

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**

Escuela Profesional de Ingeniería Física



Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Físico

Titulada:

**“PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITANIO POR MOLIENDA HÚMEDA: CARACTERIZACIÓN Y
APLICACIÓN A CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON
COLORANTE”**

Presentada por:

Arnold Anthony Huamán Aguirre

Asesor:

Dra. María Quintana Cáceda

LIMA-PERÚ

DEDICADO:

A Javier y Cecilia

Mis queridos padres

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios que me ha puesto en el camino a todas aquellas personas que con su ayuda y apoyo hicieron posible la realización de esta tesis, y a través de quienes he podido experimentar su gran bondad.

Quiero expresar mi inmensa gratitud a mis padres, Javier y Cecilia, los verdaderos artífices del logro de este título profesional, quienes sin descanso se dedicaron completamente a entregarme su apoyo. No podría devolverles lo tanto que han hecho por mí.

A la doctora María Quintana, de quien bajo su asesoría recibí todo el apoyo y las orientaciones necesarias que me permitieron encauzar este trabajo de tesis.

Al doctor Walter Estrada, quien me brindó la oportunidad de trabajar en el laboratorio de Películas Delgadas y me ofreció su confianza en todo momento.

También agradecer a los profesores Alcides López y Francisco Paraguay quienes se tomaron la molestia de colaborar conmigo con las caracterizaciones de mis muestras.

Finalmente, a mis amigos y hermanos en Cristo de quienes recibí, de parte de nuestro Señor, las palabras de aliento que me ayudaron a recuperar los ánimos en los momentos de dificultad y así poder continuar con este trabajo.

A todos, muchas gracias.

RESUMEN

En los últimos años la aplicabilidad de la molienda mecánica ha sido extendida a procesos de producción de partículas de tamaño más fino, y es considerada ahora como una de las técnicas "top-down" para la obtención de nanopartículas. El presente trabajo de tesis se valió de esta técnica para producir nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) a partir de un polvo comercial de anatasa sin la necesidad de recurrir a compuestos precursores de elevados costos como en el caso de los procesos químicos. Los procesos de molienda se llevaron a cabo previa preparación de una suspensión en agua destilada del polvo a moler para luego atravesar la cámara de molienda en permanente recirculación. Se analizó el efecto de los parámetros de molienda tales como la concentración de polvo de TiO_2 , la concentración de agente dispersante y la velocidad de agitación dentro de la cámara de molienda; se identificaron también los valores óptimos de estos parámetros con respecto a los resultados de las caracterizaciones realizadas. Los patrones de difracción de Rayos X fueron analizados por el método de refinamiento Rietveld lo que arrojó valores de tamaño de grano de hasta 81nm. Se examinó el tamaño de las partículas con ayuda de micrografías SEM las cuales identificaron tamaños de medios de hasta 86.5nm.

Los polvos de TiO_2 obtenidos por la molienda se utilizaron luego en la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante con el propósito de investigar el aporte que pueden darle a estos dispositivos. La caracterización fotovoltaica de las celdas solares fabricadas verificó que los polvos producidos con el agente dispersante fueron los que lograron las mejores eficiencias, siendo la más alta de 0.94%. La corriente producida por las celdas resultó ser muy baja a diferencia de los voltajes que arrojaron valores aceptables de hasta 0.81V.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN.....	III
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. OBJETIVOS	3
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1. NANOESTRUCTURAS Y NANOMATERIALES.....	4
2.2. EL PROCESO DE MOLIENDA	5
2.3. MOLIENDA HÚMEDA EN MOLINOS AGITADORES DE ESFERAS.....	7
2.3.1. Molino agitador de esferas	7
2.3.2. Variables del proceso de molienda húmeda	10
2.3.3. Agentes de control de procesos (Agentes Dispersantes).....	12
2.4. EL DIÓXIDO DE TITANIO	13
2.4.1. Estructura y Propiedades.....	13
2.4.2. Aplicaciones	14
3. PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1. MATERIALES	16
3.2. DESCRIPCIÓN Y FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO.....	16
3.3. PROCESO DE MOLIENDA.....	19
3.4. PARÁMETROS DEL PROCESO	20
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	21
3.5.1. Difracción de rayos X	21
3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	24
3.6. FABRICACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES.....	26
3.6.1. Caracterización Fotovoltaica	27
4. RESULTADOS.....	29
4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	29
4.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	32
4.3. CURVAS CARACTERISTICAS CORRIENTE-VOLTAJE DE LAS CELDAS SOLARES	35
5. DISCUSIONES	37
5.1. EFECTO DE LA MOLIENDA SOBRE LA FASE ESTRUCTURAL DE LAS PARTÍCULAS	37
5.2. INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE MOLIENDA EN LA DISMINUCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO.	37

5.3. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE MOLIENDA SOBRE LA MICRODEFORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS	41
5.4. MORFOLOGIA DE LAS PARTÍCULAS OBTENIDAS POR LA MOLIENDA	42
5.5. EFICIENCIA DE LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE Y SU RELACIÓN CON LOS PROCESOS DE MOLIENDA.....	44
6. CONCLUSIONES.....	46
6.1. TRABAJOS FUTUROS.....	47
7. BIBLIOGRAFÍA	48

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales en el rango nanométrico han sido producidos durante varias décadas y hoy en día la capacidad de producción ha aumentado considerablemente. El desarrollo de materiales avanzados ha tomado mucho auge debido a su requerimiento cada vez mayor para nuevas aplicaciones, en donde el avance tecnológico se basa completamente en el desarrollo de las propiedades de los materiales según las nuevas exigencias. Por ello una de las tareas fundamentales en el estudio e investigación de las ciencias de los materiales es evaluar teórica y experimentalmente la factibilidad de síntesis y las propiedades que generan los distintos métodos alternativos. Uno de estos métodos es el de la molienda, el cual ha cobrado gran interés para el estudio de formación de nanopartículas [1, 2, 3, 4] ya que es ampliamente factible desde el punto de vista técnico y económico debido a la sencillez del proceso [5]. Es una excelente alternativa al no producir desechos, ser ecológicamente seguro, y reducir costos de operación, en comparación a las técnicas actuales de fabricación como lo son: la deposición química de vapor, ablación láser, sol-gel, etc.

La técnica de la molienda está considerada dentro de las llamadas técnicas “top-down”, puesto que utiliza la desfragmentación de partículas a partir de la colisión entre ellas y con otras que poseen mayor dureza. Puede ser usado para crear partículas de cierto tamaño y forma (incluyendo nanopartículas), para incrementar el área superficial e inducir defectos en sólidos el cual es necesario para operaciones subsecuentes. La molienda al incrementar el área superficial de los sólidos, puede ser capaz de aumentar la proporción de regiones de alta actividad en la superficie. Este incremento es realmente dramático: si un sólido cúbico es roto en n cubos más pequeños de lados $1/n$ cada uno, el área superficial se incrementa n veces, además, contienen n^2 veces la longitud original de bordes y n^3 veces el número de esquinas. Esta técnica actualmente se utiliza comercialmente para la producción masiva de diferentes materiales como hierro, acero, cobre y carburos, por lo que podría llegar a ser un método por el cual podrían generarse nanoestructuras a gran escala. La versatilidad o facilidad de esta técnica para producir materiales avanzados permite con

muchos detalles el estudio de los mismos. Por otro lado, evaluar la posibilidad de producir nanomateriales que han sido ya producidos por técnicas más costosas y sofisticadas, permitirá en caso positivo un estudio más completo de estos materiales, así como ver la posibilidad de nanoestructuras de nuevos materiales que no se hayan producido.

Uno de los materiales que está ampliamente disponible en el mercado y que puede aplicarse a la molienda es el dióxido de titanio (TiO_2). Este es uno de los materiales de mayor interés tecnológico y con una gran variedad de aplicaciones en diversos campos los cuales van desde la energía fotovoltaica y la fotocatalisis, hasta el electrocromismo y sensores de gas [6], esto debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, ópticas y fisico-químicas [7]. El presente trabajo tiene como principal propósito obtener nanopartículas de este material mediante el proceso de molienda húmeda en recirculación, sistema según el cual trabaja nuestro equipo. El trabajo también da la ocasión de estudiar la estructura de las partículas obtenidas, puesto que por tratarse de un método mecánico no presentarán las mismas características que las obtenidas por los métodos convencionales de síntesis.

Es importante evaluar el desempeño en algún campo de aplicación de los materiales que presentan nuevas características. La aplicación en particular que se evalúa en este trabajo es la elaboración de celdas solares sensibilizadas con colorante, en la que el dióxido de titanio viene a ser el semiconductor más utilizado para este tipo de celdas debido a que otorga los mejores resultados [8]. Esta tecnología ha cobrado gran importancia en los últimos años ya que se presenta como una opción importante al requerimiento energético que el mundo experimenta actualmente. De esta manera, con el fin de observar qué aportes le puede dar el producto obtenido a esta tecnología, es que se presentan también los resultados de eficiencia de celdas solares elaboradas con los polvos post molienda, evaluando la factibilidad de fabricar celdas solares de respetable eficiencia a partir de nuestro producto.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1.Objetivo General

Producir y caracterizar nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) a través de la técnica de molienda húmeda y aplicar el producto obtenido a la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante.

1.1.2.Objetivos Específicos

- Estudiar los principales mecanismos existentes de reducción de tamaño de partícula durante el proceso de molienda para una mayor comprensión del proceso.
- Producir nanopartículas de TiO_2 mediante la técnica de molienda húmeda partiendo de un polvo comercial de anatasa y optimizar los parámetros de operación.
- Caracterizar la estructura, tamaño y morfología de las nanopartículas obtenidas por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Aplicar los polvos nanoparticulados obtenidos a la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante y evaluar sus eficiencias.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. NANOESTRUCTURAS Y NANOMATERIALES

La nanotecnología trata con materiales o estructuras a escala nanométrica (10^{-9} m) la cual típicamente abarca desde tamaños subnanométricos hasta de varios cientos de nanómetros. A esta escala los materiales o estructuras pueden poseer nuevas propiedades físicas o exhibir nuevos fenómenos físicos promoviendo nuevos avances tecnológicos. De este modo la nanotecnología tiene una amplia gama de potenciales aplicaciones que requiere la contribución de equipos multidisciplinares de físicos, químicos, científicos especializados en materiales, ingenieros y otros.

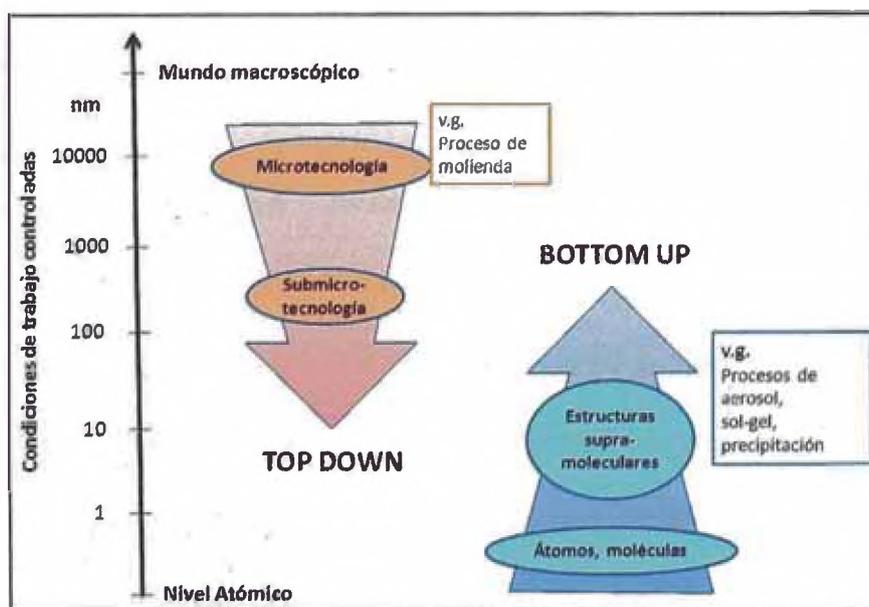


Fig. 1 Métodos de producción de nanopartículas.
[Fuente: elaboración propia]

La síntesis y el procesamiento de nanomateriales y nanoestructuras son un aspecto esencial de la nanotecnología. Dos estrategias básicas son utilizadas para producir nanopartículas: "Top-down" y "bottom-up". El término "top-down" se refiere aquí a la trituración mecánica de un material primario usando procesos de molienda. En la estrategia "bottom-up", las estructuras son construidas por procesos químicos (Fig. 1). La selección de los respectivos procesos depende de la composición química y las características específicas deseadas para los nanomateriales y nanoestructuras.

2.2.EL PROCESO DE MOLIENDA

Los objetivos que persigue la molienda incluyen la reducción del tamaño de partícula (conminución); amorfización; crecimiento de tamaño de partícula; cambio de forma (hojuelas en el caso de materiales dúctiles); aglomeración; mezcla en estado sólido (aleación incompleta); modificación, cambio o alteración de las propiedades de un material (densidad, fluidez y endurecimiento en el caso de la aleación mecánica); y combinación o mezcla de dos o más materiales o combinación de fases. No obstante, el objetivo primario de la molienda es frecuentemente la sola reducción del tamaño de partícula, por lo que el proceso en sí es definido como la fragmentación de sólidos a partículas más pequeñas sin cambiar su estado de agregación [9]. Convencionalmente, el término molienda fina es usado para tamaños en un rango menor a $100\mu\text{m}$ y el término molienda ultrafina para partículas de tamaños menores a $10\mu\text{m}$.

El proceso por lo general consiste en continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de unos cuerpos moledores (medios de molienda), lo que causa la fractura de las partículas de polvo y origina la aparición de partículas más pequeñas. Los principales tipos de tensión aplicados durante la molienda son la compresión, la cizalladura (desgaste) y el impacto (Fig. 2). Dichos eventos ocurren de distinta forma según el régimen con que trabaje el molino. Los principios de los molinos más frecuentemente aplicados en la molienda se muestran en la figura 3.

Un breve vistazo al sistema con el que trabajan los molinos que utilizan esferas como medios de molienda, es suficiente para darse cuenta de la extrema diversidad y complejidad de los procesos de estado sólido que pueden ocurrir en un sólido cristalino atrapado entre las esferas que chocan en un vial herméticamente cerrado. De hecho, la molienda de alta energía produce una amplia variedad de defectos incluyendo grietas, poros, dislocaciones, vacantes, nuevas superficies, granos y otros. La molienda prolongada

también puede destruir la cristalinidad del material conduciendo a su completa o parcial amorfización [10].

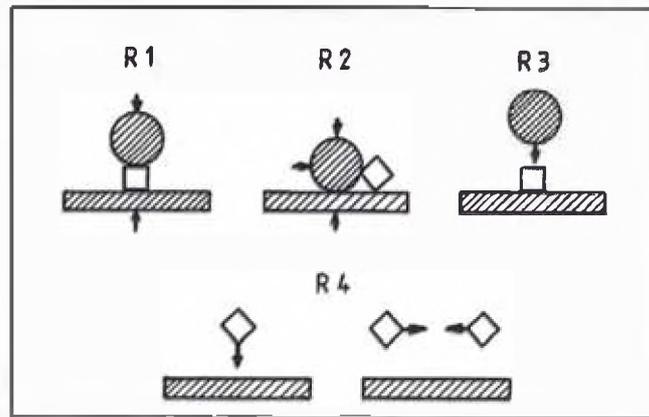


Fig. 2 Principales tipos de tensión durante la molienda, R1 - compresión, R2 - cizalladura (desgaste), R3, R4 - impacto por colisión, *círculo* – masa del medio de molienda, *cuadrado* – masa del material de carga [9].

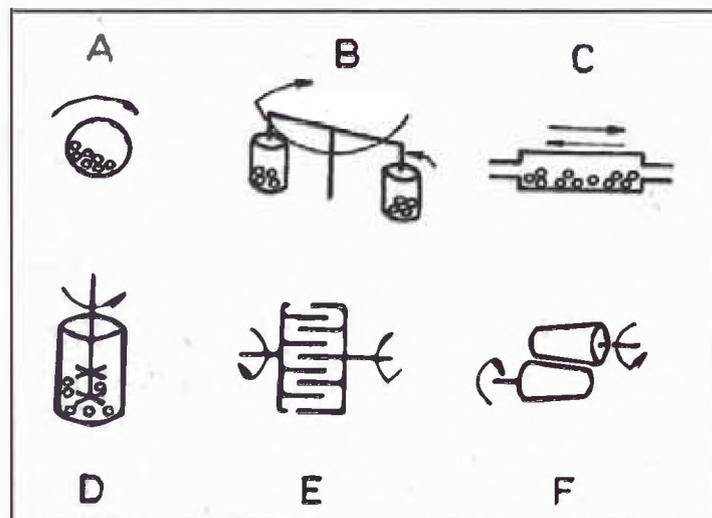


Fig. 3 Tipos de molino para molienda de alta energía (los tipos de estrés se encuentran indicados entre paréntesis): (A) molino de esferas “tumbling” (R1-R4), (B) molino planetario (R1-R4), (C) Molino de vibración (R1-R4), (D) Molino con agitador (R1-R4), (E) Molino de pines (R4), (F) Molino de laminación (R1-R2) [9]

2.3.MOLIENDA HÚMEDA EN MOLINOS AGITADORES DE ESFERAS

Nos referimos a “molienda húmeda” cuando los polvos son molidos en un medio líquido. Se ha reportado que la molienda húmeda es un método más conveniente que la “molienda seca” (en la que no está involucrado ningún medio líquido) para obtener productos de partículas más finas, debido a que las moléculas del solvente son adsorbidas en las nuevas superficies formadas de las partículas y reducen su energía superficial. La condición menos aglomerada de las partículas de polvo en el medio líquido es también un factor muy útil. Sin embargo una desventaja de la molienda húmeda es el incremento de la contaminación en el polvo [5]. Por esta razón la mayoría de las operaciones de molienda se llevan a cabo en un medio seco.

2.3.1.Molino agitador de esferas

Hablar de molienda húmeda, es hablar del uso de los molinos agitadores de esferas. Estos molinos se utilizan para los procesos de dispersión y desaglomeración, así como para la molienda de sustancias cristalinas o la desintegración de microorganismos. Debido a las muchas ventajas que presentan los molinos de agitación de esferas de alta velocidad, han incrementado tremendamente su importancia en las últimas décadas. Son aplicados en diferentes industrias y se pueden encontrar sobre todo cuando se exige una alta finura del producto. Por mencionar algunas tenemos [11]: pintura y laca, pigmentos, productos químicos y la industria farmacéutica, agroquímica, la industria alimentaria, cerámicos, papeles y plásticos, la bioingeniería, la industria del caucho y la nanotecnología.

2.3.1.1.Diseño y operación

El molino agitador de esferas consiste de una cámara de molienda cilíndrica con un eje giratorio equipado con múltiples impulsores distanciados equidistantemente que salen del eje de rotación (Fig. 4). En la versión que se muestra los impulsores son discos aunque pueden tener distinta geometría. Este eje giratorio pone a los medios de molienda y a las partículas en un movimiento de agitación. Los impulsores energizan la carga de esferas, provocando la reducción del tamaño de las partículas a causa del impacto de las esferas

entre ellas y también contra la cámara y contra el agitador. Las esferas se mantienen dentro del molino, ya sea por una banda de separación o por un tamiz. Como puede observarse en la figura 4, la cámara de molienda puede ser de doble pared con propósitos de enfriamiento. También el rotor puede ser enfriado.

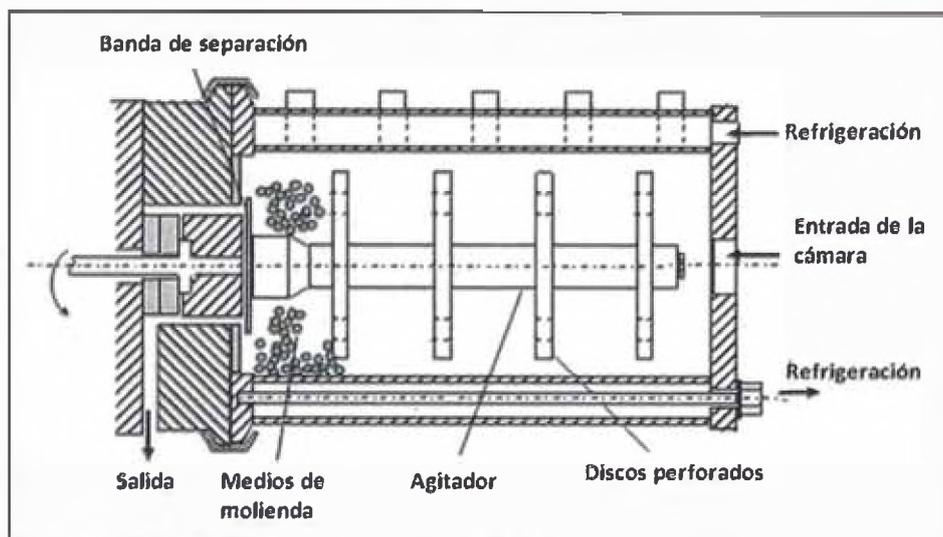


Fig. 4 Cámara de molienda de un molino de agitación de esferas [11].

2.3.1.2. Modos de operación

El proceso de molienda húmeda puede llevarse a cabo únicamente en la cámara de molienda o también hacer uso de un tanque de agitación, que implicaría la circulación del producto. Por lo general, los molinos con agitador son operados de esta última forma, de un modo tal que la suspensión bien mezclada pueda fluir axialmente a través de la cámara de molienda. Por consiguiente, el transporte axial y la acción de mezcla se superponen tal como lo muestran los esquemas de la figura 5. A continuación, una breve descripción de los modos de operación.

2.3.1.2.1. Operación Batch

Es el caso más simple, esta operación no implica una circulación de la suspensión, el producto es cargado en el molino y extraído luego de la operación. Es común en pruebas de laboratorio.

2.3.1.2.2. Operación de paso único

Aquí, un lote del material a moler es transportado a través del molino desde el tanque de agitación en un solo paso. Se usa sobre todo para la producción en masa del material.

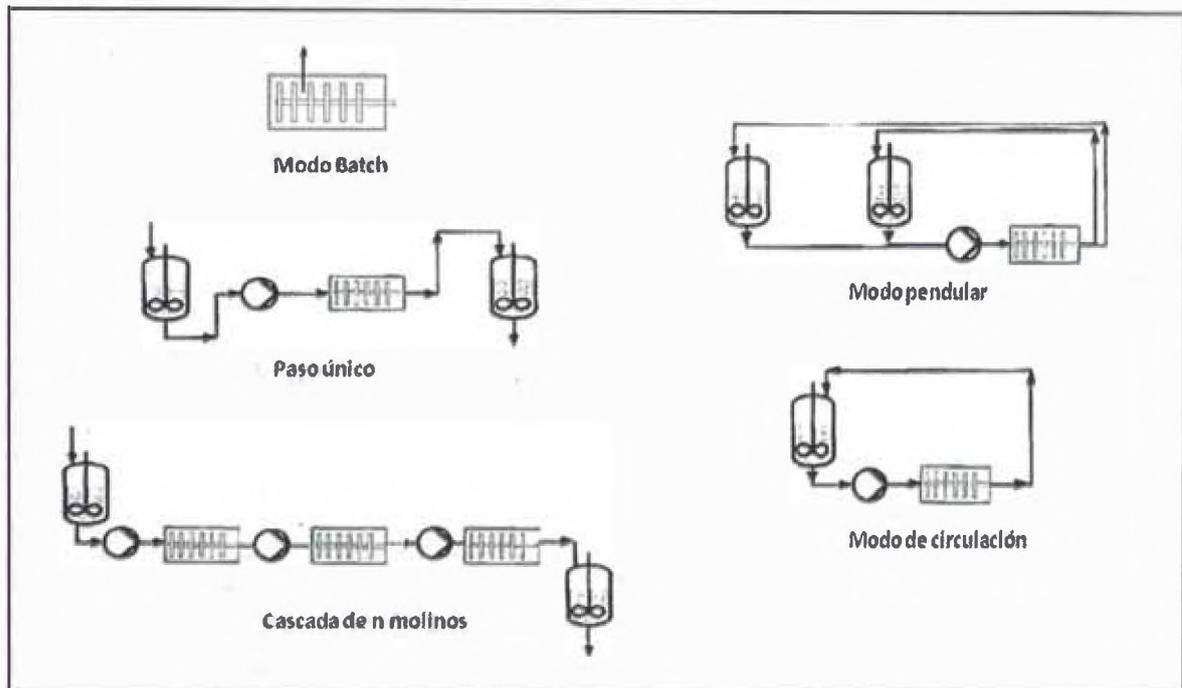


Fig.5 Esquema de los modos de operación [12]

2.3.1.2.3. Operaciones de paso múltiple

2.3.1.2.3.A. Operación en cascada

Resulta de la conexión de varios molinos en serie. Al igual que en el modo de paso único, el modo de paso múltiple es más adecuado para la producción en masa. El uso de dos o más molinos depende de la tasa de molienda.

2.3.1.2.3.B. Operación pendular

En este modo de operación el producto es bombeado varias veces a través de la misma cámara de molienda. Para ello se requieren dos tanques de agitación, cuyos contenidos se bombean alternativamente a través del molino.

2.3.1.2.3.C. Operación de circulación

A diferencia del modo pendular, para esta operación sólo es necesario un tanque de agitación. Esto hace que la operación tenga un manejo más fácil que la operación pendular, especialmente en relación al control del proceso. El producto es llevado desde el tanque de agitación hasta el molino siendo luego devuelto al tanque.

2.3.2. Variables del proceso de molienda húmeda

Al intentar describir los procesos en los molinos agitadores de esferas, se hace evidente muy pronto que existen muchos parámetros que influyen y afectan el resultado de la molienda. Ciertamente no todos son de gran importancia, pero el gran número demuestra la complejidad del problema. Los parámetros más importantes podrían dividirse en cuatro grupos [12]:

(a) Parámetros de operación del molino

- Tiempo de molienda
- Velocidad de agitación
- Volumen de carga
- Tamaño de los medios de molienda
- Material del medio de molienda (densidad, elasticidad y dureza)
- Volumen libre de la cámara de molienda

(b) Modo de operación del molino

(c) Formulación (composición de la suspensión)

- Concentración de sólidos
- Fluido (agua, disolventes y otros)
- Aditivos o agentes dispersantes (impedimento de la reaglomeración)

(d) Geometría del molino

- Tipo de molino
- Tamaño y dimensión del molino

Todas estas variables no son completamente independientes. Aún así describiremos en los siguientes párrafos el efecto de algunas de estas variables.

2.3.2.1. Tipo de molino

Por lo general los molinos son especialmente diseñados para aplicarlos a fines específicos. A veces el mecanismo de estrés es decisivo para la reducción del tamaño de partícula [13].

2.3.2.2. Material de los medios de molienda

El material usado para los medios de molienda (cámara de molienda, esferas) es importante debido al impacto de las esferas en las paredes interiores de la cámara de molienda. Algunos materiales específicos se utilizan para fines especializados [5]. En general, las esferas de mayor tamaño y densidad dan mejores resultados debido a las altas fuerzas de impacto que ejercen sobre los polvos. Las esferas deben ser más densas que el material a moler.

2.3.2.3. Volumen libre de la cámara de molienda

Es necesario que haya espacio suficiente para que las esferas y las partículas de polvo puedan moverse libremente en la cámara de molienda. El porcentaje de volumen libre depende del tipo de molino. Por lo general en los molinos agitadores este valor es del 20 al 30%.

2.3.2.4. Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es considerado por algunos autores como el parámetro más importante [5, 14]. Se decide para cada una de las distintas combinaciones de parámetros y para el material a moler en particular. Sin embargo, debe apuntarse que el nivel de contaminación se incrementa si el material es molido por un tiempo más largo que el requerido [15].

2.3.2.5. Velocidad de agitación

La velocidad de molienda puede tener una influencia importante pero esto varía con el tipo de molino. Por encima de una cierta velocidad crítica las esferas se estacionarían en las paredes de la cámara de molienda y no ejercerían ninguna fuerza de impacto sobre el polvo. Por debajo de esta velocidad crítica, sin embargo, cuanto mayor es la velocidad de agitación, mayor es la intensidad de molienda. Las altas velocidades de agitación también generan que la temperatura de la cámara de molienda pueda alcanzar valores muy altos.

2.3.3. Agentes de control de procesos (Agentes Dispersantes)

Se trata de agentes tensoactivos surfactantes que facilitan la dispersión de los constituyentes sólidos en la fase líquida. Los agentes tensoactivos se adsorben en la interfase y altera la tensión superficial e interfacial existentes promoviendo la desaglomeración de las partículas. Estos agentes son polímeros de alto peso molecular, están formados por moléculas lineales o ramificadas. La aproximación de una partícula a otra, promovida por la acción de fuerzas de van der Waals, electrostáticas y de movimiento browniano, se impide al construirse una barrera física en la superficie de las mismas (Estabilización estérica, Fig. 6). La adsorción de un agente dispersante sobre una superficie de polvo depende predominantemente de la naturaleza de la superficie y la estructura química del dispersante.

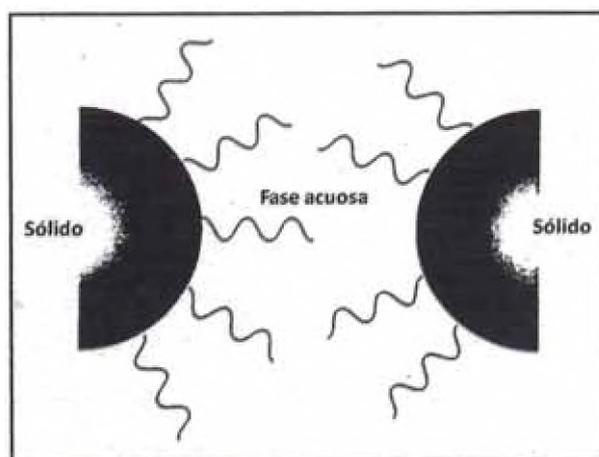


Fig. 6 Estabilización estérica de partículas por surfactantes poliméricos [9].

2.4. EL DIÓXIDO DE TITANIO

2.4.1. Estructura y Propiedades

El dióxido de titanio puede encontrarse en tres formas cristalinas diferentes que son anatasa, rutilo y brokita [16,17]. De las tres fases, las dos primeras son las más comunes, ambas presentan densidades similares (anatasa 3.89 g/cm^3 y rutilo 4.26 g/cm^3) y son transparentes en el rango visible e infrarrojo cercano. El rutilo es termodinámicamente el más estable bajo condiciones normales [18] y su transformación a anatasa se observa generalmente a temperaturas superiores a los 700°C .

Tanto el rutilo como la anatasa presentan grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. La figura 7 (a) muestra la estructura de la anatasa TiO_2 tetragonal, en donde se detalla la celda unidad de cristalización y la disposición electrónica de los átomos de Titanio y Oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti. La estructura cristalográfica del rutilo (Fig. 7 (b)) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la de la anatasa, ambos (anatasa y rutilo) son dos polimorfismos del TiO_2 tetragonal.

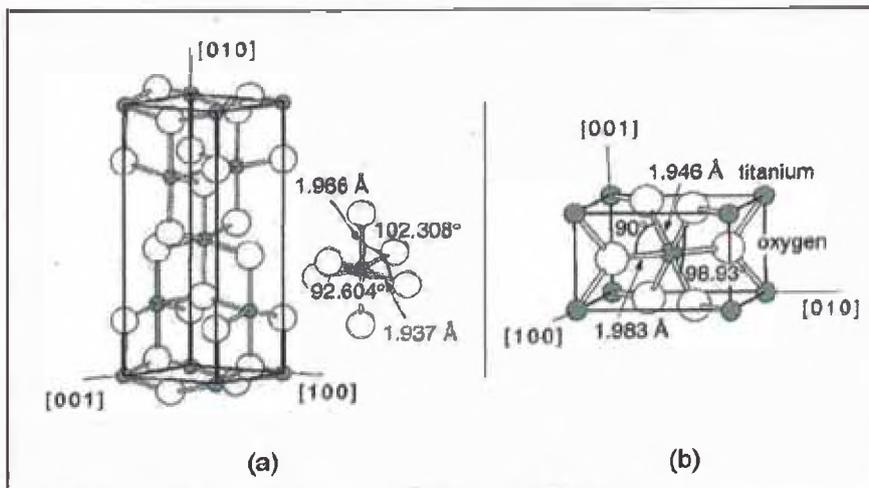


Fig. 7 Estructura de la celda unidad del cristal de TiO_2 en fase (a) anatasa ($a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) y (b) rutilo ($a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$). [7]

2.4.2.Aplicaciones

El dióxido de titanio es muy comúnmente usado para aplicaciones industriales debido a sus interesantes propiedades, tales como su alto índice de refracción (industria de la pintura) y no toxicidad (productos para el cuidado de la salud y cosméticos) [g]. Es también un atractivo candidato para otras aplicaciones industriales debido a su dureza y resistencia química. Adicionalmente, la producción de películas delgadas de dióxido de titanio es de especial interés para recubrimientos anti reflectantes, materiales dieléctricos y sensores [7].

Actualmente el dióxido de titanio es de gran interés para aplicaciones fotoelectroquímicas. Ellas incluyen la destrucción fotocatalítica de organismos contaminantes en aguas residuales [19] y la fotogeneración de electricidad usando celdas solares sensibilizadas con colorante [20].

2.4.2.1.Celda solar sensibilizada con colorante

En contraste con los dispositivos convencionales de silicio, la celda solar sensibilizada con colorante convierte la energía de la luz en electricidad a un nivel molecular, similar a la fotosíntesis natural. Esta celda solar se basa en el mecanismo de un proceso fotoelectroquímico regenerativo. La capa activa se compone de nanopartículas de dióxido de titanio depositado sobre un sustrato eléctricamente conductor y transparente. Una capa monomolecular de un colorante sensibilizante en la superficie del dióxido de titanio absorbe la luz entrante. El dispositivo se completa con un contra-electrodo que comprende un catalizador delgado de platino. Los dos electrodos están sellados para asegurar el confinamiento del electrolito que contiene el par redox yoduro/triyoduro.

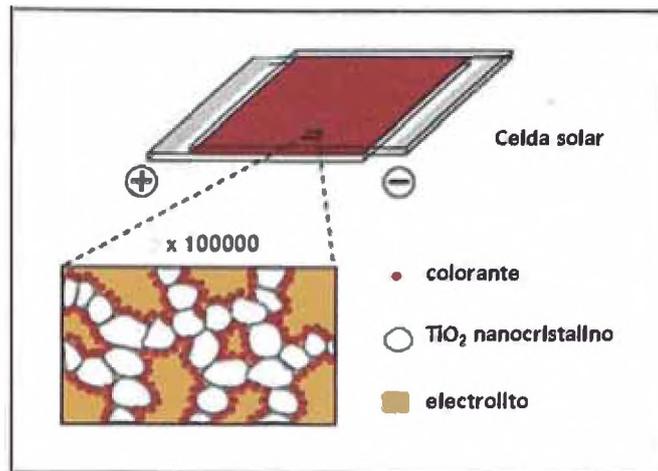


Fig. 8 Composición de una capa activa de una celda solar sensibilizada con colorante.

2.4.2.1.1.Principio de funcionamiento

La figura 9 muestra una representación esquemática de una celda solar sensibilizada. El principio de su funcionamiento consiste en lo siguiente:

1. El fotón incidente es absorbido por la molécula de colorante adsorbida sobre la superficie de las partículas del TiO_2 nanocrystalino y un electrón es excitado desde su estado fundamental molecular S^0 hasta un estado excitado S^* .
2. El electrón excitado del colorante es inyectado a la banda de conducción de las partículas del TiO_2 , conduciendo a la molécula del colorante a un estado oxidado S^+ .
3. El electrón inyectado se infiltra a través de la estructura porosa nanocrystalina hacia la capa conductora del sustrato (electrodo negativo o ánodo) y finalmente a través de una carga externa hasta llegar al contraelectrodo.
4. En el contraelectrodo el electrón es transferido al triyoduro (I_3^-) en el electrolito para dar paso al yoduro (I^-).
5. El ciclo se cierra con la reducción del colorante oxidado por parte del yoduro del electrolito.

El dispositivo a través de estos pasos opera en ciclos y de un modo regenerativo.

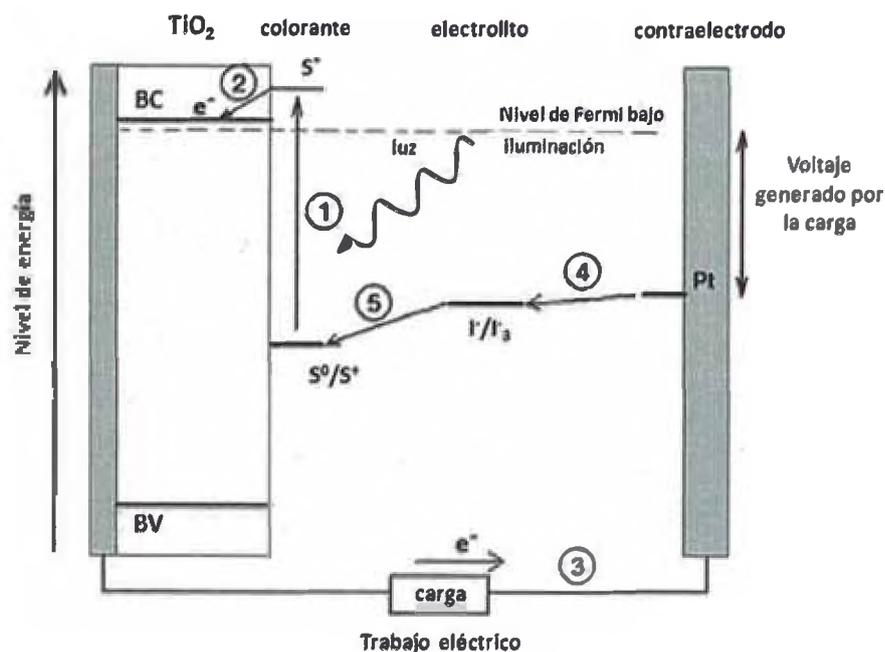


Fig. 9 Esquema del principio de funcionamiento de una celda solar nanoestructurada sensibilizada con colorante. [21]

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.MATERIALES

El material a moler consiste de un polvo comercial de dióxido de titanio de alta pureza (99%) adquirido de la empresa CIATEX. El agente dispersante utilizado fue polietilenglicol 400 [HO(C₂H₄O)_nH] y fue adquirido de la empresa MERCK. Las microesferas utilizadas como medios de molienda proveídas por NETZSCH son de dióxido de zirconio estabilizado con Ytrio (ZrO₂:Y), tienen un diámetro promedio de 0.25 mm y una densidad de 3852 kg/m³.

3.2.DESCRIPCIÓN Y FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO

Los experimentos de molienda se llevaron a cabo en un molino de esferas con agitador horizontal fabricado por NETZSCH (Fig. 10), el cual funciona según un régimen de pasos múltiples en modo circular. La cámara de molienda (Fig. 11) tiene un volumen de 0.5L y se encuentra orientada horizontalmente. El eje agitador consiste de un eje cilíndrico hueco horizontal equipado con impulsores fijados equidistantemente. Tanto el agitador como la

superficie que recubre la cámara son de poliuretano. La cámara cuenta con un tamiz interno de 0.15 mm de apertura el cual mantiene las esferas dentro de la cámara.



Fig. 10 Molino NETZSCH LMZ 05 indicando sus partes

Una bomba de cavidades progresivas es la encargada de impulsar la suspensión a lo largo de todo el ciclo. Las piezas principales que configuran esta bomba son una pieza rotativa, el “rotor”, y una pieza fija, el “estator” (Fig. 12). Cuando el rotor gira dentro del estator, las cavidades dejadas entre estas piezas se desplazan continuamente y de este modo se produce el transporte de la suspensión. Una serie de tuberías se encarga de conducir la suspensión desde la salida de la bomba hasta la cámara de molienda y desde la salida de la cámara hasta el tanque de agitación para comenzar nuevamente el ciclo. Con el fin de monitorear las condiciones del flujo recirculante, el equipo cuenta también con un manómetro y un termómetro. El primero se encuentra instalado en el camino desde la bomba hasta la cámara y el segundo a la salida de la cámara. Para propósitos de enfriamiento, tanto el tanque de agitación como la cámara de molienda se encuentran equipados con sistemas de refrigeración, los cuales se valen de un recirculador de agua fría (“chiller”).

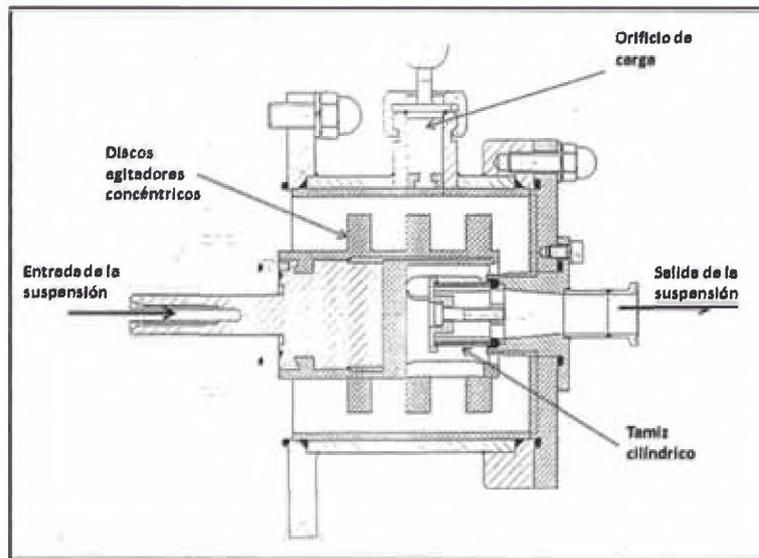


Fig. 11 Sección transversal de la cámara de molienda con el agitador interno. [22]

El tablero de mando del equipo se encarga de controlar la velocidad de rotación de los tres principales dispositivos del sistema: el eje agitador de la cámara de molienda, el eje agitador del tanque y el rotor que impulsa la suspensión. Los tres, son accionados por bombas del mismo tipo. El tablero también indica el amperaje del molino, éste puede soportar una carga máxima de 6.12A. Un presostato instalado junto con el manómetro del equipo se encarga de cerrar los circuitos sobrepasado el límite de presión, cuando esto sucede el equipo suspende su funcionamiento automáticamente. Para evitar complicaciones, el tablero cuenta también con un botón de apagado de emergencia.

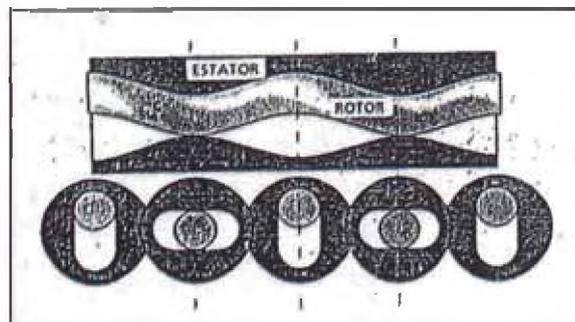


Fig. 12 Sección longitudinal y transversal del rotor y estator de la bomba de cavidades progresivas. [23]

3.3.PROCESO DE MOLIENDA

El proceso de molienda tiene una fase previa en la que se efectúa la formulación de la suspensión recirculante del proceso. Esto se lleva a cabo en el tanque de agitación, aquí se agregaron el agua destilada, el polvo de TiO_2 a moler y el agente dispersante según las proporciones correspondientes a cada experiencia. Mientras se produce la dispersión de la mezcla, mediante la acción de un eje agitador vertical, una llave ubicada en la base del tanque impide la salida de la suspensión. Pasados aproximadamente 20 minutos de dispersión, se procede a abrir la llave y a encender el motor de la cámara del molino dando así inicio al proceso de molienda. Para esto las esferas de ZrO_2 ya han sido cargadas en la cámara de molienda, éstas ocupan el 70% del volumen interno. La figura 13 esquematiza todo el proceso indicando el recorrido de la suspensión.

Las velocidades de agitación del tanque y del molino se mantuvieron constantes durante todo el proceso, mientras que la velocidad de rotación de la bomba se fue controlando con el fin de asegurar la recirculación del fluido. Una vez cumplido el tiempo de molienda establecido, sin suspender el proceso se procede a recoger toda la suspensión desde la salida de la tubería encargada de devolverla al tanque de agitación. Habiendo sido recogida toda la suspensión, se apagan los motores. El producto es colocado luego en bandejas de vidrio para su posterior secado a temperaturas menores a 100°C , de esta forma se recuperó el polvo molido. Adicionalmente para eliminar el agente dispersante impregnado en las partículas, los polvos fueron sometidos a un tratamiento térmico de 300°C por una hora. Este mismo procedimiento se llevó a cabo para todas las experiencias de molienda.

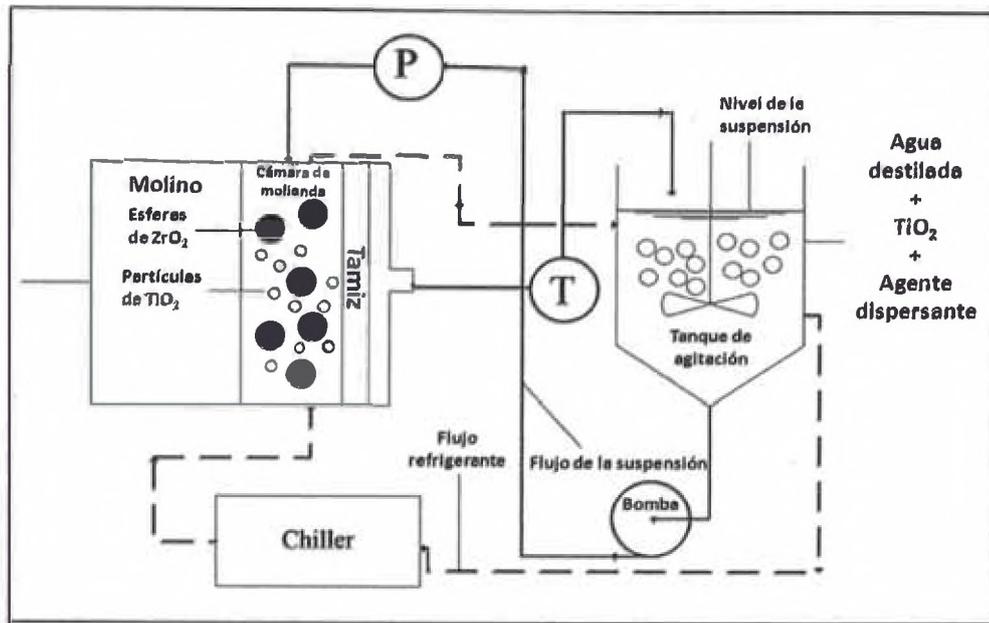


Fig. 13 Esquema del proceso de molienda en modo de circulación. P y T representan al manómetro y al termómetro respectivamente. [24]

3.4. PARÁMETROS DEL PROCESO

Se realizaron en total cuatro procesos de molienda tal como lo muestra la tabla 1. Los procesos "M" no utilizaron el agente dispersante, mientras que los procesos "N" sí lo utilizaron, además, los procesos "1" y "2" se diferencian en que los últimos son de mayor intensidad que los primeros aunque con un menor tiempo de molienda. Para fijar los parámetros del primer proceso se tomó como referencia el último trabajo realizado con el mismo equipo de molienda [25]. El criterio usado para realizar la variación de parámetros en los siguientes procesos sigue la hipótesis de que para lograr un producto más fino resulta ventajoso trabajar con una alta velocidad de agitación junto con una alta concentración del producto, debido a esto es que se aumentó el valor de estos parámetros. Sin embargo trabajar con estos valores significaba llevar al equipo casi a su límite, por lo que sólo fue posible mantener la molienda durante una hora para los casos de mayor intensidad.

Tabla 1. Condiciones experimentales para cada proceso de molienda.

Proceso de molienda	Carga de TiO ₂ (%w/w) ^a	Concentración de PEG (%v/v) ^a	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de molienda (min)
M1	3	0	1375	240
M2	10	0	2375	60
N1	3	0.5	1375	240
N2	10	0.5	2375	60

^a Con respecto al agua destilada

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.5.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite abordar la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los rayos X, como todas las ondas electromagnéticas, provocan un desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo de los átomos. Estas oscilaciones inducidas provocan una reemisión de ondas electromagnéticas de la misma frecuencia. De esta manera, al pasar los rayos X por la estructura ordenada de un cristal, este se comporta como una rejilla de difracción, lo cual se esquematiza en la figura 14.

Siendo la longitud de onda de los rayos X del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas (10^{-10} m = 1 Å), las interferencias entre los rayos reemitidos pueden ser constructivas o destructivas. Las direcciones en las cuales las interferencias son constructivas, llamados “picos de difracción”, pueden ser determinadas fácilmente por la ley de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia interplanar de los planos de difracción, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal y n es el orden de difracción.

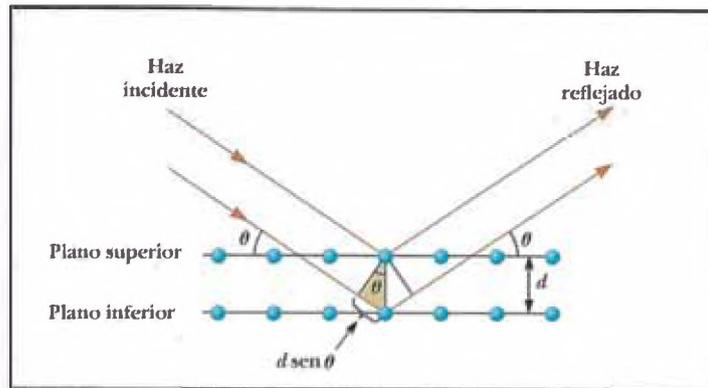


Fig. 14 Descripción en dos dimensiones de la reflexión de un haz de rayos X de dos planos cristalinos paralelos. [26]

En un equipo de DRX un haz monocromático incidente de rayos X es dispersado por la muestra de acuerdo a la ley de Bragg. Los rayos dispersados son detectados por un detector de fotones para diferentes ángulos de incidencia, dando lugar a un difractograma de rayos X de la muestra cristalina analizada. El equipo utilizado para el análisis estructural de las muestras producidas por la molienda fue un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación $CuK\alpha 1$ ($\lambda = 0,15045 \text{ nm}$).

Para caracterizar los polvos post molienda en términos de los parámetros microestructurales; tales como el cambio en el tamaño cristalino, microdeformación cuadrática media y parámetros de red; se empleó el método de refinamiento de estructuras Rietveld [27].

3.5.1.1. Refinamiento Rietveld

El método Rietveld consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-x utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, posiciones atómicas, factores térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de grano, microdeformaciones), e instrumentales (anchura de la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de

rayos-X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula de la siguiente manera [28]:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (5)$$

En esta función, $y_{i(obs)}$ e $y_{i(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción respectivamente, W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible.

Para llevar a cabo el refinamiento Rietveld se acudió al software MAUD 2.47 [29], el cual está diseñado especialmente para refinar simultáneamente tanto los parámetros estructurales como los microestructurales a través del método de mínimos cuadrados. La figura 15 muestra una interfaz del programa luego de haber realizado el refinamiento. La fase de referencia para la anatasa fue obtenida a partir del archivo CIF # 5000223 del COD (*Crystallography Open Database*).

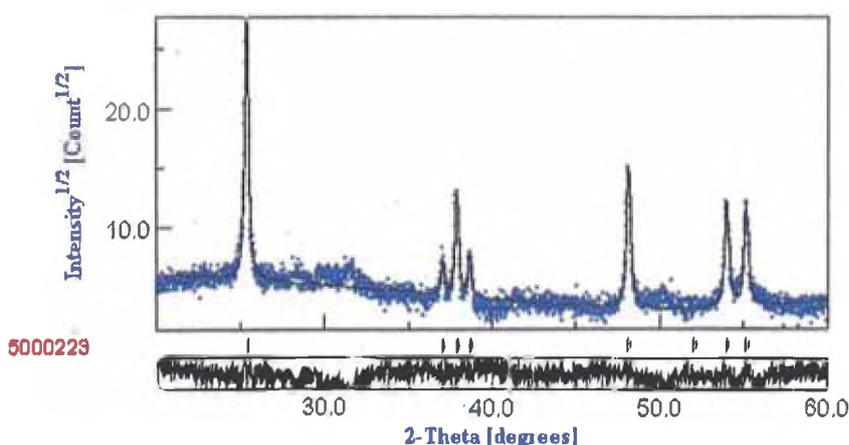


Fig. 15 Perfil de difracción refinado por el software MAUD 2.47 utilizando el método Rietveld.

3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una técnica de microscopía basada en el principio de interacción de los electrones con la materia. Este instrumento es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra. En la figura 16 se muestra un diagrama básico del MEB. Del cátodo se genera un haz de electrones que es atraído hacia el ánodo y condensado por las lentes condensadoras y luego enfocado como un punto muy fino sobre la muestra por la lente objetiva. Un conjunto de pequeñas bobinas, llamadas bobinas de barrido o deflexión, son estimuladas por un voltaje variable producido por el generador de barrido y crean un campo magnético que desvía el haz de electrones.

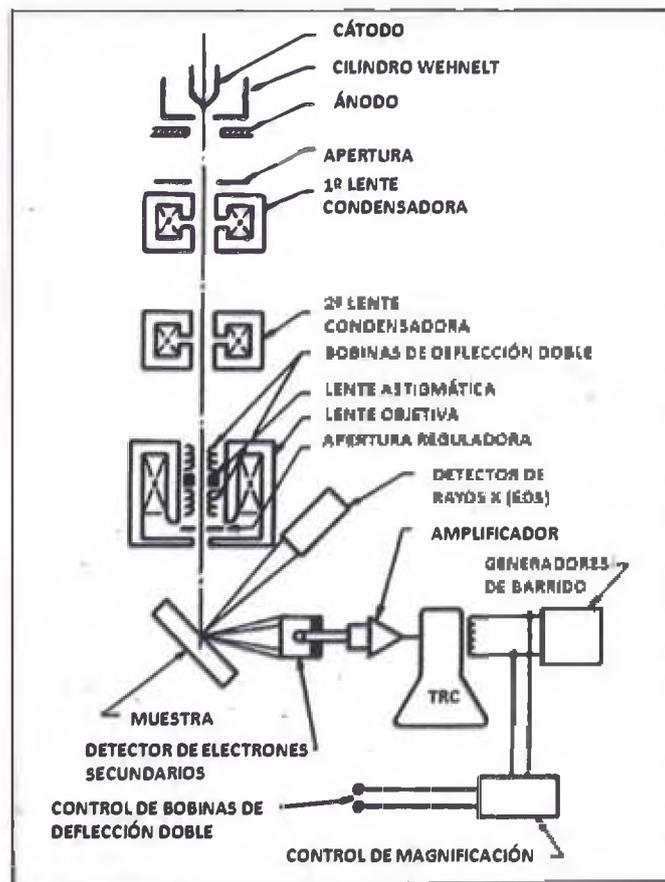


Fig. 16 Esquema de un microscopio electrónico de barrido. [30]

El voltaje variable del generador de barrido también es aplicado a un conjunto de bobinas de deflexión alrededor de un tubo de rayos catódicos (TRC). El campo magnético de estas bobinas produce el desvío de un punto de luz hacia delante y hacia atrás en la

pantalla del TRC. El patrón de desvío del haz de electrones en la muestra es exactamente el mismo patrón de desvío del punto de luz en el TRC.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, una compleja serie de interacciones ocurre, resultando en la producción de electrones secundarios de la muestra, los cuales son recogidos por el detector, convertidos a una diferencia de potencial y amplificados. El voltaje amplificado es aplicado luego a la rejilla del TRC y su valor es proporcional a la intensidad del punto de luz en la pantalla. De esta manera, la imagen producida por un MEB consiste en miles de puntos de intensidad variable sobre la pantalla de un TRC que corresponden a la topografía de la muestra.

El equipo utilizado para obtener las distintas micrografías de las muestras de los polvos obtenidos por la molienda fue un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo FEI Nova200 del Centro de Investigación en materiales Avanzados de México (CIMAV). Con ayuda del programa de análisis de imágenes "Imagen-Pro v. 4.1", se extrajeron de las micrografías obtenidas la información del diámetro de las partículas, lo que permitió disponer de una distribución de tamaños de las nanopartículas formadas. Los correspondientes histogramas de distribución de tamaños se ajustaron por medio de una función *Log-Normal*:

$$f_{LN}(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{d} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(d/d_0)}{\sigma}\right)^2\right) \quad (6)$$

Donde f_{LN} indica la función de densidad de probabilidad de las nanopartículas de diámetro d ; d_0 es la mediana (posición que separa la mitad superior de la distribución con la inferior) y σ es la desviación estándar conforme se presenta en el ejemplo de la figura 17.

La función Log-Normal (f_{LN}) cuenta con tres parámetros importantes en el análisis de tamaños, estos son:

1. **Valor típico.** Posición de máxima densidad de probabilidad:

$$D = d_0 e^{(-\sigma^2)} \quad (7)$$

2. **Mediana** (d_0). Indica una posición de equilibrio de población:

3. **Valor medio**. Centro de gravedad de la distribución:

$$\langle D \rangle = d_0 e^{(-\sigma^2/2)} \quad (8)$$

Cuando los tres valores anteriormente mencionados son iguales, la distribución es simétrica.

El caso de la figura 17 presenta una distribución *Log-Normal* asimétrica.

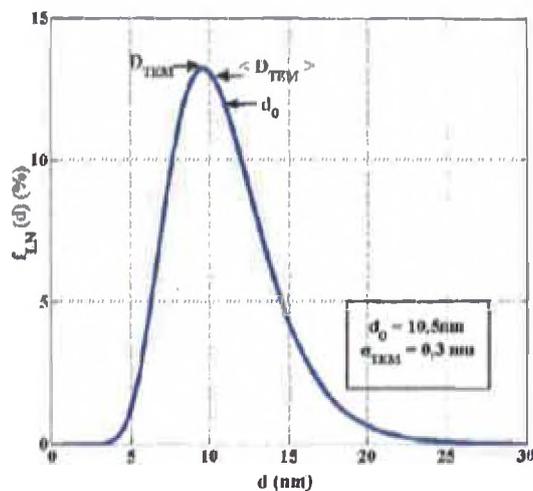


Fig. 17 Distribución Log-Normal de densidad de probabilidad de diámetros representados a través de f_{LN} indicando el valor típico (D), mediana (d_0) y media ($\langle D \rangle$) [31].

3.6.FABRICACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES

La realización de las celdas solares consistió básicamente en lo siguiente: Se preparó una pasta con el polvo de TiO_2 a partir de una suspensión en etanol al 25% en peso, y ésta se depositó sobre un vidrio conductor (sustrato) formando una capa en una pequeña área definida de 5mm x 5mm. Después, el sustrato con la capa de TiO_2 fue sometido a un tratamiento térmico a 450°C por 45 minutos. Luego fue sensibilizado sumergiéndolo en una solución 0.5mM del colorante estándar N719 ($C_{68}H_{86}O_6N_8S_2Ru$) por aproximadamente 14 horas. Este proceso se resume en la figura 18.

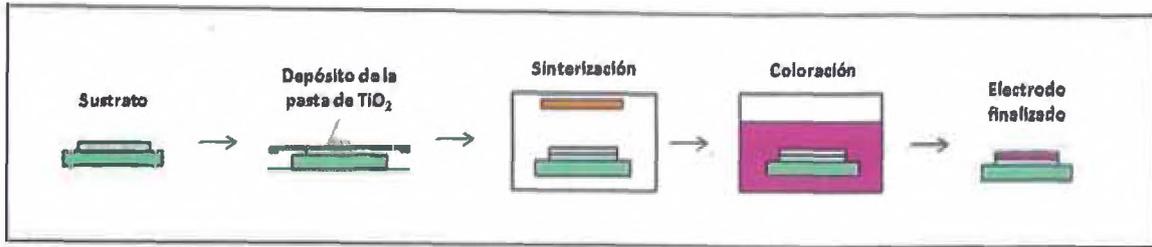


Fig. 18 Pasos en la fabricación del electrodo para la celda solar de TiO_2

En otro sustrato de vidrio conductor se depositó platino, usando una solución etanólica de ácido cloroplatínico y un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C , este sustrato fue utilizado como contraelectrodo. La celda se armó, agregando unas gotas de electrolito (I^-/I_3^-) sobre la película coloreada y cerrándolo con el contraelectrodo. En los extremos de ambos sustratos se colocó pintura de plata para un mejor contacto.

3.6.1. Caracterización Fotovoltaica

Para la caracterización de la eficiencia de las celdas solares armadas se montó el sistema experimental mostrado en la figura 19. Se empleó como fuente luminosa una lámpara dicróica de 50W alimentada con una fuente de 12 V y 4 A. La luz incidente pasó a través de una cubeta con agua a modo de filtro IR el cual estaba alienado en un arreglo tipo banco óptico con la celda a ser evaluada. La celda fue colocada de tal modo que la luz incide primero sobre el electrodo de trabajo, luego atraviesa el electrolito y finalmente el contraelectrodo platinizado. Además, con la ayuda de un radiómetro, se ubicó la celda en un punto tal que la potencia incidente fue de aproximadamente 1000 W/m^2 .

La relación entre la corriente I y el voltaje V , que genera la celda, se determinó mediante la variación de una resistencia externa conectada a la celda. Los datos registrados se presentaron en una curva $V - I$ y se determinó luego la eficiencia η por medio de la razón entre la potencia máxima obtenida P_{max} y la potencia de radiación incidente P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (9)$$

Donde:

V_{oc} : Voltaje en circuito abierto, que representa la tensión máxima que puede dar una celda.

I_{sc} : Corriente de corto circuito, aquella que se produce a tensión cero.

FF: Factor de forma o llenado, que nos da una medida de la calidad de la celda.



Fig. 19 Sistema experimental utilizado para la determinación de las curvas Corriente vs. Voltaje [32]

4. RESULTADOS

4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas correspondientes al polvo comercial de TiO_2 (sin moler) y a los polvos obtenidos luego de cada proceso de molienda se muestran en la figura 20. Los patrones de difracción conservan los picos característicos del polvo inicial en $2\theta = 25.3^\circ$, 36.9° , 37.7° , 38.6° , 48.1° , 53.9° y 55° que corresponden a la fase anatasa. No se presenta la formación de ninguna otra fase de impureza durante todos los procesos de molienda reportados.

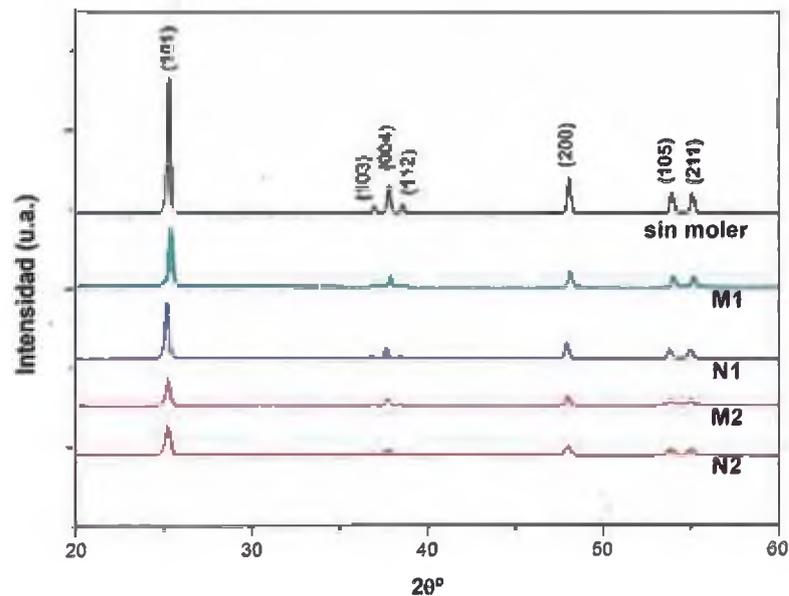


Fig. 20 Patrones de difracción de rayos X del polvo de anatasa antes y después de someterse a cada proceso de molienda.

Las tablas 2 y 3 muestran los parámetros microestructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld practicado a los patrones de difracción de las muestras. Para los procesos M1 y N1 que duraron en total 4 horas, se tomaron muestras en intervalos de una hora; y para los procesos M2 y N2 que duraron sólo una hora, las muestras se tomaron cada quince minutos. Los datos se encuentran graficados en las figuras 21 y 22 donde se observa la variación de dichos parámetros.

Tabla 2. Parámetros microestructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de los procesos M1 y N1.

Tiempo de molienda	M1 3%w/W TiO ₂ , 1375 rpm, 0% PEG		N1 3%w/w TiO ₂ , 1375 rpm, 0.5% PEG	
	Tamaño de grano (nm)	Microdeformación cuadrática media x 10 ⁻³	Tamaño de grano	Microdeformación cuadrática media x 10 ⁻³
0 hr	147	0,3977	147	0,3977
1 hr	94	0,5455	111	0,6793
2 hr	92	0,5044	110	0,6748
3 hr	92	0,5504	97	0,9012
4 hr	88	0,7463	97	0,848

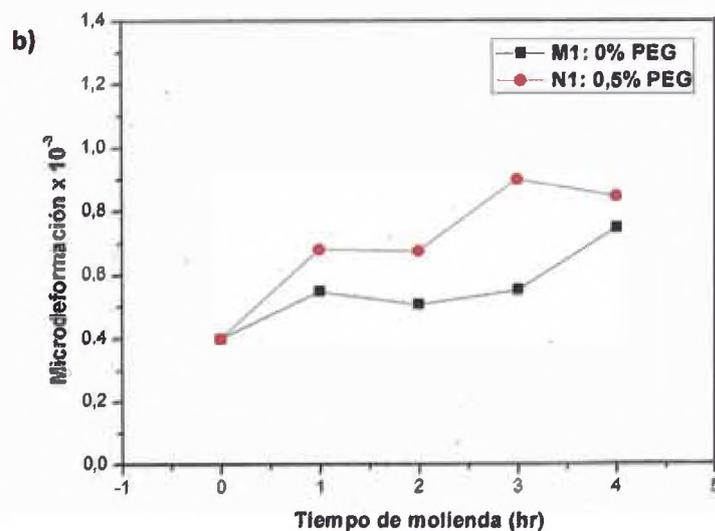
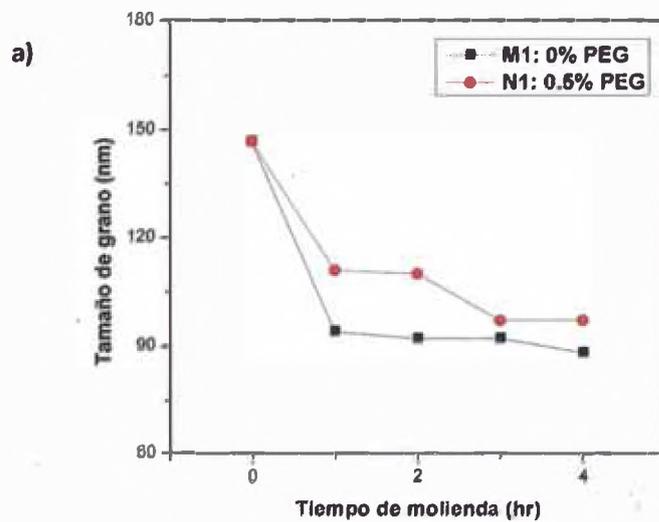


Fig. 21 Variación del tamaño de grano (a) y de la microdeformación cuadrática media (b) de los polvos molidos al 3%w/w TiO₂ con una velocidad de agitación de 1375 rpm.

Tabla 3. Parámetros microestructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de los procesos M2 y N2.

Tiempo de molienda	M2 10%w/w TiO ₂ , 2375 rpm, 0% PEG		N2 10%w/w TiO ₂ , 2375 rpm, 0.5% PEG	
	Tamaño de grano (nm)	Microdeformación cuadrática media x 10 ⁻³	Tamaño de grano	Microdeformación cuadrática media x 10 ⁻³
0 min	147	0,3977	147	0,3977
15 min	122	0,6005	99	0,8433
30 min	124	0,5701	103	1,0624
45 min	104	0,9501	94	1,4485
60 min	90	1,1823	81	1,9291

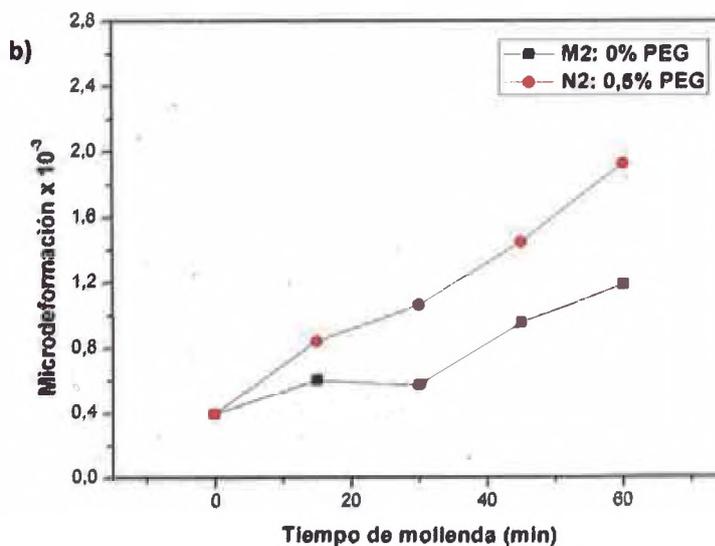
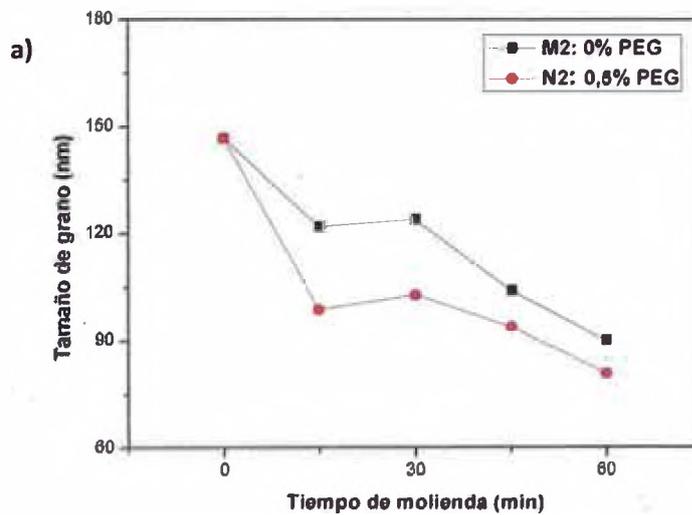


Fig. 22 Variación del tamaño de grano (a) y de la microdeformación cuadrática media (b) de los polvos molidos al 10%w/w TiO₂ con una velocidad de agitación de 2375 rpm.

4.2.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se presentan a continuación las micrografías tomadas a las muestras de polvo tanto antes (Fig. 23) como después de los cuatro procesos de molienda realizados (Fig.24 y 25). A cada imagen le acompaña su correspondiente histograma elaborado a partir de la información de los tamaños de partículas obtenido con ayuda del programa de análisis de imágenes "Imagen-Pro v. 4.1". El ajuste de los histogramas (línea roja continua) para cada distribución de tamaño fue realizado a través de una función *Log-Normal* (Ec. 6), del cual fue extraído el valor medio ($\langle D \rangle$) de la distribución y la desviación estándar (σ), valores que se presentan en la tabla 4. Para fines comparativos en cada uno de los histogramas presentados, se indica el tamaño de grano cristalino d_R obtenidos a partir del método de refinamiento Rietveld.

Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir del ajuste Log-Normal de la distribución de tamaño de partícula.

Proceso	Valor medio (nm) $\langle D \rangle$	Desviación estándar σ
Antes de la molienda	$170,0 \pm 4,6$	0,31
M1	$133,6 \pm 6,6$	0,42
M2	$142,8 \pm 8,2$	0,23
N1	$93,5 \pm 7,3$	0,47
N2	$86,5 \pm 6,1$	0,46

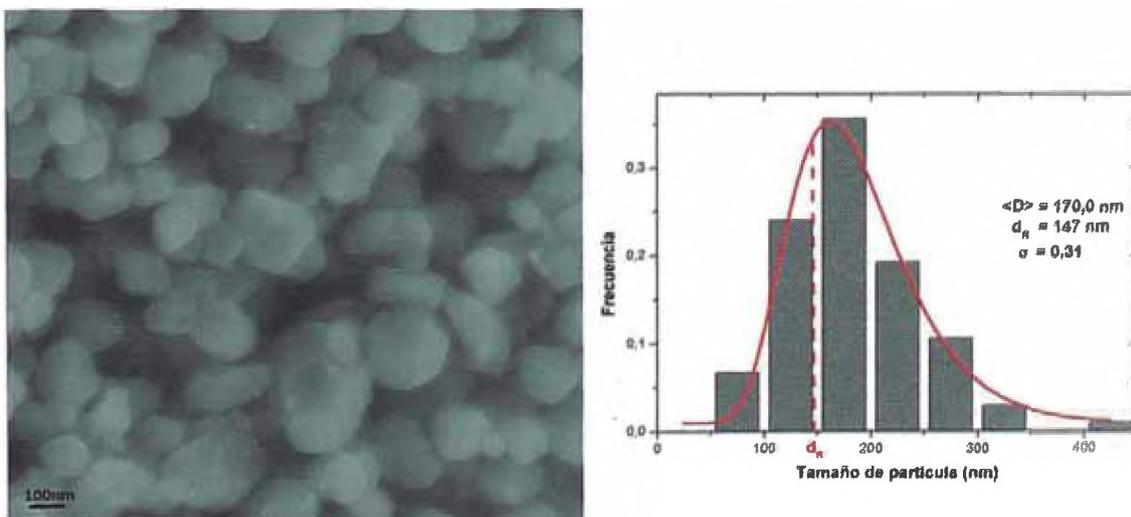
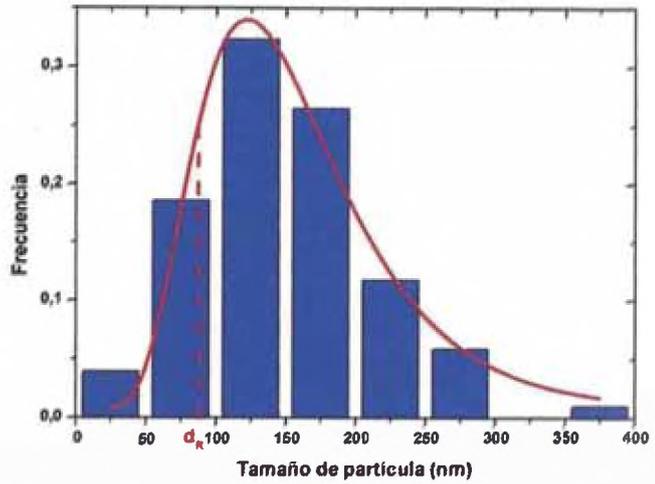
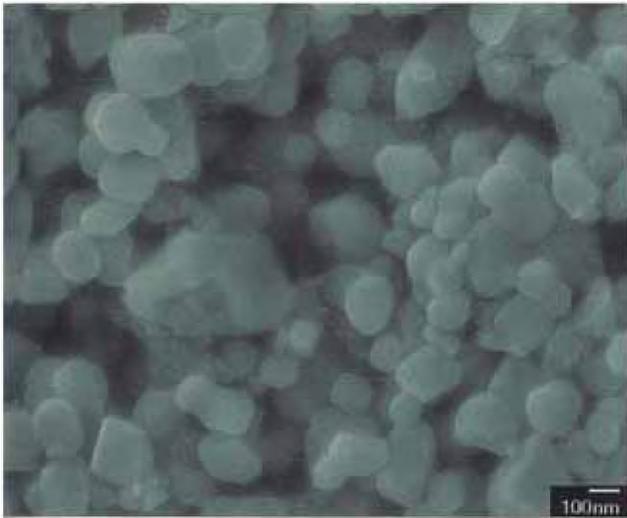
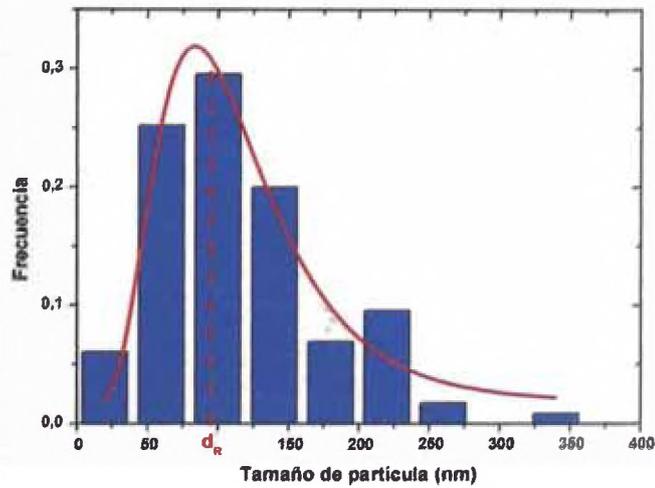
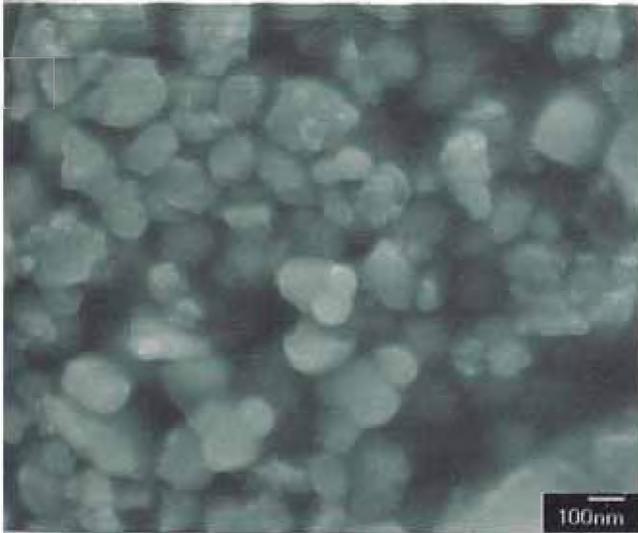


Fig. 23 Micrografía de las partículas de polvo de anatasa antes de someterse a la molienda y su correspondiente distribución de tamaño con sus parámetros más resaltantes.

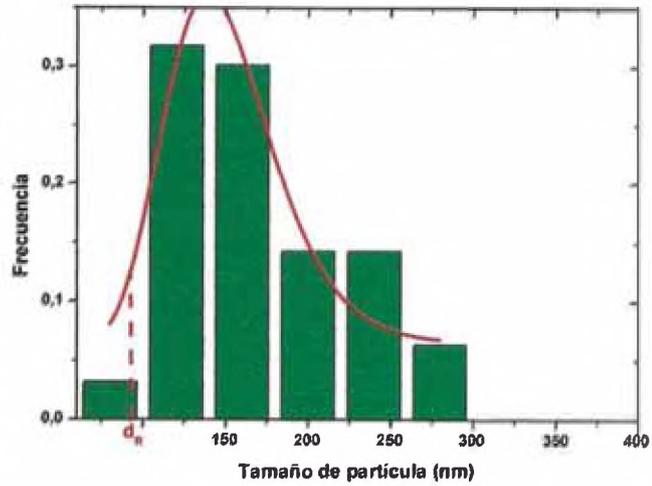
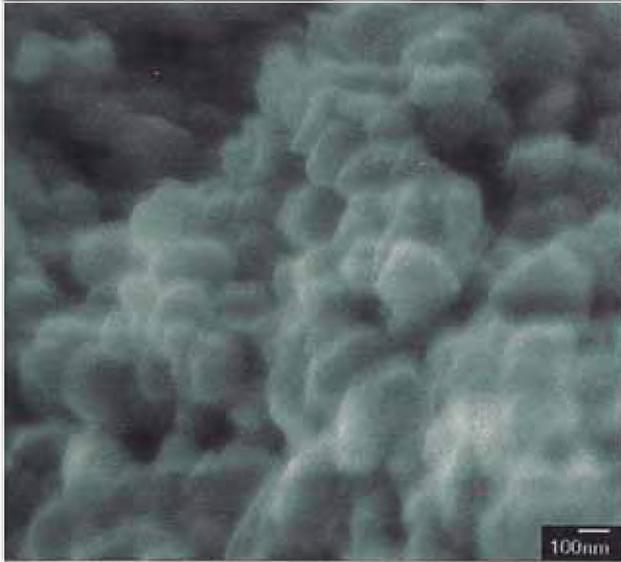


M1
 3%w/w TiO₂
 1375rpm
 4hr
 <D>=133,6nm
 d_r=88nm
 σ=0,42

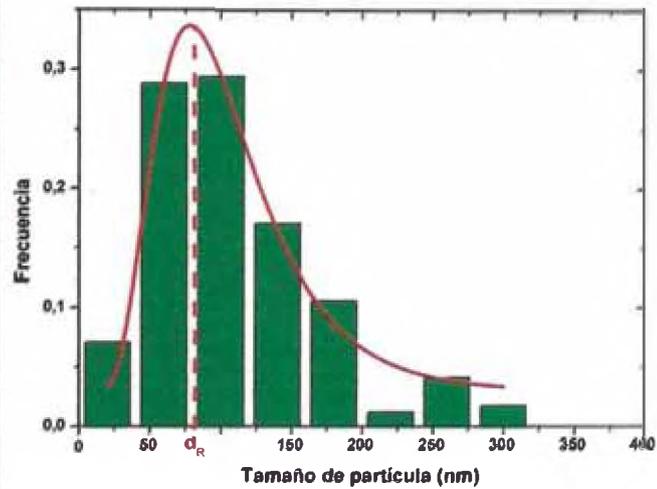
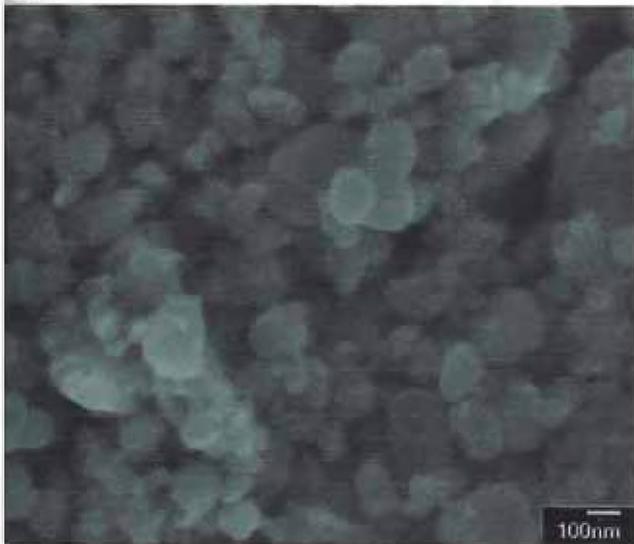


N1
 3%w/w TiO₂
 0,5%v/v PEG
 1375rpm
 4hr
 <D>=93,5nm
 d_r=97nm
 σ=0,47

Fig. 24 Micrografías de las partículas de polvo de anatasa luego de someterse a los procesos de molienda M1 y N1 junto a sus correspondientes distribuciones de tamaño. El tamaño de grano cristalino d_r está destacado con una línea roja trazada en el histograma, $\langle D \rangle$ y σ corresponden al valor medio y desviación estándar respectivamente.



M2
 10%w/w TiO₂
 2375rpm
 60min
 <D>=142,8nm
 d_R=90nm
 σ=0,23



N2
 10%w/w TiO₂
 0,5%v/v PEG
 2375rpm
 60min
 <D>=86,5nm
 d_R=81nm
 σ=0,46

Fig. 25 Micrografías de las partículas de polvo de anatasa luego de someterse a los procesos de molienda M2 y N2 junto a sus correspondientes distribuciones de tamaño. El tamaño de grano cristalino d_R está destacado con una línea roja trazada en el histograma,

<D> y σ corresponden al valor medio y desviación estándar respectivamente.

4.3. CURVAS CARACTERISTICAS CORRIENTE-VOLTAJE DE LAS CELDAS SOLARES

Las celdas solares fabricadas con los polvos obtenidos de los cuatro procesos de molienda, respondieron de la forma en que lo muestra la figura 26. Las curvas mostradas corresponden a los mejores resultados logrados para cada tipo de polvo. Para los cálculos de eficiencia se utilizó la razón indicada por la ecuación (9) entre la potencia máxima obtenida y la potencia de radiación incidente sobre la celda que para todos los casos fue de 1000W/m^2 . Los valores de eficiencia junto con los parámetros más importantes que la determinan, como son la tensión de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de corto circuito (I_{SC}) y el factor de forma, se muestran en la tabla 5.

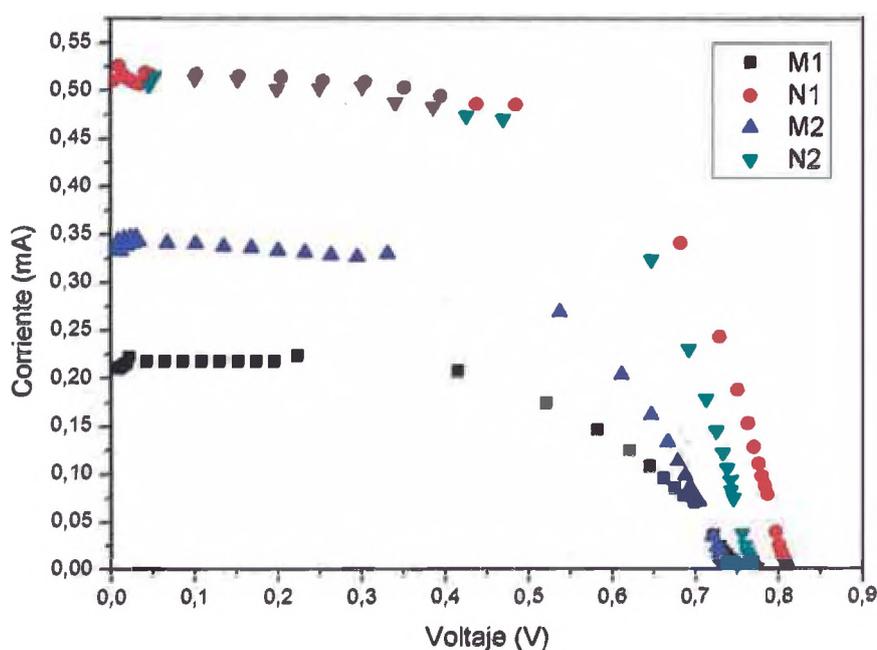


Fig. 26 Curvas I-V de las celdas fabricadas con los polvos resultantes de los cuatro procesos de molienda.

Se procedió también a fabricar una celda con el polvo comercial inicial, sin embargo ésta no tuvo respuesta alguna frente a la radiación. Sus grandes partículas impidieron una buena impregnación del colorante y por ende la adsorción de los fotones fue deficiente.

Tabla 5. Valores más resaltantes de la caracterización corriente-voltaje

Polvo de TiO ₂	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	FF	η%
M1	0.79	0.21	0.54	0.36
M2	0.74	0.33	0.59	0.58
N1	0.81	0.51	0.57	0.94
N2	0.77	0.52	0.55	0.88

5. DISCUSIONES

5.1.EFECTO DE LA MOLIENDA SOBRE LA FASE ESTRUCTURAL DE LAS PARTÍCULAS

Los patrones de difracción de la figura 20 muestran claramente que la molienda húmeda, indistintamente de los parámetros utilizados en el proceso, no modifica la fase inicial del polvo de anatasa utilizado como materia prima.

Con la molienda, las partículas quedan sometidas a eventos de colisión y fricción que los hace experimentar tensiones que los llevan a la microdeformación y a la fragmentación, todo esto conduce a la disminución del tamaño de grano cristalino promedio. Este efecto puede apreciarse en la reducción de la intensidad de los picos que supone también el ensanchamiento de los mismos [33, 34], cosa que no es tan notoria en los patrones de difracción obtenidos a excepción tal vez de los casos M2 y N2. Se debe tener en cuenta que las muestras han estado en contacto con el poliuretano de la cámara de molienda y con el elastómero del estator arrastrándose una pequeña cantidad, posiblemente, esto pudo haber atenuado la intensidad de los picos de difracción y haber hecho menos notorio este efecto.

5.2. INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE MOLIENDA EN LA DISMINUCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO.

Los resultados de la figura 21(a), correspondientes a los procesos M1 y N1, muestran una disminución en el tamaño de grano no tan severa que va desde los 147nm hasta tamaños que bordean los 90nm. Esta disminución de tamaño es muy rápida a semejanza de un decaimiento exponencial, sobre todo durante la primera hora en el que vemos que para el caso M1 prácticamente ha llegado a un tamaño límite. Para el caso N1 en donde hubo presencia del agente dispersante (PEG), la disminución es un poco más lenta y los tamaños de grano logrados son ligeramente menores a los del caso M1. La figura 22(a), correspondientes a los procesos M2 y N2 practicados con una mayor velocidad de agitación y una mayor concentración de TiO₂, muestra que el uso del PEG condujo a un

efecto contrario al provocar una disminución del tamaño de grano más rápida durante los 60 minutos.

Puesto que las tensiones de estrés que producen la fragmentación de las partículas están directamente relacionados con lo que sucede dentro de la cámara de molienda (es decir, la agitación y eventos de colisión) y con la naturaleza del flujo de la suspensión (que en nuestro caso varía en su composición y concentración), resulta importante analizar qué efectos produce la modificación de estos parámetros en los eventos de fractura de las partículas antes de pasar a interpretar los resultados obtenidos.

El agitador dentro de la cámara de molienda tiene la función de energizar las esferas encargadas de moler las partículas, es por ello que la velocidad de agitación viene a ser un factor importante. Según aumenta la velocidad del agitador, aumenta también la velocidad de las esferas junto con la de las partículas, lo que resulta en colisiones más frecuentes y más fuertes [35]. Esto lleva a que la disminución del tamaño de grano sea más rápida para mayores velocidades de agitación. Con respecto a la naturaleza del flujo de la suspensión debemos considerar dos aspectos: la concentración de TiO_2 y la utilización del PEG. Una mayor concentración implica un mayor número de partículas y una menor distancia entre ellas, con ello crece la probabilidad de que las partículas sean capturadas por las esferas durante las colisiones de éstas [36]. Esto implica una mayor rapidez en la disminución del tamaño de grano de las partículas. Por otro lado, el uso del PEG también trae consecuencias en las interacciones entre partículas. Las moléculas de PEG en la suspensión se adsorben sobre la superficie de las partículas, resultando en que las fuerzas inter-partículas sean principalmente repulsivas [37]. Esto, además de evitar la reaglomeración, reduce las tensiones de corte lo que lleva a una disminución de la viscosidad de la suspensión. Por un lado esto puede ser ventajoso. En ausencia de aglomeración, la molienda puede llegar a un estado fino más rápidamente, puesto que la energía que es usada para romper los aglomerados, es usada ahora para romper las partículas individualmente. Pero una menor viscosidad trae como consecuencia una mayor fluidez de la suspensión. El hecho de que la suspensión fluya rápidamente es poco

beneficioso para un molino que opera en circulación pues la suspensión pasaría poco tiempo dentro de la cámara de molienda lo que retrasaría el proceso. Cabe resaltar que la concentración de partículas es otro parámetro que modifica la fluidez de la suspensión, una mayor concentración aumenta la viscosidad y por ende reduce su fluidez[38].

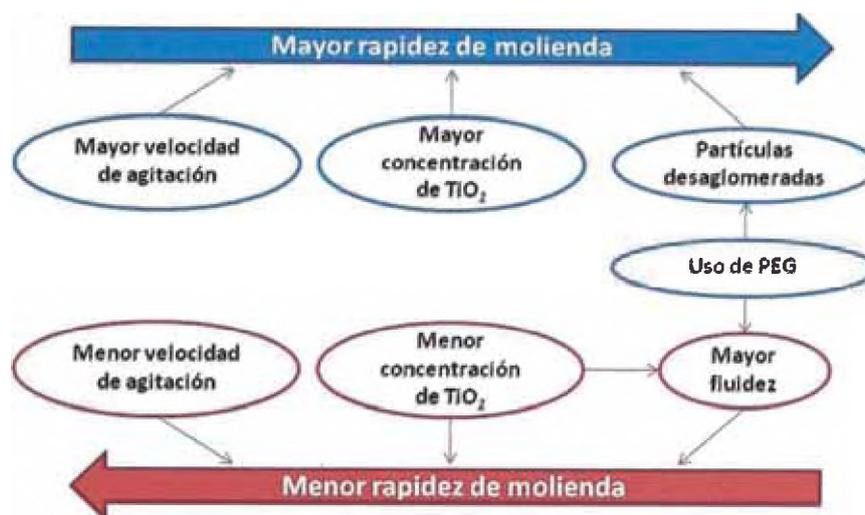


Fig. 27 Efecto de los parámetros en la rapidez final de molienda.
[Fuente: elaboración propia]

La influencia de los parámetros antes mencionados en la disminución del tamaño de grano de las partículas, vale decir, en la rapidez de molienda, se podría graficar del modo que lo muestra la figura 27. Basándonos en esta figura podemos pasar a analizar lo sucedido en cada proceso de molienda. Tomemos como referencia el proceso M1 en el que se llegó a 88 nm en 4 horas. El proceso N1 se obtuvo al agregar los 0.5% de PEG, el principal efecto que trajo consigo esto fue una mayor fluidez de la suspensión ayudado por la baja concentración de las partículas. Esta mayor fluidez hizo que la suspensión pasara menos tiempo en la cámara de molienda haciendo que la disminución del tamaño de grano sea más lenta. Además, la mayor dispersión sumada a la poca concentración de partículas hizo que la frecuencia de colisiones, por medio de las cuales se logra la fragmentación, sea menor por lo que el tamaño de grano logrado en la misma cantidad de tiempo fue un poco mayor, 97 nm; la velocidad de agitación de 1375 rpm no pudo contrarrestar este efecto.

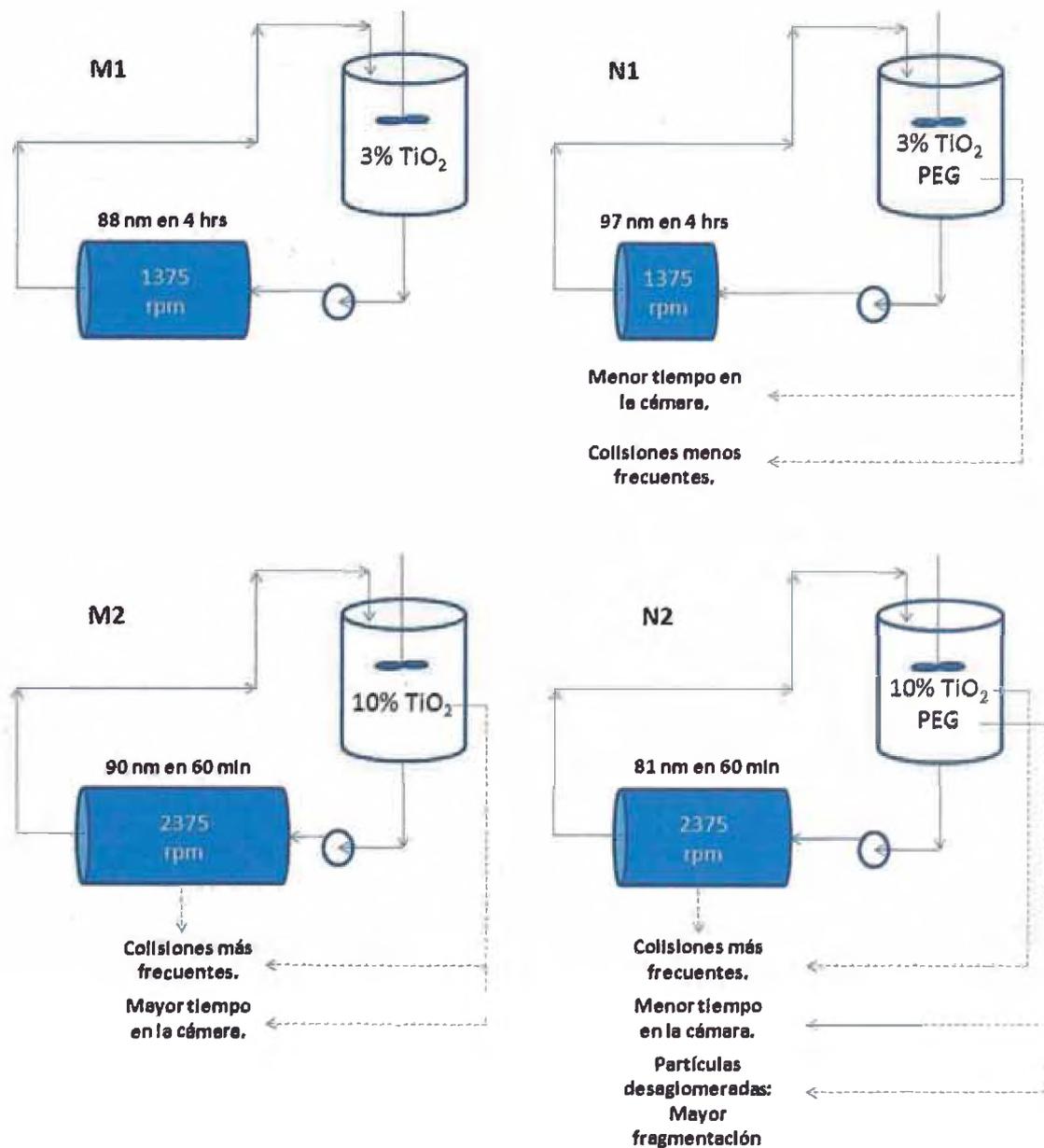


Fig. 28 Efecto de los parámetros de molienda para cada proceso en particular.
[Fuente: elaboración propia]

El proceso M2 se obtuvo aumentando la velocidad de agitación hasta 2375 rpm y aumentando también la concentración de TiO₂ hasta un 10% en ausencia de PEG. Este proceso duro sólo una hora y se llegó a 90 nm, valor ligeramente menor a los 94 nm logrados en M1 en este mismo tiempo. Si bien la mayor concentración y agitación contribuyen a una mayor frecuencia de colisiones, esto se vio contrarrestado por la presencia de aglomerados los cuales no dejaron que haya un buen aprovechamiento de la energía de las colisiones. Con la adición de 0.5% de PEG se obtuvo el proceso N2 con el

que se logró llegar hasta los 81 nm luego de una hora de operación. El efecto del PEG fue positivo en este caso debido principalmente a la mejor dispersión de las partículas, en ausencia de aglomerados la energía de las colisiones (que en este caso son mayores que las de los procesos M1 y N1) fueron mejor utilizadas en fragmentar las partículas individualmente. La fluidez que genera el PEG fue compensada con la mayor viscosidad que generó la mayor concentración de partículas y el tiempo que pasa la suspensión en la cámara no fue el factor crítico en este caso.

5.3. EFECTO DE LOS PARÁMETROS DE MOLIENDA SOBRE LA MICRODEFORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS

Cuando se le aplica una tensión a cierto material, éste sufre una deformación; del mismo modo se encuentran relacionados la microdeformación y el estrés acumulado en la estructura microscópica del material. Las deformaciones de red no uniformes en la estructura causan también un ensanchamiento a las correspondientes líneas de difracción; cuando se trata con un material sometido a las constantes tensiones de estrés de la molienda, resulta importante considerar la contribución de la microdeformación al perfil de difracción. El estrés del material no puede ser medido directamente por el método de rayos X, por ello siempre será necesario medir la deformación y con ello analizar el estrés, puesto que ambos parámetros son directamente proporcionales.

Las figuras 21(b) y 22(b) nos muestran los valores de la deformación de red o microdeformación de las partículas durante cada proceso de molienda. Aquí se observa que la microdeformación tiende a aumentaren todos los casos, siendo los valores alcanzados por los procesos M2 (1.182) y N2 (1.929) mayores que los alcanzados por M1 (0.746) y N1 (0.848). Se puede notar también que el aumento de la microdeformación fue más rápido en los procesos en los que estuvo presente el PEG. Evidentemente, con el transcurrir del tiempo, las partículas van acumulando estrés debido a las fuerzas de tensión que producen las colisiones en el interior de la cámara, y por tanto su microdeformación es cada vez mayor. El hecho de que las microdeformaciones en M1 y N1 sean menores que las de M2 y N2, se debe a que estos últimos procesos se llevaron a cabo con una mayor velocidad de

agitación que implica colisiones más energéticas, y además con una mayor concentración de partículas que condujo a una mayor frecuencia de colisiones.

Otro hecho evidente que se puede observar en las figuras 21 (b) y 22(b) es que el uso de PEG ocasionó una mayor microdeformación durante la molienda. Este efecto puede deberse a la alteración de la superficie de las partículas individuales por parte del PEG llevándolo a una reducción de la energía superficial y dureza de la superficie [39], lo que haría a las partículas más vulnerables a las fuerzas de impacto y corte.

5.4. MORFOLOGIA DE LAS PARTÍCULAS OBTENIDAS POR LA MOLIENDA

La figura 29 nos muestra el acercamiento de dos de las micrografías SEM obtenidas. Se observa que las partículas obtenidas por la molienda son de variedad de tamaños y no presentan una forma definida debido a los distintos tipos de fracturas sufridos durante el proceso. De entre las partículas obtenidas luego del proceso M1, por ejemplo, se advierte la presencia de partículas adheridas producto de la colisión entre ellas, así como también de una partícula de regular tamaño fracturada debido a los impactos sufridos. Vemos, por otro lado, un mayor número de partículas pequeñas en la imagen correspondiente al proceso N2. Observamos que algunas de estas partículas pequeñas se encuentran aglomeradas entre sí y que otras se encuentran adheridas a partículas de mayor tamaño. En efecto, partículas más pequeñas implica una mayor área superficial lo que conduce a un incremento en la energía superficial, las partículas en un intento de reducir el exceso de energía superficial libre tienden a aglomerarse. El efecto de la aglomeración es mucho mayor en partículas sometidas a molienda en seco y sin ayuda de surfactantes, según lo reportan otros trabajos [40, 41].

Las micrografías obtenidas, si bien no son representativas de toda la muestra, nos sirven de referencia para examinar el tamaño de las partículas. A partir de un ajuste del tipo Log-Normal, se obtuvieron las curvas de distribución y el tamaño medio de las partículas que acompañan a cada imagen (Fig. 23, 24 y 25), los valores del tamaño medio los podemos observar en la tabla 4. Dentro de las mismas gráficas de distribución de tamaño se ha

indicado el valor del tamaño de grano alcanzado por cada proceso de molienda a fin de realizar una comparación con el tamaño medio de partícula. Así, observamos que para todos los casos (excepto en el caso N1) el tamaño medio de partícula obtenido a partir de la imagen es mayor a su valor correspondiente de tamaño de grano.

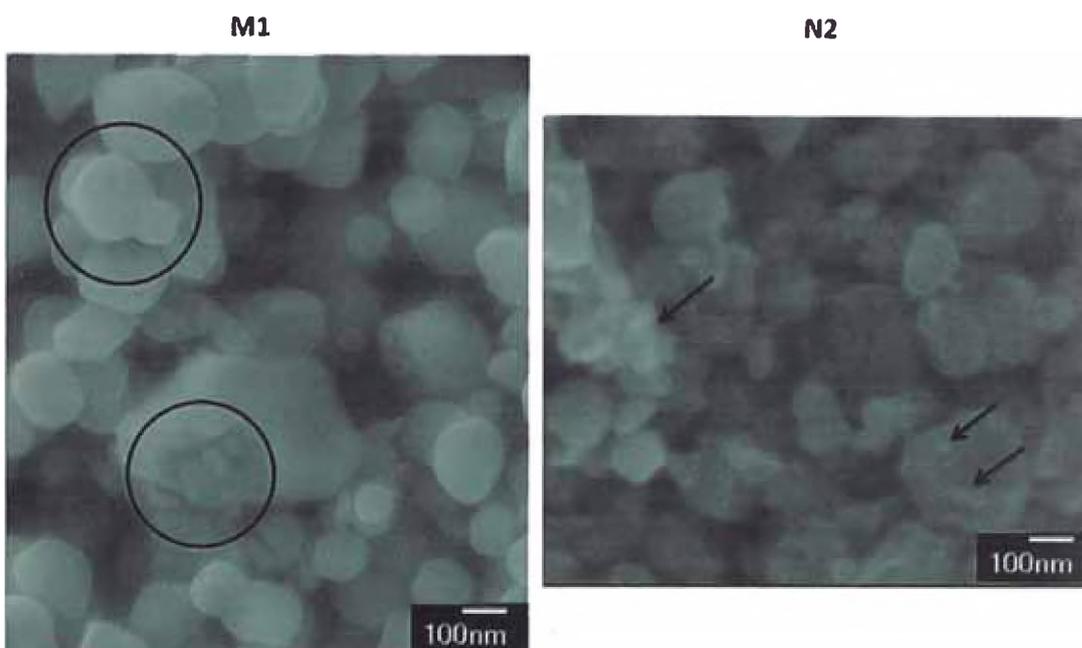


Fig. 29 Imágenes SEM de las partículas resultantes de los procesos M1 y N1. A la izquierda, el círculo superior identifica dos partículas adheridas, el inferior, señala la fractura sufrida por una partícula. A la derecha, las flechas señalan partículas de tamaño pequeño aglomeradas y otras adheridas a partículas más grandes.

Es importante señalar que una sola partícula puede contener un número de cristalitas definidos ya que frecuentemente estas se encuentran lo suficientemente conglomeradas para considerarlas una sola unidad. El PEG, al desaglomerar estas unidades, hace que los valores promedio del tamaño de partícula y de grano coincidan como lo muestran los resultados. La imprecisión puede explicarse con la no representatividad de la imagen a la muestra, aunque los valores no se escapan del margen de error calculado por la curva de ajuste.

5.5.EFICIENCIA DE LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE Y SU RELACIÓN CON LOS PROCESOS DE MOLIENDA.

Las celdas solares fabricadas con los polvos post molienda, según lo muestra la tabla 5, alcanzaron buenos valores de voltaje que van desde 0,74V a 0,81V. Estos valores no difieren mucho ya que básicamente el voltaje depende del semiconductor y el electrolito. Sin embargo, los valores obtenidos de corriente de corto circuito resultaron muy bajos estando debajo de 0,55mA, al igual que el factor de forma con valores entre 0,54 y 0,59. Esto indica que no hubo un buen transporte de los electrones en el circuito de las celdas. El poco transporte de cargas está relacionado con la ineficiente inyección de electrones en la capa de TiO_2 (Fig. 30). Esto tiene relación directa con la estructura de la película formada, es decir, con la morfología de las partículas y su disposición. El gran estrés experimentado por las partículas durante la molienda generó en ellas formas irregulares y gran concentración de defectos, los cuales provocan dispersión de cargas y reducción de su movilidad, conduciendo a un corto tiempo de vida del par electrón-hueco [8]. Debemos agregar también que los polvos post molienda no estuvieron exentos de contaminantes, lo que significó también un impedimento para la movilidad de cargas.

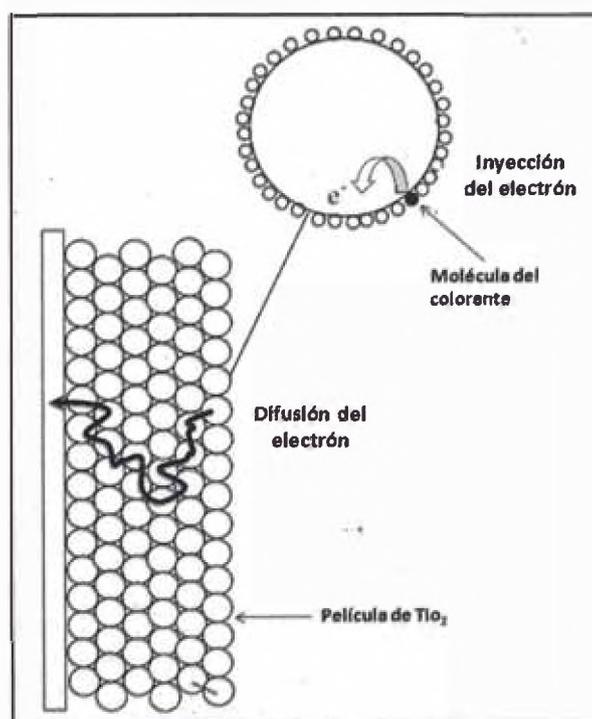


Fig. 30 Ilustración del movimiento de un electrón a través de la película de TiO_2 [42].

Se observó en las micrografías SEM que los tamaños de partículas luego de los procesos M1 y M2 son mayores a los encontrados luego de los procesos N1 y N2. Resulta más provechoso tener un menor tamaño de partículas pues implica una mayor área efectiva en donde las moléculas del colorante puedan absorberse y conseguir un mayor aprovechamiento de la luz incidente. Esta es la razón por la cual estos dos últimos procesos consiguieron las mejores eficiencias (0.94 y 0.88 respectivamente). Se ha reportado, además, la mejora en las eficiencias de las celdas al utilizar PEG en su preparación [42]. Luego del tratamiento térmico realizado para la fabricación de los electrodos de trabajo, las moléculas de agua y de PEG dejaron su lugar para formar estructuras porosas, esto contribuyó a una mayor área efectiva que favoreció la eficiencia de la celda.

Se debe mencionar también que las curvas colocadas en la figura 26 fueron las mejores de todo un conjunto de pruebas, el armado manual de las celdas hizo difícil conservar los mismos parámetros para todas las experiencias. Los electrodos de trabajo fabricados por el método de Dr. Blading están sujetos también al error humano, lo que definitivamente trae como consecuencia diferencias en el grosor de las películas, el cual es otro parámetro involucrado en el tiempo de vida de las cargas. Esto podría explicar la ligera diferencia entre las eficiencias de estos dos últimos procesos considerando que también sus tamaños de partícula son de valores cercanos.

6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de dióxido de titanio con una amplia distribución de tamaño a partir de un polvo comercial de anatasa mediante un método alternativo como es el de la molienda húmeda, que podría ser la base de un proceso de producción masiva.

Los parámetros óptimos del proceso de molienda húmeda encontrados corresponden a 10% de carga de TiO_2 junto con 0.5% de PEG, ambas concentraciones con respecto al volumen total de agua utilizada, y una velocidad de agitación de 2375 rpm dentro de la cámara de molienda. Con estos parámetros se logró obtener un tamaño de grano promedio de 81nm, según el refinamiento Rietveld practicado a los patrones de difracción, y un tamaño de partícula promedio de 86.5nm estimado a partir de una de las imágenes obtenidas por SEM.

Se fabricaron celdas solares sensibilizadas con colorante utilizando los polvos obtenidos por la molienda húmeda. Las mejores eficiencias logradas fueron de 0.94% y de 0.88% correspondientes a los procesos de molienda N1 y N2, estos procesos utilizaron el PEG que contribuyo a lograr estas eficiencias. Se lograron buenos voltajes de hasta 0.81V, sin embargo la corriente resultó ser baja alcanzado sólo el valor de 0.51mA.

6.1. TRABAJOS FUTUROS

Es preciso realizar investigaciones más minuciosas a los parámetros involucrados en el proceso de molienda húmeda. Nuestro equipo en particular sólo permite controlar algunos parámetros, sin embargo sería interesante poder implementar el equipo con otros instrumentos que permitan medir, por ejemplo, la temperatura y el flujo, parámetros que también influyen en el resultado final. Sería también interesante investigar con más detalle (hasta donde el equipo lo permita) la relación entre el tiempo de molienda y tamaño de partícula, se podría incluso tentar un modelamiento matemático.

Es importante también realizar caracterizaciones más precisas a los polvos post molienda, Una micrografía TEM podría vislumbrar mejor las dimensiones del tamaño de grano y tamaño de partícula. Del mismo modo también, realizar caracterizaciones a las películas de las celdas fabricadas para extraer información del grosor y porosidad de las mismas y analizar la eficiencia cuántica mediante una caracterización IPCE. Se puede llegar también a optimizar la eficiencia de las celdas modificando parámetros en su elaboración como son: el electrolito, colorante, contraelectrodo, etc.

Se debe poner también especial atención en poder controlar mejor la contaminación que resulta del proceso. De conseguir una alta pureza, la muestra resultante de la molienda estará apta para realizar aplicaciones en otros campos, por ejemplo la fotocatalisis.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Stenger, S. Mende, J. Schwedes, and W. Peukert, *Nanomilling in stirred media mills*, Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 4557–4565.
- [2] E. Bilgili, R. Hamey, and B. Scarlett, *Nano-milling of pigment agglomerates using a wet stirred media mill: Elucidation of the kinetics and breakage mechanisms*, Chem. Eng. Sci., 61 (2006) 149–157.
- [3] H. BelFadhel and C. Frances, *Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill*, Powder Technol., 119 (2001) 257–268.
- [4] M. He, Y. Wang, & E. Forssberg, *Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill*, Powder Technology, 161 (2006) 10 – 21.
- [5] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46 (2001) 1-184.
- [6] W. Estrada, J. Solís y J. Rodríguez, *Recubrimientos delgados obtenidos por procedimientos físico-químicos*, Editorial universitaria de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 2009.
- [7] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, 48 (2003) 53–229.
- [8] A. Hagfeldt, U. B. Cappel, G. Boschloo, and L. Sun, *Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells*, Practical Handbook of Photovoltaics, Elsevier Science Ltd. (2012) 477–542.

- [9] P. Baláz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Chapter 2, Springer, (2008).
- [10] S. Kumaran, T. SrinivasaRao, R. Subramanian, P. Angelo, *Nanocrystalline and amorphous structure formation in Ti–Al system during high energy ball milling*, *Powder Metallurgy*, 48 (2005) 354-357.
- [11] C. Frances, *Onmodelling of submicronic wet milling processes in bead mills*, *Powder Technology*, 143–144 (2004) 253–263.
- [12] A. Kwade and JorgSchweddes, *Wet Grinding in Stirred Media Mills*, *Handbook of Powder Technology*, 12 (2007).
- [13] M. Rhodas, *Introduction to particle technology*, Second Edition, Cap. 12. John Wiley & Sons, Ltd. (2008).
- [14] AykutCanakci, FatihErdemir, TemelVarol, Adnan Patir, *Determining the effect of process parameters on particle size in mechanical milling using the Taguchi method: Measurement and analysis*, *Measurement*, 46 (2013) 3532–3540.
- [15] C. Suryanarayana, *Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed Ti-Al powders?*, *Intermetallics* 3 (1995) 153-160.
- [16] S.J.Smith, R. Stevens, S.Liu , G. Li, A.Navrotsky, J.Boerio-Goatesand B.F. Woodfield, *Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: analysis of phase stability*, *American Mineralogist*, 94 (2009) 236–243.
- [17] T. B. Ghosh, S. Dhabal, and A. K. Datta, *On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂*, *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 4577-4583.
- [18] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M.Causá, *Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals*, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 11717-11724.

- [19] A. Martínez, S. A. Obregón, E. M. López & K. H. Lozano, *Fotocatalisis Heterogénea como herramienta tecnológica para la purificación de aguas residuales*, Ciencia UANL, XIII (4)(2010) 421-429.
- [20] M. Fitra, I. Daut, M. Irwanto, N. Gomesh & Y. M. Irwan, *Effect of TiO₂ thickness dye solar cell on charge generation*, Energy Procedia, 36 (2013) 278-286.
- [21] K. Yu and J. Chen, *Enhancing Solar Cell Efficiencies through 1-D Nanostructures*, Nanoscale Res.Lett., 4 (2009) 1-10.
- [22] Manual de Instrucciones, *Molino de Laboratorio Modelo LMZ 05*, NETZSCH.
- [23] Instrucciones de Operación y Mantenimiento, *Bombas Nemo*, NETZSCH.
- [24] E. Bilgili and A. Afolabi, *A combined microhydrodynamics-polymer adsorption analysis for elucidation of the roles of stabilizers in wet stirred media milling*, Int. J. Pharm., 439 (2012) 193–206.
- [25] C. Ramos H., M. Quintana C., W. Estrada L., *Desarrollo y optimización del proceso de molienda mecánica para la fabricación de nanopartículas de ZnO*, XX Simposio Peruano de Física (XX SPF), I Seminario Internacional de Física (I SIF), IV Congreso Peruano de Física Médica (IV CPFM), Tacna (2011).
- [26] R. A. Serway y J. W. Jewett, Jr. *Física para ciencias e ingeniería con física moderna*, Vol. 2, Séptima edición. México D.F.: CengageLEarningEditores, 2009.
- [27] L. Lutterotti, P. Scardi and P. Maistrelli, *LSI-a computer program for simultaneous refinement of material structure and microstructure*, J. Appl. Crystallogr., 25 (1992) 459-462.
- [28] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Second Edition. USA: Springer, 2009.

- [29] L. Lutterotti, MAUD, Version 2.47, 2014. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.
- [30] Geochemical Instrumentation and Analysis. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Recuperado el 6 de noviembre de 2013, de http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [31] M. M. Molina, A. B. Seabra, M. G. de Oliveira, R. Itri & P. S. Haddad, *Nitric oxide donor superparamagnetic iron oxide nanoparticle*", *Materials Science and Engineering C*, 33 (2013) 746–75.
- [32] A. Naupa, M. Quintana, M. Gomez y J. Solís, *Celdas solares de óxido de titanio comercial sensibilizado con colorante*, XVIII Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XVIII- SPES), Lima (2011).
- [33] M. Ghaffari, P. Yun Tan, M. E. Oruc, O. Kiang Tan, M. S. Tse & M. Shannon, *Effect of ball milling on the characteristics of nano structure SrFeO₃ powder for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation and its reaction kinetics*, *Catalysis Today*, 161 (2011) 70–77.
- [34] F. L. Zhang, M. Zhu & C. Y. Wang, *Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder*, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 26 (2008) 329–333.
- [35] C.T. Jayasundara, R.Y. Yang, A.B. Yu and J. Rubenstein, *Effects of disc rotation speed and media loading on particle flow and grinding performance in a horizontal stirred mill*, *International Journal of Mineral Processing*, 96 (2010) 27–35.
- [36] Chetan M. Patel, Z.V.P. Murthy and M. Chakraborty, *Effects of operating parameters on the production of barium sulfate nanoparticles in stirred media mill*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 1450–1457.

- [37] M. He, Y. Wang and E. Forsberg, *Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill*, Powder Technology, 161 (2006) 10 – 21.
- [38] Z. Ding, Z. Yin, L. Liu and Q. Chen, *Effect of grinding parameters on the rheology of pyrite–heptanes slurry in a laboratory stirred media mill*, Minerals Engineering, 20 (2007) 701–709.
- [39] J. Zheng, Colin C. Harris and P. Somasundaran, *The effect of additives on stirred media milling of limestone*, Powder Technology, 91 (1997) 173-179.
- [40] S. Palaniandy and N. H. Jamil, *Influence of milling conditions on the mechanochemical synthesis of CaTiO₃ nanoparticles*, Journal of Alloys and Compounds, 476 (2009) 894-902.
- [41] E. Furlani, E. Aneggi, C. de Leitenburg and S. Maschio, *High energy ballmilling of* [33,42] H. A. Alarcón Caveró, *Celdas solares fotoelectroquímicas de dióxido de titanio sensibilizadas y modificadas con aluminio*. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú, 2008.
- [42] H-L. Hsu, Ch-F. Tien and J. Leu, *Effect of pore size/distribution in TiO₂ films on agarose gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells*, Journal of Solid State Electrochemistry, 18 (2014) 1665-1671.