diluido (muestra 5A).

Se verifica alta conversión en nanoestructuras con forma de varillas presentando heterogeneidad de tamaños siendo de largo desde una a varias micras. En este caso, parece ser significativamente menor la dispersión de diámetros que en los casos anteriores. Tampoco se observan estructuras tipo cintas anchas para el caso de la muestra lavada con HCl, como se veían en la muestra 160809. Se utiliza microscopía de transmisión con el objetivo de determinar si se trata de estructuras tubulares (huecas). Las imágenes TEM no fueron concluyentes al respecto (Figura 3.3-14).

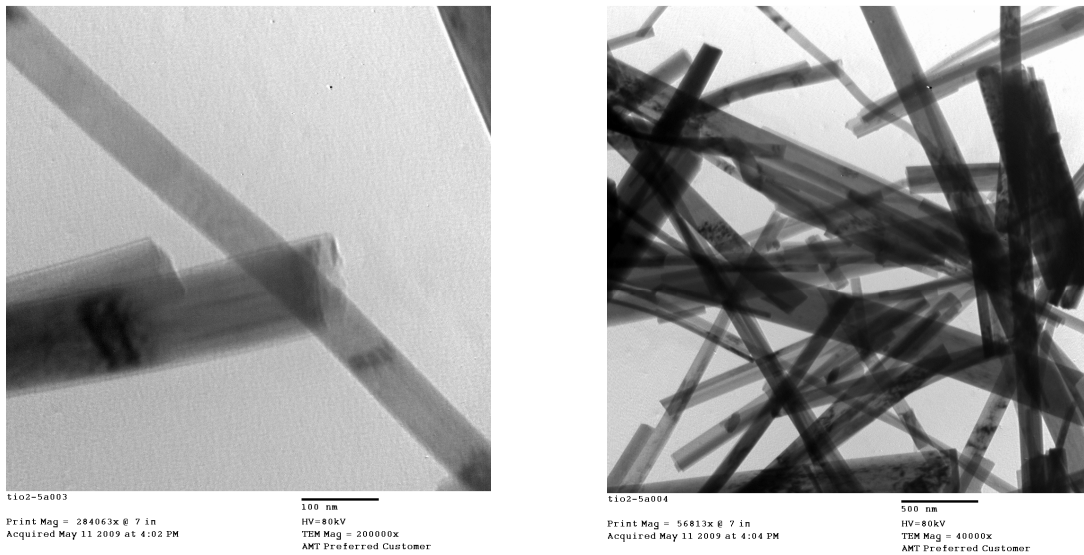


Figura 3.3-14 – Microscopía electrónica de transmisión – Muestra 5A

Comparando la morfología de los productos sintetizados, al lavar únicamente con agua destilada se obtienen estructuras de mayor largo (ver imagen x7500) y mayor dispersión en sus dimensiones. Se ven algunas estructuras anchas tipo cintas. También logran verse algunas curvas.

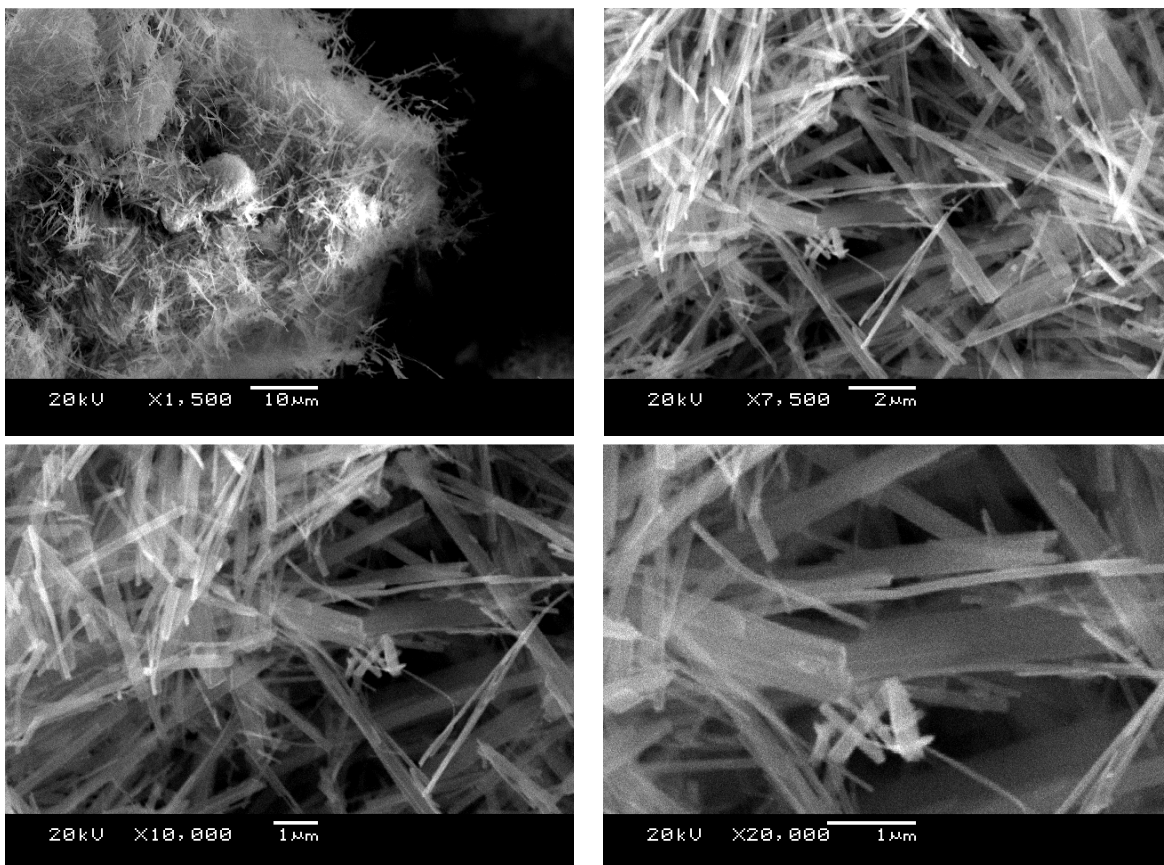


Figura 3.3-15 – Muestras lavadas únicamente con agua destilada (muestra 5B).

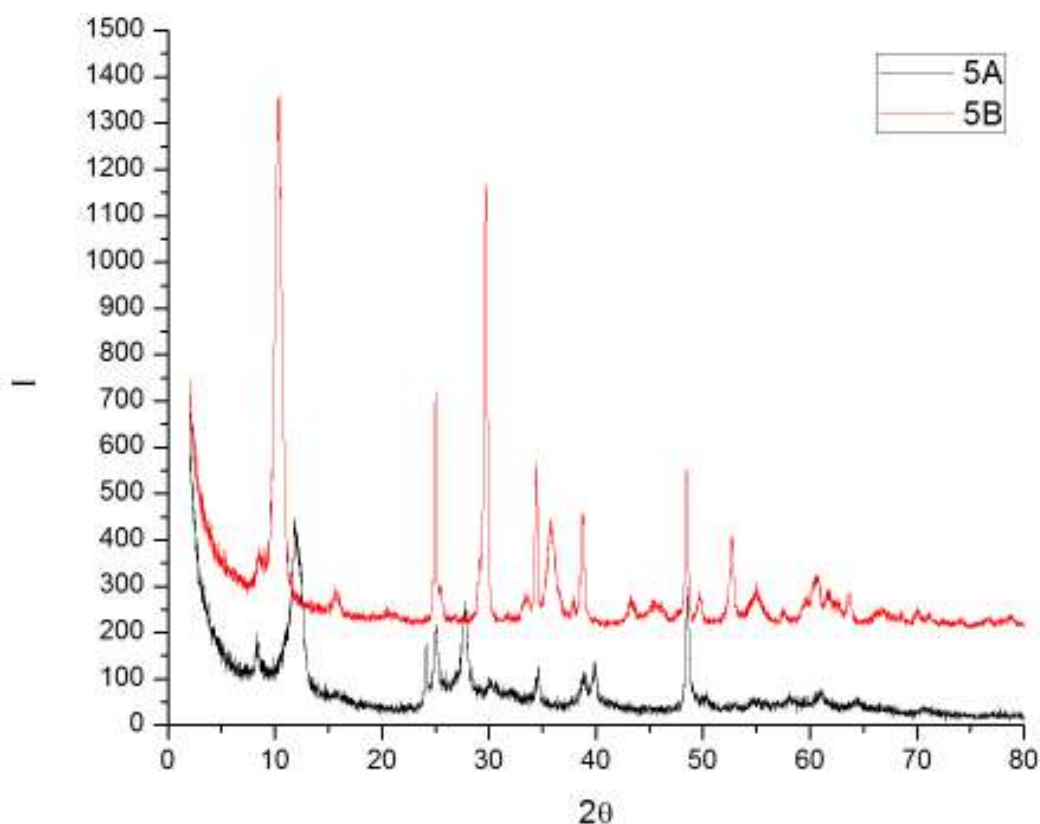
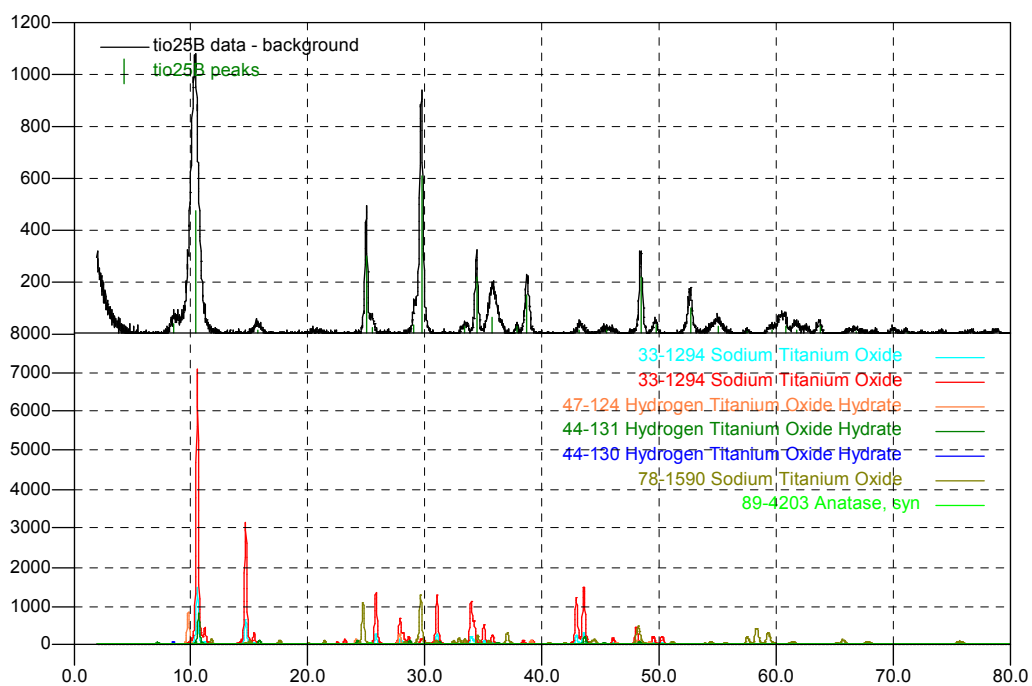
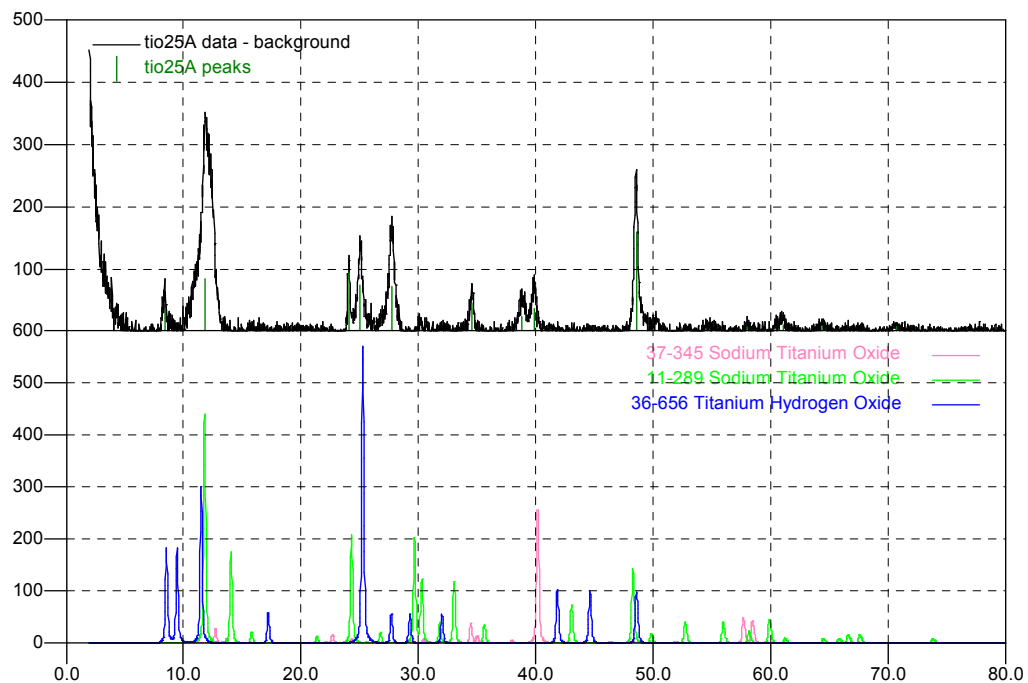


Figura 3.3-16 – Diagramas de DRX para las muestras 5A y 5B.

De la figura anterior, se desprende que el procedimiento de lavado juega un rol preponderante en la estructura del producto final. Cabe señalar que las muestras 5A y 5B pertenecen al mismo batch y únicamente difieren en los lavados posteriores al tratamiento térmico.

Las fases encontradas en el caso 5A fueron $\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (pdf. No. 36-656), $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ (pdf. No. 11-289), Na_2TiO_3 (pdf. No. 37-345). Estas no explican la totalidad de los picos, siendo el máximo más notorio de los que no pertenecen a ninguna de las tres, el ubicado en 39° .



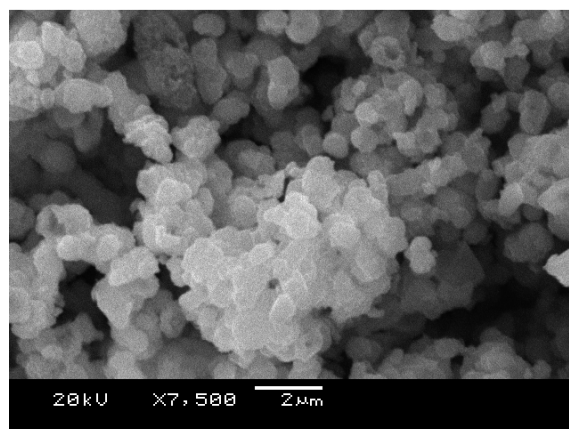
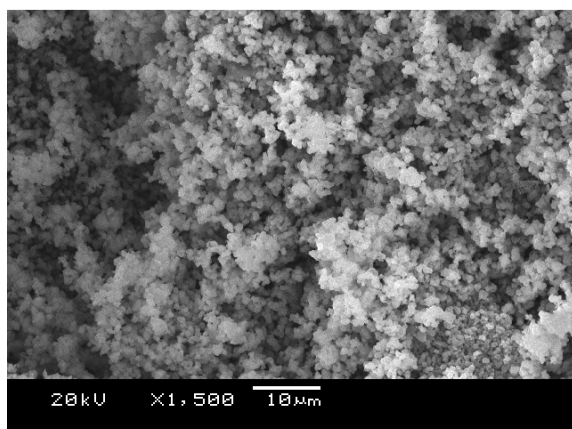
Al comparar con la base de datos surgen las siguientes fases: anatasa (pdf. N° 89-4203), $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ (pdf. N° 78-1590), $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pdf. N° 44-130), $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pdf. N° 44-131), $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (47-124), $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (pdf. N° 33-1294).

Muestras 6A y 6B

Estas muestras fueron preparadas partiendo de **R** el tratamiento fue hecho a 150°C durante 22h30min. Al igual que en los casos anteriores el producto A es el obtenido a la lavar con HCl mientras que el B fue lavado sólo con agua destilada. Cabe señalar que, para este caso, la autoclave no quedó herméticamente cerrada y en consecuencia se evaporó la totalidad del líquido durante el tratamiento hidrotermal. Esto trajo aparejado el hecho de que para extraer el sólido del recipiente de reacción se utilizaran grandes cantidades de agua destilada.

En la Figura 3.3-17 se ven microscopías SEM que revelan un material significativamente diferente a los obtenidos con los tratamientos anteriores. En este caso no se evidencias estructuras del tipo varillas, si no que se ven conglomerados de partículas sin mucha simetría de unos 500nm aproximadamente, que presentan similitudes con el rutilo de partida. Debido al problema de sellado, la presión de trabajo no correspondió a la presión endógena asociado a esa temperatura. Por lo que no se puede concluir la influencia de la fase de partida en la morfología del producto final.

Resulta particularmente interesante para este batch las notorias diferencias indicadas por DRX para los dos procedimientos de lavado (Figura 3.3-18). Mientras que para el caso de lavados ácidos se obtiene el patrón característico de anatasa nanoestructurada con algunos máximos que podrían deberse a las fases rutilo y brookita (Figura 3.3-19) para el caso de lavado con agua se ve un diagrama sin máximos definidos indicando un material más amorfo. Para este caso, el difractograma presenta un hombro en ángulos bajos alrededor de 10° que, según lo analizado para los casos anteriores, podría estar relacionado con la presencia de titanatos laminares. Sumado a ello se distinguen picos bien definidos, aunque de baja intensidad, correspondientes a la fase rutilo.



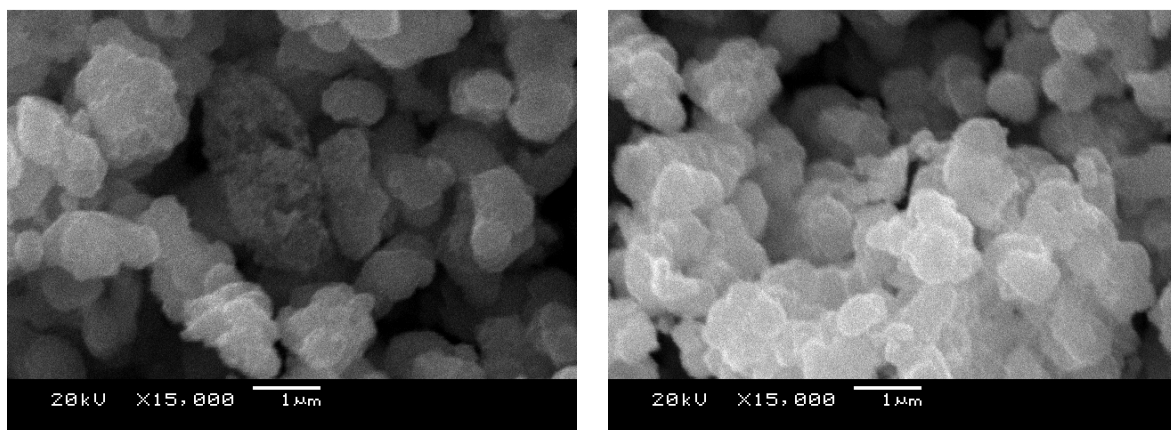


Figura 3.3-17- SEM - Muestra 6B

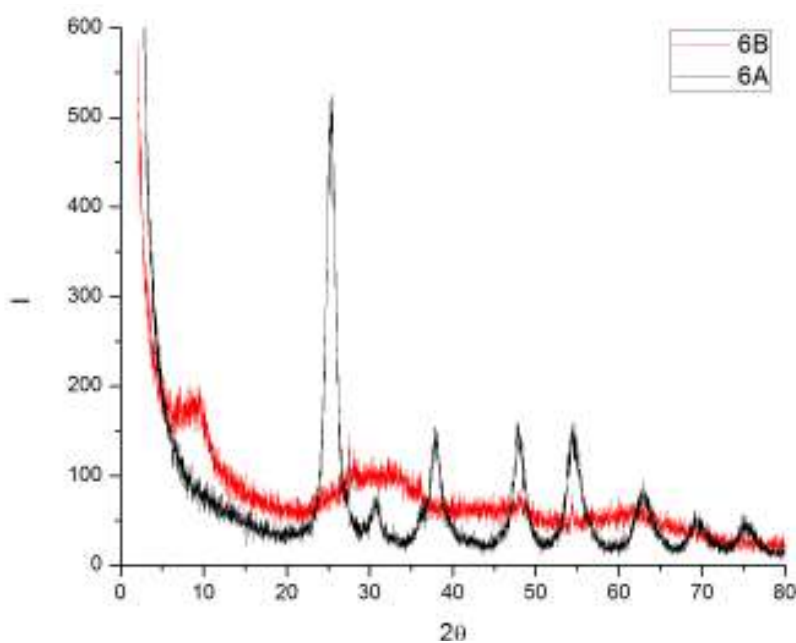


Figura 3.3-18 – DRX de muestras 6A y 6B.

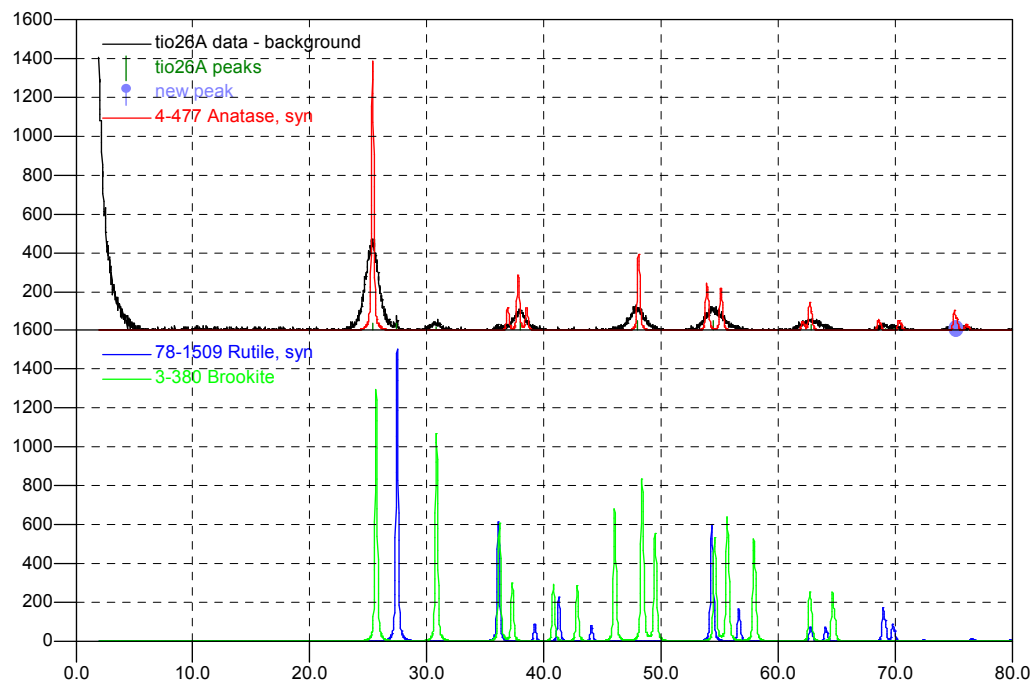


Figura 3.3-19

Yury V. Kolen'ko²⁰ y colaboradores sostienen que durante el tratamiento térmico al aire de nanotubos de $\text{H}_3\text{Ti}_3\text{O}_7$ estos se transforman en anatasa y pierden su morfología. Considerando que esta muestra fue lavada con HCl es de esperar que se de el intercambio iónico entre Na^+ y H^+ y que la fase de las nanoestructuras antes del secado sea justamente $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

El color blanco amarillento de la muestra lavada con HCl en conjunto con el ancho de los picos de difracción, indican que la obtención de nanopartículas de anatasa de pequeño tamaño.

²⁰ Agregar referencia.



6B -

En ambos diagramas se identificó la fase rutilo lo que podría estar indicando que hay material de partida que no reaccionó. Esto puede deberse a que se utilizaron las mismas condiciones que las síntesis a partir de anatasa pero el tamaño de partícula inicial es mucho mayor.

Por otro lado, estos resultados están de acuerdo con el mecanismo de disolución-recristalización ya que a partir de rutilo se obtiene anatasa.

Muestras 8A y 8B

En este caso se parte nuevamente de rutilo variando el tiempo de reacción alcalina a 46h 55min. Analizando las imágenes SEM, se verifica la formación de varillas de gran tamaño (más de 10 micras de largo) para ambos tipos de lavados. La muestra lavada con agua presenta algunos conglomerados que no presentan dicha morfología (ver Figura 3.3-22). Por otro lado, los picos bien definidos observados por DRX estarían indicando un material más cristalino, y su ancho, relativamente pequeño, indicaría mayores tamaños de partícula, esto es coherente con lo observado por SEM.

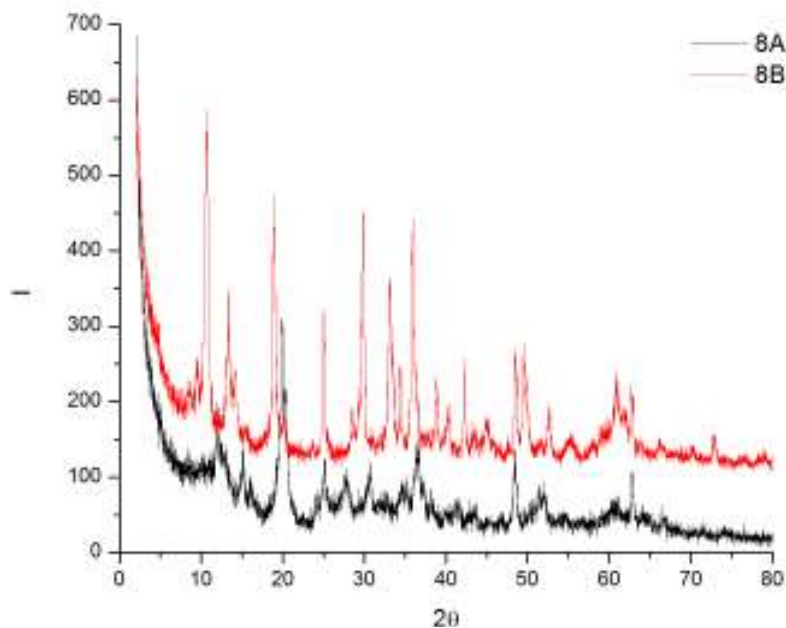
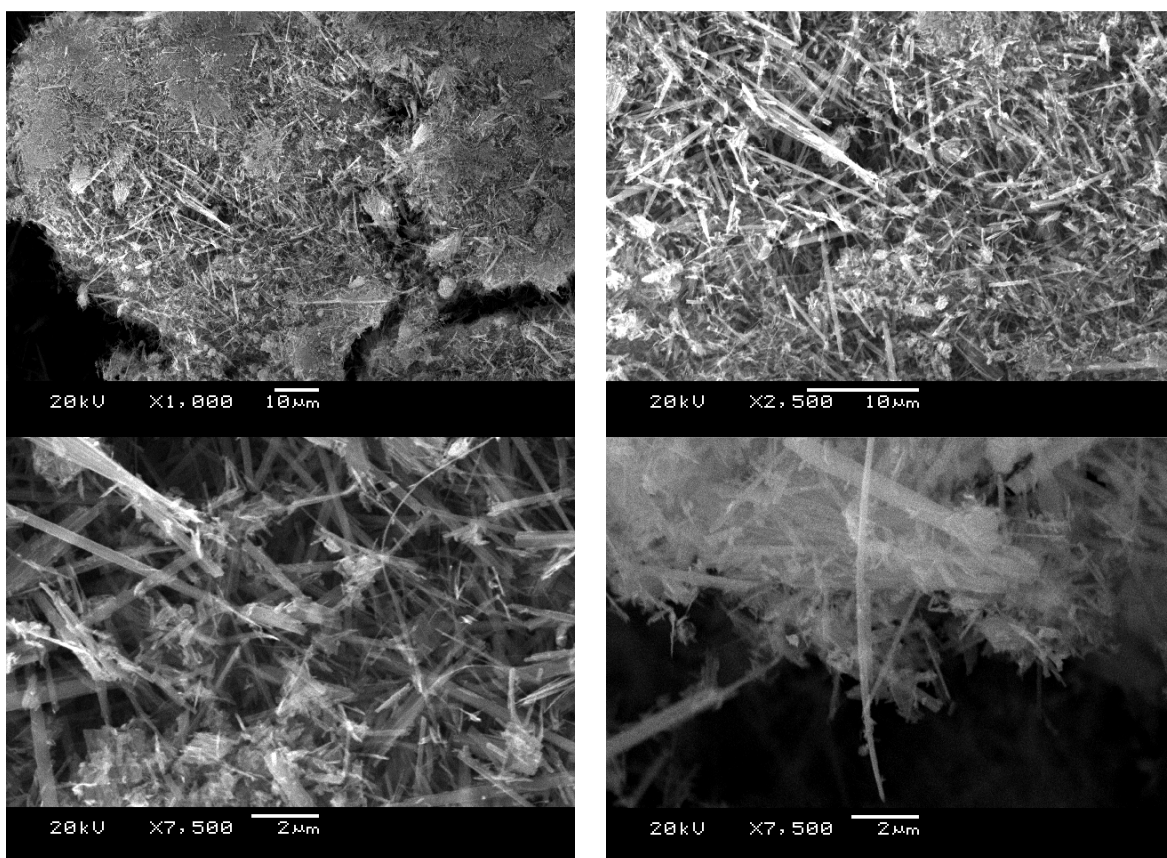
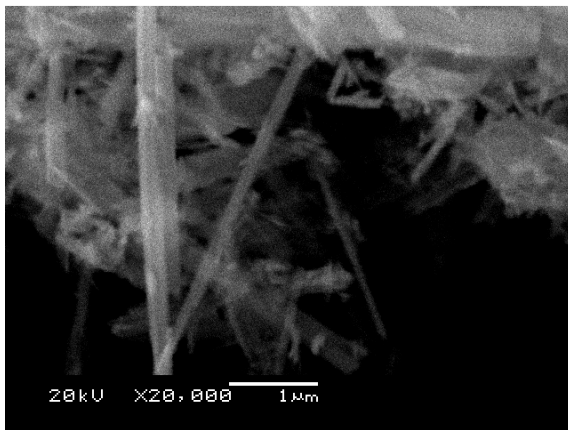


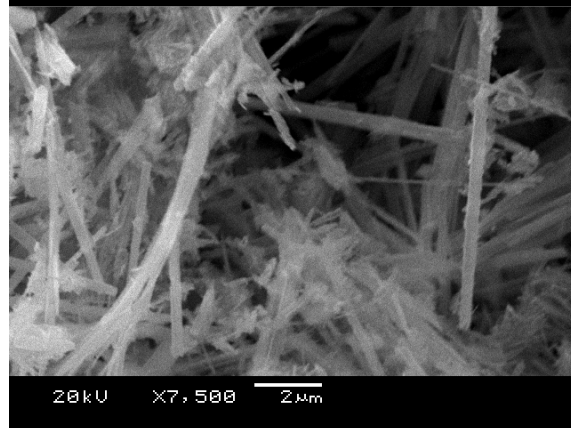
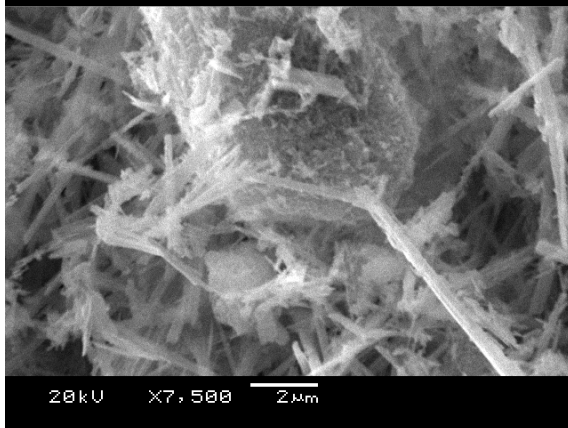
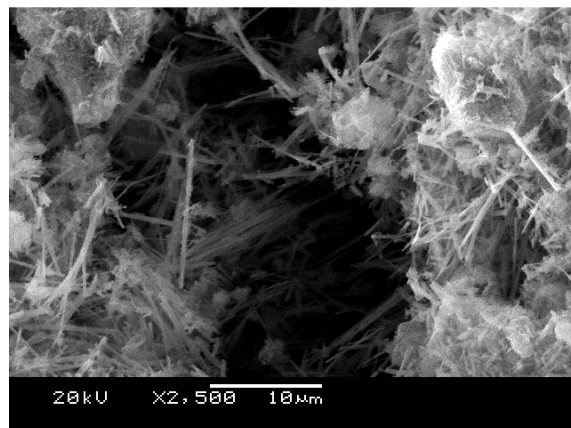
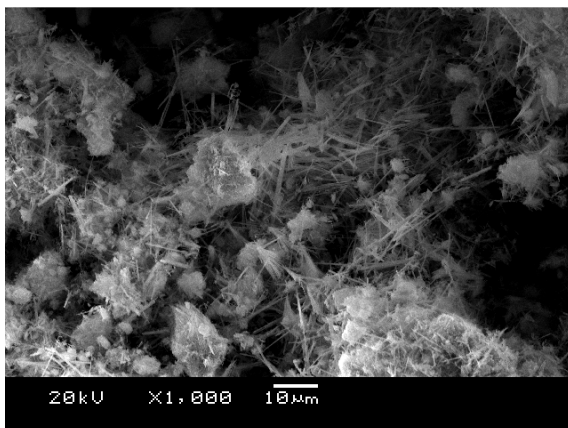
Figura 3.3-20

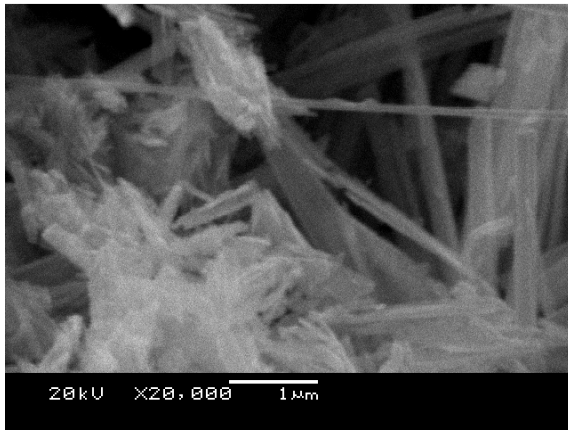




SEM - Muestra 8A

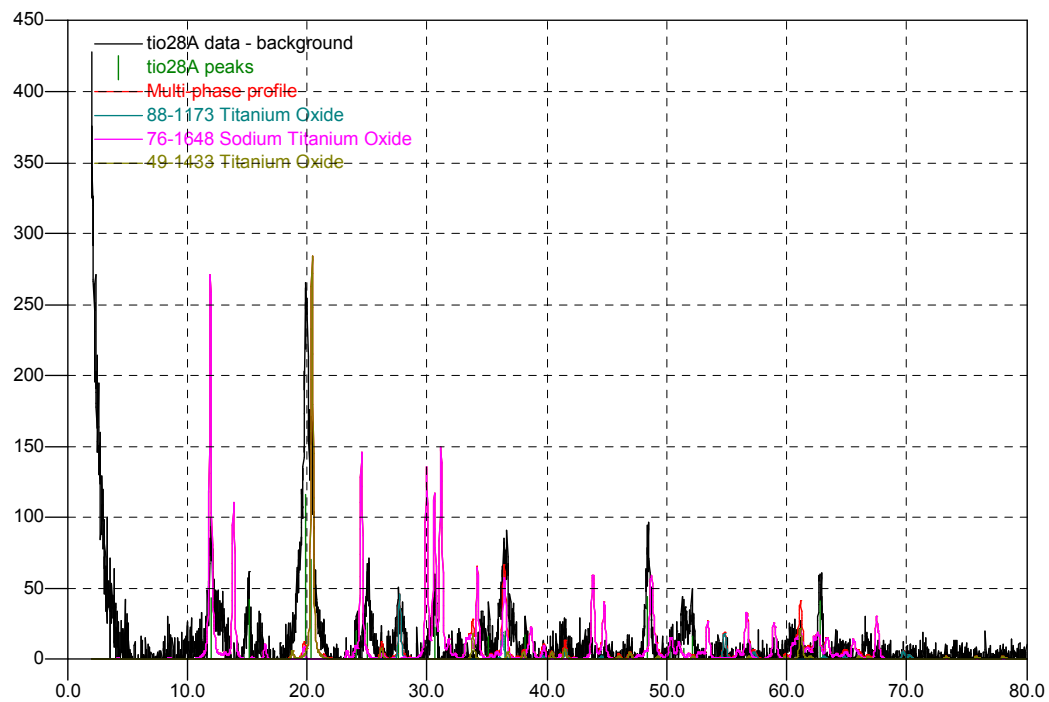
Figura 3.3-21



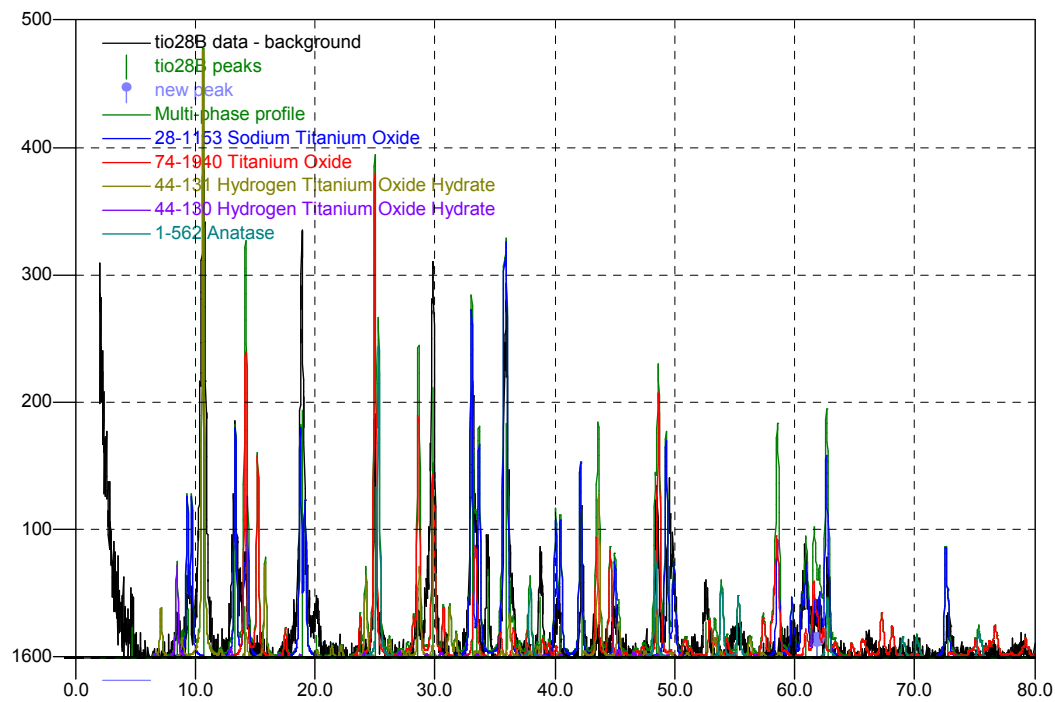


SEM - Muestra 8B

Figura 3.3-22



Ver pico intenso en 19° no está bien explicado...
El titanato que aparece es el $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$

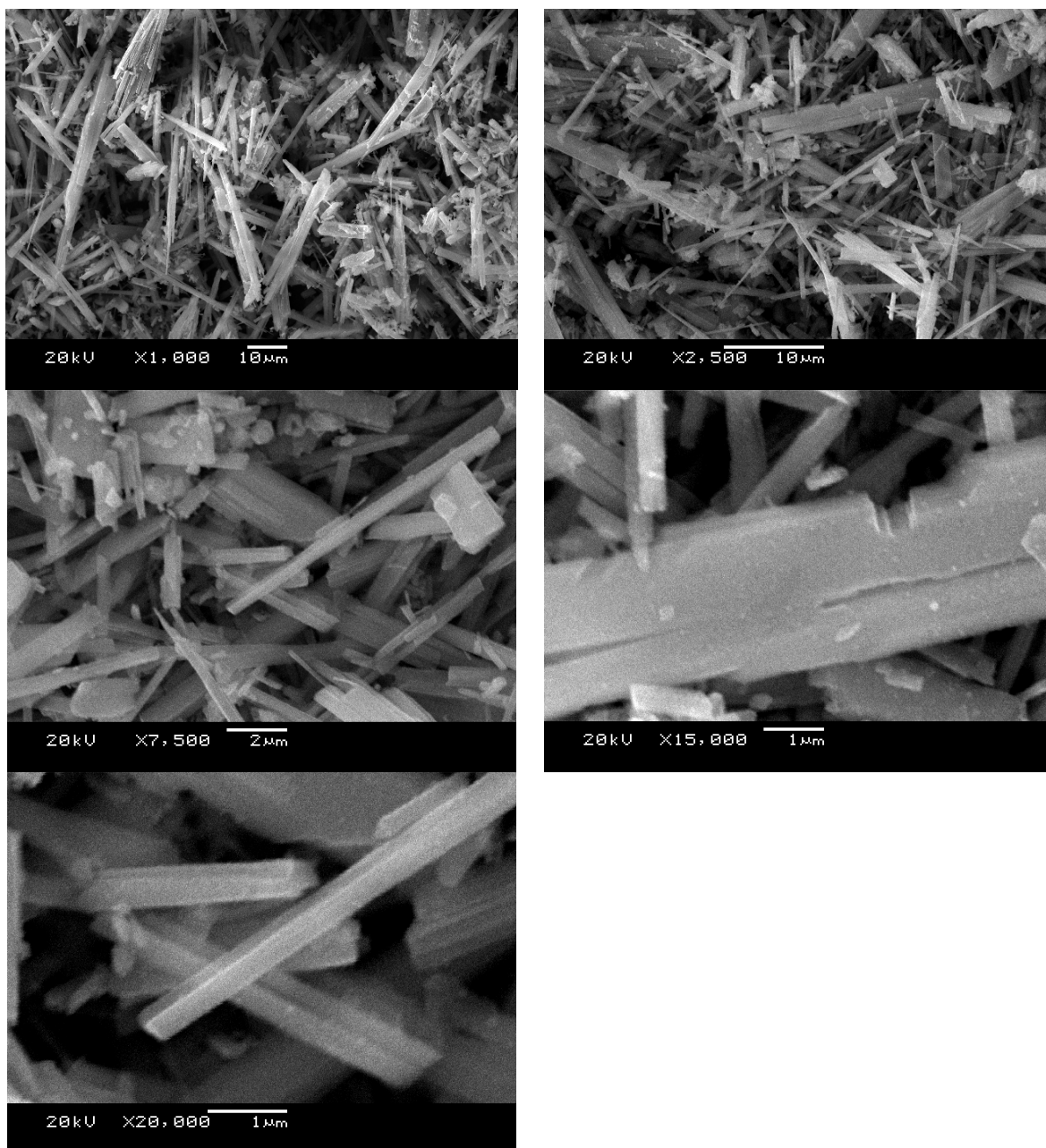


Pico en 34 no explicado.

Muestras 9A y 9B

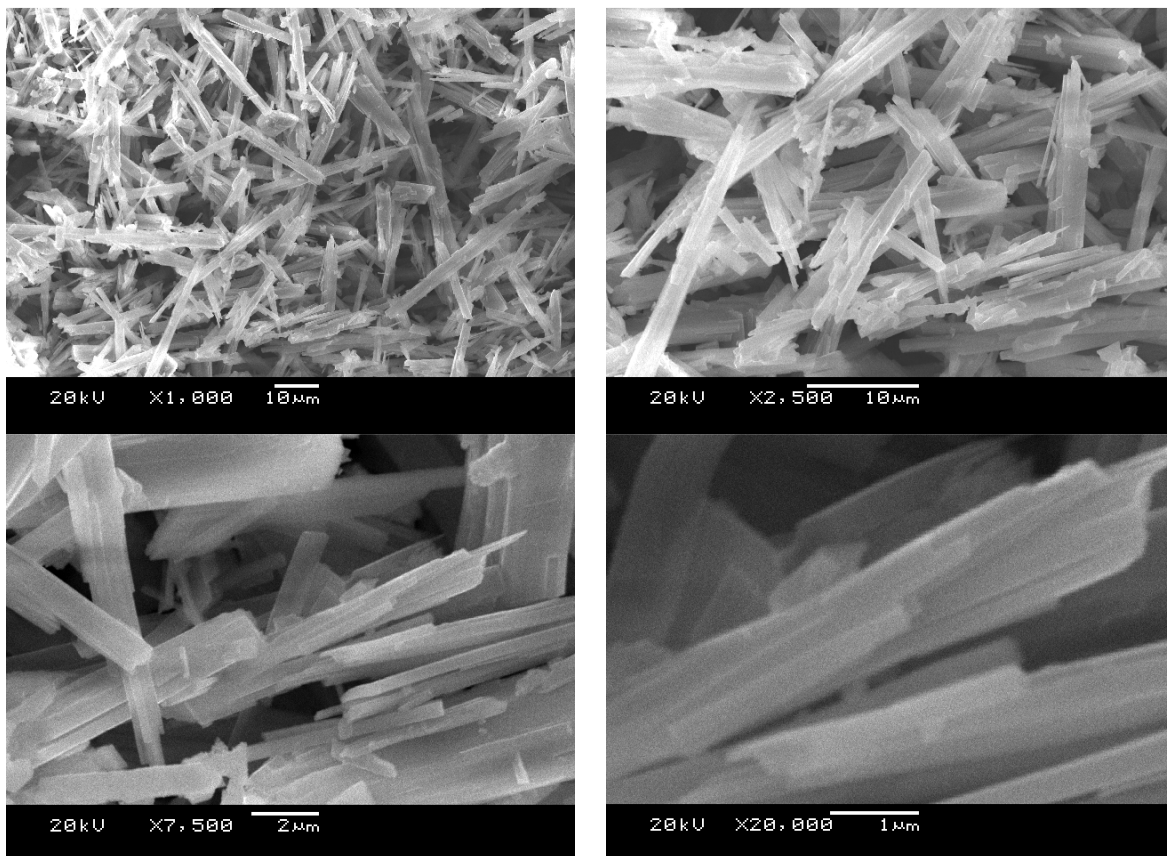
Esta muestra es preparada a partir de una mezcla de **A + R**, la principal diferencia con el batch 5 radica en el mayor tiempo de reacción. A diferencia de todos los casos anteriores, mediante microscopía SEM, se observan en este caso, varillas claramente facetadas. Si bien es bastante heterogénea la muestra en lo que respecta a tamaño y geometría de las partículas, se observan varillas rígidas de gran tamaño con aristas definidas, por lo que es de suponer cierto ordenamiento cristalino de los átomos que las constituyen. Por lo anterior, resulta inesperado el diagrama obtenido por DRX en el cual se observa un alto background y picos poco definidos.

Con respecto a la muestra lavada sólo con agua destilada (9B), también se observaron partículas de gran tamaño siendo en este caso de morfología tipo placas. El diagrama de DRX presenta un pico sensiblemente más intenso que el resto, clara señal de la textura de la muestra.



SEM - Muestra 9A

Figura 3.3-23



SEM - Muestra 9B

Figura 3.3-24

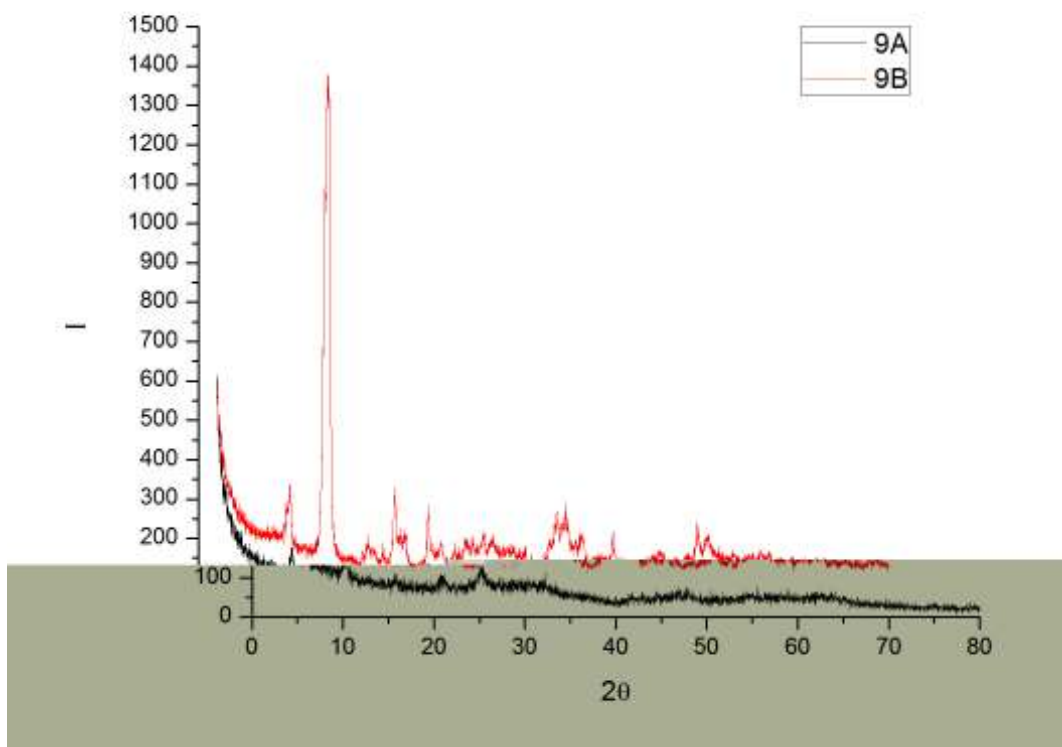
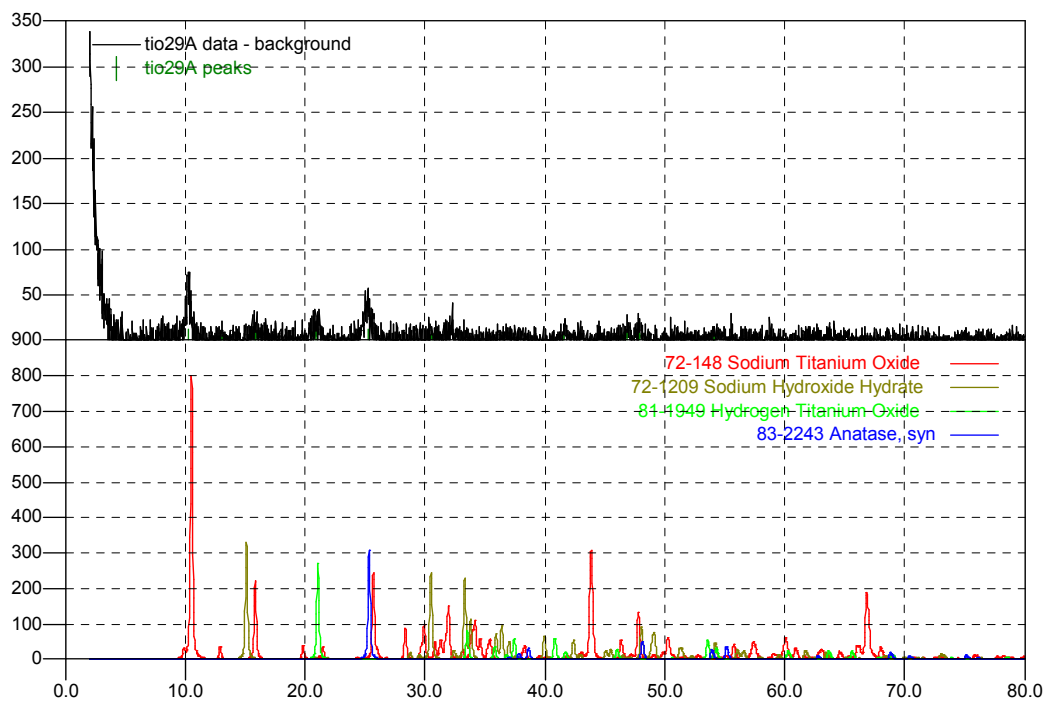
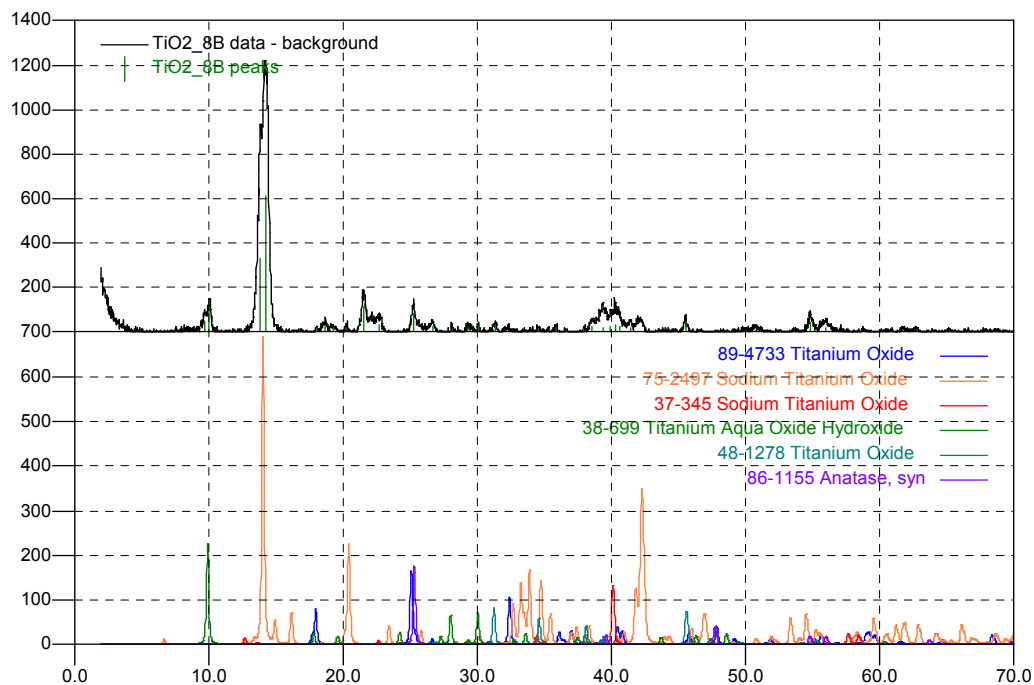


Figura 3.3-25

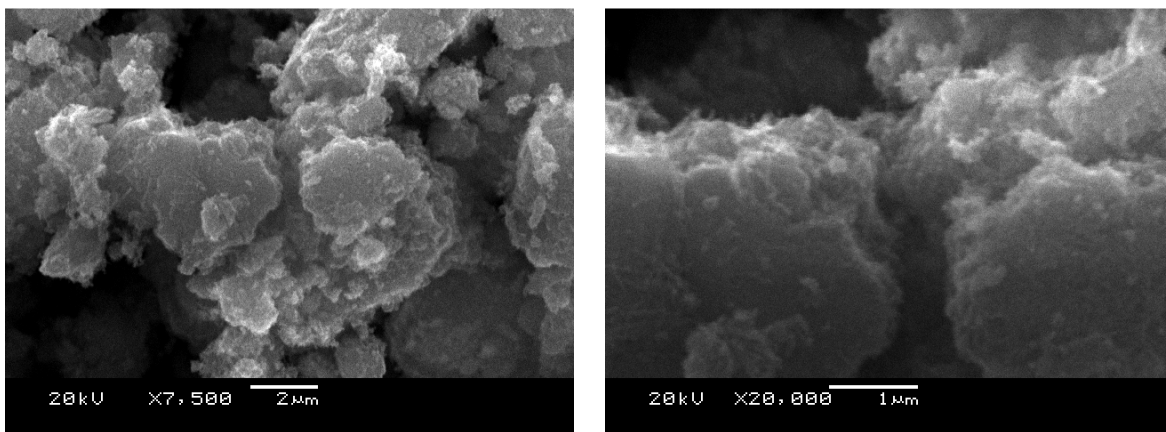




(Es 9B por más que diga 8B, cambiar nombre del archivo original)

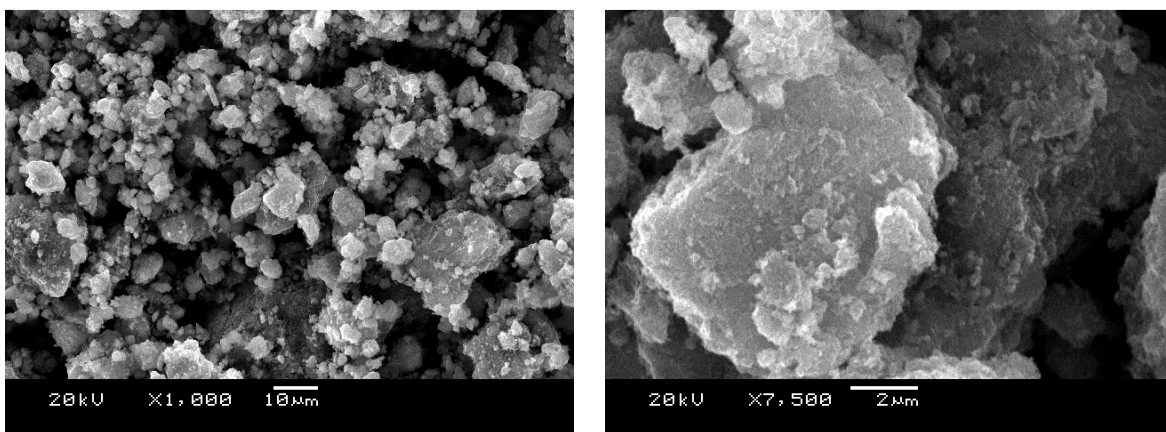
Muestras 16A, 16B y 16C

El batch 16 corresponde a **R** como condición de partida y temperatura y tiempo de reacción similares al batch 6. Nuevamente no se observan estructura de gran relación de aspecto.



SEM - Muestra 16A

Figura 3.3-26



SEM - Muestra 16B

Figura 3.3-27

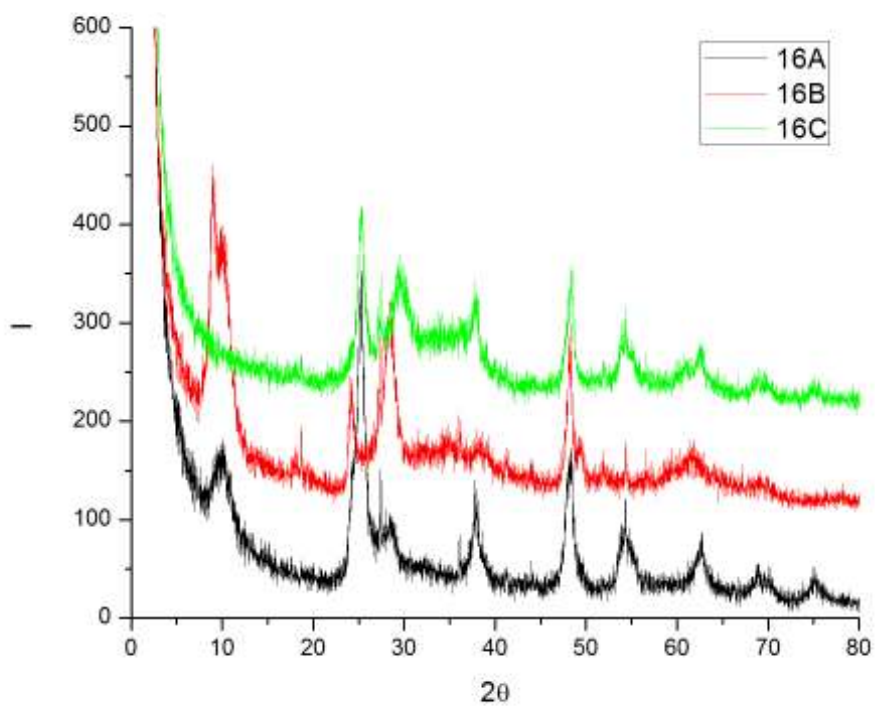
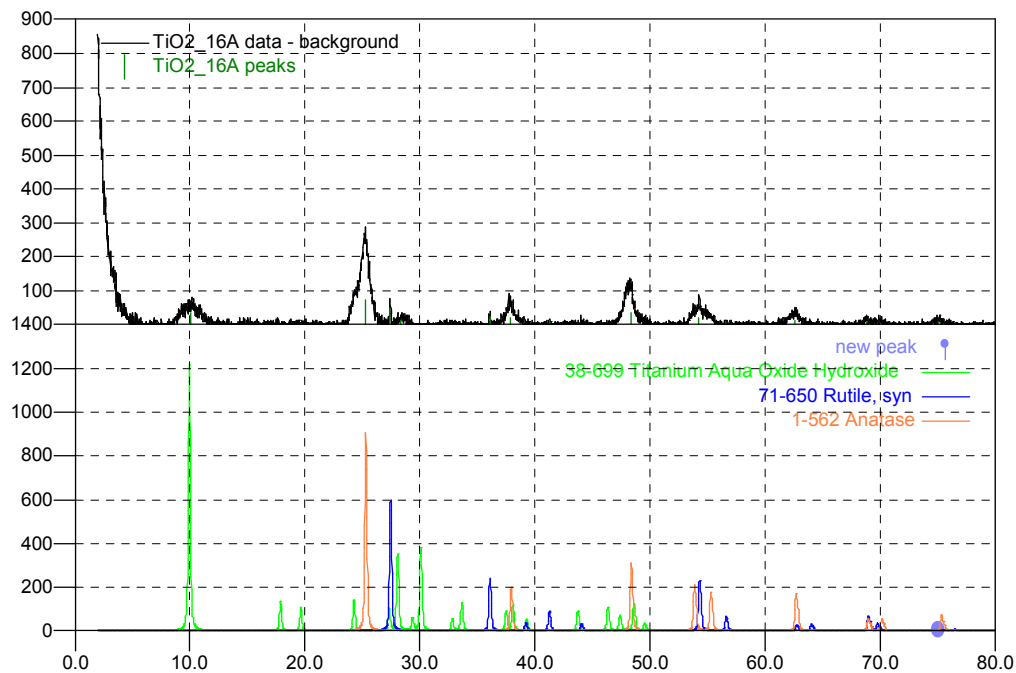
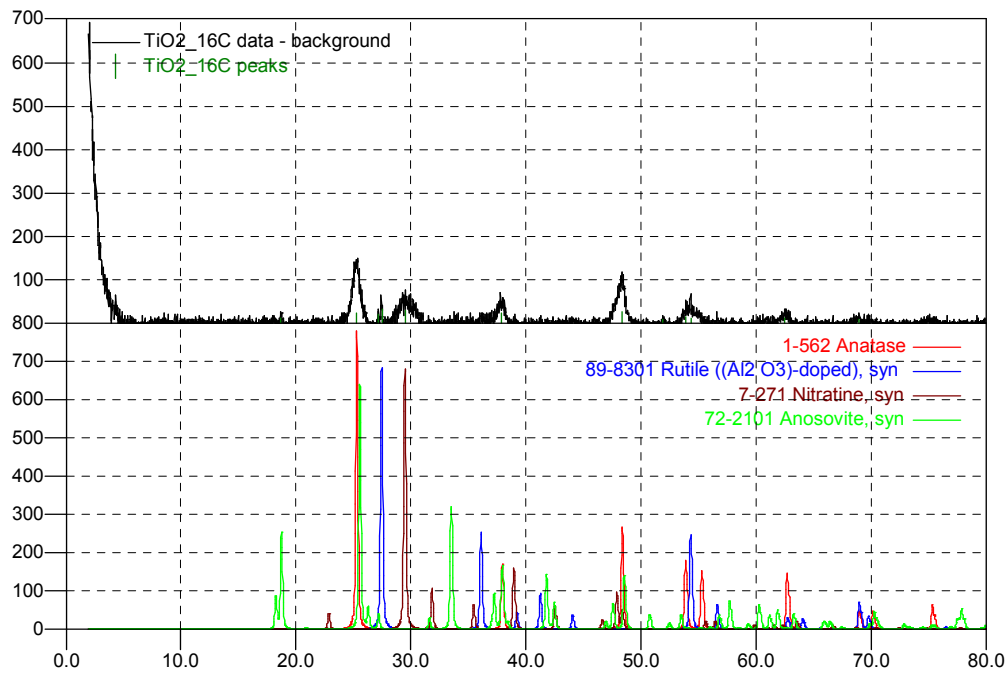


Figura 3.3-28





Muestras 18A, 18B y 18C

Nuevamente se parte de rutilo, dejando idénticas la temperatura y el tiempo de reacción que en el caso anterior. La diferencia es que se aumentó la relación sólido líquido.

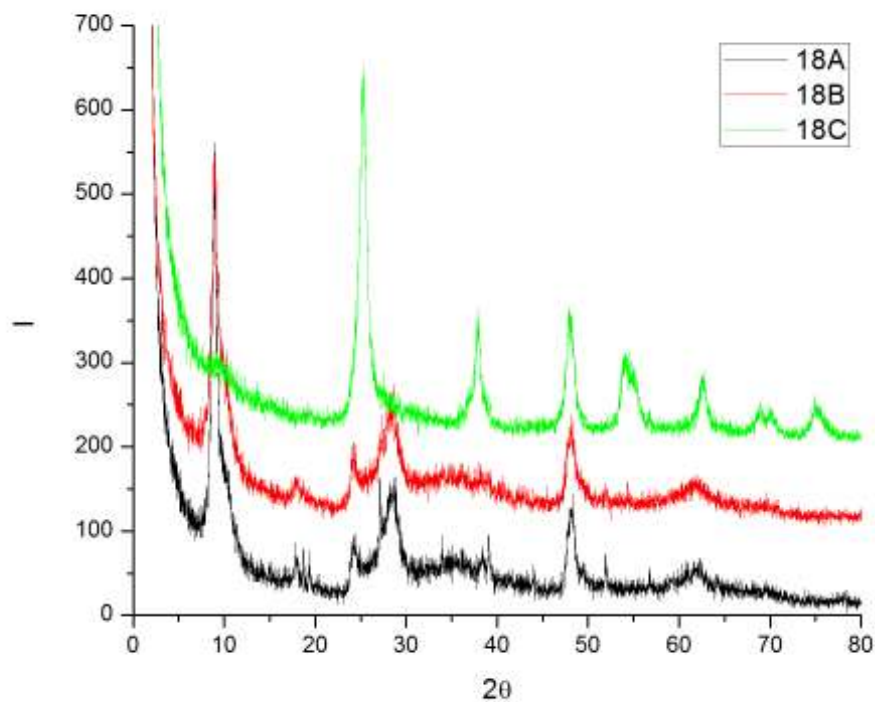
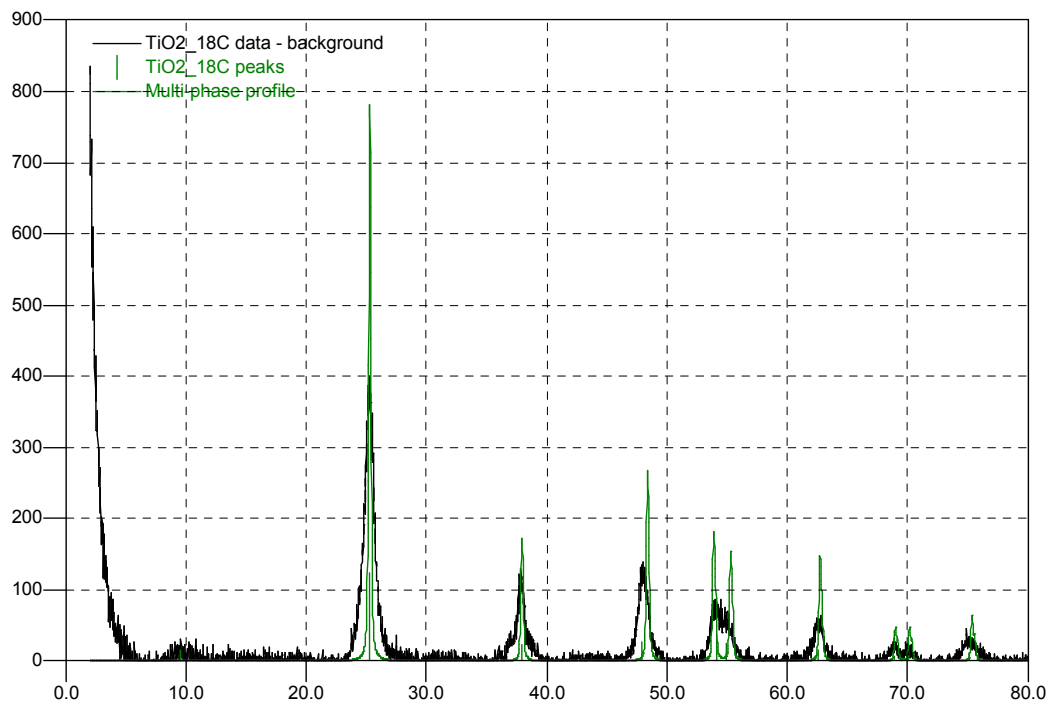


Figura 3.3-29





Names: Titanium Oxide
Anatase
Formula: TiO_2
PDF Number: 1-562

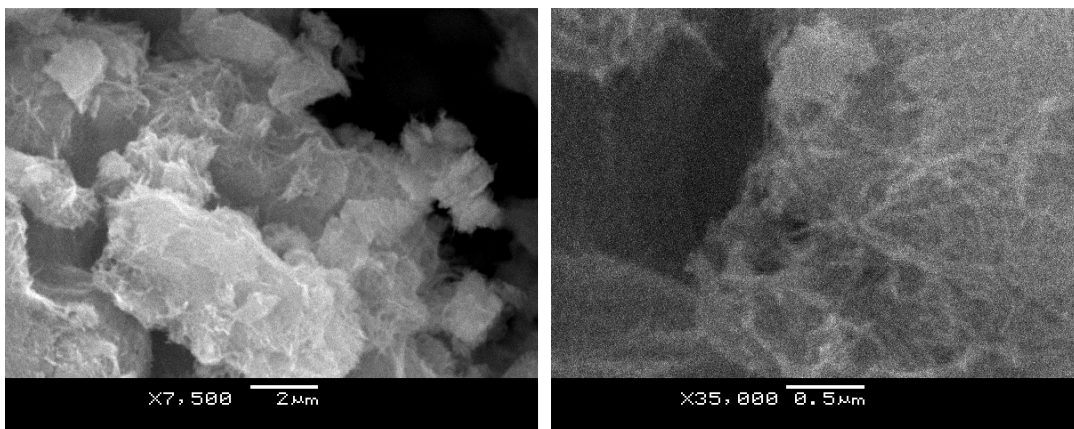


Figura 3.3-30 -

Muestras 19A y 19B

Este batch corresponde a anatasa como material de partida, siendo la temperatura de reacción 120°C. Los resultados obtenidos son similares a los que se obtienen utilizando el medio de reflujo, en lo que refiere a estructura cristalina (DRX). No se tienen imágenes SEM para estas muestras.

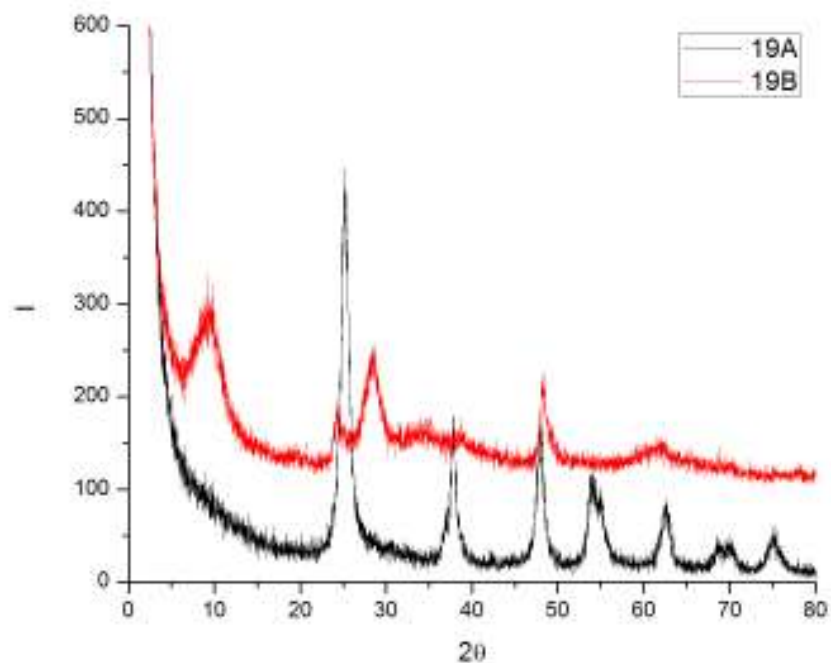
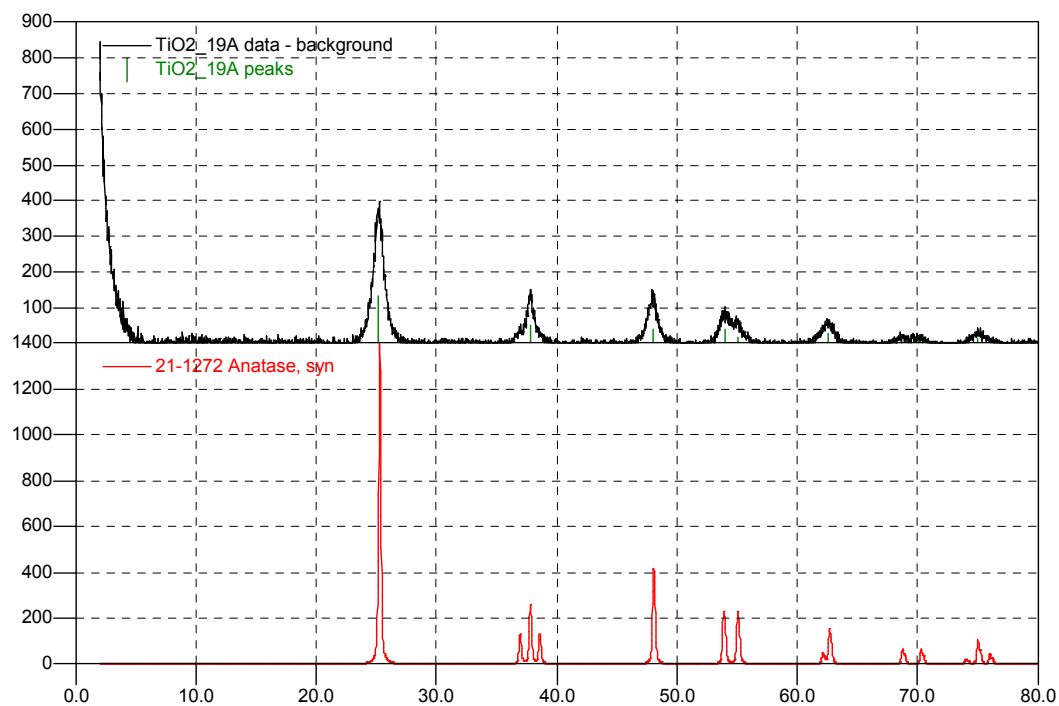
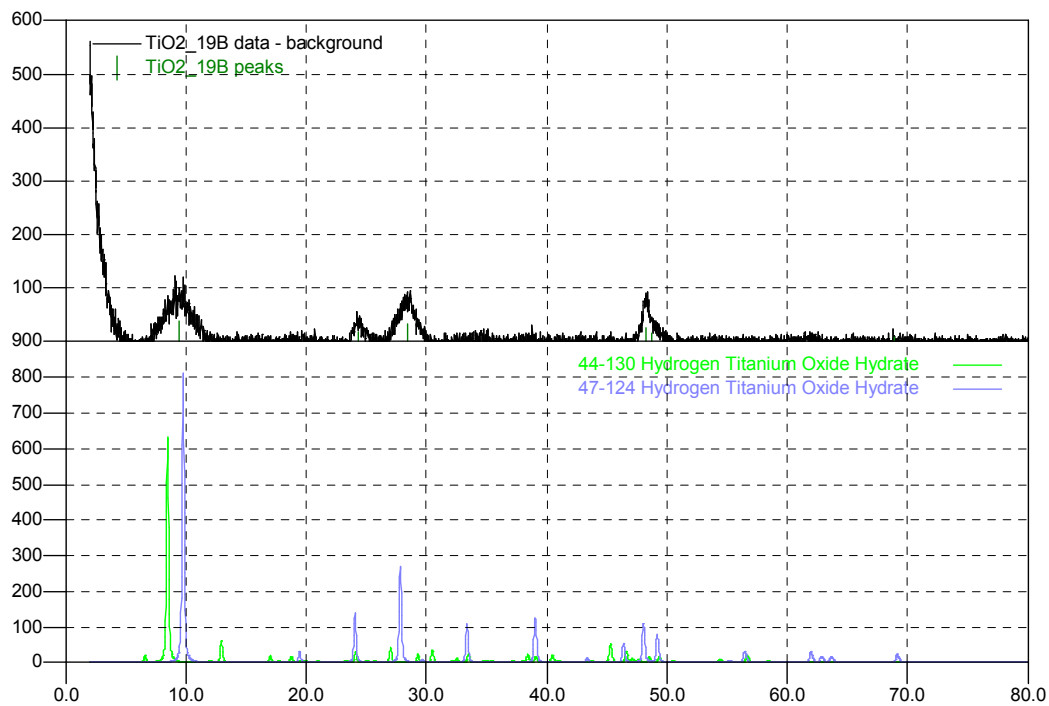


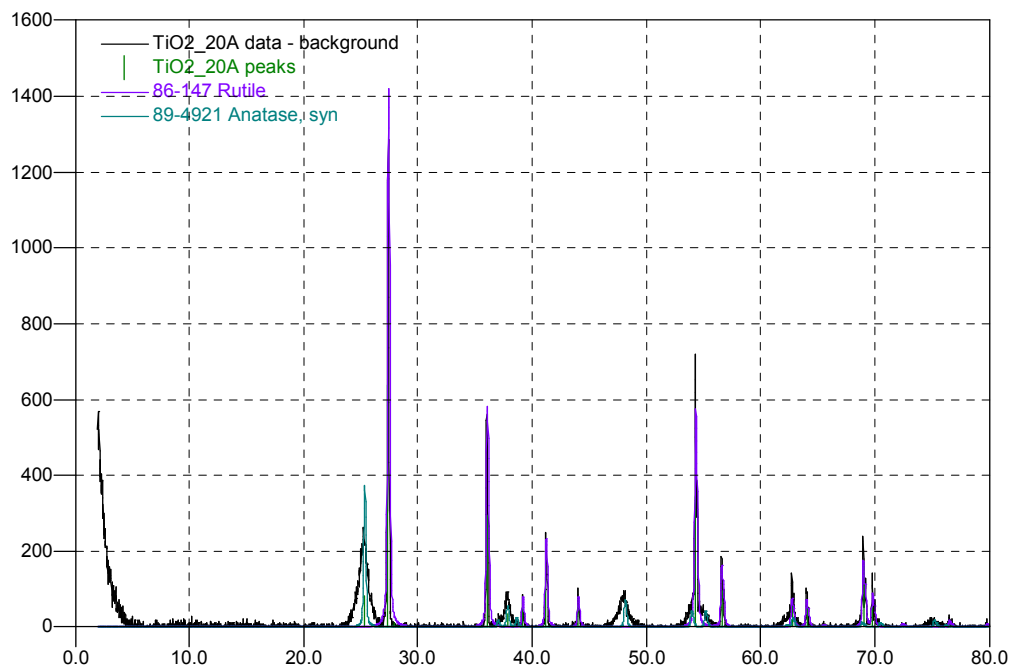
Figura 3.3-31

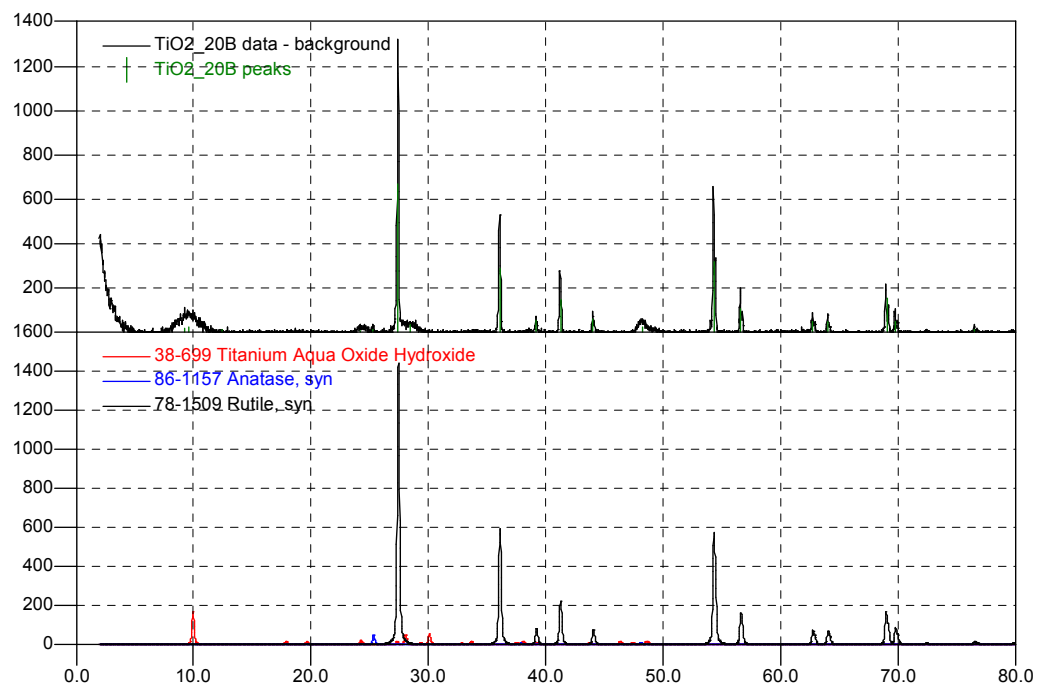
Observación: La muestra **19B** aparentemente no estaba bien seca cuando se le hizo difracción de polvo.



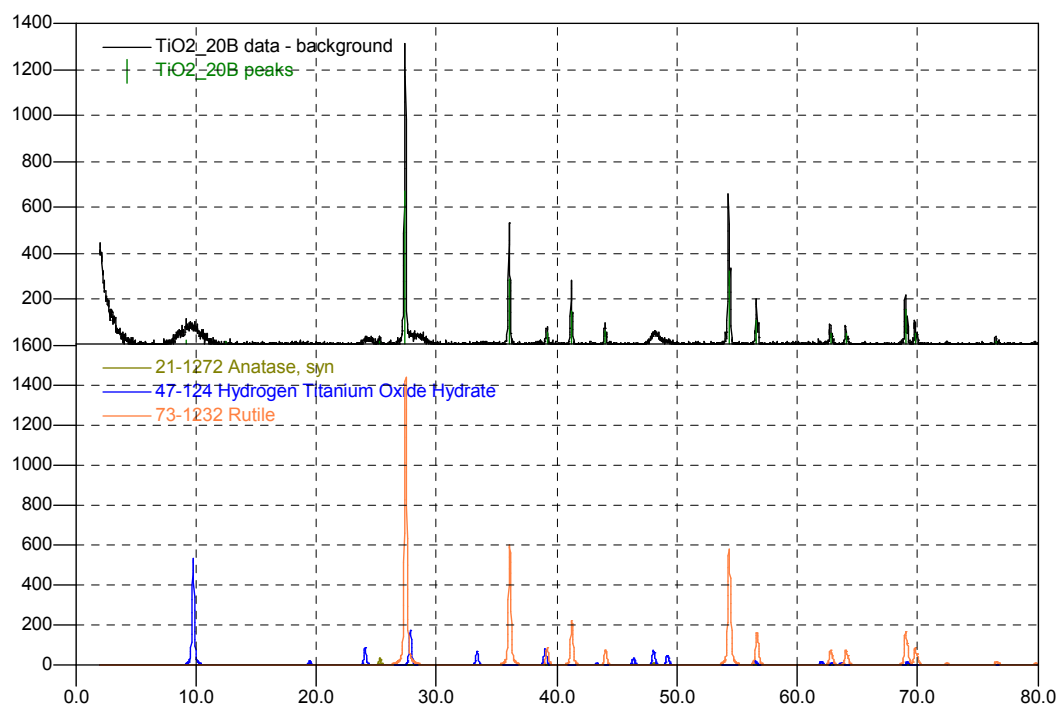
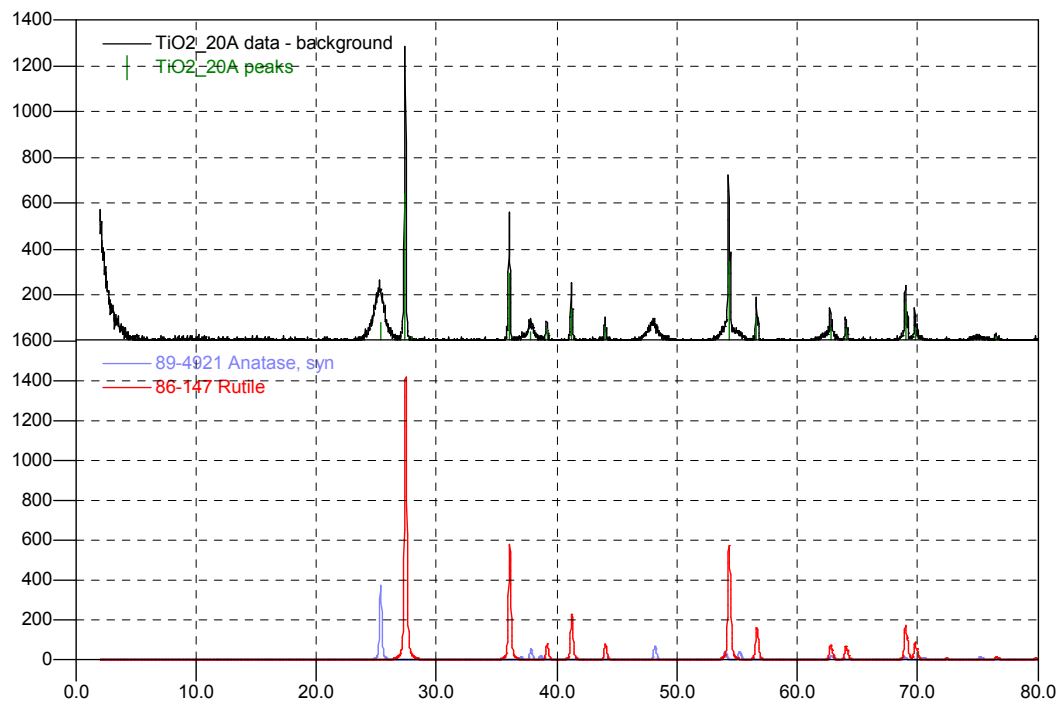


Muestras 20A y 20B





Muestra 20



Muestra 21

A-

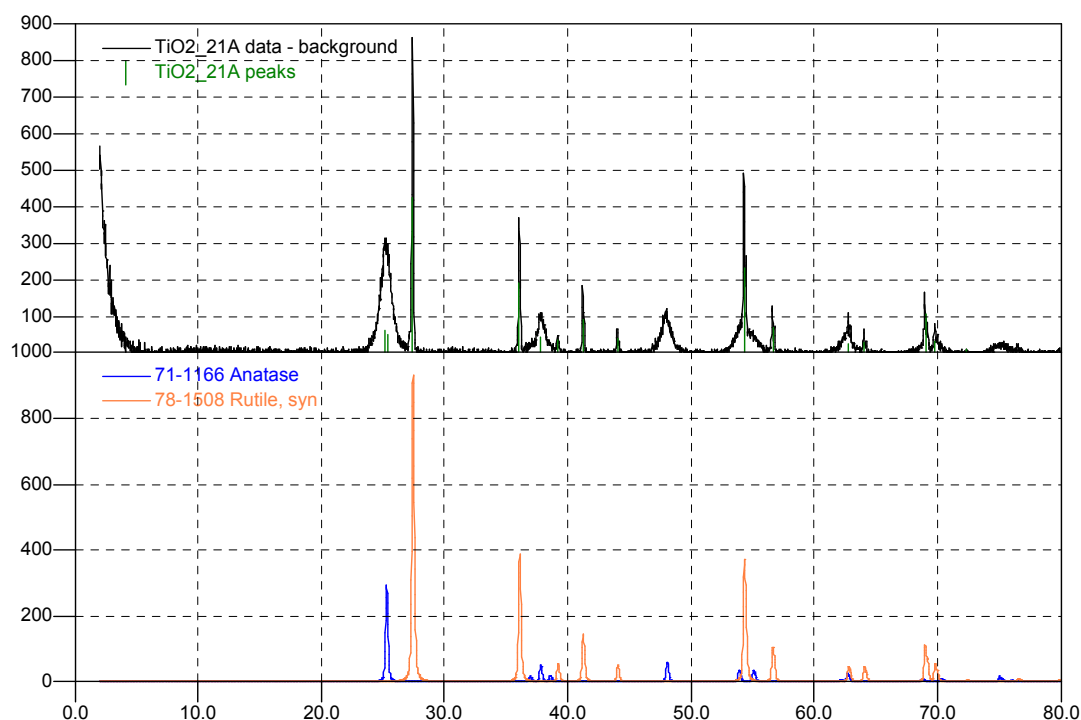


Tabla 3.3-1 – Fases que surgen al comparar con la base de datos.

Muestra		Fases	Observaciones
160908	-	47-561 $H_2Ti_3O_7$, 33-1294 $Na_2Ti_4O_7$, 65-5714 TiO_2 anatasa, 46-1237 TiO_2 B	
2	A	-	
	B	36-656 $H_2Ti_8O_{17}$, 37-345 $Na_2Ti_3O_7$, 47-121 $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$, 80-1281 $Na_{0.57}Ti_2O_4$	
3	A	11-289 $Na_2Ti_5O_{11}$, 41-192 $H_2Ti_3O_7$, 44-131 $H_2Ti_5O_{11} \cdot H_2O$	
	B	Idem 3A	
5	A	36-656 $H_2Ti_8O_{17}$, 11-289 $Na_2Ti_5O_{11}$, 37-345 Na_2TiO_3	
	B	89-4203 TiO_2 Anatasa, 78-1590 $Na_2Ti_9O_{19}$, 44-130 $H_2Ti_5O_{11} \cdot 3H_2O$, 44-131 $H_2Ti_5O_{11} \cdot H_2O$, 47-124 $H_2Ti_2O_5 \cdot H_2O$, 33-1294 $Na_2Ti_4O_9$	
6	A	4-477 TiO_2 Anatasa, 78-1509 TiO_2 Rutilo	
	B	3-380 TiO_2 Brookita	
		83-2242 TiO_2 Rutilo	
8	A	88-1173 TiO_2 , 76-1648 $Na_2Ti_7O_{15}$, 49-1433 TiO_2	
	B	28-1153 $Na_4Ti_{0.3}O_{2.6}$, 74-1940 TiO_2 B, 44-131 $H_2Ti_5O_{11} \cdot H_2O$, 44-130 $H_2Ti_5O_{11} \cdot 3H_2O$, 1-562 TiO_2 Anatasa	
9	A	72-148 $Na_2Ti_3O_7$, 72-1209 $NaOH \cdot H_2O$, 81-1949 $H_{0.572}Ti_{0.858}O_2$, 83-2243 TiO_2	

		Anatasa	
	B	89-4733 Ti ₃ O ₅ , 75-2497 Na ₄ Ti ₅ O ₁₂ 37-345 Na ₂ TiO ₃ , 38-699 (H ₂ O)Ti ₄ O ₇ (OH) ₂ 48-1278 TiO ₂ Monoclínico, 86-1155 TiO ₂ .784O ₂	
16	A	38-699 (H ₂ O)Ti ₄ O ₇ (OH) ₂ , 71-650 TiO ₂ Rutilo, 1-562 TiO ₂ Anatasa	
	B	33-1294 Na ₂ Ti ₄ O ₉ , 65-191 TiO ₂ Rutilo 38-699 (H ₂ O)Ti ₄ O ₇ (OH) ₂	
	C	1-562 TiO ₂ Anatasa, 89-8301 TiO ₂ Rutilo 7-271 NaNO ₃ , 72-2101 Ti ₃ O ₅	
18	A	38-699 (H ₂ O)Ti ₄ O ₇ (OH) ₂ , 44-130 H ₂ Ti ₅ O ₁₁ ·3H ₂ O, 47-124 H ₂ Ti ₂ O ₅ ·H ₂ O	
	B	Idem 18 ^a	
	C	1-562 TiO ₂ Anatasa	
19	A	21-1272 TiO ₂ Anatasa	
	B	44-130 H ₂ Ti ₅ O ₁₁ ·3H ₂ O, 47-124 H ₂ Ti ₂ O ₅ ·H ₂ O	
20	A	86-147 TiO ₂ Rutilo, 89-4921 TiO ₂ Anatasa	
	B	38-699 (H ₂ O)Ti ₄ O ₇ (OH) ₂ , 86-1157 TiO ₂ Anatasa, 78-1509 TiO ₂ Rutilo	

ii. Método hidrotermal bajo presión atmosférica

Muestras 4A, 4B y 4C

Reflujo sin agitación partiendo de anatasa, en este caso la muestra A es el producto es el precipitado sin lavar, B es lavado con ácido diluido y agua, mientras que la C fue lavada sólo con agua. Por DRX se verifica que la fase presente en el producto obtenido del lavado con ácido clorhídrico y agua es anatasa, mientras que según la base de datos la muestra lavada sólo con agua podría estar compuesta por una mezcla de titanatos de hidrógeno.

Los resultados obtenidos para la muestra lavada con ácido están de acuerdo con los reportados por Yury V. Kolen'ko y colaboradores. Ellos sostienen que durante el tratamiento térmico al aire de nanotubos de H₂Ti₃O₇, estos se transforman en anatasa y pierden su morfología. Dado que justamente esta muestra fue lavada con HCl es de esperar que ocurra un el intercambio entre los iones Na⁺ y H⁺ de forma de obtener titanatos de hidrógeno. Dado que luego el producto es secado con temperatura, es posible que suceda la pérdida de la morfología.

Se observa una muestra de color beige.

El diagrama obtenido para el caso de la muestra 4C es claramente diferente, siendo identificadas una mezcla de fases de titanatos de hidrógeno. Esto resulta un poco inesperado, ya que debido a que el agente de lavado fue únicamente agua, se esperaría mayor contenido de sodio en estas muestras y por lo tanto encontrar fases de titanatos de sodio en lugar de titanatos de hidrógeno. Por último, se dispone de microscopías

SEM para este caso, si bien no se logran distinguir claramente estructuras de alta relación de aspecto, tampoco se descartad la posibilidad de que existan pero que no puedan ser detectadas claramente con esta técnica debido a su pequeño tamaño. De hecho en la imagen tomada con un aumento de x16000, se ven bordes de grana muy irregulares. Por este motivo se analizó esta muestra por microscopio electrónico de trasmisión, obteniendo las imágenes expuestas a continuación. No se obtienen imágenes de buena definición pero se observan estructuras alargadas de espesores menores a la decena de nanómetros.

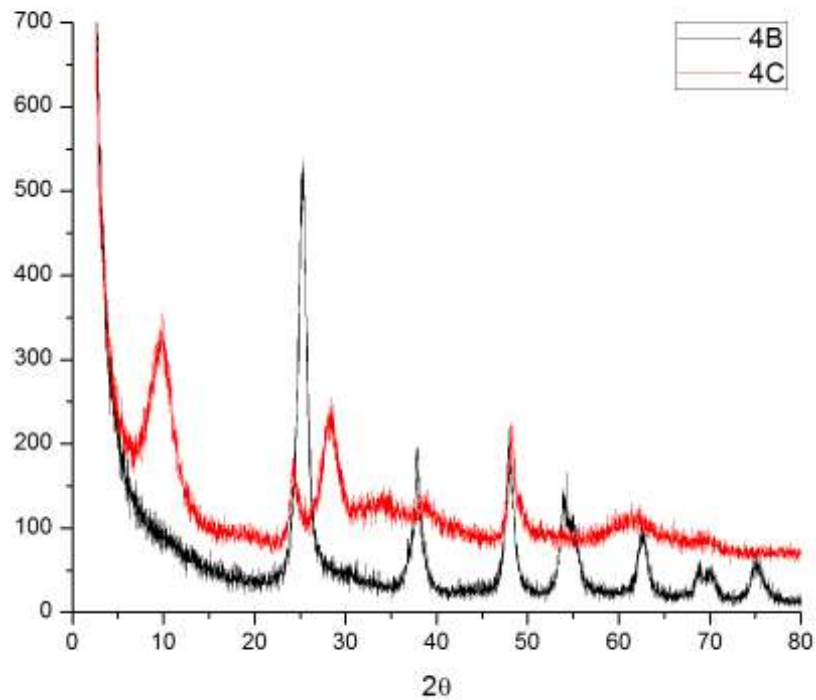
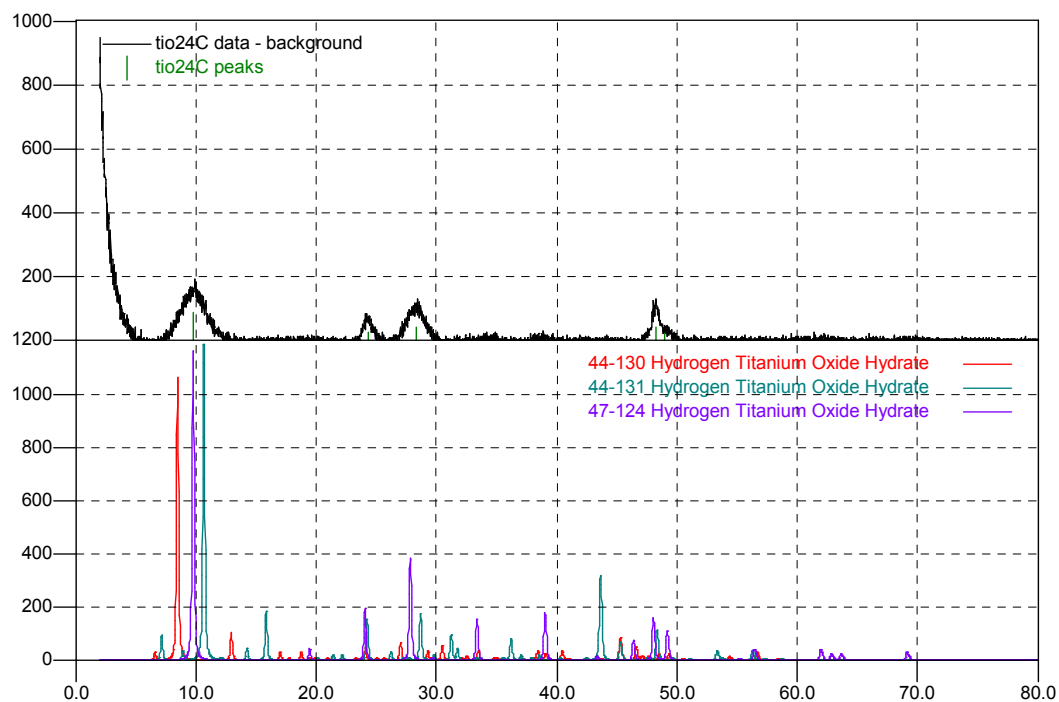
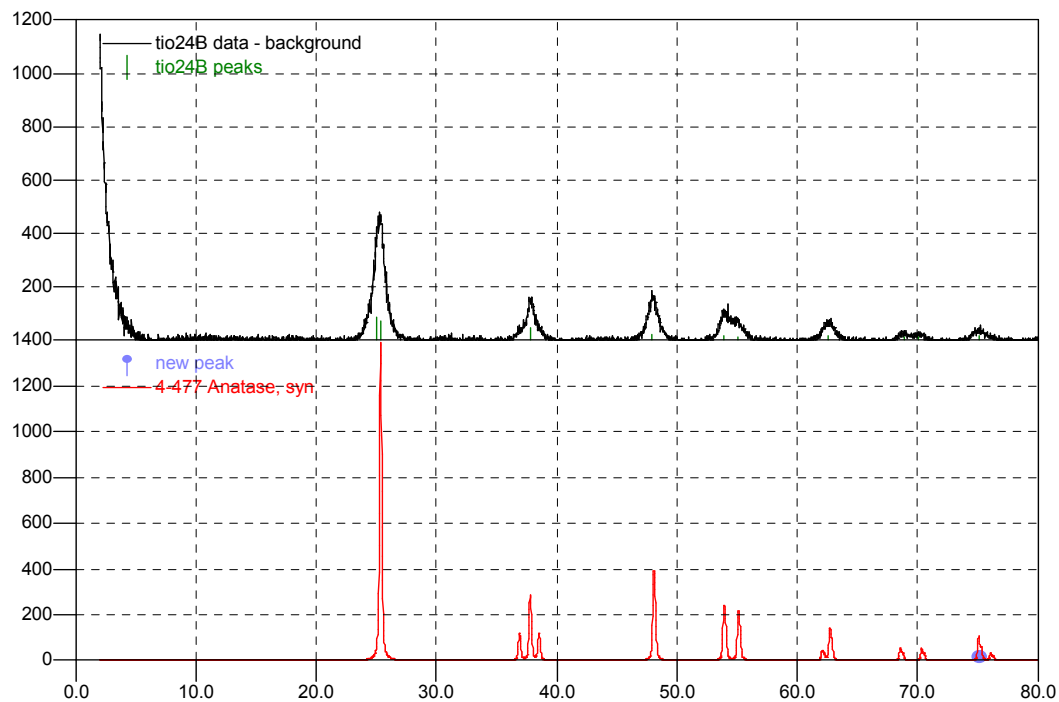


Figura 3.3-32



Las fases que surgen de la base de datos, son las siguientes: $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF N° 47-124), $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF N° 44-131) y $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF N° 44-130).

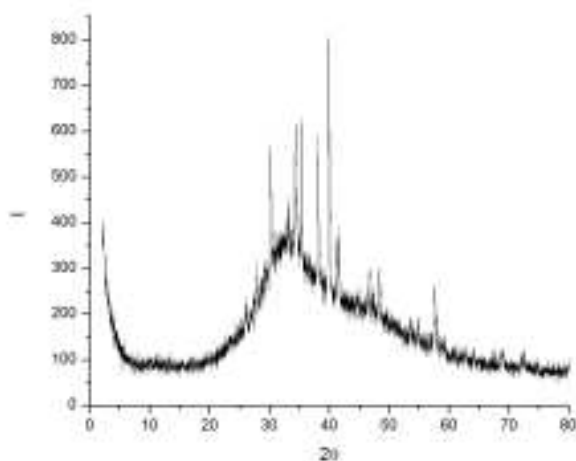
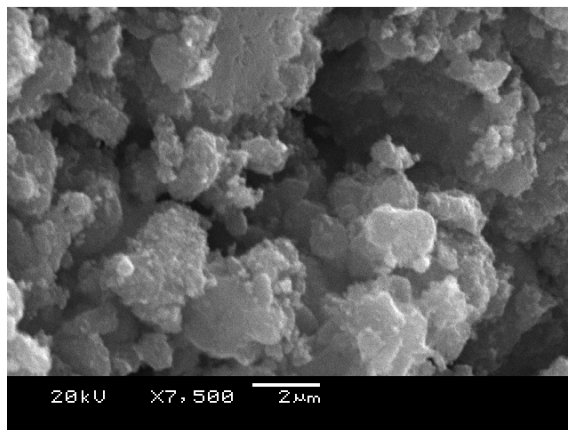
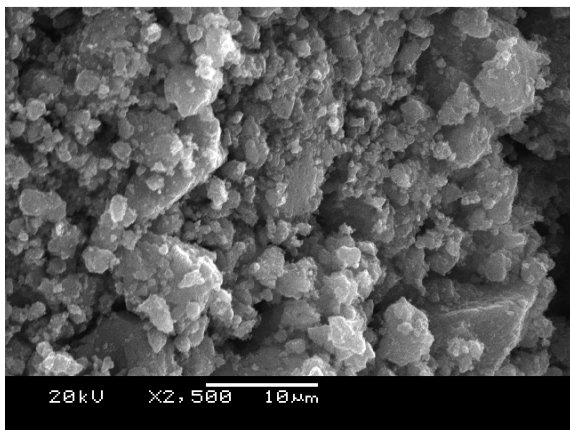
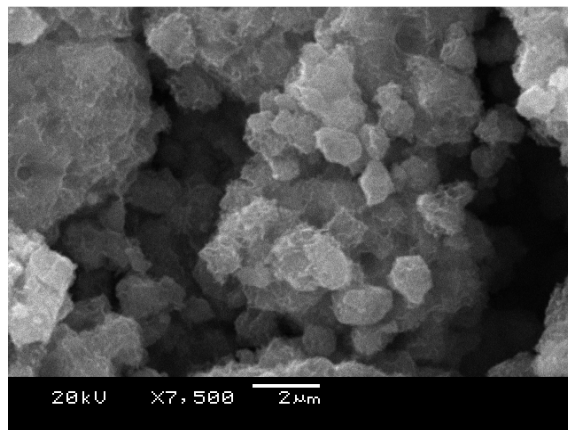
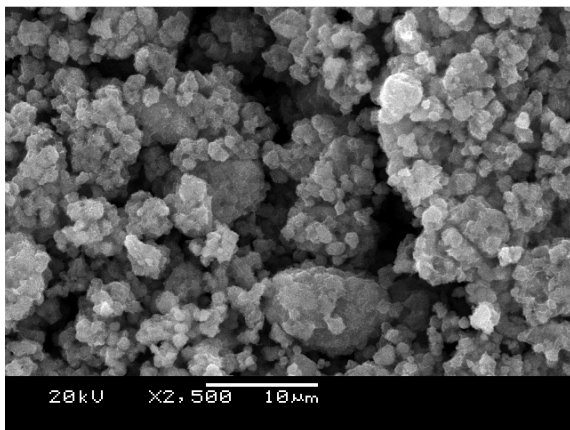


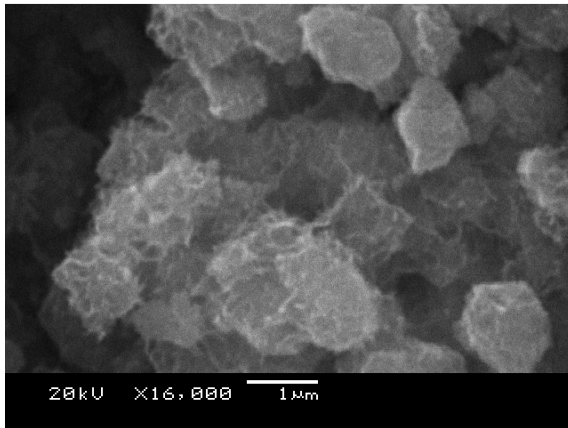
Figura 3.3-33 – DRX muestra 4A.



SEM – Muestra 4B

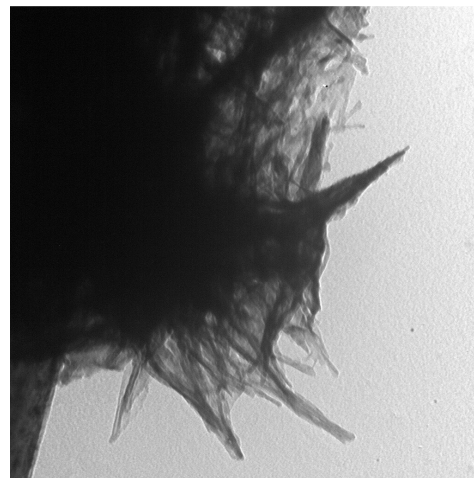
Figura 3.3-34





SEM – Muestra 4C

Figura 3.3-35



TEM – Muestra 4C

Figura 3.3-36

Muestras 7A y 7B

Estas corresponden también a un reflujo sin agitación, pero se parte de una mezcla **A+R** y el tiempo de reacción disminuyó prácticamente a la mitad. Es interesante notar que para este caso el rutilo no reacciona mientras que la fracción inicial de anatasa parece sufrir los mismos cambios que en el caso anterior, esto se ve claramente en los diagramas de DRX.

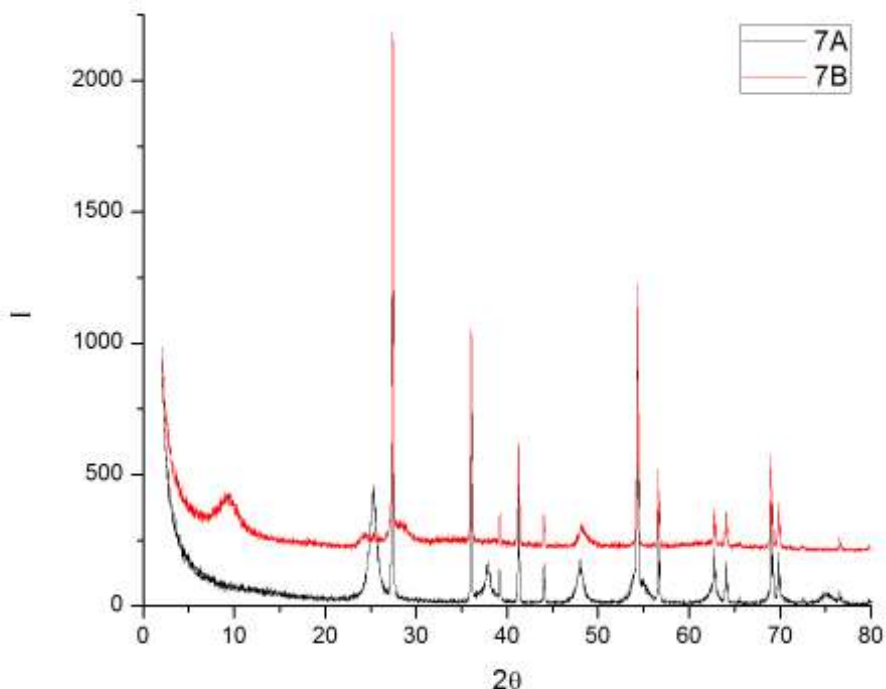


Figura 3.3-37

Muestras 11A y 11B

La diferencia principal entre esta síntesis y las anteriores es que se implementó agitación continua mediante el uso de un agitador de paleta. Adicionalmente, se practicó en esta muestra una variante en la forma de lavar, según la técnica descrita en San Hua Lim²¹, realizando un primer lavado con agitación a temperatura ambiente en 200mL de HCl por 35 min, luego dos lavados a 73°C con el mismo volumen de HCl durante 6 horas cada uno, por último se practica un nuevo lavado a temperatura ambiente durante 6 horas. Finalmente se realizan dos lavados convencionales con agua destilada.

No se observan diferencias significativas entre los resultados de las muestras A y B cuya diferencia radica en que la muestra B fue sonicada entre los lavados con agua mientras que la A no.

Observación: existieron considerables tiempos muertos en los cuales la mezcla de partida queda en contacto con la solución de NaOH y/o con el agente de lavado (HCl).

²¹ Agregar cita

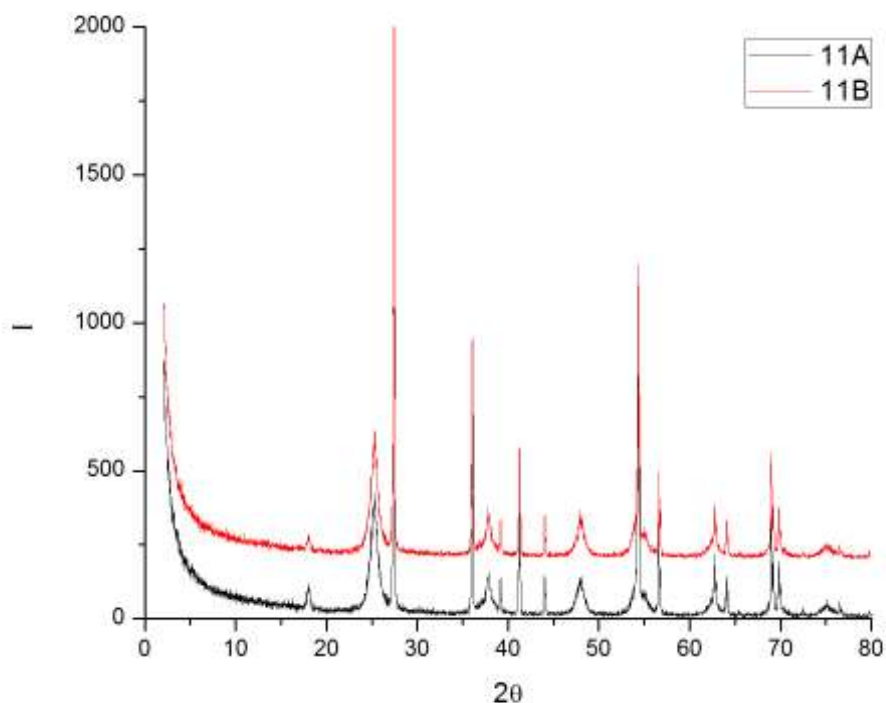


Figura 3.3-38

El pico en 18° no fue identificado, ajusta bien con LiVO_2 , se plantea la incógnita de que hubiere alguna fase isoestructural de titanio: HTiO_2 .

Muestras 13A, 13B, 13C y 13D

Se repite la síntesis anterior pero practicando los lavados convencionales (A y B). A la muestra C se le realizó un ultrasonido intenso en soda (29 min, amplitud 0.9, 90% de amplitud) y luego se le realizaron los siguientes lavados estándar (según el orden en que aparecen): 1 con H_2O , 4 con HCl , 1 con AgNO_3 , y 3 con H_2O . La muestra D fue lavada con una solución diluida de AgNO_3 según el procedimiento estándar 4 veces y luego con agua destilada (2 veces).

Obs.: Al igual que en casos anteriores, la muestra 13A presenta un color amarillento (beige).

Para el caso 13D, las fases que aparecen al realizar la búsqueda son las siguientes: rutilo (PDF N° 87-920), Ag (PDF N° 87-717), Ag_2O (PDF N° 75-1532).

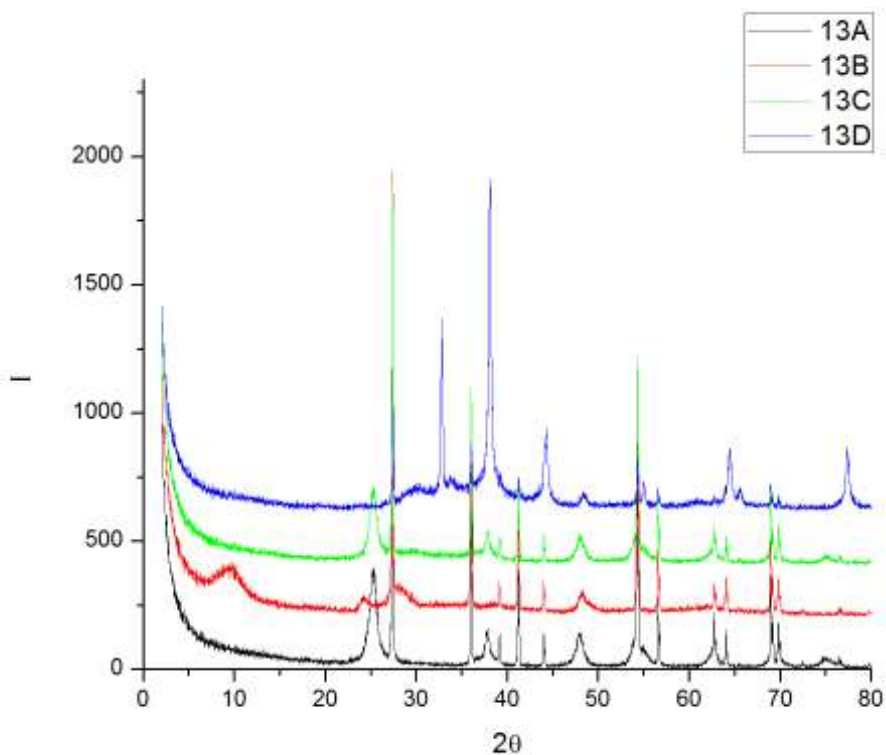


Figura 3.3-39

Muestras 15A y 15B

Por último se practica un reflujo con agitación partiendo de anatasa pero disminuyendo el tiempo de reacción con respecto al primero que se practicó.

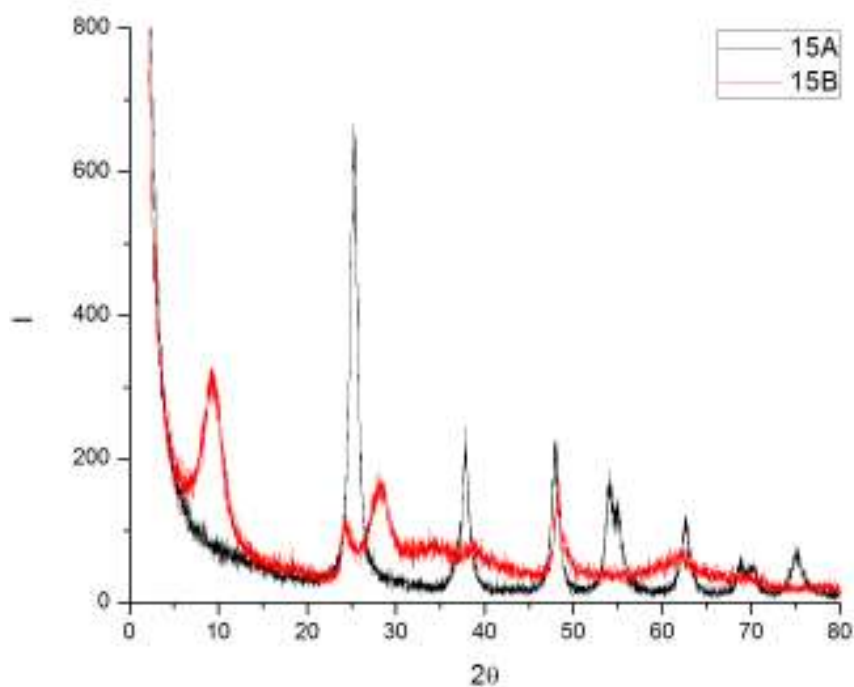


Figura 3.3-40

Notar la diferencia en la relación de intensidades en los picos correspondientes a este caso en comparación con los de la anatasa de partida.

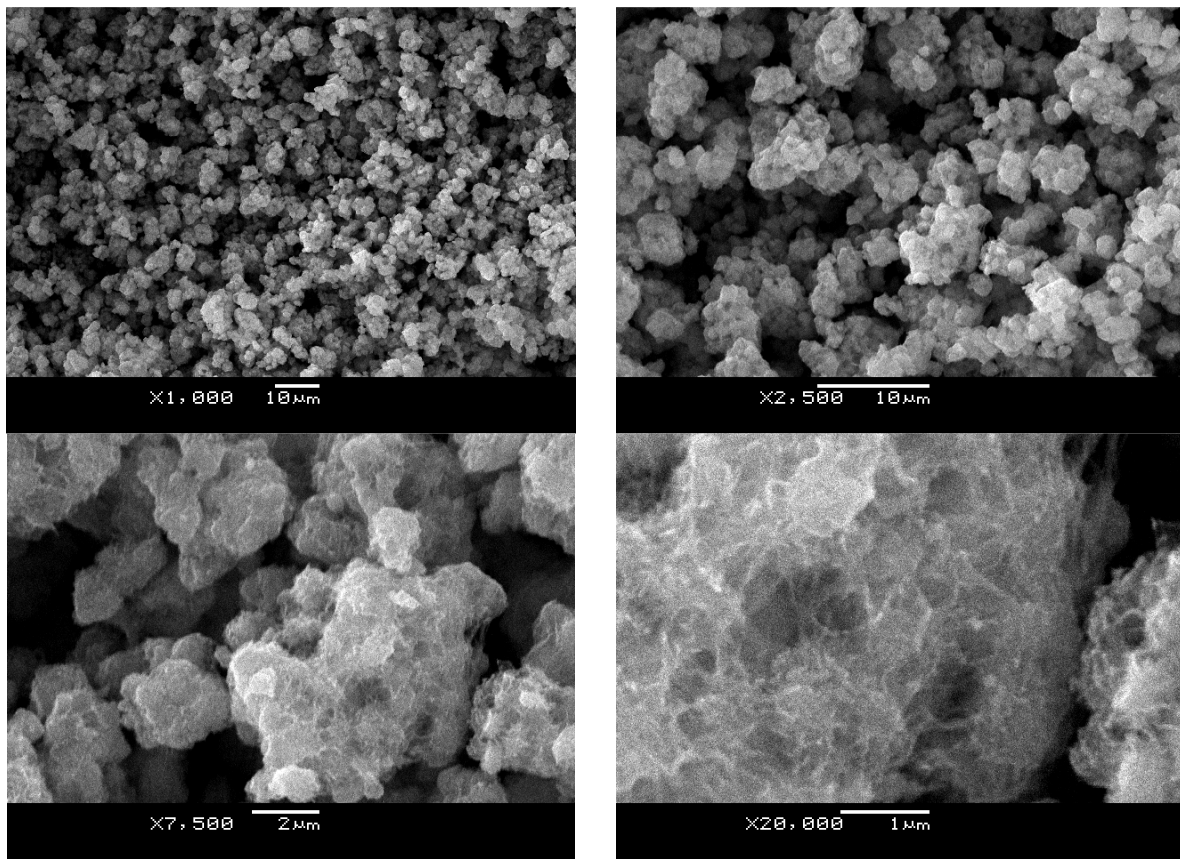


Figura 3.3-41 - Imágenes correspondientes a la muestra 15B.

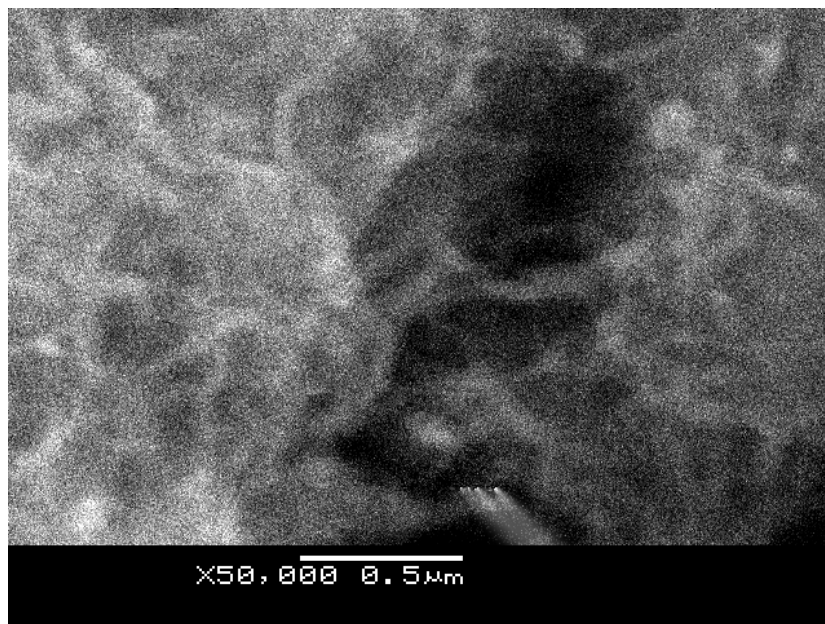


Figura 3.3-42

Se observa cierta similitud entre la morfología general de esta muestra y la reportada como “*flower-like titanate nanosheets*” por Jitputti *et al*²², aunque en este caso las estructuras parecen estar menos dispersas y poseer un mayor tamaño.

iii. Método sonoquímico

Muestra 10

En la Figura 3.3-43 se observa el material obtenido vía método sonoquímico, realizando los lavados con HCl y agua descritos con anterioridad (3.2.1.3). No se observaron varillas ni tubos en las microscopías SEM. Con respecto al diagrama de DRX, este es similar al correspondiente a las muestras de reflujo partiendo de anatasa, lavadas sólo con agua.

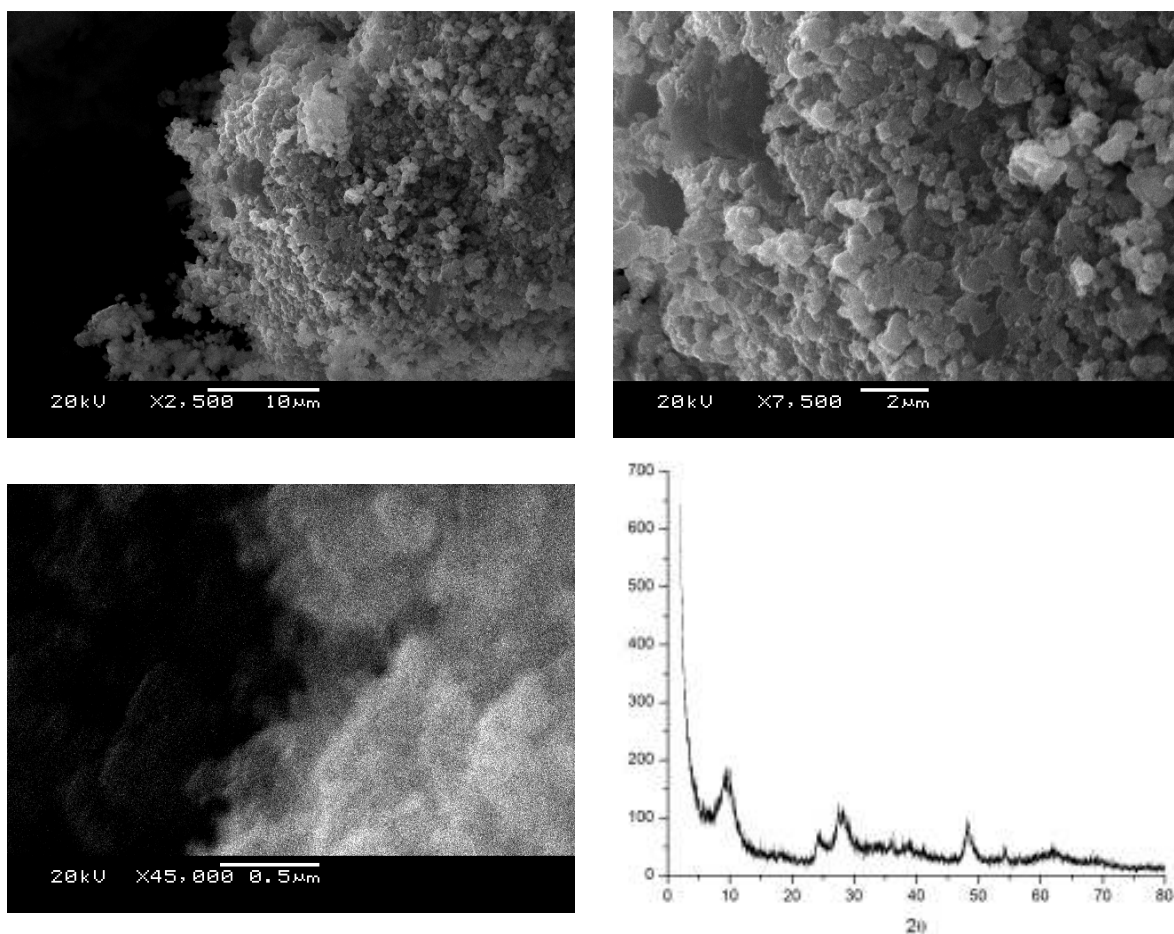


Figura 3.3-43 – Muestra obtenida mediante el método sonoquímico.

²² Jitputti J., Rattanaoravipa T., Chuangchote S., Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S., Catalysis Communications, **2009**, 10, 378 - 382

iv. Hidrólisis de precursores glicolados

No se obtuvieron buenos resultados a partir de este método. Se observó por SEM una de las muestras, revelando grandes tamaños de partícula y gran heterogeneidad en forma y tamaño de las mismas. No se observaron estructuras de alta relación de aspecto. Por otro lado los diagramas de DRX muestran el bajo grado de cristalinidad de estos productos.

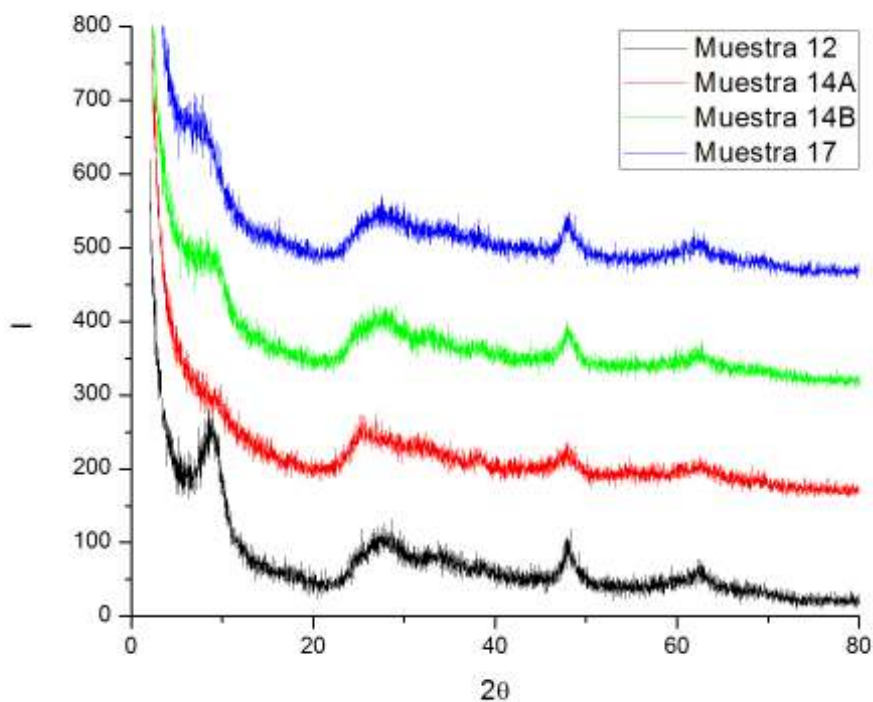


Figura 3.3-44

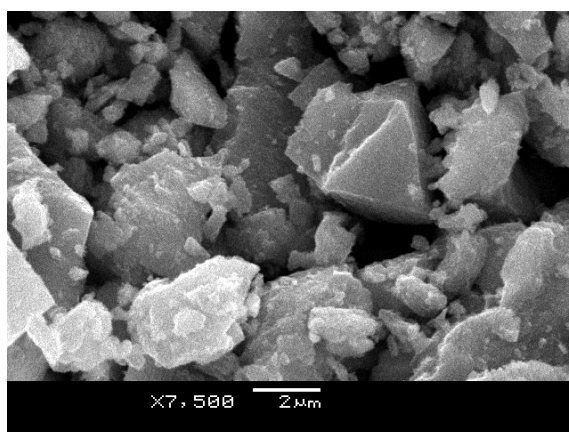


Figura 3.3-45

3.3.2 Tratamientos térmicos

El estudio de la estabilidad térmica de los productos sintetizados es de gran importancia tanto para la caracterización estructural del material como para su evaluación pensando en su aplicación en celdas solares. Con respecto a la caracterización estructural, debido a que al calentar las muestras, sumado a los cambios de fase, aumenta su cristalinidad y el tamaño del dominio cristalino, disminuye la dificultad en el análisis de los resultados arrojados por difracción de rayos X. Por lo anterior, se pretende hacer el camino inverso identificando los polimorfos luego del tratamiento térmico y tratando de interpretar los cambios de fase que ocurren y así brindar información sobre las fases iniciales que presentan, como ya fue mencionado, características que dificultan su análisis directo por DRX. Con respecto a la aplicación en DSSC, es crucial estudiar las modificaciones de la muestra al calentar hasta 450°C, ya que esta temperatura es necesaria para que se de el proceso de sinterizado de las nanopartículas y permita la conducción de electrones, paso crítico al ensamblar el fotoelectrodo de las celdas. Resumiendo, el material que será parte de la aplicación es la muestra calcinada un mínimo de 30 minutos a 450°C, no el obtenido luego del secado de la muestra preparada por los distintos métodos descritos. El estudio de los cambios de área específica y volumen de poro al calcar es igualmente necesario.

La determinación de la estructura cristalina del material al ser calcinado proporciona además un método indirecto para la estimación del contenido de sodio y por lo tanto eficiencia del intercambio catiónico durante el procedimiento de lavado. Este es un importante aporte considerando a que la cuantificación de Na mediante EDS no fue posible. Teniendo en cuenta que el análisis por DRX sólo considera la fracción cristalina de la muestra y que parte de Na puede perderse en la calcinación como Na_2O^{23} (que no se ve en los diagramas) el sodio obtenido de esta manera sería una cota inferior del contenido real de la muestra.

Se practicaron tratamientos térmicos (en algunos casos parciales), hasta el momento, a las muestras 2B, 3A, 160809.3, 6B, 5A, 5B, 4C, y 12. Se cubre con esta selección ejemplos de síntesis hidrotermales a presión endógena y a presión atmosférica, así como una obtenida a partir de una hidrólisis de precursor glicolado.

Las muestras 2B, 3A, y 5A fueron lavadas con HCl por lo que es de esperar menor contenido de sodio que para las restantes. Observando los resultados para este subconjunto, se observan analogías en sus transformaciones de fase al calcar que no están presentes en el resto. Hasta el momento, de estas tres muestras la única que fue calcinada hasta 800°C es la 3A, resultando en una mezcla de fases: anatasa (pdf. No 65-5714) y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (pdf. No 73-1398), siendo anatasa la fase mayoritaria (ver Figura 3.3-47).

²³ Kolen'ko Y. V., Kovnir K. A., Gavrilov A. I., Garshev A. V., Frantti J., Lebedev O. I., Churagulov B. R., Van Tendeloo G., and Yoshimura M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4030 - 4038

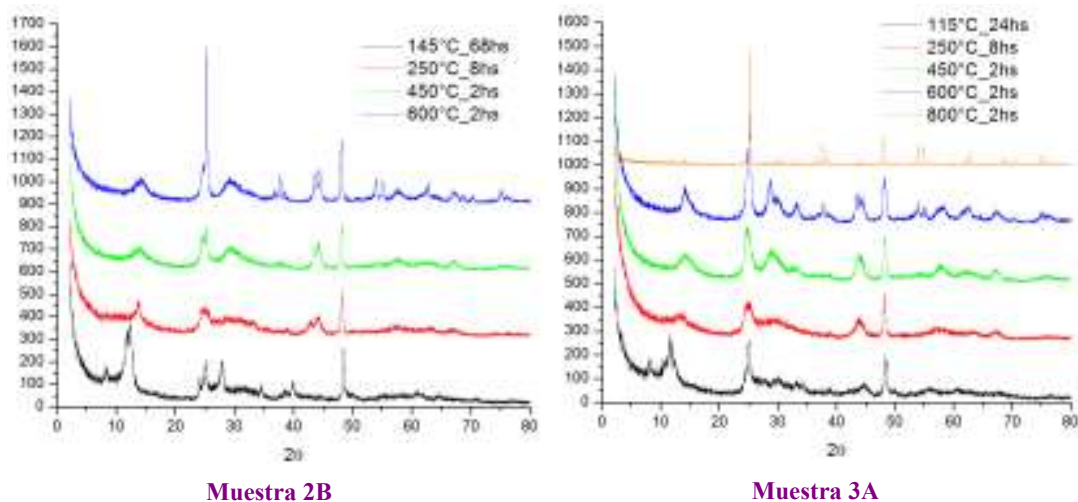


Figura 3.3-46 - Evolución de los máximos de difracción al calentar las muestras 2B y 3A.

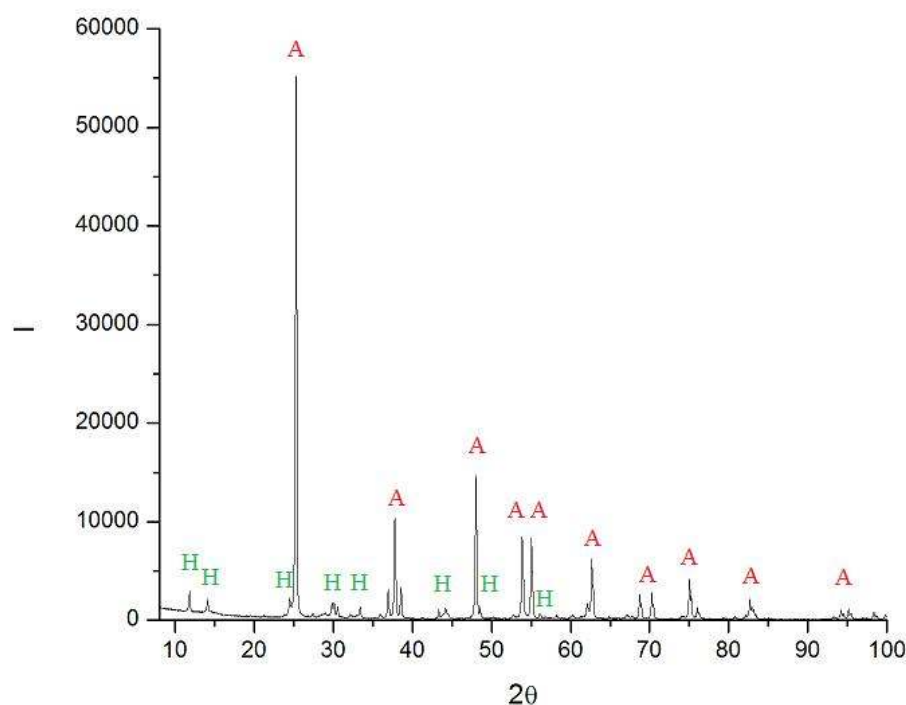


Figura 3.3-47 – Patrón correspondiente a la muestra 3A luego de los sucesivos tratamientos térmicos, siendo el último a 800° C durante 2 hs.

A 600°C (ver diagrama en Figura 3.3-49) la muestra consiste de una mezcla de anatasa y TiO₂ – (B), observando la diferencia de intensidades relativas en los dos picos a ángulo bajo, se evidencia una posible orientación preferencial en la fase TiO₂ – (B) según 001.

Yendo para atrás hasta 450°C (Figura 3.3-50) no se evidencia anatasa en el diagrama, la posición de los picos podrían asociarse a la fase TiO₂ – (B) aunque no se descarta la

posible co-existencia de $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$. Sin embargo, esta última posee un pico bastante intenso en 47.3° que corresponde al plano 020 y que no aparece en la muestra, esto podría asociarse a problemas de orientación preferencial, sin embargo, el máximo en 48.65 correspondiente a la fase $\text{TiO}_2 - (\text{B})$ corresponde a la misma familia de planos 020 este tampoco coincide exactamente con el presente en la muestra, si bien está más cercano, se encuentra desplazado hacia ángulos mayores.

Existen varios trabajos²⁴ en los que se discute la aparición de la fase metaestable $\text{TiO}_2 - (\text{B})$ por descomposición térmica de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Así mismo, estudios en los que se interpreta que los productos obtenidos luego del lavado con HCl en las síntesis hidrotermales de nanotubos y otras nanoestructuras presentan esta fase.

En el caso en estudio, la muestra calentada a 250°C , previo a la aparición de la fase $\text{TiO}_2 - (\text{B})$, presenta un patrón con máximos poco definidos por lo que no resultan evidentes las fases presentes en la fracción cristalina de la misma. De la comparación con la base de datos aparecen las fases anatasa (71-1169), $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ (11-289), $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$ (80-1284) y $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (44-131), aunque el ajuste es muy poco satisfactorio (Figura 3.3-51). A su vez, la comparación con los patrones típicos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ no resulta para nada concluyente al respecto (Figura 3.3-52).

Por último, el diagrama de la muestra después del secado y antes del tratamiento térmico presentan señales, como ya fue mencionado, que podrían asociarse a las fases $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ (11-289), $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (44-131), $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (41-192) y $\text{Na}_{0.8}\text{H}_{1.2}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (48-693).

En el esquema siguiente se resume el análisis anterior.

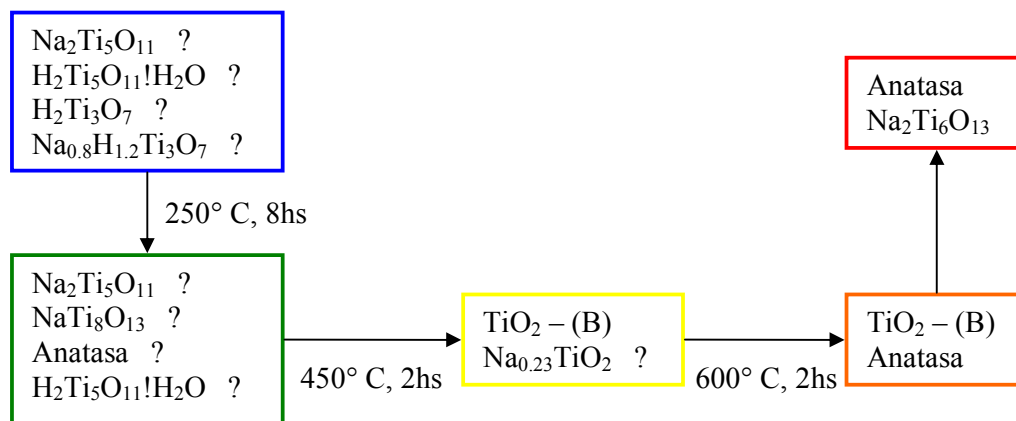


Figura 3.3-48 – Esquema cambios de fases de la muestra 3A durante el tratamiento térmico.

²⁴ AGREGAR REFERENCIAS

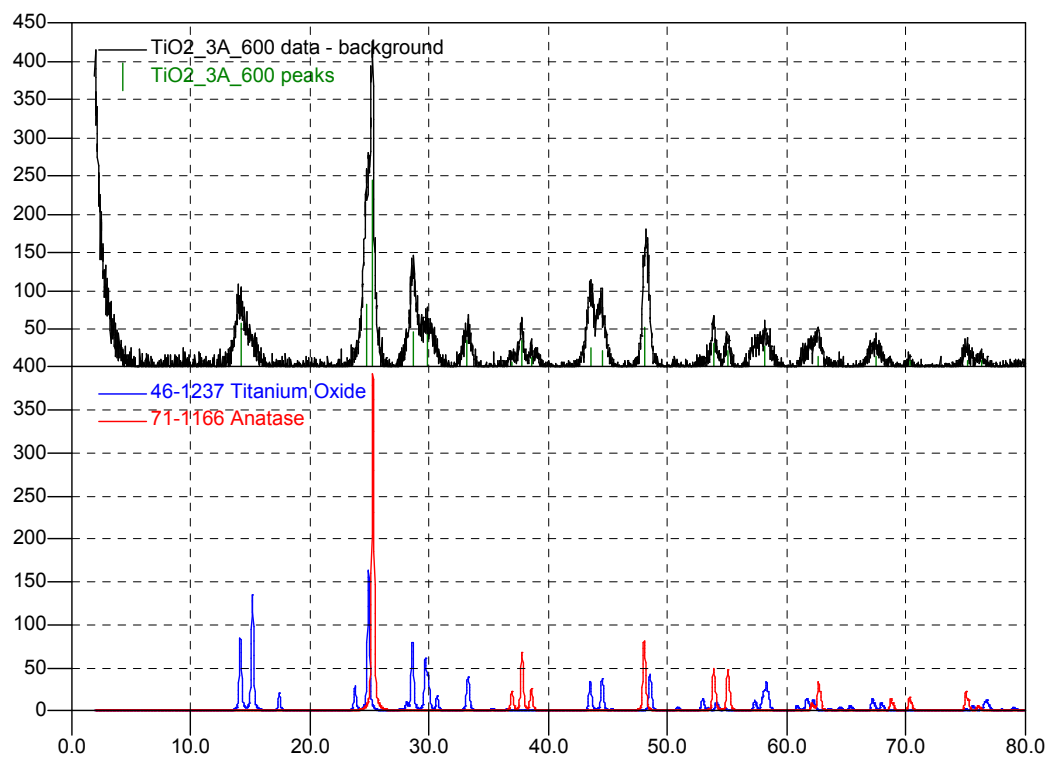


Figura 3.3-49 – Muestra 3A calcinada a 600°C.

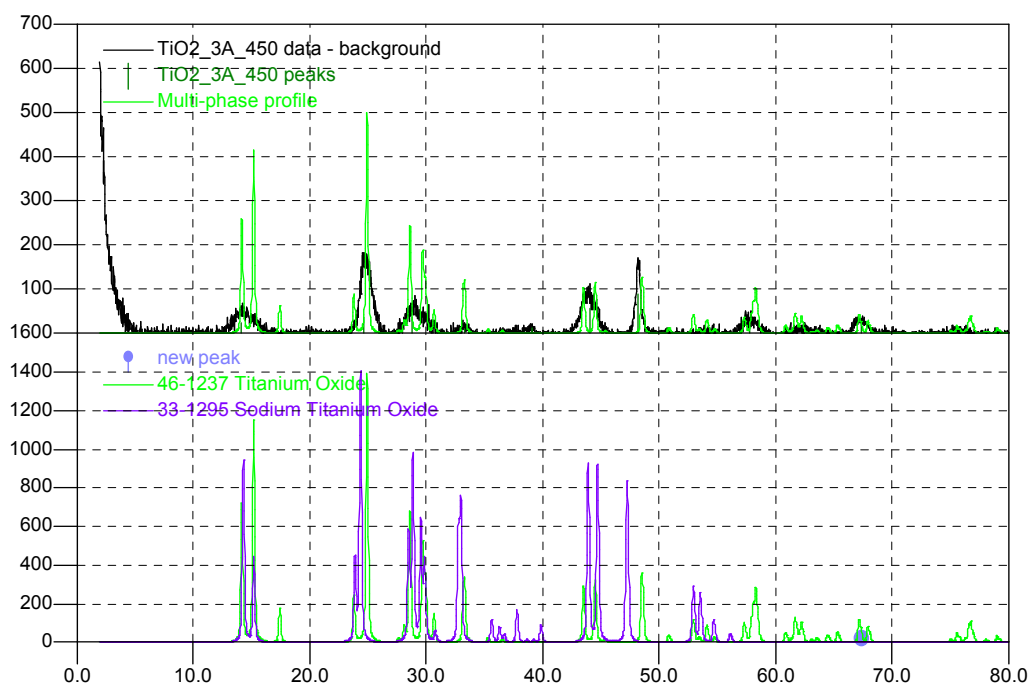


Figura 3.3-50 – Muestra 3A calcinada a 450°C.



Figura 3.3-51 – Muestra 3A calcinada a 250°C.

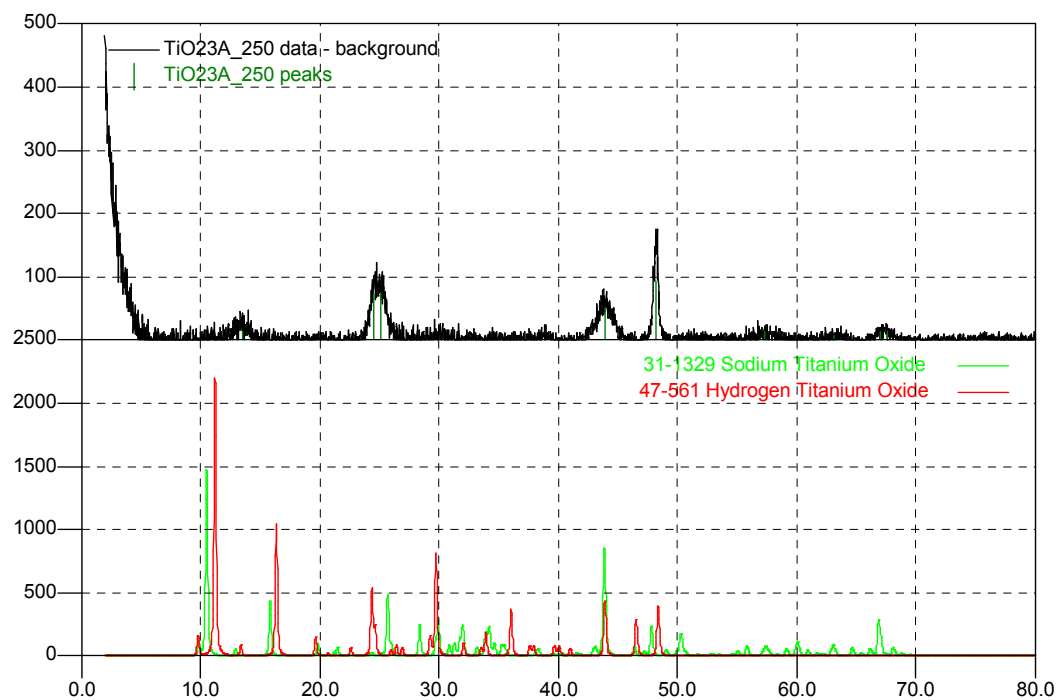


Figura 3.3-52 - Comparación Muestra 3A a 250°C y patrones de $\text{N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

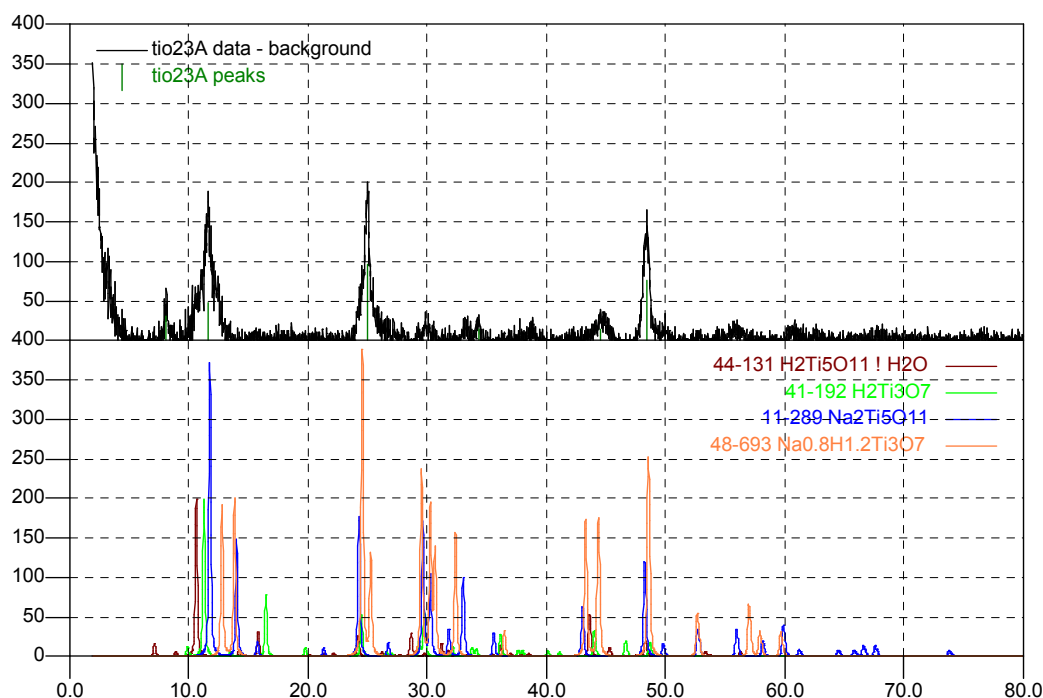


Figura 3.3-53 - Muestra 3A luego del secado.

Con respecto a la microestructura, como se puede ver en la Figura 3.3-54, la muestra pierde su morfología al ser calentada hasta una temperatura final de 800°C, disminuyendo claramente su relación de aspecto, presentando menores longitudes y mayores espesores. En el trabajo de Menzel y colaboradores²⁵ se obtuvo que al calentar hasta 450°C muestras lavadas con HCl de morfología tipo varillas, estas mantenían su relación de aspecto, postulando que estas fibras eran lo suficientemente grandes y densas como para convertirse en anatasa policristalina sin un debilitamiento crítico, no se informa en ese trabajo calcinaciones a mayores temperaturas. Ellos también observaron que no pasaba lo mismo en el caso de estructuras tubulares, las cuales pierden su morfología al convertirse a anatasa, concluyendo que la forma tubular no sería favorable para la fase anatasa.²⁶ Sin embargo, Wang y colaboradores obtienen nanotubos de anatasa por una simple síntesis hidrotermal en autoclave (2g de anatasa en 80ml de NaOH 10M en recipiente de 100mL, 130°C, 24hs, lavados con HCl y agua destilada hasta alcanzar pH 7, calcinados a 400°C por 2hs)²⁷. En el caso en estudio se obtuvieron estructuras tipo varillas de gran dispersión de tamaños y forma debido al

²⁵ MENZEL

²⁶ Se podrían hacer cálculos basados en DFT para estudiar esto.

²⁷ Wang D., Yu B., Zhou F., Wang C., Liu W., Material Chemistry and Physics 113 (2009) 602-606

fuerte tratamiento con ultrasonido que provocó probablemente el debilitamiento de la microestructura la que no soportó el calentamiento a alta temperatura, no se dispone de microscopías a temperaturas intermedias.

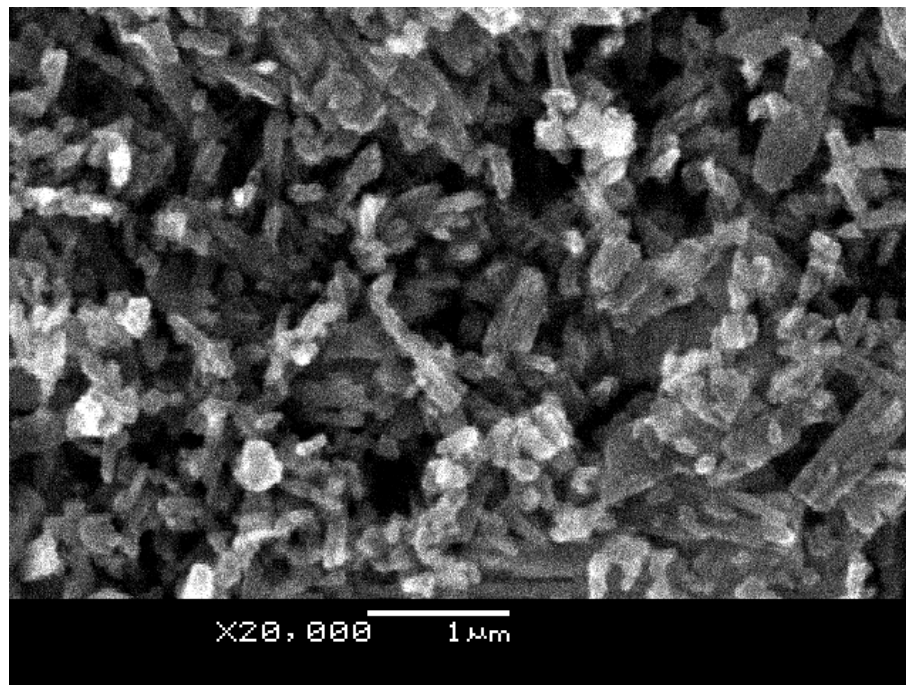


Figura 3.3-54 – Muestra 3A luego de la serie de calcinaciones.

Muestras 160908.3 y 6B

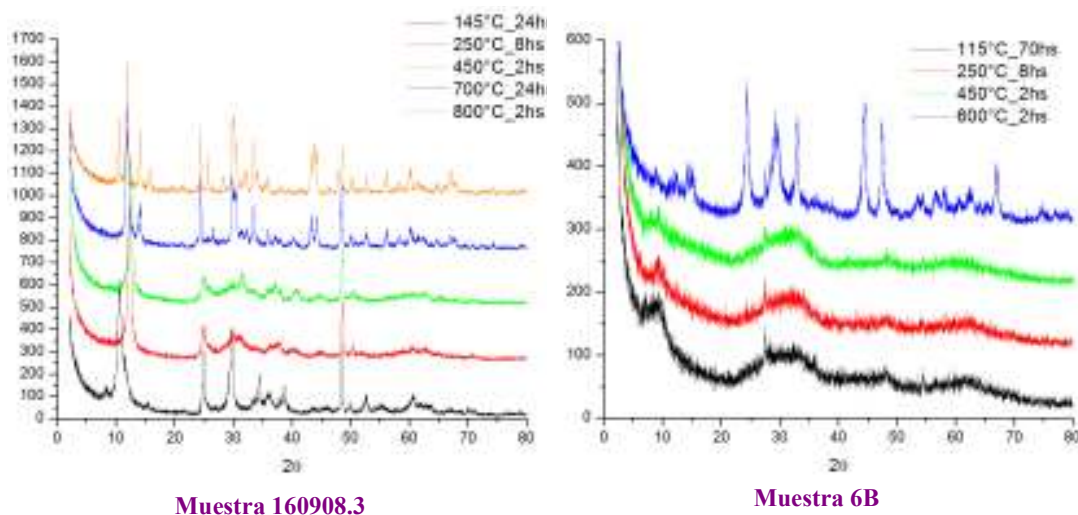


Figura 3.3-55 – Evolución de los diagramas obtenidos por difracción al calentar las muestras 160908.3 y 6B.

Analizando los diagramas obtenidos para la muestra 160908.3 se obtiene lo esquematizado en la Figura 3.3-56 siendo, al igual que en el caso anterior, importante la incertidumbre, principalmente en los diagramas asociados a las temperaturas más bajas.

Comparando con la muestra 3A, en este caso se obtiene una mezcla final de titanatos de sodio, mientras que en 3A la fase mayoritaria al final resultó ser anatasa. Esto demuestra que el intercambio catiónico fue más importante en el segundo caso, lo que es coherente con el mayor número de lavados con HCl de la muestra 3A. Por otro lado, estas estructuras parecen ser más estables frente a la temperatura, se dispone de una microscopía de la muestra luego de calcinar a 700° C en la que se observa que parte de la muestra mantiene la relación de aspecto, esto también podría asociarse al mayor contenido de sodio que actúa estabilizando la estructura laminar.

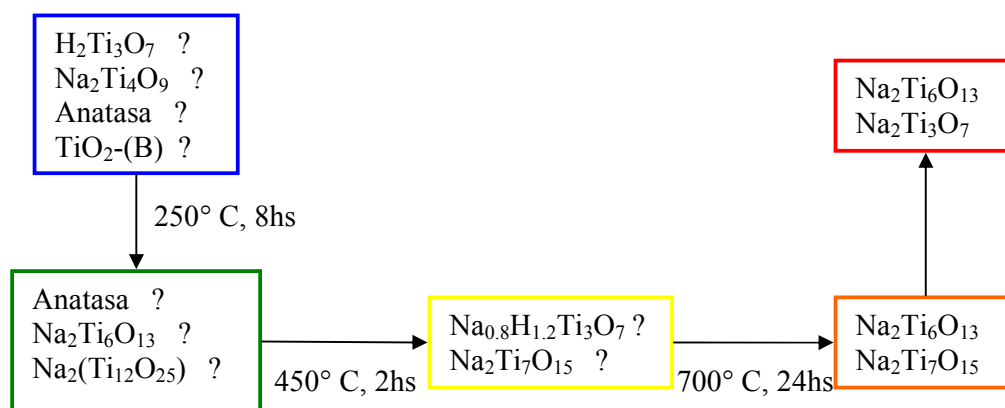


Figura 3.3-56 – Esquema de cambios de fase de la muestra 160809.3 durante el tratamiento térmico.

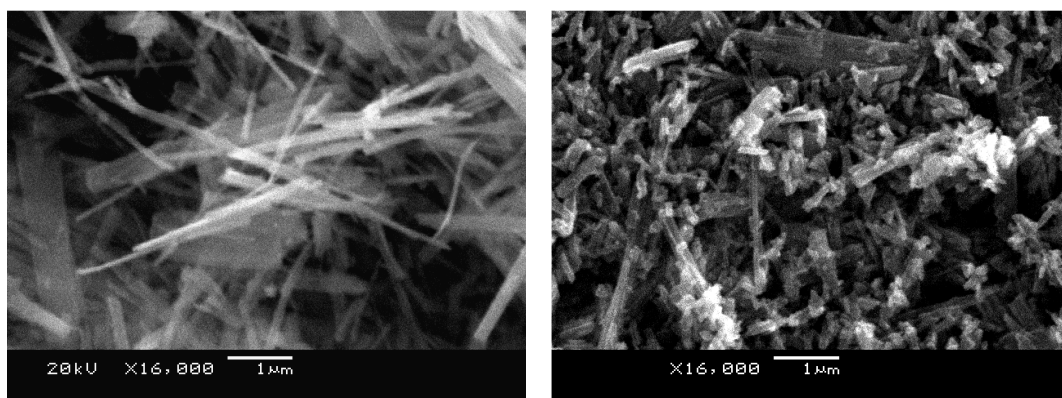


Figura 3.3-57 - SEM de La muestra 160809.3 previo a los tratamientos térmicos, y después del calentamiento a 700°C por 24hs.

Con respecto a la muestra 6B, hasta los 450° C se mantiene mayoritariamente amorfa con algunos picos correspondientes a una pequeña fracción de rutilo que parece haber permanecido sin reaccionar durante el tratamiento hidrotermal. A 600° C ya aparecen claras señales de difracción que se asocian a las fases rutilo $\text{Ti}_{0.936}\text{O}_2$ (89-554) y $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ (22-1404) (Figura 3.3-58).

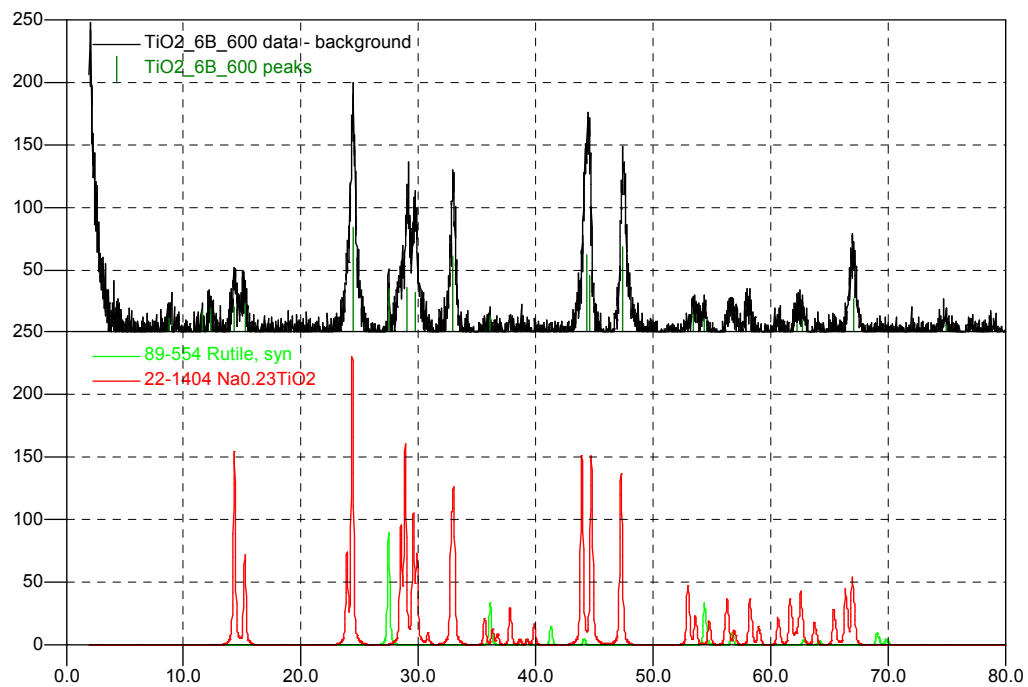
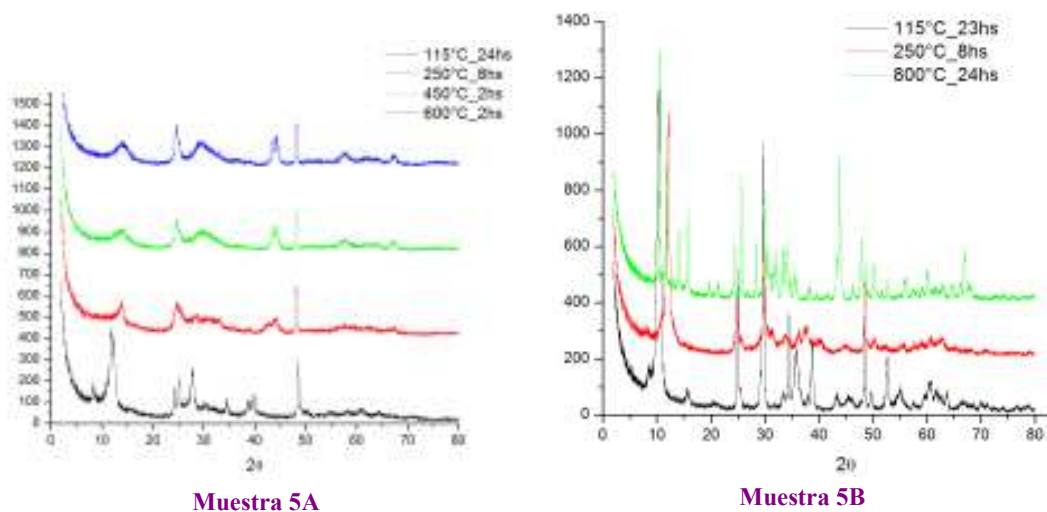


Figura 3.3-58 – Muestra 6B luego de calcinación a 600° C por dos horas.

Muestras 5A y 5B



Muestra 5A

Muestra 5B

Figura 3.3-59 – Tratamientos térmicos: batch 5.

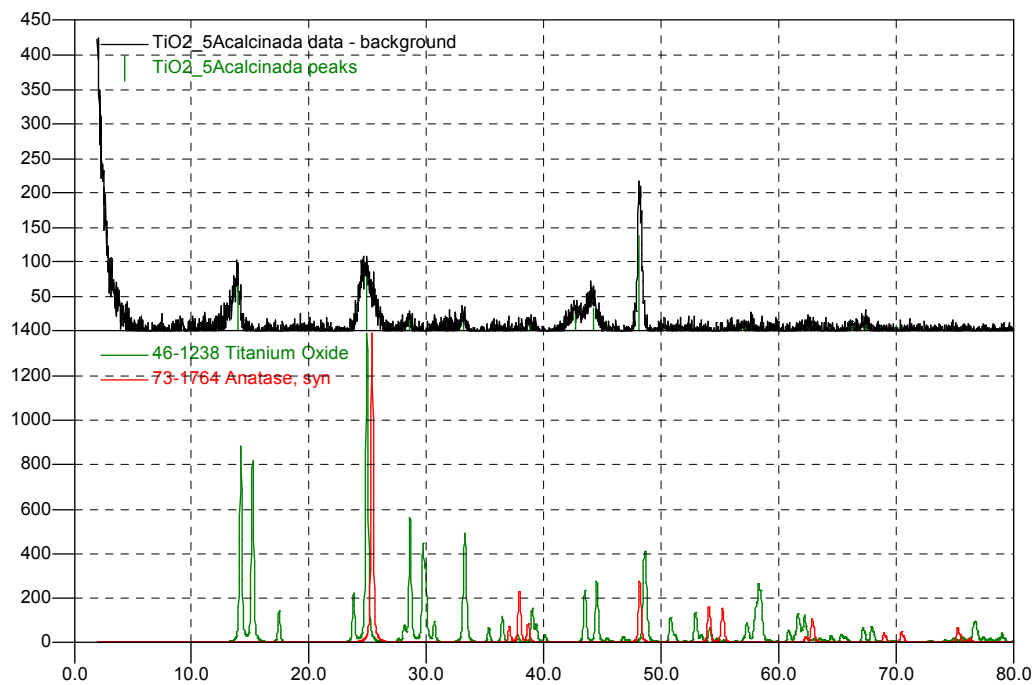


Figura 3.3-60

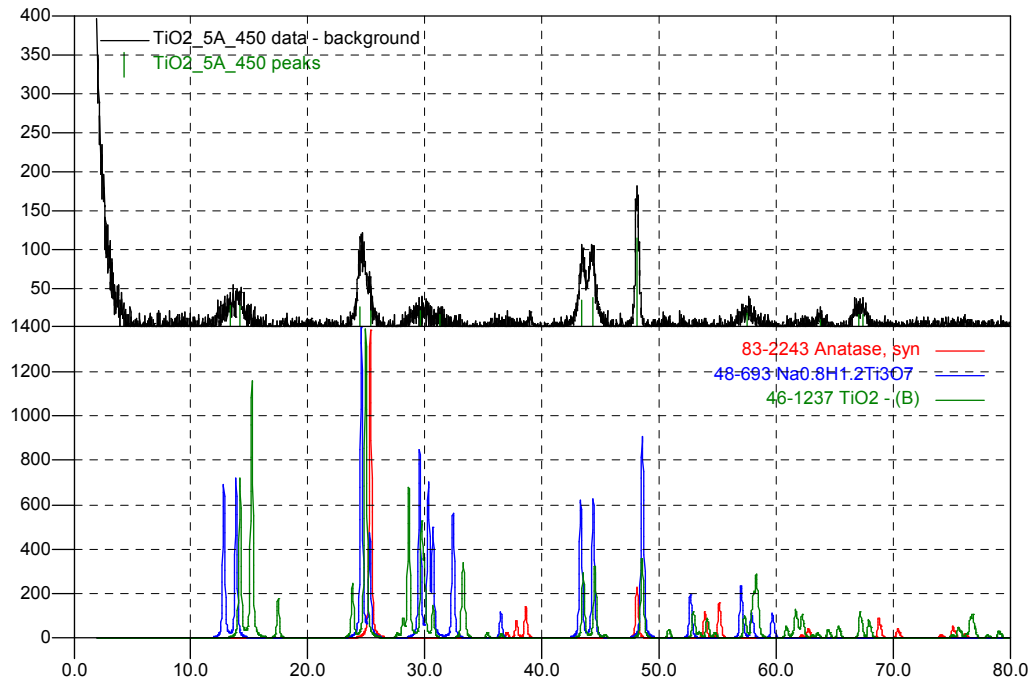


Figura 3.3-61

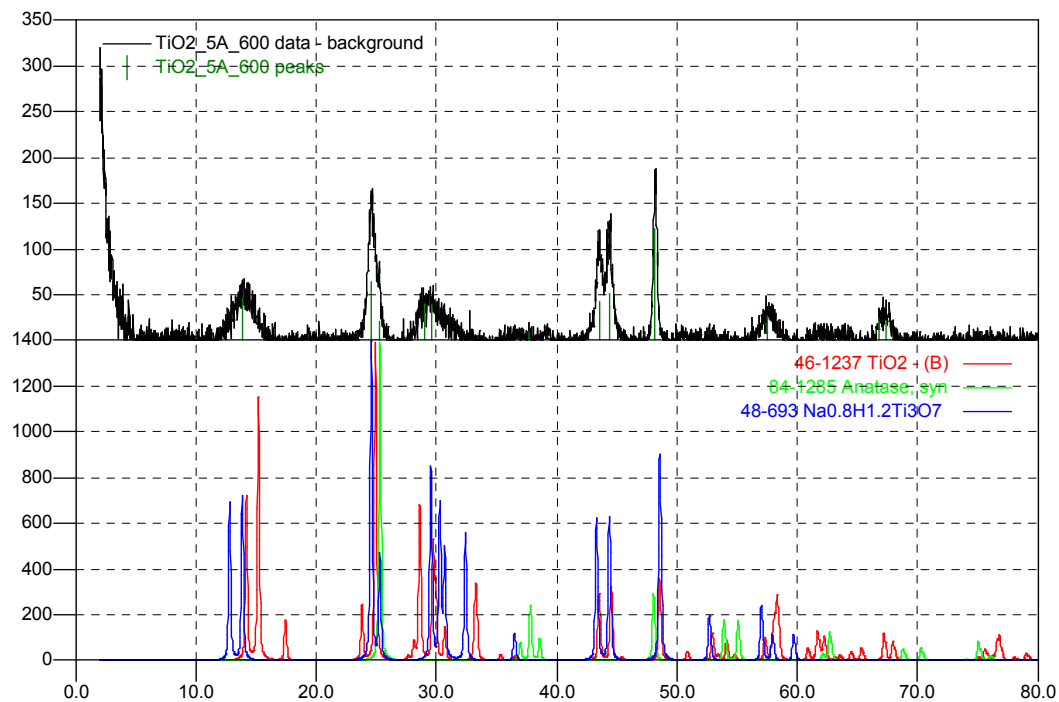


Figura 3.3-62

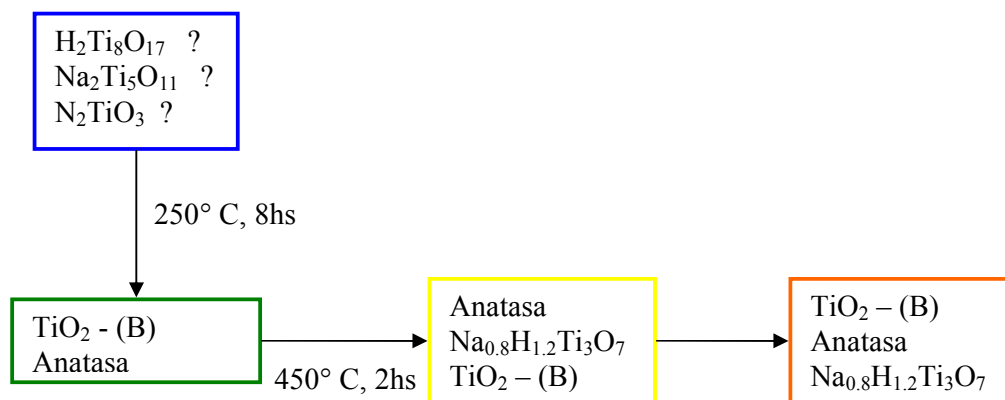


Figura 3.3-63 - Evolución de la estructura cristalina al calentar la muestra 5A.

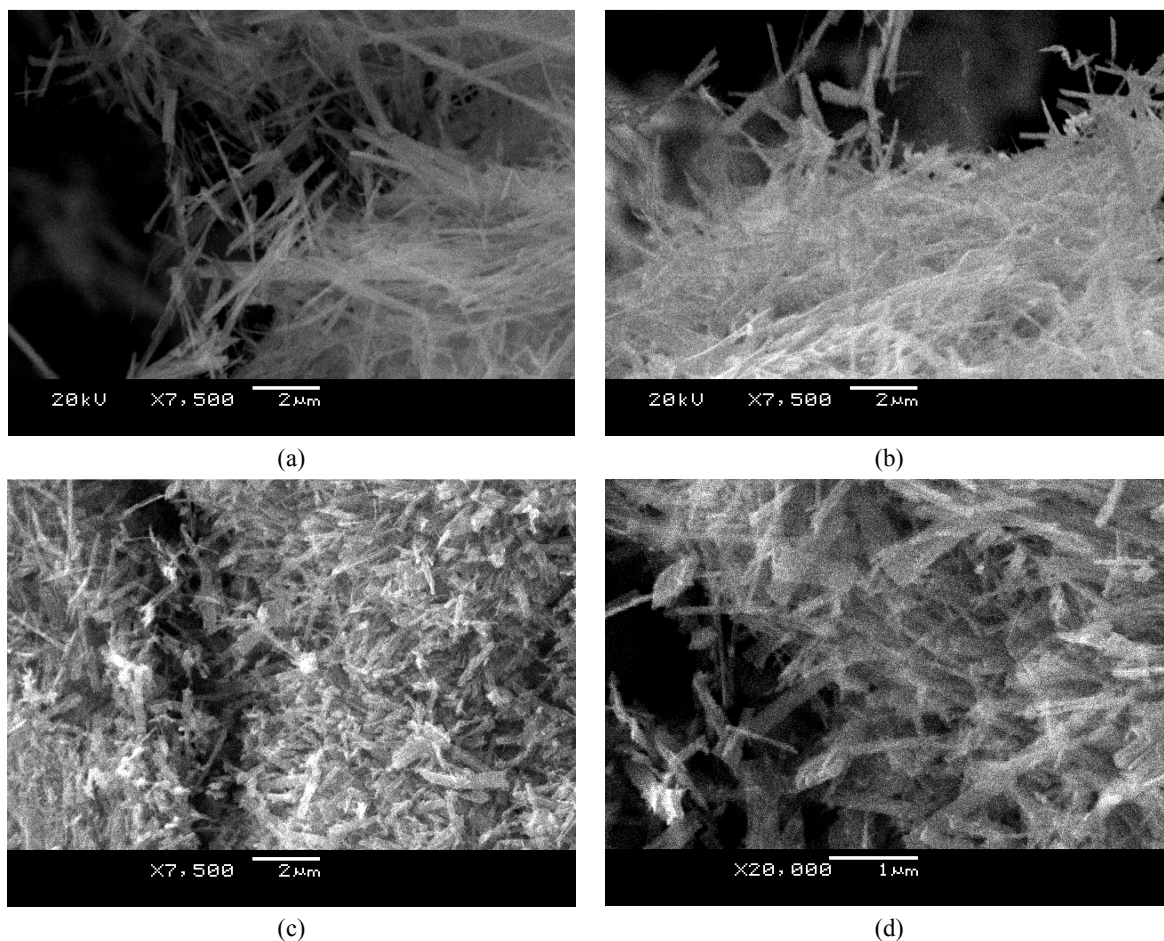


Figura 3.3-64 – Morfología de la muestra 5A antes (a), después del tratamiento térmico 8hs a 250°C (b) y después de calcinar 2hs a 600°C (c) y (d).

Se observa que aún calentando a 600°C se mantiene la relación de aspecto apareciendo estructuras tipo cintas o placas.

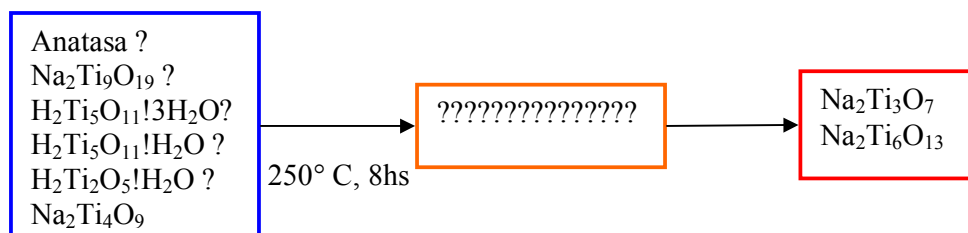
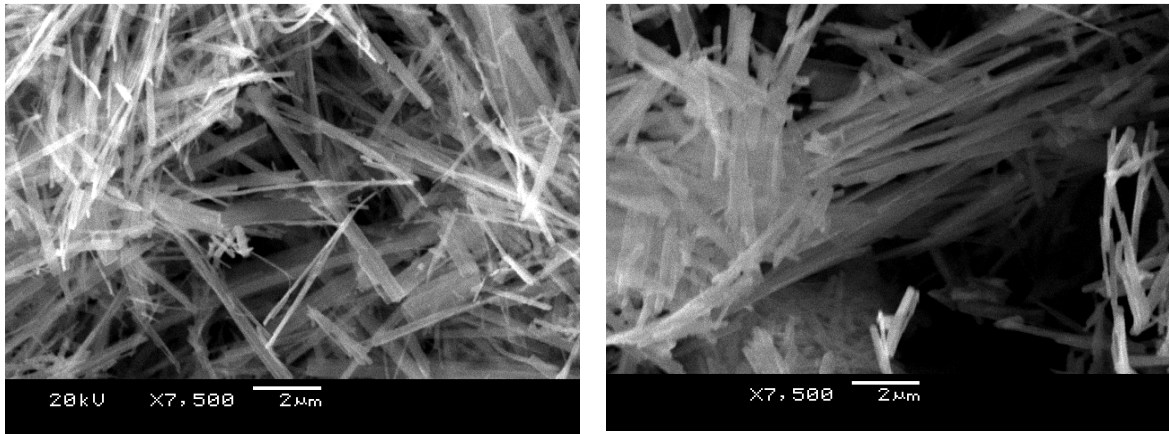


Figura 3.3-65 – Comportamiento de la muestra 5B al calcinarse.²⁸

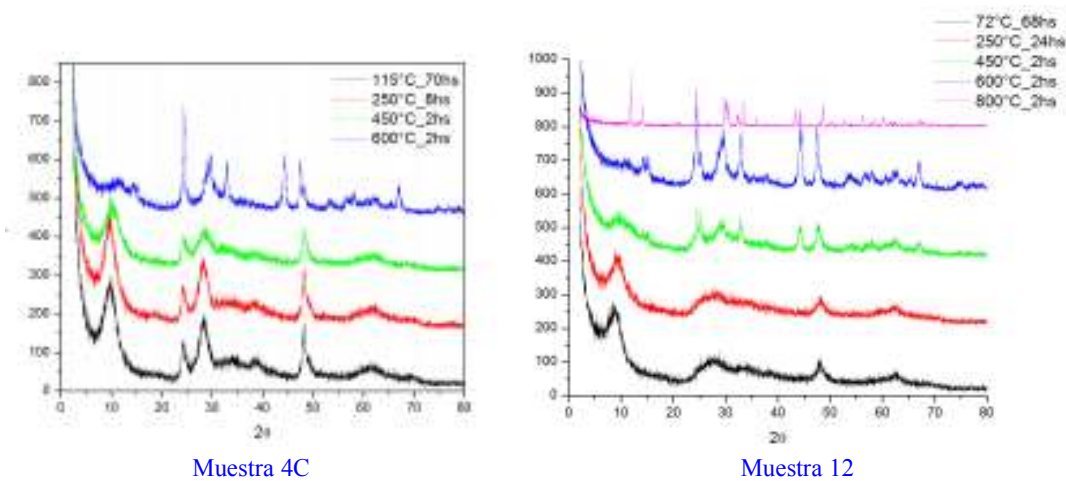
²⁸ OBS.: EL ARCHIVO ESTÁ DAÑADO DE TAL FORMA QUE SI AGREGO LA TEMPERATURA Y TIEMPO EN LA ÚLTIMA FLECHA DE CUALQUIERA DE ESTOS ESQUEMAS ME MODIFICA LOS CUADROS DE TEXTO DEL RESTO DEL DOCUMENTO ©!!!!



Muestra 5B – Calcinada 800°C por 24hs.

Figura 3.3-66

Se verifica que esta muestra mantiene la alta relación de aspecto, lo que no sucedió en el caso 3A, con un aparente crecimiento en el espesor de las varillas. Esto, nuevamente, concuerda con la dependencia del comportamiento ante el tratamiento térmico y el contenido de H de la muestra (que a su vez depende del agente de lavado) observada por diversos grupos.²⁹

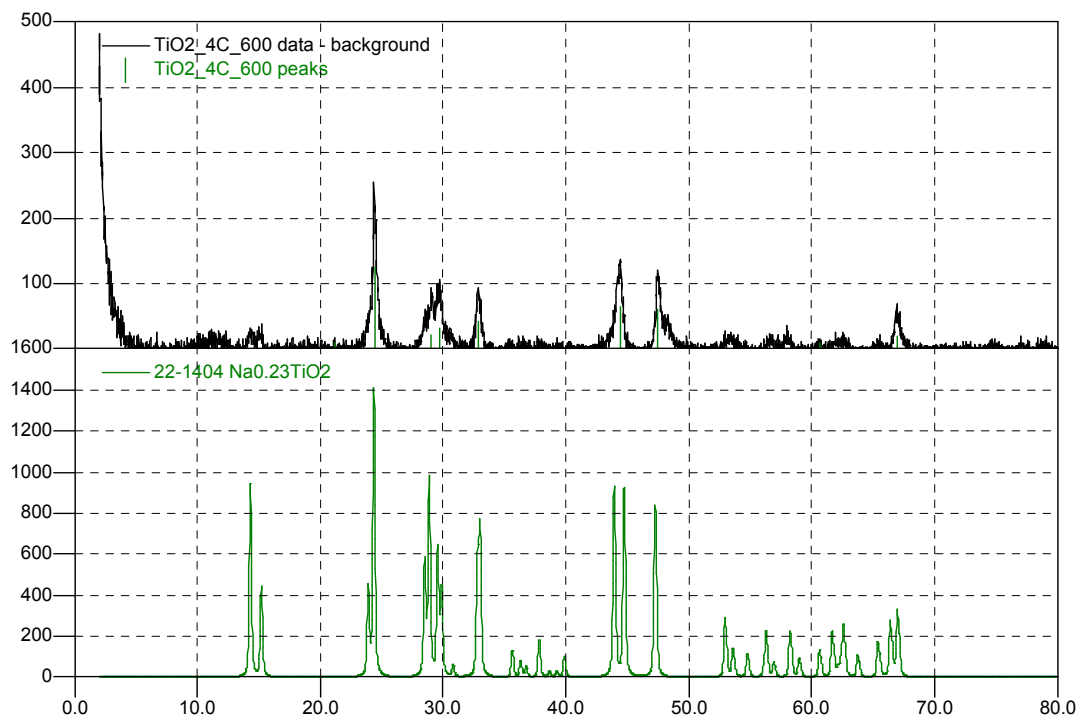


Muestra 4C

Muestra 12

Figura 3.3-67

²⁹ Menzel et al,



La muestra 12 calcinada a 800°C consiste en $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (pdf. No 73-1398). Cabe señalar, que se utilizaron grandes cantidades de NaOH para lograr la precipitación de TiO_2 , razón por la cual se obtuvo un titanato de sodio.

Por último cabe señalar que, en la amplia mayoría de los ejemplos vistos, al calcinar se observa un corrimiento de los picos hacia ángulos mayores lo que esta asociado a la disminución del espacio entre las láminas de octaedros TiO_6 en los titanatos laminares. Esto es de esperar ya que las estructuras se deshidratan al calentar perdiendo las moléculas de agua, así como los átomos de H y Na que se ubican justamente en este espacio interlaminar.

3.3.3 PROTOTIPOS DE CELDAS

1. Esquema del dispositivo

En la Figura 1 se muestra una foto de una celda tipo DSSC ensamblada por nuestro grupo. Las dimensiones de la misma son 5.5cm*3.3cm*4.5mm, siendo el área activa del fotoelectrodo de 9.8cm² (3.5cm*2.8cm). Ambos electrodos son vidrios conductores del

tipo ITO, y se encuentran desfasados 5mm, por lo que los contactos pueden realizarse directamente sobre los mismos, como se muestra en la Figura 2.

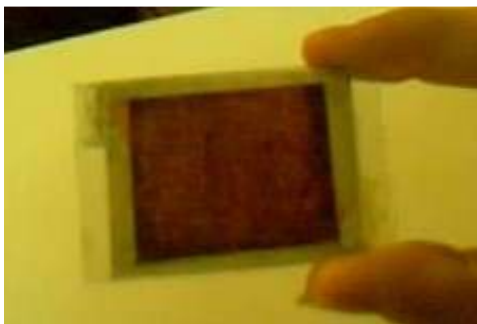


Figura 1 - Foto de un dispositivo.



Figura 2 - Contactos

Figura 3.3-68

En la siguiente figura se esquematiza un corte de la celda (el dibujo no está a escala):

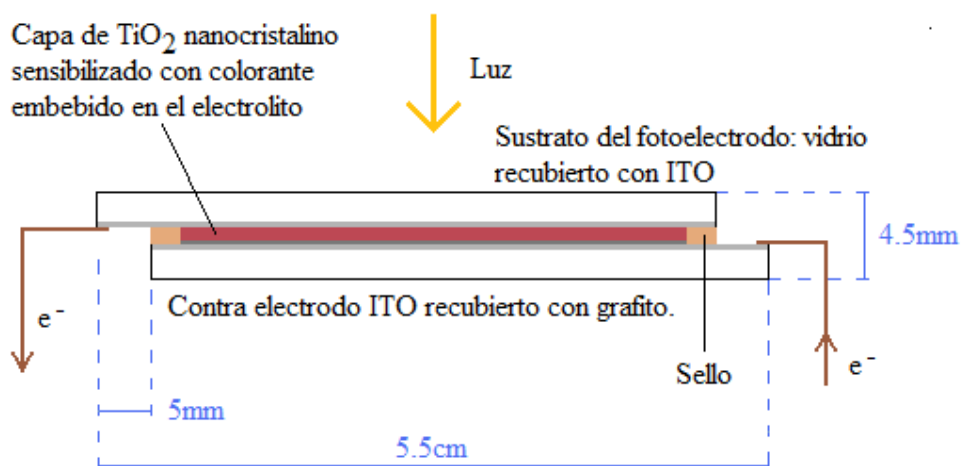


Figura 3.3-69 – Esquema de corte del dispositivo.

Cabe señalar que el tamaño del fotoelectrodo puede regularse para que sea compatible con el área iluminada por el equipo que se utilice para las medidas (es decir, podríamos hacerlos en dimensiones tanto menores como mayores al ejemplo de prototipo).

Con respecto a los contactos, también tenemos cierto margen para adaptarnos al equipo de medición, se le podrían adjuntar cables a los electrodos si eso fuese requerido para las medidas.

En la Tabla 1 se resumen los materiales utilizados para cada parte del dispositivo.

Tabla 1 – Materiales constituyentes de las celdas

Sustrato de electrodos	<i>Vidrios recubiertos con una capa fina de óxido de estaño dopado con indio (ITO, del inglés: indium tin oxide). El cátodo, a su vez, es recubierto por una capa de grafito.</i>
------------------------	---

Semiconductor	<i>Nanopartículas y otras nanoestructuras de TiO₂.</i>
Colorante	<i>Dyesol N719. RuL₂(NCS)₂:(TBA)₂ L=2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid TBA=tetrabutylammonium</i>
Electrolito	<i>Dyesol EL-141</i>

En la Tabla 2 se listan rangos de valores para los distintos parámetros de eficiencia de las celdas, reportados en bibliografía³⁰ por diferentes grupos.

Tabla 2 – Parámetros eléctricos reportados.

Jsc(mA/cm ²)	16,7 - 21,5
Voc(V)	0,7 - 0,87
Fill factor	0,7 - 0,76
Eficiencia	10 - 11.1

Estos datos corresponden a récords reportados al 2007 por grupos de larga trayectoria en la investigación de este tipo de dispositivos. En la etapa en la que nos encontramos esperamos obtener valores sensiblemente menores a estos. A modo de ejemplo, el dispositivo de la Figura 1 iluminado con luz solar (correspondiente a las 15hs aprox.) arrojó los siguientes resultados: $V_{oc} = 550mV$, $I_{sc} = 10.8mA$ ($Jsc = 1.1mA/cm^2$).

3.3.4 Cálculos

³⁰ Synthesis of Morphology-Controlled Titania Nanocrystals and Application for Dye-Sensitized Solar Cells. Montonari Adachi, Jinteng Jiu and Seiji Isoda. Current Nanoscience, 2007, 3, 285-295

3.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.4.1 Síntesis de nanoestructuras de TiO₂ y titanatos

Según lo expuesto en el capítulo anterior, mediante los distintos métodos empleados se obtuvo una amplia variedad de estructuras nanométricas y micrométricas. Estas estructuras consisten de dióxido de titanio y titanatos laminares de sodio e hidrógeno dependiendo esta composición tanto del método hidrotermal como del procedimiento de lavados. Como se verá con más detalle a continuación, resulta evidente de los resultados expuestos, que el lavado juega un papel importante en la estructura, cristalinidad y morfología del producto final.

Existen numerosos artículos en los que se estudia la influencia de distintos parámetros en los resultados obtenidos vía métodos hidrotermales, siendo poco claros y, en algunos casos contradictorios, los resultados reportados.

Menzel y colaboradores³¹ realizan síntesis hidrotermales a presión atmosférica, determinando que la fase cristalina inicial es un parámetro clave para la morfología de las estructuras finales, obteniendo estructuras huecas para el caso de mezclas de rutilo-anatasa y estructuras macizas en el caso del uso de fases puras manteniendo el resto de las condiciones fijas. Por otro lado, encontraron que el tamaño de partícula inicial influye en la conversión. Por último, indican que la temperatura y tiempo de reacción, así como la fracción sólido/líquido influyen en la forma y tamaño de las estructuras obtenidas por lo que defienden la hipótesis de un mecanismo de formación del tipo disolución – recristalización. Según este trabajo, el procedimiento de lavado no tiene influencia significativa en la morfología general pero sí en propiedades como el área específica y comportamiento frente al tratamiento térmico. Observaron que los nanotubos que fueron obtenidos en muestras lavadas con HCl sufren una dramática pérdida en su relación de aspecto al ser calentados a 450°C durante 2hs y transformados en anatasa. Sin embargo, Wang *et al*³² sintetizan nanotubos de anatasa a partir de TiO₂ P25 lavando con HCl y agua destilada y posteriormente calentando a 400° C durante dos horas.

Por su parte Tsai y Teng³³, demostraron que la temperatura de reacción afecta la conversión de las partículas a hojas, ellos defienden que luego la velocidad de remoción de carga así como el estado final de cargas electrostáticas en el TiO₂ luego en el lavado con HCl, afecta el enrollamiento de las láminas de TiO₂ a nanotubos. En su trabajo, también analizan que existe una temperatura óptima para obtener un máximo en el área superficial y el volumen de poros. Con respecto a la estabilidad térmica de los nanotubos, encontraron que estos permanecen en forma tubular hasta los 400°C. El aumento de la temperatura hasta 600° C provoca un sinterizado de los nanotubos que

³¹ Menzel R., Peiró A. M., Durrant J. R., Shaffer M. S. P., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6059-6068

³² Wang D., Yu B., Zhou F., Wang C., Liu W., *Materials Chemistry and Physics*, **2009**, 113, 602 - 606

³³ Tsai C-C., Teng H., *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4352-4358

toman forma de bastones los que luego se aglomeran a temperaturas superiores (800°C) para formar estructuras cilíndricas de mayor tamaño.

Kolen'ko y colaboradores³⁴ obtienen nanorods de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ al lavar sólo con agua y $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ luego de lavar con HCl , partiendo en este caso de material amorfo, confirmando el intercambio iónico durante el lavado ácido.

Nanotubos de titanatos de estructura de trititanato y fórmula general $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $0 < x < 2$ y $n < 1.2$ dependiendo del grado de intercambio iónico en los lavados con HCl son obtenidos por Morgado Jr. Y colaboradores³⁵. En estos compuestos, las moléculas de agua son retenidas en el espacio entre láminas de los titanatos laminares.

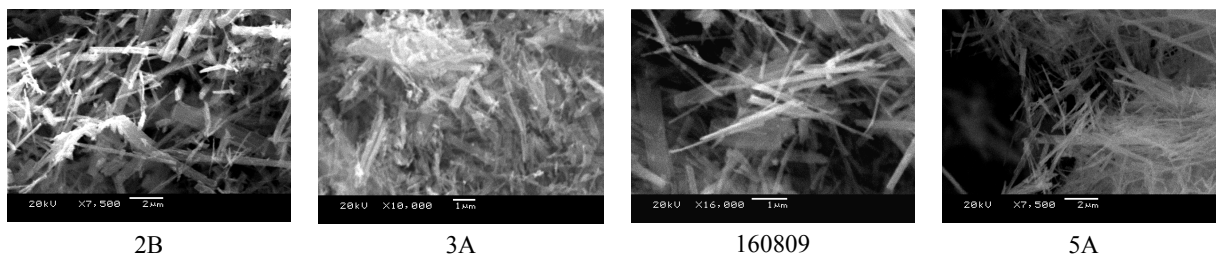
En los siguientes apartados se estudiarán por separado los productos obtenidos a partir de cada una de las rutas sintéticas.

i. Síntesis hidrotermal bajo presión endógena

Observaciones generales:

Morfología

Se verificó que mediante este método, variando los distintos parámetros de reacción, es posible obtener materiales de diferentes morfologías de alta relación de aspecto, partiendo tanto de anatasa nanoestructurada, de rutilo micrométrico o de mezclas de ambos. En la Figura 3.4-1 se muestra un resumen para ejemplificar la diversidad de morfologías obtenidas, en el esquema presentado más adelante (ver Figura 3.4-5) se relaciona las condiciones del tratamiento hidrotermal con la morfología observada por microscopía de barrido.



³⁴ **FALTA KOLEN'KO**

³⁵ Morgado Jr. E., de Abreu M. A. S., Pravia O. R. C., Marinkovic B. A., Jardim P. M., Rizzo F. C., Araújo A. S. *Solid State Science* **2006**, 8, 888 – 900.

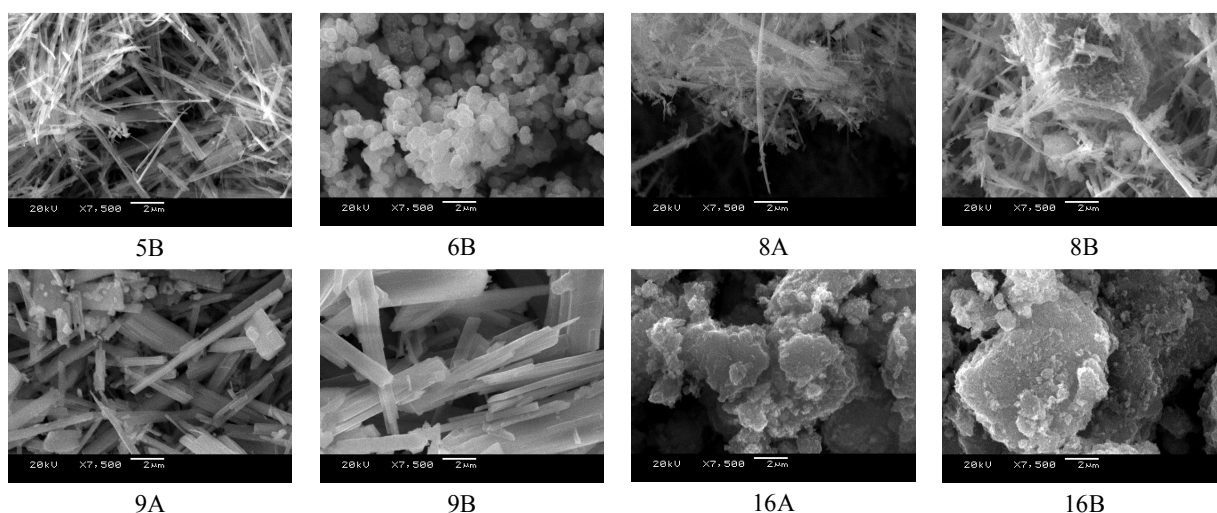


Figura 3.4-1 – Ejemplo de las distintas morfologías obtenidas.

Resulta imposible determinar por SEM presencia de nanoestructuras huecas. La muestra 5A fue analizada con TEM para tratar de ahondar en este punto pero tampoco se tuvo éxito ya que no se pudo concluir al respecto (ver Figura 3.3-14). Cabe señalar que otra herramienta útil a la hora de discernir si se trata de estructuras huecas o no es el estudio de área específica y volumen de poro de las muestras. En este aspecto se realizaron para esta muestra un par de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno³⁶ (ver Figura 3.4-2), utilizando el método de BET para determinar el área específica y el método DR para ver el volumen de microporos. Debido a problemas con la bomba turbomolecular del equipo, no se puede asegurar que el degaseo de la muestra haya sido efectivo. Por lo que el valor de área específica obtenido representa una cota inferior. Es decir, el dato experimental es de $25\text{m}^2/\text{g}$, lo que implica que el área específica real es mayor o igual a $25\text{m}^2/\text{g}$. Resulta interesante notar que este número es del orden del obtenido al realizar un cálculo sencillo, suponiendo varillas cilíndricas (macizas) de anatasa de 4 micras de longitud y 100nm de diámetro.

Volumen varilla (m^3)	3.14E-20
Volumen celda unidad anatasa (m^3)	1.36E-28
Unidades de fórmula por celda	4
Masa por celda (g/celda)	5.30713E-22
Densidad (g/m^3)	3.90E+06
Masa varilla (g)	1.22657E-13
Área de la varilla (m^2)	1.27E-12
Área específica (m^2/g)	10.4

³⁶ Las medidas fueron realizadas por Marta Sergio y Carolina de los Santos, Cátedra de Fisicoquímica, Facultad de Química, UDELAR. Equipo utilizado: *Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report*.

Han sido reportados previamente resultados en los que el área específica es mayor a la correspondiente estimada asumiendo cilindros perfectos según la morfología de la muestra. Esta diferencia ha sido atribuida a la inserción de moléculas de N_2 en las galerías formadas entre las láminas en los compuestos de titanatos laminares o a cavidades internas generadas por pliegues irregulares³⁷.

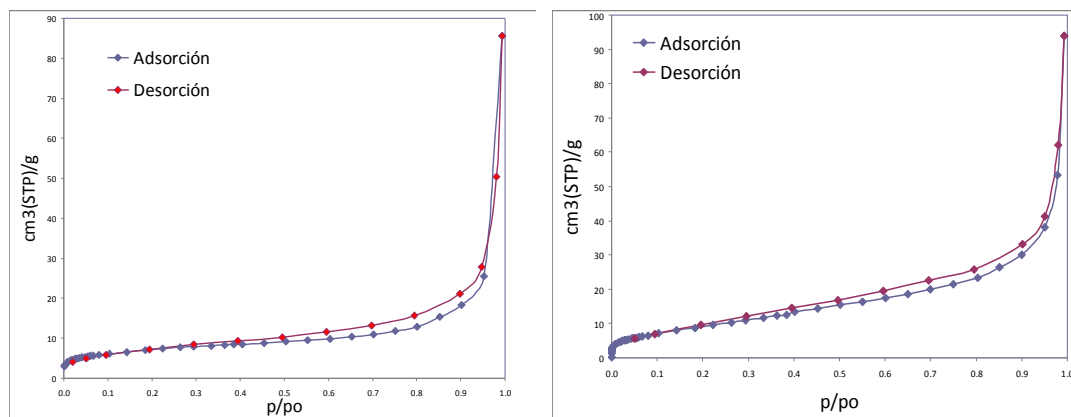


Figura 3.4-2 – Isothermas de adsorción – desorción para la muestra 5A.

Estructura cristalina

A partir de análisis por difracción de rayos X, se determinó que los productos obtenidos consisten, en la mayoría de los casos, de una mezcla de fases de óxidos de titanio y titanatos laminares de sodio e hidrógeno (ver Tabla 3.3-1). El análisis de los diagramas resulta particularmente dificultoso debido a que se trata de mezclas de fases de materiales nanoestructurados por lo que se observan máximos anchos de difracción que presentan superposición y alto background. Sumado a esto, al tratarse, en mucho de los casos, de materiales tipo varillas largas las muestras son propensas a orientaciones preferenciales modificando la relación de intensidades de los máximos de intensidad.

Por lo general, para estas muestras, la zona de ángulos bajos ($2\theta < 20^\circ$, $d > 4\text{\AA}$) corresponde al espaciado entre láminas. En general la presencia de máximos en esta región prueba que los productos tienen una estructura de tipo titanatos laminares³⁸. Por otro lado, gran parte de los diagramas de difracción de polvo presentan un pico definido en $2\theta = 48^\circ$ que corresponde al espaciamiento interplanar de la familia de planos (200) de la fase anatasa. Resulta importante notar que esta distancia corresponde a la separación Ti-O en el plano ecuatorial de los octaedros TiO_6 que, como ya fue mencionado, son el bloque de construcción de los titanatos laminares. Por otro lado, en

³⁷ Menzel R., Peiró A. M., Durrant J. R., Shaffer M. S. P., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6059-6068

³⁸ Menzel R., Peiró A. M., Durrant J. R., Shaffer M. S. P., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6059-6068

algunos casos este pico es menos ancho que los restantes del diagrama probando la anisotropía de la muestra, verificando la alta relación de aspecto de las estructuras.

En los acápites subsiguientes se desglosará la influencia de los parámetros en el producto de reacción.

INFLUENCIA DE LOS LAVADOS

Muestras sin lavar

Como ya fue mencionado en el capítulo anterior, las muestras sin lavar se hidratan al morterearlas para medirlas por difracción. Debido a la alta concentración de soda que presentan, las mismas se carbonatan en presencia de aire, lo que se vio claramente reflejado en los diagramas de las muestras 1 y 4A (ver Figura 3.3-4 y Figura 3.3-33). Debido a este cambio inducido en las muestras, las mismas no fueron vistas al microscopio electrónico.

Se observó una muestra sin lavar perteneciente al batch 18³⁹, la cual presenta un aspecto notoriamente diferente a la correspondiente lavada con agua (18 B), ver Figura 3.4-3. Sin embargo, esta muestra no presenta nanoestructuras de alta relación de aspecto que se evidencien por SEM. Por lo que resultaría interesante ver una muestra sin lavar correspondiente a los batches que presentan morfología de varillas, de esta forma podría verificarse si éstas están presentes antes o si son consecuencia justamente del proceso de lavado. Menzel y colaboradores mostraron la presencia de fibras nanométricas de decenas de micrómetros de longitud antes del lavado. A su vez, Das *et al* realizaron un estudio en el cual demuestran que la formación de las nanoestructuras se da después de las primeras horas del tratamiento hidrotermal al dividirse las láminas nanométricas que se forman durante los primeros minutos del tratamiento⁴⁰.

³⁹ La muestra fue observada húmeda.

⁴⁰ Das K., Panda S. K., Chaudhuri S., *Journal of Crystal Growth* **2008**, 310, 3792 - 3799

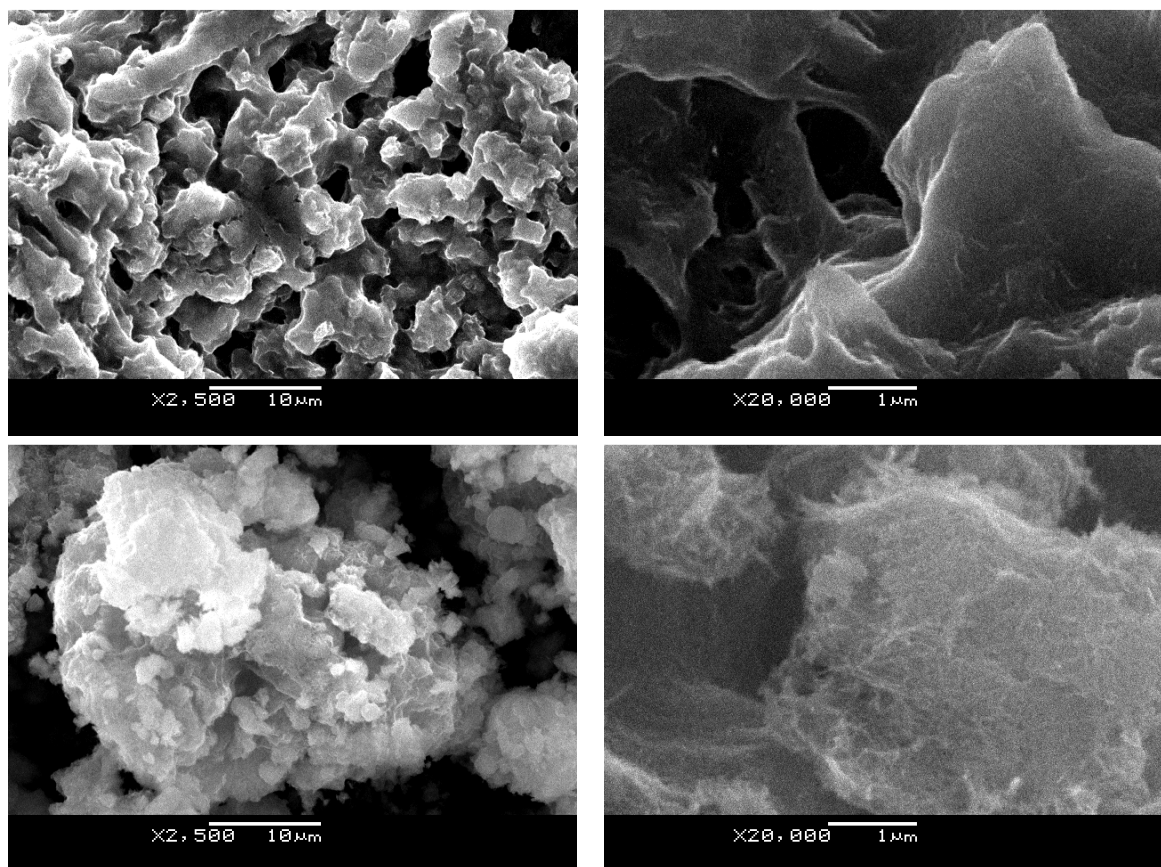


Figura 3.4-3 – Comparación de morfología antes y después del lavado con agua destilada para muestra correspondiente al batch 18.

HCl vs. H₂O

Al comparar los diagramas de DRX de muestras pertenecientes al mismo batch, las cuales varían únicamente en la forma en las que fueron lavadas, se concluye que la estructura cristalina final depende fuertemente del agente de lavado. Las muestras pertenecientes a los batches 5, 6, 8, 9, 16, 18, 19, 20, y 21 (que corresponden a todos los casos de tratamiento hidrotérmal bajo presión endógena a los que se les practicaron lavados con distintos agentes) son pruebas claras de esta afirmación.

En particular, se observó en reiteradas oportunidades, para los casos de condiciones de síntesis menos extremas (menores temperaturas y tiempo de reacción o bien presión atmosférica) y partiendo del polvo A (batches 19, 4 y 15⁴¹) que la estructura del producto obtenido luego de lavar con HCl y agua es anatasa, mientras que para la fracción de la muestra lavada sólo con agua se obtienen titanatos laminares. También se observó que para estas condiciones, al partir de mezclas de polvos A - R, sólo la fracción de anatasa parece sufrir modificaciones estructurales (20, 7, 11, 13⁴²), o al menos parte del rutilo permanece sin modificarse. Esto es coherente con el menor tamaño de partícula de la

⁴¹ Los batch 4 y 15 fueron realizados en reflujo (tratamiento hidrotérmal a presión atmosférica).

⁴² Los batches 7, 11 y 13 corresponden a síntesis en reflujo.

anatasa de partida y la mayor estabilidad de la fase rutilo. Cómo se verá más adelante, lo mismo ocurre en los tratamientos hidrotermales a presión atmosférica. Más aún, el mismo fenómeno fue observado en los batchs 6 y 18 cuyo material de partida fue rutilo. Si bien la temperatura para el batch 6 fue elevada, el tiempo de reacción fue relativamente pequeño (22,5hs), y se constató que el cierre del autoclave no fue hermético por lo que la presión no debe haber alcanzado el valor correspondiente a esa temperatura. Por otro lado, el batch 18 fue realizado en autoclave a una temperatura intermedia (140°C) durante 24 horas. En este caso, que la estructura del material obtenido luego de lavar con HCl sea anatasa es un claro indicio de que se está dando un mecanismo de disolución-recristalización.

Con respecto a la dependencia de la morfología, para los casos que se obtuvieron estructuras tipo varillas, se observa que las lavadas sólo con agua presentan, a grandes rasgos, similar geometría pero un mayor tamaño (ver batchs 5, 8, y 9). Esto está de acuerdo con lo reportado por Menzel y colaboradores⁴³ indicando que el procedimiento de lavado no tienen una influencia significativa en la morfología general de los productos, pero que si afecta en otras propiedades como ser área específica y el comportamiento durante el tratamiento térmico.

En los casos de las muestras realizadas en condiciones menos agresivas, se tienen microscopías comparativas del batch 4, las imágenes no son concluyentes pero se observa que en el caso del lavado con agua el material es más atacado (ver Figura 3.3-34 y Figura 3.3-35). Para este caso se dispone de microscopías TEM que indican presencia de estructuras cilíndricas (Figura 3.3-36). Nuevamente no es posible demostrar que si se trata de tubos, por lo que el área específica podría ser decisiva en este aspecto. Si efectivamente se demostrara que existen nanotubos en la muestra lavada sólo con agua, no siendo así en la lavada con HCl, esto estaría relacionado con la afirmación de Yuri V. Kolen'ko et al⁴⁴ que sostienen que durante el tratamiento térmico al aire de nanotubos de $\text{H}_3\text{Ti}_3\text{O}_7$ estos se transforman en anatasa y pierden su morfología. En el mismo trabajo se obtienen nanorods de $\text{H}_3\text{Ti}_3\text{O}_7$ luego de lavar con HCl 0.1M muestras sintetizadas utilizando método hidrotermal con autoclave. También se menciona que en la literatura se reportan NT para temperaturas hidrotermales más bajas y precursores más cristalinos.

Debido a la reportada pérdida de morfología durante el tratamiento térmico de los nanotubos de titanatos de hidrógeno, se disminuye la temperatura del secado de los productos que inicialmente era 115°C a 70°C. Pero esto no modificó los resultados obtenidos.

Según Menzel, sólo las muestras lavadas con ácido se transforman a anatasa. Aparentemente, los iones de sodio retenidos en las muestras lavadas con agua

⁴³ Menzel R., Peiró A. M., Durrant J. R., Shaffer M. S. P., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6059-6068

⁴⁴ Kolen'ko Y. V., Kovnir K. A., Gavrilov A. I., Garshev A. V., Frantti J., Lebedev O. I., Churagulov B. R., Van Tendeloo G., and Yoshimura M., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4030 - 4038

estabilizan la estructura de titanatos. Luego del tratamiento ácido, los iones sodios son remplazados por protones y agua los que pueden ser removidos en forma relativamente fácil mediante deshidratación. La morfología general luego del templado también depende del contenido de sodio. En forma no sorprendente, las muestras lavadas con agua, que no se convierten en anatasa, en general retienen su estructura de alta relación de aspecto, aunque aparece algo de material granular policristalino. Por otro lado, la respuesta de las muestras lavadas con ácido, que si se convierten a anatasa, depende de la morfología de las nanoestructuras de titanatos. La conversión de nanotubos conlleva a una dramática pérdida de relación de aspecto, lo que sugiere que la forma tubular no es favorable para anatasa. Sin embargo, las estructuras nanofibrosas mantienen su alta relación de aspecto; aparentemente, las fibras son suficientemente largas como para convertirse en anatasa policristalina sin un debilitamiento crítico. Este argumento refuerza la hipótesis de que la muestra 5A consta de varillas macizas, no tubulares, ya que estas no pierden su morfología al someterse a calentamiento (Figura 3.4-4).

Se podría pensar que en realidad no se obtuvo la fase anatasa luego del lavado con HCl y secado sino que ya estaba antes. Esto implicaría que para los casos mencionados no hubo modificación en la fase cristalina durante la síntesis. Sin embargo, en las muestras 6A y 18A el material de partida es rutilo, por lo que si no se trata de la desestabilización de NT de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ durante el secado, se trata de conversión de rutilo a anatasa durante el tratamiento hidrotermal y/o el procedimiento de lavado. Según Chien-Cheng et al. el tratamiento hidrotermal convierte al rutilo en anatasa.

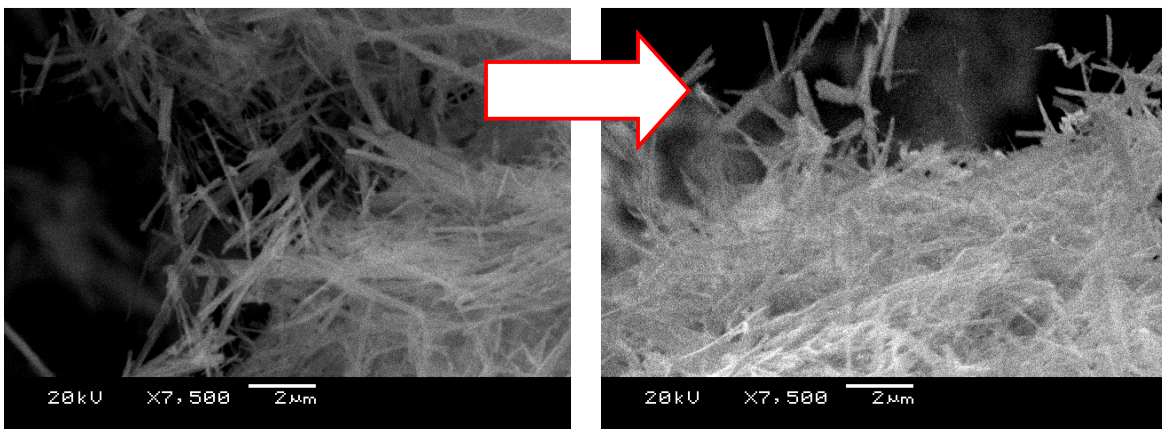


Figura 3.4-4 – Morfología de la muestra 5A antes y después del tratamiento térmico a 250°C.

Por último, algo más que estaría reforzando la hipótesis de la formación de nanotubos para estos casos de condiciones más leves es que los patrones de DRX poseen similares características a los reportados en bibliografía. Si bien la información que estos proveen es acerca de la estructura cristalina de las muestras, el ancho de los picos, su baja intensidad, y la forma del background están relacionados con la morfología de las nanoestructuras.

Color de las muestras

Otra diferencia observada en algunas muestras del mismo batch es que, las lavadas con HCl para las cuales se observa anatasa en el patrón de DRX presentan color amarillento (4B, 7A, 13A, 15A), en comparación con las lavadas sólo con agua que son blancas. Considerando la disminución del gap que ocurre al disminuir el tamaño de nanopartículas de semiconductores⁴⁵, el color observado estaría indicando la presencia de nanopartículas de menor tamaño que las del material de partida. **Queda pendiente el refinamiento de uno de estos diagramas (preferentemente 4C) para la estimación del tamaño de partícula utilizando Scherrer.**

Otras muestras que presentaron color amarillento son la 10 obtenida por el método sonoquímico y la 12 que corresponde a una hidrólisis de precursor glicolado partiendo de TBT y etilenglicol. A diferencia de los casos anteriores, estos productos no son anatasa. Por DRX se ve señal a ángulos bajos indicando estructura tipo titanatos laminares, siendo los picos poco definidos y alto background dando la pauta de que se trata de un material bastante amorfo o bien de dimensiones muy pequeñas. Por microscopía SEM no se observan estructuras de alta relación de aspecto.

Intensidad del tratamiento con ultrasonido entre lavados

Comparando las muestras 3A y 3B, se verifica mayor homogeneidad de morfología general de la muestra para el caso 3B, comparar imágenes (a) y (b) de Figura 3.3-9, siendo varillas de mayor largo. Esto indicaría que el ultrasonido intenso puede romper las estructuras obteniéndose un material más heterogéneo.

No se observan diferencias significativas al aumentar considerablemente el tiempo de ultrasonido entre lavados, en lo que respecta a la estructura cristalina (ver batch 3, Figura 3.3-10).

Con respecto a la morfología se ve un material muy heterogéneo y con poca geometría en el caso de la muestra más ultrasonificada (Figura 3.3-9). Queda pendiente la comparación con la fracción de menor tiempo de ultrasonido.

Lavado extenso con HCl

Las muestras 11A y 11B se lavaron según se indica en San Hua Lim et al. El resultado es similar al obtenido con los lavados convencionales con HCl y agua, ya que se obtiene anatasa. Sin embargo, aparece un pico no identificado cercano a 18°.

⁴⁵ **Agregar referencia.**

En la figura a continuación se esquematiza la morfología obtenida para distintas combinaciones $t - T$.

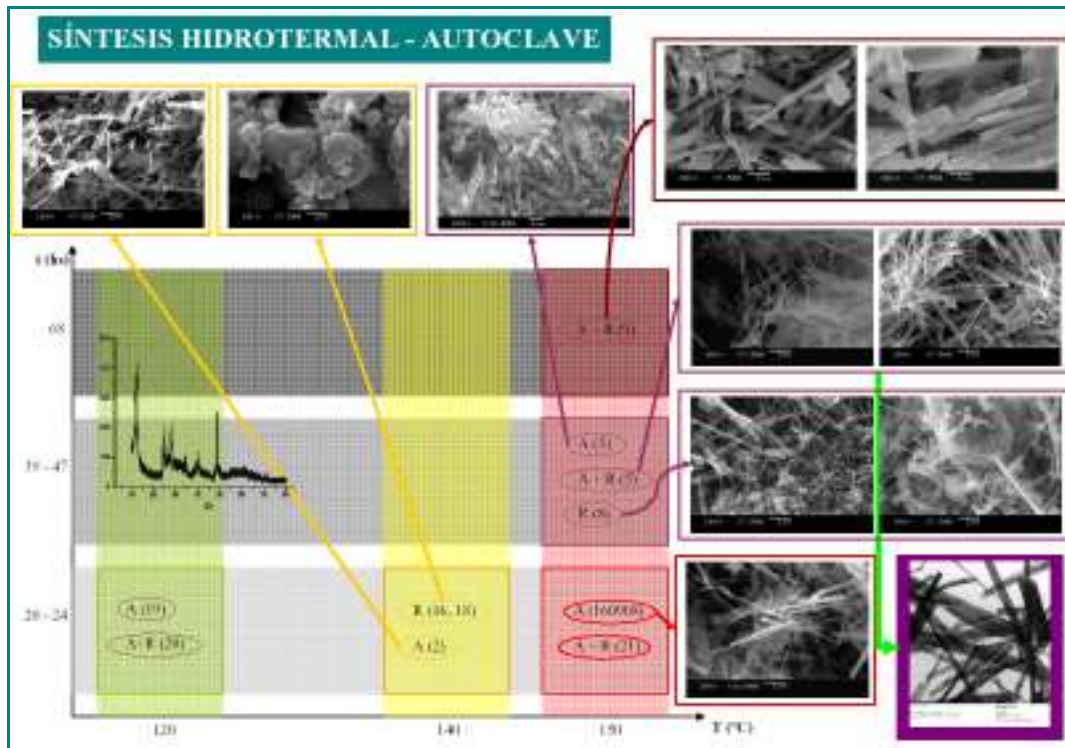


Figura 3.4-5 – Esquema morfología en función de los parámetros de síntesis T, t.

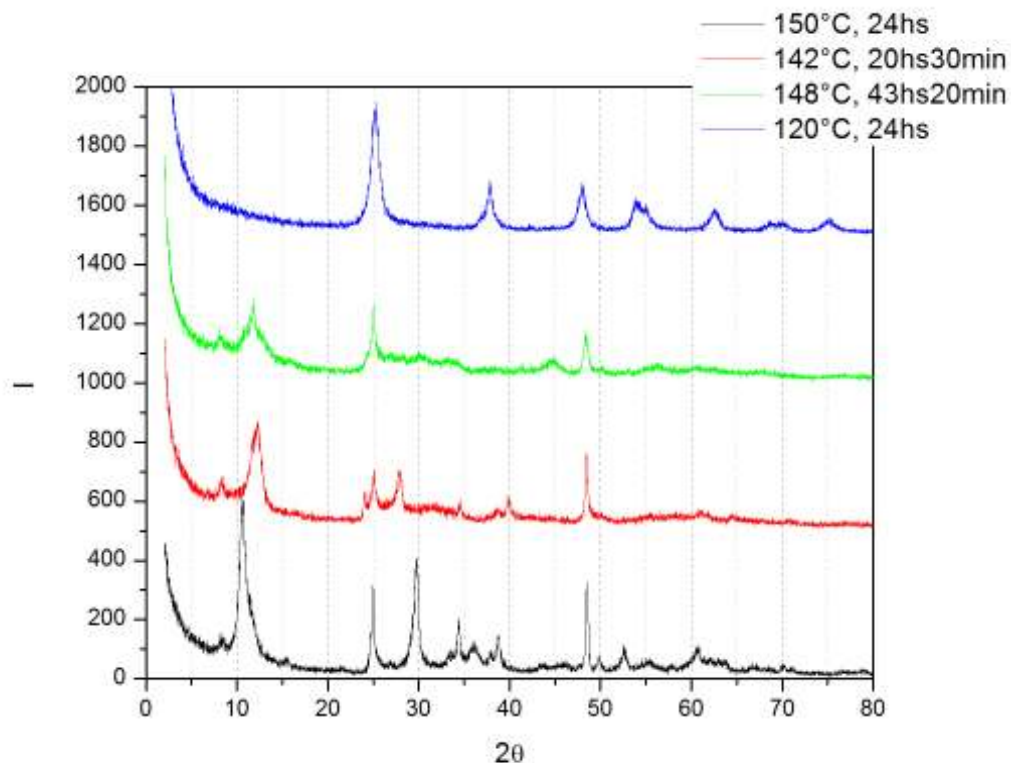
Observaciones generales:

- Existe un rango de valores t-T para los cuales se observa la formación de estructuras de alta relación de aspecto tipo varillas. A altas temperaturas y tiempos prolongados de tratamiento hidrotermal (150°C – 68hs), se favorece la formación de estructuras de gran tamaño. Por otro lado a temperaturas y tiempos menores (120°C – 20-24hs) no se observa estructuras tipo varillas. Sin embargo, no se descarta la formación de NT de menor tamaño bajo estas condiciones que no se vean por SEM.
- A su vez, se observa que se requieren temperaturas mayores (150° C) para obtener estructuras tipo varillas a partir de rutilo micrométrico. Si bien el batch 6 demuestra que esta temperatura durante 24hs sería suficiente para disolver el rutilo, el batch 21 (en el que se parte de una muestra A+R) muestra que una fracción de rutilo de partida no se modifica durante el tratamiento.
- Con respecto a la anatasa pura como material de partida, a temperaturas de 140°C o mayores, siendo 24 horas suficiente. Períodos mayores parecen ir en

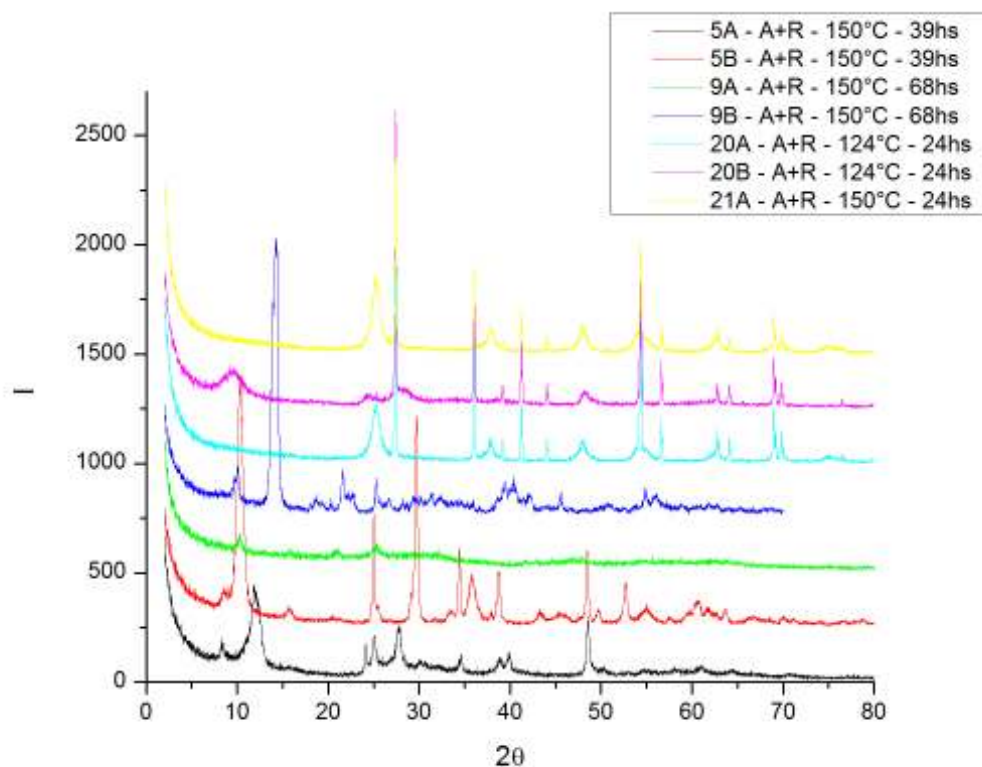
detrimento de la cristalinidad, geometría y heterogeneidad de las estructuras obtenidas (batch 3)⁴⁶.

En la gráfica siguiente se comparan los resultados obtenidos a partir de anatasa variando el tiempo y la temperatura del tratamiento hidrotermal. Se observa que luego del tratamiento a 120°C durante 24hs (muestra 19A) se obtiene nuevamente anatasa, esto puede deberse a que el material de partida no sufre modificaciones o a que se modifica y luego del lavado y secado vuelve a la estructura inicial. Las diferencias vistas por difracción de rayos X con respecto a la muestra del mismo batch lavada únicamente con agua destilada (19B), indica que la segunda opción es la correcta. No se tiene información sobre la morfología de esta muestra.

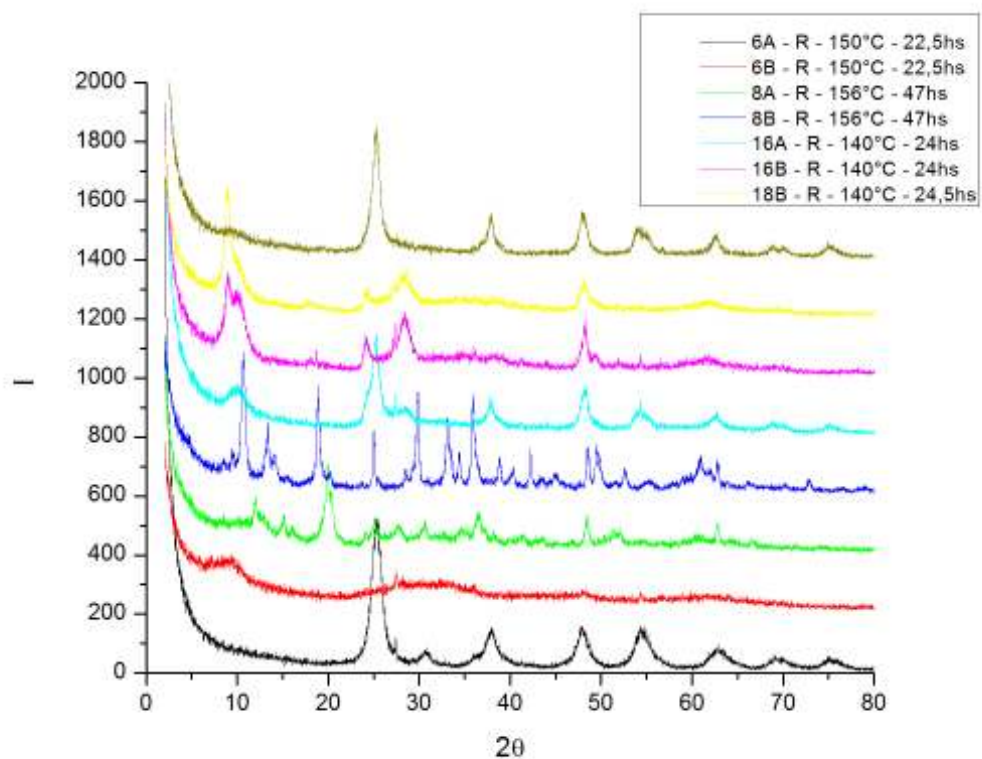
Con respecto a las dos muestras preparadas a 150°C, se observa que al duplicar el tiempo de reacción aparentemente disminuye la cristalinidad del producto obtenido.



⁴⁶ Recordar que falta ver muestra 3B por SEM para descartar efecto del intenso ultrasonicoado.



La fracción de rutilo permanece sin modificaciones para los casos de tratamientos de 24 hs.



Cabe señalar que en este caso para todas las condiciones ensayadas se observó la modificación del rutilo de partida inclusive para los casos de tratamientos de 24hs.

- Chien-Cheng et al. encontraron que la temperatura afecta en la conversión de las partículas a hojas (y por lo tanto a las estructuras de nanotubos resultantes) y en la conversión de anatasa a rutilo a altas temperaturas. El área superficial de los agregados de nanotubos aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor de 400m²/g a 130°C y luego disminuye al seguir aumentando la temperatura.
- [1] Se observa que el área superficial decrece drásticamente luego de la calcinación lo que supone una sinterización de los nanotubos. Según este estudio, hasta los 400°C la estructura permanece en forma de tubo pero a temperaturas mayores, los tubos se sinterizan para formar estructuras rodlike. Se ve que a 800°C las rodlike se aglomeran para formar estructuras cilíndricas de mayor tamaño.
- Las muestras 9A y 9B podrían estar afirmando el mecanismo de disolución-recristalización ya que las estructuras parecen ser prismáticas y macizas, por lo que no sería factible que sean el producto de enrollamiento. Son como cristales nano. Sin embargo, existen claras diferencias entre la morfología de el tratamiento A y el B.

INFLUENCIA DEL MATERIAL DE PARTIDA

Resulta evidente de lo expuesto anteriormente que los resultados obtenidos dependen del polvo de partida.

- La mezcla de rutilo y anatasa parece ser la mejor opción para la formación de estructuras de gran relación de aspecto de titanatos laminares⁴⁷. De hecho, otros grupos los han reportado usando mezclas similares de fases o TiO₂ amorfo como material de partida. Una posible explicación es que la mezcla de fases o el material amorfo contienen una alta concentración de defectos, estos desestabilizan el material de partida y aceleran la disolución inicial⁴⁸. La recrystalización subsecuente puede ocurrir de una solución concentrada de precursor, favoreciendo la rápida nucleación de pequeñas estructuras de alta relación de aspecto.

⁴⁷ Ver esta afirmación.

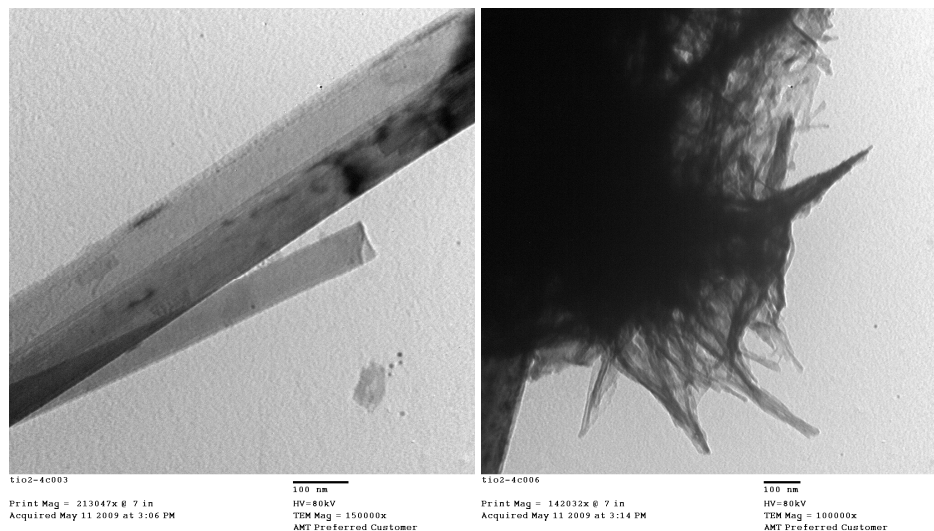
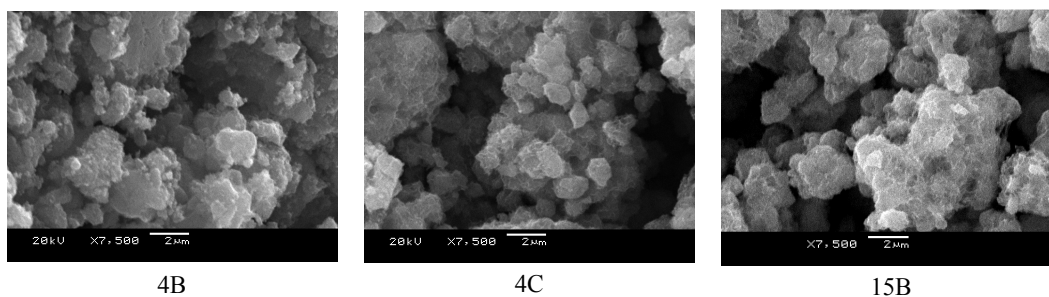
⁴⁸ Agregar referencia.

- El rutilo no parece ser afectado en la síntesis hidrotermal en reflujo.
- Para el caso de las síntesis en el autoclave se obtienen nanoestructuras de tipo fibras tanto para anatasa como para rutilo.

ii. Síntesis hidrotermal bajo presión atmosférica

Morfología

Según se expuso en el capítulo anterior, no se observaron estructuras tipo varillas para este medio (ver Figura 3.3-34, Figura 3.3-35, Figura 3.3-41 y Figura 3.3-42). Pero no se descartan nanoestructuras tubulares de menor tamaño (ver Figura 3.3-36).



Estructura

En este caso, se obtuvo una variación significativamente menor en los resultados vistos por DRX al variar las condiciones de síntesis. Independientemente del tiempo de

reacción, que varió entre 36 y 69 horas, para el caso de material de partida nanopartículas de anatasa, se obtuvo el patrón correspondiente a anatasa en el caso de lavados con HCl y un patrón con la señal característica de titanatos laminares nanoestructurados para los casos lavados sólo con agua. Esto mismo se observa en los caso en los cuales se parte de una mezcla de rutilo y anatasa, para los cuales se obtiene un diagrama que presenta dos fases claramente diferentes, siendo una rutilo y la otra varia según lo recientemente expuesto, lo que refleja las modificaciones inducidas en la fracción de anatasa (ver Figura 3.4-6 y Figura 3.4-7). En todos los casos que se utiliza rutilo como material de partida (cabe señalar que siempre se trató de mezclas, no se realizó ninguna síntesis en reflujo partiendo de rutilo puro) se revela la presencia de rutilo en el producto. Por lo anterior, resulta que las condiciones del tratamiento no son suficientes para inducir modificaciones en el rutilo o al menos se evidencia que parte del rutilo de partida permanece inalterado.

Para el caso del batch 11 que fue lavado con HCl pero de forma no convencional como fue mencionado en el capítulo de resultados, se obtuvo un máximo de intensidad cerca de 18 que no corresponde a ninguna de las dos fases mencionadas.

No se observa clara dependencia con el tiempo de tratamiento hidrotermal, observándose la misma tendencia para todas las muestras. Tampoco se evidencian diferencias en lo que respecta al reflujo con agitación con respecto al no agitado.

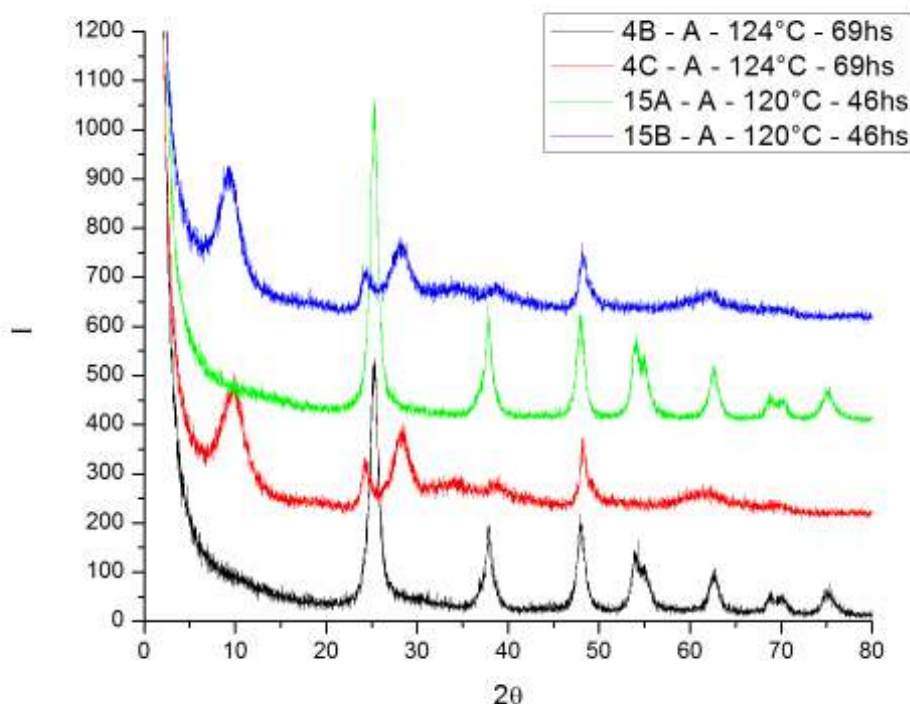


Figura 3.4-6

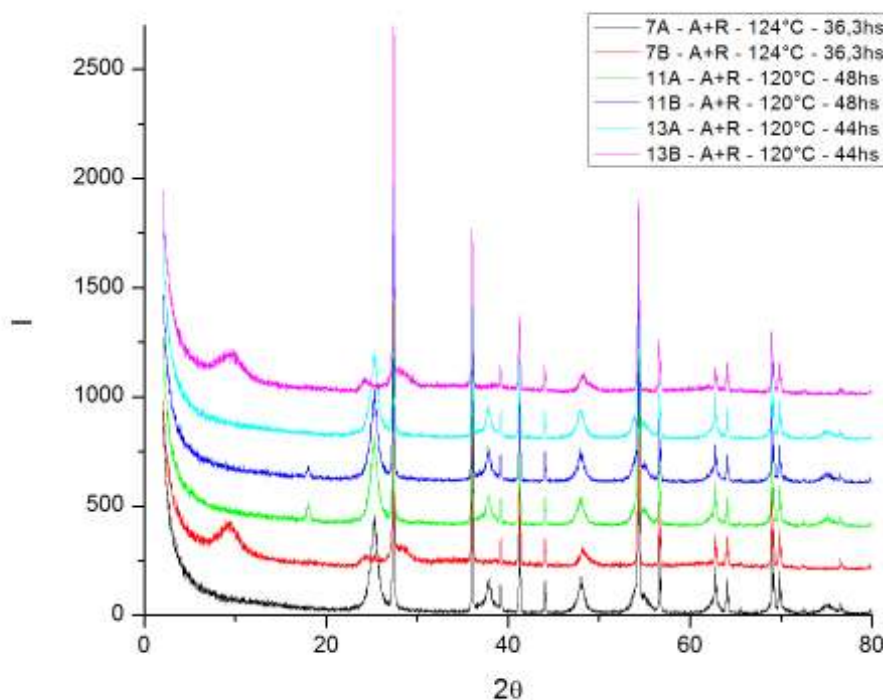


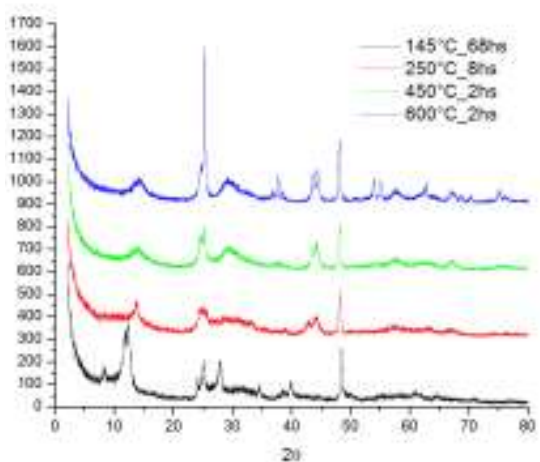
Figura 3.4-7

3.4.2 Caracterización estructural

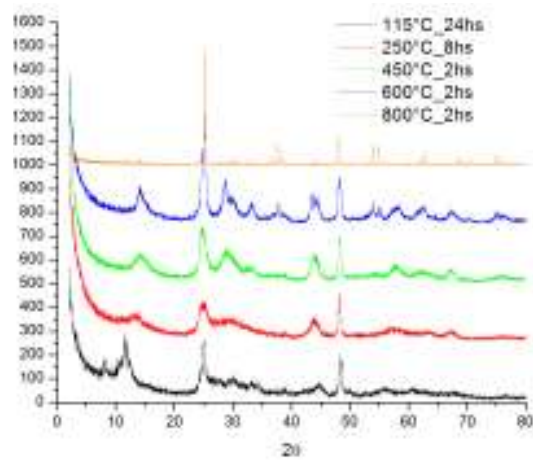
Como puede observarse en lo resumido en la Tabla 3.3-1, no resulta evidente ninguna tendencia que explique la relación entre la estructura de las fases encontradas en la base de datos.

Sin embargo, viendo la evolución de los patrones de difracción al calentar se puede distinguir dos comportamientos diferentes que pueden asociarse al agente de lavado, y por lo tanto el contenido de sodio de los materiales sintetizados.

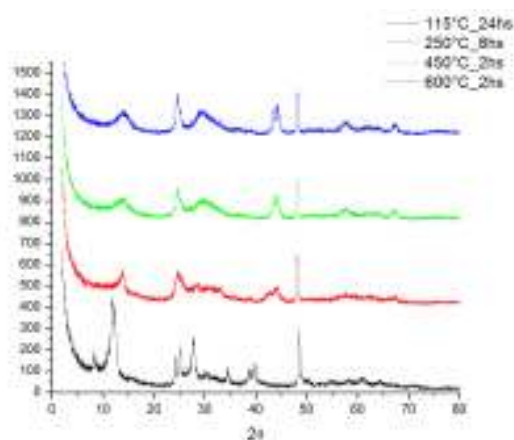
Lavados con HCl diluido más H₂O



Muestra 2B



Muestra 3A



Muestra 5A

iii. Síntesis sonoquímica

iv. Síntesis a partir de hidrólisis de precursores glicolados

3.4.3 Armado de dispositivos

3.5 CONCLUSIONES

3.6 PERSPECTIVAS

4 PARTE II – Conductores iónicos

4.1 MARCO TEÓRICO

4.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

4.3 CÁLCULOS

4.4 RESULTADOS

4.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.6 CONCLUSIONES

5 CONCLUSIONES

6 PERSPECTIVAS