



**Universidad Juárez Autónoma de Tabasco**

División Académica de Ciencias Básicas



**Estudio de la estructura atómica local del  
complejo colorante/ZnO de las celdas solares  
sensibilizadas con colorantes orgánicos**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
MATERIALES**

PRESENTA:

**Marcela del Carmen Arellano Cortaza**

DIRECTORES:

**Dr. Manuel Acosta Alejandro**

**Dr. Germán Pérez Hernández**

Cunduacán, Tabasco

Agosto 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

12 de julio de 2018

**Lic. Marcela del Carmen Arellano Cortaza**

Pasante de la Maestría en Ciencias  
con Orientación en Materiales  
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Estudio de la estructura atómica local del complejo colorante/ZnO de las celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón  
Director



DIVISIÓN ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo  
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008  
Consortio de  
Universidades  
Mexicanas  
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cuauacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cuauacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

## CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito, a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada: "Estudio de la estructura atómica local del complejo colorante/ZnO de las celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos" de la cual soy autor y titular de los derechos.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 30 días del mes de julio del año 2018.

Autorizó



**Marcela del Carmen Arellano Cortaza**

**152A16011**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

## **Dedicatoria**

*Todo el esfuerzo y trabajo puesto para la realización de esta tesis se lo dedico a mis padres, Martín Arellano y Margarita Cortaza, a mis hermanos, José Santiago y Valentín, y a mi querida tía Flor. Esta gran meta ha sido cumplida gracias a todo su apoyo y amor.*

*A mis niños, Julián y Kendra, gracias por ser la fuerza que me impulsa a trabajar y cumplir muchos retos, por iluminar mis días con sus sonrisas y abrazos, los amo.*

México.

Autónoma de Tabasco.

## **Agradecimientos**

*A mi familia, muchas gracias por todo su respaldo y comprensión. Gracias por estar presentes no solo en esta etapa importante de mi vida, sino en todo momento ofreciéndome su amor y apoyo incondicional.*

*A mis asesores, los doctores Manuel Acosta Alejandro y Germán Pérez Hernández, por sus conocimientos brindados en el presente trabajo de investigación, por sus indicaciones y orientaciones indispensables en el desarrollo de este trabajo.*

*A mis profesores, por sus enseñanzas y formación a lo largo de estos años de estudios y preparación. En especial a la Dra. Lizeth Rojas Blanco y a el Dr. Erik Ramírez Morales. Sin su valiosa colaboración no habría sido posible la culminación de este proyecto. Gracias por creer en mí y por su apoyo desinteresado.*

*Al comité revisor, por sus aportes, comentarios y correcciones que favorecieron la mejora de este trabajo. Al Dr. Juan Gabriel Álvarez Ramírez, por sus constantes palabras de motivación.*

*A todos mis amigos y compañeros, a todos los chicos que han pasado por el Laboratorio de Semiconductores, sin excluir a ninguno, gracias a todas aquellas personas que de manera directa o indirecta fueron partícipes de este proceso. Leidy, Ammy, Dorita, mil gracias por todos los momentos que hemos pasado juntas, por su cariño, solidaridad, por su valiosa amistad.*

*Al CONACYT, por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de Maestría.*

*A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por ser la institución que me formó profesionalmente. Gracias por permitirme llevar acabo en sus instalaciones este trabajo de investigación y por ser mi segundo hogar durante estos años.*

# CONTENIDO

RESUMEN .....	1
INTRODUCCIÓN .....	2
OBJETIVOS .....	5
Objetivo general .....	5
Objetivos específicos .....	5
CAPÍTULO 1.    MARCO TEÓRICO .....	6
1.1.    Propiedades físicas del ZnO .....	7
1.2.    Tintes orgánicos para celdas solares sensibilizadas por colorantes .....	9
1.3.    Proceso Sol-Gel .....	12
1.4.    Técnicas de caracterización .....	14
1.4.1.    Difracción de rayos X (DRX) .....	14
1.4.2.    Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	17
1.4.3.    Espectrofotometría UV-Vis .....	19
1.4.4.    Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) ..	21
1.4.5.    Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS) .....	22
CAPÍTULO 2.    DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	36
2.1.    Síntesis de ZnO .....	36
2.2.    Extracción de los colorantes naturales .....	38
2.3.    Fabricación del complejo Colorante/ZnO .....	39
CAPÍTULO 3.    RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	40

3.1. Caracterización estructural de ZnO por difracción de rayos X .....	40
3.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	41
3.3. Caracterización por espectrofotometría UV-Vis .....	43
3.4. Caracterización por Espectroscopia FTIR.....	44
3.5. Caracterización por Espectroscopia de absorción de rayos x.....	51
CONCLUSIONES.....	64
REFERENCIAS.....	66

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Representación esquemática de las estructuras de cristal de wurtzita de ZnO: (a) vista lateral y (b) vista superior (Samadi, Zirak, Naseri, Khorashadizade, & Moshfegh, 2016). .....	8
<b>Figura 1.2.</b> Estructura química de 5 tipos de antraquinonas principales (Duval, Pecher, Poujol, & Lesellier, 2016). .....	11
<b>Figura 1.3.</b> Estructura química de las antocianinas más abundantes (Narayan, 2012). .....	11
<b>Figura 1.4.</b> Rutas de síntesis de Sol gel. Los procesos se definen como sol-gel mediante la transición de la solución coloidal a una red de gel interconectada (gelificación) (Owens, y otros, 2016). .....	13
<b>Figura 1.5.</b> Reflexión de los rayos X a partir de dos planos reticulares pertenecientes a la misma familia hkl. $d$ es la distancia interplanar (Giacovazzo, 2002). .....	15
<b>Figura 1.6.</b> Difractómetro de Rayos X D8 Advance de Bruker.....	16
<b>Figura 1.7.</b> a) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA. b) Representación esquemática de un típico SEM (Paredes, 2014). .....	18
<b>Figura 1.8.</b> Sistema óptico del espectrofotómetro (Agilent). .....	20
<b>Figura 1.9.</b> Componentes básicos en el espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (SHIMADZU). .....	22
<b>Figura 1.10.</b> Regiones del espectro de absorción de rayos x, XANES y EXAFS. 23	
<b>Figura 1.11.</b> Esquema de una fuente de radiación de luz sincrotrón (Fundación Española para la Ciencia, s.f.). .....	25
<b>Figura 1.12.</b> Arreglo experimental para la obtención de los espectros de absorción de rayos x. .....	26
<b>Figura 1.13.</b> (a) Intensidad incidente, (b) Intensidad de Fluorescencia y (c) Espectro de absorción de rayos x como función de la energía de rayos x. ....	28
<b>Figura 1.14.</b> Primera derivada del coeficiente de absorción como función de la energía para obtener la energía $E_0$ . .....	29

<b>Figura 1.15.</b> Normalización del espectro de absorción de rayos x, $\mu E$ (línea continua negra) con los polinomios sustraídos antes y posterior al umbral de absorción (líneas punteadas en color rojo). .....	30
<b>Figura 1.16.</b> Espectro normalizado, en donde se puede separar en dos regiones de interés, los XANES (debajo de $E_0 + 40$ eV) y los EXAFS (arriba de $E_0 + 40$ eV). .....	30
<b>Figura 1.17.</b> Obtención de los EXAFS, modelando la absorción de un átomo libre por un a función spline (línea punteada roja) y substrayéndosela al espectro normalizado.....	31
<b>Figura 1.18.</b> Señal de EXAFS extraída del espectro de absorción. La línea punteada indica la ventana que se utiliza para obtener la transformada de Fourier de los EXAFS. ....	32
<b>Figura 1.19.</b> Transformada de Fourier de los EXAFS.....	33
<b>Figura 2.1.</b> Metodología de síntesis de ZnO por hidrólisis forzada.....	37
<b>Figura 2.2.</b> Proceso de extracción de los colorantes. ....	38
<b>Figura 3.1.</b> Patrón de difracción de de ZnO wurtzita, identificado con la ficha 36-1451, se muestran los picos principales, etiquetados con sus respectivos planos hkl.....	40
<b>Figura 3.2.</b> Imágenes MEB del ZnO mesoporoso obtenido por hidrólisis forzada con un a) aumento de 20000X a $1\mu m$ , b) con un aumento de 25000X a $1\mu m$ , c) 50000X a $100nm$ y d) 100000X a $100 nm$ . ....	42
<b>Figura 3.3.</b> Espectro de absorción UV-Vis del colorante del árbol de tinto en solución etanólica.....	43
<b>Figura 3.4.</b> Espectro de absorción UV-Vis del colorante del árbol de tinto en solución etanólica.....	44
<b>Figura 3.5.</b> Espectro IR del colorante de tinto ( <i>Haematoxylum campechianum</i> L.) .....	45
<b>Figura 3.6.</b> Espectro IR del colorante de mangle ( <i>Rhizophora Mangle</i> ). ....	46
<b>Figura 3.7.</b> Espectro FTIR de la película de ZnO. ....	47
<b>Figura 3.8.</b> Espectro FTIR de la película de ZnO sensibilizada con el colorante de tinto. ....	48

<b>Figura 3.9.</b> Espectro FTIR de la película de ZnO sensibilizada con el colorante de mangle. ....	49
<b>Figura 3.10.</b> XANES de las mediciones de ZnO sensibilizadas con mangle y tinto, utilizando diferentes solventes de extracción y tiempos de impregnación. ....	52
<b>Figura 3.11.</b> Señales de EXAFS del ZnO sensibilizado con mangle y tinto, utilizando diferentes solventes de extracción y tiempos de impregnación. ....	54
<b>Figura 3.12.</b> Señales de EXAFS del ZnO sensibilizado con mangle y tinto, empleando diferentes solventes de extracción y tiempos de impregnación. ....	55
<b>Figura 3.13.</b> Modelos estructurales utilizados para simular los XANES, a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3, d) Modelo 4, e) Modelo 5, f) Modelo 6. ....	57
<b>Figura 3.14.</b> Simulación de los espectros de XANES en forma comparativa bajo los modelos estructurales considerados. ....	59
<b>Figura 3.15.</b> Comparación de los espectros de XANES simulados considerando los modelos 2, 5 y 6. ....	60
<b>Figura 3.16.</b> Ajuste a las transformadas de Fourier de las contribuciones Zn-O y Zn-Zn.....	61
<b>Figura 3.17.</b> Ambiente local del Zn en la estructura ZnO debido a la impregnación de los colorantes. ....	63

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1.</b> Muestras consideradas para las mediciones de espectroscopía de absorción de rayos x. ....	51
<b>Tabla 3.2.</b> Muestras consideradas para las mediciones de espectroscopía de absorción de rayos x .....	56
<b>Tabla 3.3.</b> Parámetros estructurales obtenidos para las muestras estudiadas en comparación con los parámetros iniciales $R_{Zn-O1}=1.796$ , $R_{Zn-O2}= 2.042$ , $R_{Zn-Zn}= 3.209$ , $R_{Zn-Zn} = 3.184$ . ....	62

## RESUMEN

En este trabajo se elaboró el complejo colorante/ZnO, empleando colorantes naturales extraídos del árbol de tinto (*Haematoxylum campechianum L.*) y de mangle (*Rhizophora Mangle*), con una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M, tiempo de impregnación de 2 y 6 horas, y utilizando una mezcla de etanol-agua y etanol como solventes. Las partículas de ZnO fueron obtenidas por hidrólisis forzada y depositadas en el vidrio Corning por la técnica de doctor blade. La Difracción de Rayos X indica que estas partículas pertenecen a la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Se identificaron moléculas de antraquinonas y antocianinas en los colorantes naturales empleados. Los resultados de la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, de los complejos, muestran la banda asociada con el grupo funcional de los carboxilos, la cual representa evidencia de la presencia de los colorantes en el semiconductor. Mediciones de Espectroscopia de Absorción de Rayos X indican que la adición de los colorantes modifica el ambiente local alrededor del átomo de Zn, no solo de los primeros vecinos, sino de todos los vecinos más cercanos, debido a que introducen electrones en los estados desocupados con simetría  $p$  del Zn

## INTRODUCCIÓN

Las demandas globales de energía están en aumento día con día y son los combustibles fósiles los principales recursos empleados para satisfacer dichas necesidades de la población, debido a que son la fuente energética número uno en el mundo. Sin embargo, este tipo de reservas son limitadas, y su uso repercute al deterioro ambiental. Algunos de los problemas causados por el uso de combustibles fósiles son: la lluvia ácida, el agotamiento de la capa de ozono, cambio climático global, incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero y un aumento de los precios de los combustibles, que son los principales motores de los esfuerzos por utilizar fuentes de energía renovables (Manzano-Agugliaro, Alcayde, Montoya, Zapata-Sierra, & Gil, 2013).

Las fuentes de energía renovables (FER) son fuentes limpias de energía, además de ser sostenibles a largo plazo, el uso óptimo de estas minimiza los impactos ambientales. Actualmente estas energías limpias aportan el 14% de la demanda mundial total de energía. Dentro de las FER encontramos biomasa, energía hidroeléctrica, energía geotérmica, eólica y la energía solar, siendo esta última la fuente de energía renovable más accesible hoy en día, ya que puede ser fácilmente aprovechada a nivel doméstico y comercial, debido a que la radiación solar se puede convertir directamente en calor o electricidad útil (Rafindadi & Ozturk, 2017; Panwar, Kaushik, & Kothari, 2011; Richhariya, Kumar, Tekasakul, & Gupta, 2017).

La captación de energía solar por medio de paneles fotovoltaicos, con el fin de producir electricidad es considerada uno de los mercados más prometedores en el campo de las energías renovables. Debido a su perspectiva de crecimiento rápido y altos niveles de inversión, el mercado fotovoltaico está siendo más disputado en todo el mundo, especialmente en Europa, China y Estados Unidos (Sampaio & González, 2017).

México se encuentra dentro de los cinco países más atractivos del mundo para invertir en proyectos de energía solar fotovoltaica, sólo superado por China y Singapur (Alemán-Nava, y otros, 2014). Debido a su posición geográfica, en el llamado "cinturón solar", y a la radiación que supera los 5 KWh por metro cuadrado por día, México posee uno de los potenciales de energía solar más alto del mundo (Pérez-Denicia, Fernández-Luqueño, Vilariño-Ayala, Montaño-Zetina, & Maldonado-López, 2017).

Las celdas fotoeléctricas se clasifican en tres generaciones que indican el orden que han tenido históricamente. La primera generación de las celdas solares fotovoltaicas son las más desarrolladas y dominan completamente el mercado comercial, aquí podemos encontrar a las celdas solares basadas en silicio único o multicristalino (Musazade, y otros, 2018). En la segunda generación, se presentan modificaciones y desarrollos en los sistemas fotovoltaicos, ejemplo de ello son el menor coste de fabricación y la mejora de la eficiencia, etc. (Sharma, Siwach, Ghoshal, & Mohan, 2017). Por último, la tercera generación, que comprende tecnologías de celdas fotovoltaicas orgánicas que todavía están en fase de desarrollo o aún no se han comercializado ampliamente (Khan, Al-Mamun, Halder, & Aziz, 2017).

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cell) están consideradas dentro de la tercera generación de celdas solares y son dispositivos de gran interés debido a su bajo costo de fabricación, facilidad de montaje, propiedades ópticas y eficiencia de conversión de alta potencia (Gong, Sumathy, Qiao, & Zhou, 2017). Grätzel y O'Regan expusieron, en 1991 por vez primera, el gran potencial que las DSSC tienen para convertir la energía solar en electricidad, y desde entonces estos dispositivos han recibido una considerable atención de la comunidad científica (Umale, Tambat, Sudhakar, Sontakke, & Krishnamoorthy, 2017). Una DSSC posee cinco componentes principales: un soporte mecánico conductor, una película semiconductor, un sensibilizador, un par redox (electrolito) y un contraelectrodo. Es importante recalcar que el diseño

molecular de los colorantes empleados en una DSSC requiere de una cuidadosa consideración de propiedades optoelectrónicas, tales como coeficiente de absorción y la alineación de la banda, así como las propiedades de estado sólido tales como agregación de colorante, la morfología y el modo de montaje en el semiconductor del fotoánodo (Obotowo, Obot, & Ekpe, 2016). Tomando en cuenta todas estas consideraciones en cuanto a los sensibilizadores empleados en las DSSCs, en este trabajo de tesis tenemos como objetivo analizar la estructura atómica local del complejo Colorante/ZnO y el papel que juegan los colorantes en la estructura local del Zn.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Estudiar las propiedades estructurales atómicas locales del complejo colorante/ZnO de las celdas solares sensibilizadas usando la espectroscopia de estructura fina de absorción de rayos (XAFS).

### Objetivos específicos

- i. Sintetizar y caracterizar el óxido de zinc (ZnO).
- ii. Extraer y caracterizar colorantes naturales para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas.
- iii. Fabricar la estructura ZnO/Colorante.
- iv. Caracterizar la estructura ZnO/Colorante sensibilizada mediante XAFS.

## CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Las DSSCs son reconocidas por ser dispositivos fotovoltaicos rentables debido a los materiales económicos y a la simplicidad del proceso de su fabricación, en comparación con las celdas solares convencionales a base de silicio de alto costo (Freitag & Boschloo, 2017). Las celdas tipo Graetzel convierten directamente la radiación solar en electricidad. Generalmente una DSSC consiste en (Khan, Al-Mamun, Halder, & Aziz, 2017; Gong, Sumathy, Qiao, & Zhou, 2017):

- Un ánodo constituido por una lámina de vidrio que contiene una capa de óxido transparente conductiva tal como óxido de estaño dopado con flúor o indio (FTO) e (ITO), respectivamente.
- Una capa mesoporosa de óxido, generalmente dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), depositada sobre el ánodo con el fin de activar la conducción electrónica.
- Una monocapa de colorante de transferencia de carga unido covalentemente a la superficie de la capa de óxido mesoporoso, cuya función es aumentar la absorción de luz.
- Un electrolito que contiene un mediador redox, para la regeneración del colorante en un disolvente orgánico.
- Un cátodo de lámina de vidrio recubierta con un catalizador, tal como platino, a fin de facilitar la recolección de electrones.

Para asegurar una alta eficiencia de conversión los parámetros a controlar son: el aumento de la captación de colorantes, la capacidad de dispersión de la luz, la reducción de la reacción de recombinación y la capacidad de transporte de carga mejorada.

Hasta ahora la mejor eficiencia global, alcanzada a escala de laboratorio, se reportó con la estructura de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  teniendo 12% de eficiencia (Kakiage, y otros, 2014). La mayoría de las DSSC comerciales utilizan nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (10-20 nm) que tienen una superficie específica de 50-100

m<sup>2</sup>/g, sin embargo, es difícil aumentar aún más el límite actual de la eficiencia (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017). Por lo tanto, el ZnO es el material más atractivo y alternativo al TiO<sub>2</sub>.

El ZnO es un semiconductor de tipo n y tiene una energía de unión de excitones de 60 meV con una energía de banda de separación de 3.37 eV. El ZnO tiene alta movilidad de electrones con una estructura de banda electrónica similar al TiO<sub>2</sub>. Actualmente el foco principal en el campo de DSSC es el desarrollo de un fotoánodo que colecte luz eficientemente. La eficiencia de la DSSC depende de la morfología del fotoánodo. El fotoánodo debe poseer alta movilidad de electrones, alta recolección de carga, buena separación de carga, gran área superficial y alta capacidad de dispersión de luz. En este caso, el DSSC basado en nanopartículas tiene una gran área de superficial para una mayor carga de tinte (Gong, Sumathy, Qiao, & Zhou, 2017; Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017; Marimuthu, Anandhan, Thangamuthu, & Surya, 2017)

### 1.1. Propiedades físicas del ZnO

El ZnO es un material económico, no tóxico, perteneciente a la familia de semiconductores del grupo II-VI, cuya covalencia está en el límite entre semiconductores iónicos y covalentes. Este semiconductor, a temperatura ambiente, tiene un bandgap de 3.37 eV, además es muy estudiado tanto en el desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento que aporten nuevas propiedades físicas, como en el estudio de posibles aplicaciones tecnológicas que puedan llevarse a cabo (Bedia, Bedia, Aillerie, & Maloufi, 2015). Su amplio rango de absorción de radiación, alta fotoestabilidad y coeficientes de acoplamiento electroquímicos grandes, lo convierten en un buen candidato a elegir para dispositivos optoelectrónicos y fotónicos de corta longitud de onda (Matinise, Fuku, Kaviyarasu, Mayedwa, & Maaza, 2017).

El ZnO posee tres estructuras cristalinas: wurtzita, sal de roca y zinc blenda, siendo la más estable la estructura de wurtzita, con ionicidad en el límite entre semiconductores covalentes e iónicos. La estructura hexagonal de cristal de wurtzita pertenece a la clase P6 de 3 mc en la notación Hermann-Mauguin o a la clase C 6v 4 en la notación de Schoenflies (Leitner, Bartůněk, Sedmidubský, & Jankovský, 2018). Como podemos observar en la figura 1.1, en la celda primitiva de ZnO cada ion de zinc está rodeado por cuatro iones de oxígeno en una coordinación tetraédrica y viceversa.

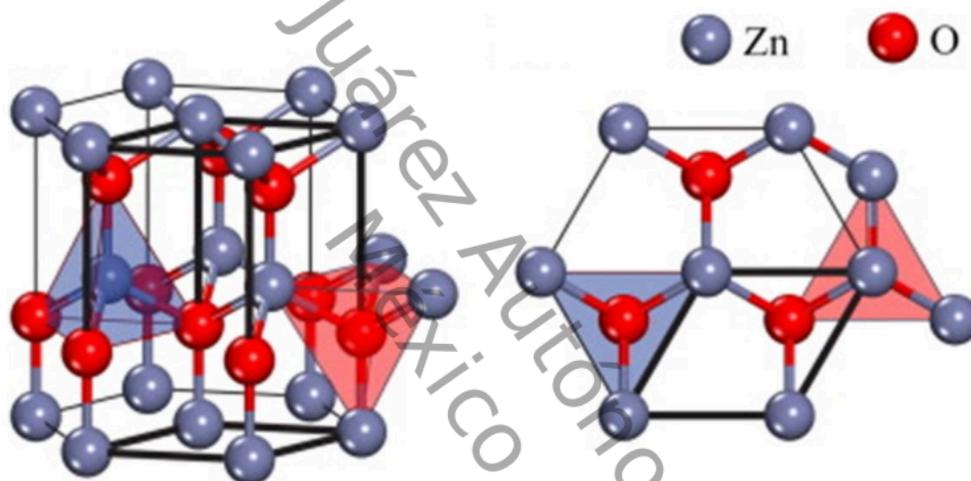


Figura 1.1. Representación esquemática de las estructuras de cristal de wurtzita de ZnO: (a) vista lateral y (b) vista superior (Samadi, Zirak, Naseri, Khorashadizade, & Moshfegh, 2016).

Por su coordinación tetraédrica el ZnO posee propiedades piezoeléctricas. La polaridad cristalográfica es un factor clave en el crecimiento del cristal y la generación de defectos. Los parámetros reticulares, medidos por difracción de rayos X a temperatura ambiente, son  $a = 3.25 \text{ \AA}$  y  $c = 5.20 \text{ \AA}$  con la relación  $c/a = 1.6$  en una estructura de wurtzita ideal. Se le atribuye la variación en los parámetros de red a la concentración de átomos extraños, defectos,

deformaciones externas y temperatura (Samadi, Zirak, Naseri, Khorashadizade, & Moshfegh, 2016).

El ZnO es un material relativamente blando con una dureza aproximada de 4.5 en la escala de Mohs. Sus constantes elásticas son más pequeñas que las de semiconductores III-V, tales como GaN. La alta capacidad y conductividad calorífica, baja expansión térmica y alta temperatura de fusión son ideales para la cerámica (Vega, 2010).

## **1.2. Tintes orgánicos para celdas solares sensibilizadas por colorantes**

De acuerdo con el estándar del espectro global AM 1.5 el sensibilizador ideal para una celda fotovoltaica de unión debería absorber toda la luz por debajo de una longitud de onda umbral de aproximadamente 920 nm. Además, también debe transportar grupos de unión como carboxilato o fosfonato para inyectarlo firmemente en la superficie del óxido semiconductor (Kumavat, Sonar, & Dalal, 2017).

El conocimiento a detalle de la estructura y propiedades del colorante utilizado para sensibilizar una de DSSC es de vital importancia ya que la elección de este es crucial para su rendimiento y su optimización. Existen muchos diseños de colorantes orgánicos y organometálicos que presentan una eficiencia de conversión de alta potencia (PCE) moderadas a buenas, en particular los colorantes basados en rutenio (Ru) han demostrado ser mejores entre todos (Nattestad, Perera, & Spiccia, 2016). Pero el Ru es un metal costoso, su proceso de síntesis y purificación son realmente difíciles y lo hacen menos potencial para las aplicaciones prácticas a gran escala. Durante las dos últimas décadas, los tintes orgánicos libres de metal han sido ampliamente desarrollados debido a su facilidad de síntesis y fáciles modificaciones estructurales, proporcionando colorantes orgánicos con alto coeficiente molar y cobertura espectral sintonizable,

9

para presentar celdas solares transparentes y/o coloridas. Además, representan un aumento potencial en cuanto a la rentabilidad de las celdas solares en comparación con los complejos a base de rutenio Ru-complejos (Kumar & Wong, 2017).

La aplicación de colorantes naturales es un desarrollo prometedor en el campo de esta tecnología. Los tintes naturales están reduciendo el alto costo de los sensibilizadores de complejos metálicos y también reemplazan el costoso proceso de síntesis química a través del proceso de extracción simple. Los tintes naturales son abundantes, material fácilmente extraíble y seguro no causa ninguna amenaza al medio ambiente. Estos pueden extraerse de pétalos de flores, hojas, raíces y cortezas. La eficiencia de la celda solar sensibilizada con colorante natural es menor en comparación con el complejo metálico y el sensibilizador orgánico sin metal, pero emplea un proceso de extracción simple y es más respetuoso con el medio ambiente, convirtiéndose así en la última investigación en el campo de DSSC (Richhariya, Kumar, Tekasakul, & Gupta, 2017).

Los colorantes naturales poseen un grupo hidroxilo en su estructura y además son solubles en agua. Diversos colorantes naturales se han empleado con sensibilizadores en las DSSC, entre los cuales están los carotenoides, taninos, flavonoides, clorofilas, antocianinas, antraquinonas, etc. (Al-Alwani, Mohamad, Ludin, Kadhum, & Sopian, 2016).

Las antraquinonas son compuestos aromáticos tricíclicos, son uno de los grupos más grandes de pigmentos naturales, cuentan con alrededor de 700 compuestos descritos, entre los que mayormente reportados se encuentran la *antraquinona*, el *emodin*, *phycion*, *catenarin* y *rhein* (Figura 1.2). Pueden hallarse en todas las partes de las plantas: raíces, flores, frutas y hojas (Duval, Pecher, Poujol, & Lesellier, 2016).

Las antraquinonas reportan buena fotoestabilidad, altos coeficientes de extinción molar y alta absorción en aproximadamente 600 nm (Jaafar, Minggu, Arifin, Kassim, & Wan, 2017).

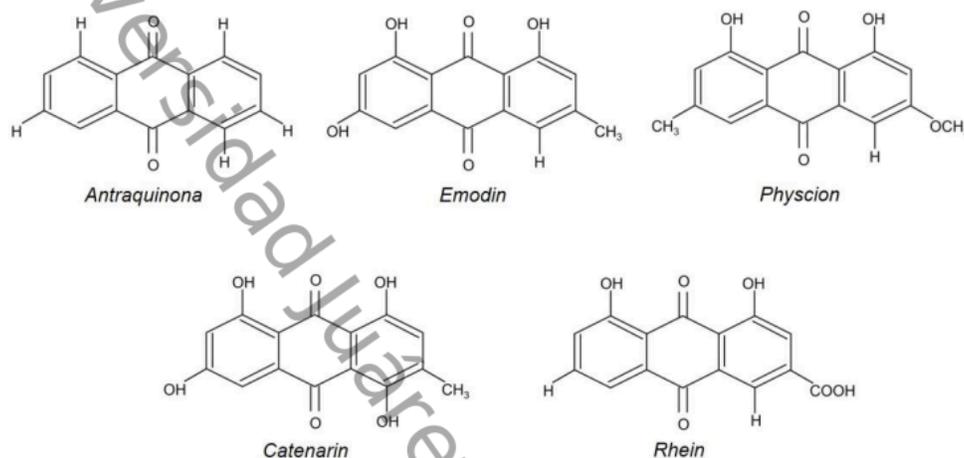


Figura 1.2. Estructura química de 5 tipos de antraquinonas principales (Duval, Pecher, Poujol, & Lesellier, 2016).

Las antocianinas son compuestos fenólicos naturales, su estructura básica se compone de tres anillos de seis miembros.

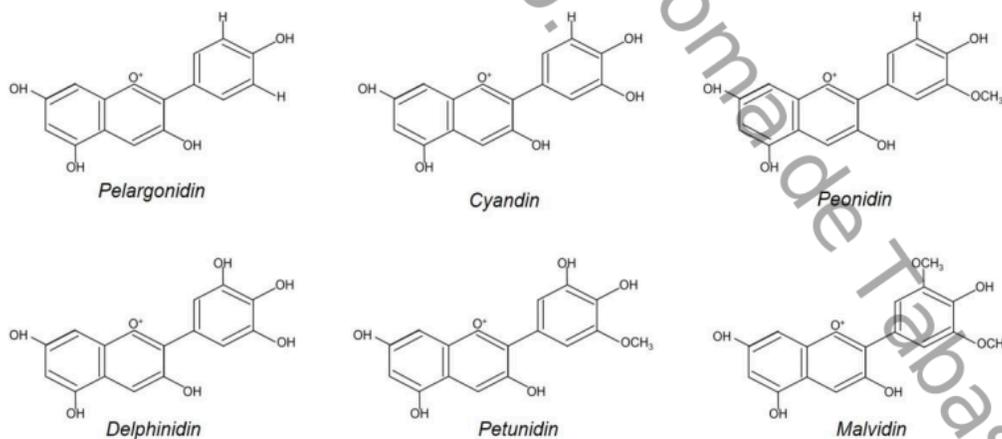


Figura 1.3. Estructura química de las antocianinas más abundantes (Narayan, 2012).

En la figura 1.3 se ilustran las estructuras químicas básicas de las antocianinas más abundantes (Narayan, 2012). Actualmente se han reportado 17 estructuras de antocianinas, las cuales se clasifican por el número de moléculas de azúcar. El tipo de antocianina existente en cada planta es muy variable, la planta puede tener un tipo de antocianina dominante o mezclas (Shalini, Prasanna, Mallick, & Senthilarasu, 2015). La podemos encontrar en las flores, frutos, hojas, raíces y tallos de las plantas.

### 1.3. Proceso Sol-Gel

El método sol-gel es ampliamente utilizado para elaborar nanomateriales, normalmente se parte de una disolución química la cual actúa como precursor. Los precursores más empleados en el proceso de sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, los cuales experimentan reacciones de hidrólisis y policondensación para lograr formar una dispersión coloidal, para dar paso lentamente a una polimerización y finalmente obtener un gel. El método sol-gel es influenciado por la presencia de catalizadores tanto ácidos como básicos y resulta ser muy atractivo ya que la mayor parte del proceso se maneja a temperaturas bajas y los productos obtenidos son de alta pureza y homogéneos (Zanella, 2012).

El proceso de sol-gel inicia con la formación de un sol seguido por el de un gel. Se puede obtener un sol, que es una suspensión líquida de partículas sólidas que varían en tamaño, mediante la hidrólisis y condensación parcial de un precursor (Hench & West, 1990).

La condensación adicional de partículas de sol en una red tridimensional produce un gel, que es un material difásico con un sólido que encapsula un disolvente. Alternativamente, se puede producir un gel desestabilizando una solución de soles preformados (Singh, y otros, 2014).

El líquido encapsulado se puede eliminar de un gel mediante secado. Los productos sólidos obtenidos se conocen como xerogel y aerogel. Algunas de las ventajas que ofrece este proceso de síntesis son (Ko, 1999):

- i. Mantiene alta pureza en el producto final, debido a la pureza de materiales de partida.
- ii. Algunas propiedades físicas pueden modificarse, por ejemplo, el tamaño de poro.
- iii. Es capaz de variar la homogeneidad de la composición a nivel molecular.
- iv. Las muestras se preparan a bajas temperaturas.
- v. Permite introducir varios componentes en un solo paso.
- vi. Es posible obtener muestras con diferentes morfologías.

En la figura 1.4 se ilustra la ruta del proceso sol-gel. Los procesos presentados en la figura 1.4 no son limitativos ni exhaustivos.

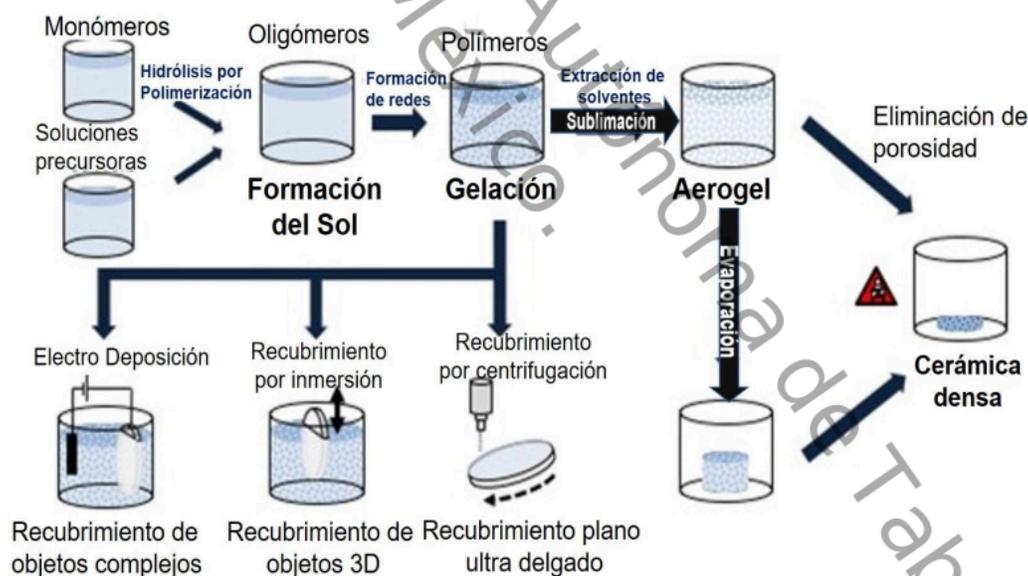


Figura 1.4. Rutas de síntesis de Sol gel. Los procesos se definen como sol-gel mediante la transición de la solución coloidal a una red de gel interconectada (gelificación) (Owens, y otros, 2016).

Dependiendo de la aplicación específica, estas etapas pueden ampliarse, modificarse o, a excepción de la solvatación y gelificación, eliminarse por completo (Owens, y otros, 2016)

## 1.4. Técnicas de caracterización

Las técnicas instrumentales empleadas para analizar y caracterizar los materiales están en continuo desarrollo, debido a que es indispensable saber más acerca de su estructura, composición y comportamiento bajo condiciones simuladas, o permitir el control de las síntesis y mejorar las propiedades de estos materiales para usos específicos. Puesto que la obtención de información, tanto cualitativa como cuantitativa, es uno de los principales objetivos de las distintas áreas de la ciencia y la tecnología (Faraldos & Goberna, 2011). Enseguida describiremos algunas de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo de investigación.

### 1.4.1. Difracción de rayos X (DRX)

Por ser una técnica analítica no destructiva, la difracción de rayos X es uno de los métodos de caracterización más importantes en el área de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, inter metálicos, minerales, u otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

Es ampliamente utilizada para identificar las fases presentes en la muestra, desde materia prima de partida hasta un producto final. La calidad del patrón de difracción está delimitada por la naturaleza y la energía de la radiación disponible, por la resolución del instrumento y por las condiciones físicas y químicas de la muestra (Rogers, y otros, 2012).

W. L. Bragg en 1912 describió un método cualitativo simple para obtener las condiciones de difracción, en el cual se considera a ésta como el resultado de los

reflejos contemporáneos del haz de rayos X por varios planos de la red pertenecientes a la misma familia (Giacovazzo, 2002).

En la figura 1.5 podemos observar que  $\theta$  es el ángulo entre el haz primario y la familia de planos de red con índices  $hkl$ .

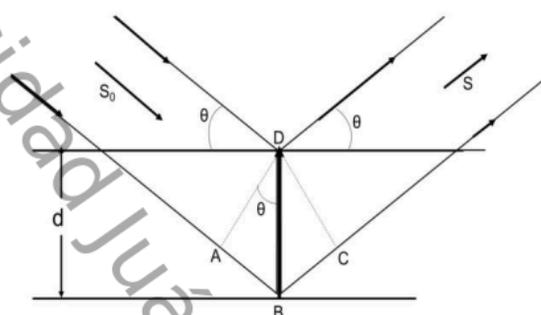


Figura 1.5. Reflexión de los rayos X a partir de dos planos reticulares pertenecientes a la misma familia  $hkl$ .  $d$  es la distancia interplanar (Giacovazzo, 2002).

La diferencia en el camino óptico entre las ondas dispersas en D y B es igual a  $AB + BC = 2d \sin \theta$ . Si es múltiplo de  $\lambda$ , las dos ondas se combinan y producen máxima interferencia constructiva:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Debido a que los rayos X penetran en el cristal de manera profunda, un gran número de plano reticulares reflejarán el haz principal pero las ondas reflejadas interferirán de manera destructiva si no se cumpla la ecuación 1.1.

La relación de la distancia interplanar y los parámetros de red para una estructura hexagonal, como es el caso del ZnO en fase wurtzita, está dada por (Kelly & Knowles, 2012).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.2)$$

Para estimar el tamaño de cristal se puede utilizar la ecuación de Debye- Scherrer, se debe de tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos X (Woracek, Santisteban, Fedrigo, & Strobl, 2018).

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.3)$$

Donde

$\tau$  = Tamaño promedio del cristal

$k$  = Factor de forma adimensional, tiene un valor típico de aproximadamente 0.9

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu} = 1.544\text{Å}$ )

$\theta$  = Posición del pico de difracción

$\beta$  = Ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

Las partículas obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente usando un difractómetro de rayos X D8 Advance de Bruker (figura 1.6).



Figura 1.6. Difractómetro de Rayos X D8 Advance de Bruker

En el portamuestra del equipo se colocó la muestra previamente triturada y compactada. Se utilizó un intervalo de medición  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , con 0.02 grados de tamaño de paso y tiempo de conteo de 1 s por punto, utilizando un objetivo de Cu.

#### 1.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (también conocida como SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta poderosa de aumento que emplea electrones enfocados para obtener información. Las imágenes tridimensionales de alta resolución producidas por SEM proporcionan detalles topográficos, morfológicos y de composición de las muestras estudiadas. Para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto el microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones, el cual nos permite observar y caracterizar la superficie de sólidos orgánicos e inorgánicos. La profundidad de campo alcanzada con esta técnica es amplia, lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra y además les da apariencia tridimensional a las imágenes obtenidas (Schatten, 2012). Los microscopios electrónicos enfocan electrones energéticos para magnificar un objeto y requieren una fuente de iluminación estable, un sistema de vacío y enfriamiento (cimav Unidad Monterrey, s.f.).

Para enfocar el haz de electrones incidente sobre la muestra, las bobinas se ajustan mediante cambios en el voltaje, provocando fluctuaciones en la velocidad con la que los electrones entran en contacto con la superficie de la muestra. Los electrones acelerados en un microscopio electrónico de barrido transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por interacciones electrón-muestra cuando los electrones incidentes son desacelerados en la muestra sólida. El análisis mediante SEM se considera "no destructivo" (Vernon-Parry, 2000).

Para conocer la morfología de las partículas obtenidas se utilizó un microscopio electrónico de barrido Jeol InTouchScope JSM-6010LA (figura 1.7-a), con un voltaje de aceleración de 10 kV.

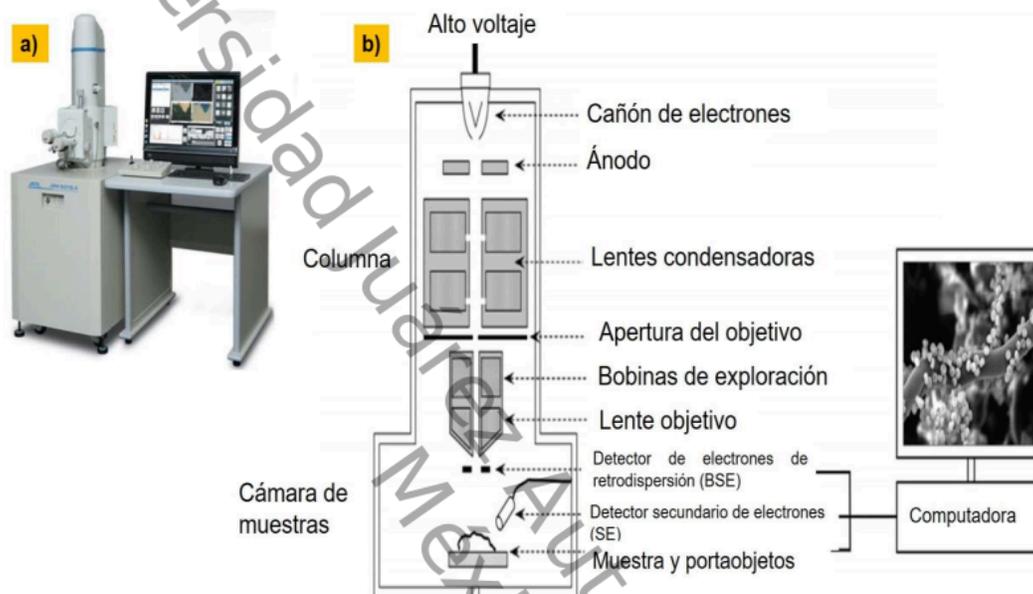


Figura 1.7. a) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA. b) Representación esquemática de un típico SEM (Paredes, 2014).

En la figura 1.7-b se muestra un esquema general de los componentes de un SEM. Para lograr enfocar y trazar un haz de electrones sobre la muestra, la cual está en una cámara de alto vacío, este tipo de microscopio electrónico emplea un cañón de electrones, lentes magnéticas de electrones y bobinas de escaneo. Cuando la muestra es impactada por el haz de electrones, esta reacciona emitiendo diferentes tipos de señales, que son leídos por detectores específicos y usados para reconstruir la topografía superficial de la muestra (Paredes, 2014).

### 1.4.3. Espectrofotometría UV-Vis

La espectrometría de absorción ultravioleta y visible (UV-Vis) es la medida de la atenuación de un haz de luz después de pasar a través de una muestra o después de la reflexión de una superficie de muestra. Las mediciones de absorción pueden ser a una sola longitud de onda o sobre un intervalo espectral extendido (De Caro & Haller, 2015). Esta técnica se conoce usualmente como una técnica única (UV-vis), ya que la absorción de luz UV y / o luz visible está asociada con los mismos procesos físicos y químicos.

La absorbancia UV-vis implica transiciones electrónicas, y como muchos compuestos absorben la luz UV o visible, es ampliamente aplicable en el análisis químico. Las muestras de fase líquida y sólida exhiben picos de absorbancia amplios, sin características, y, por lo tanto, la absorbancia UV-vis no es generalmente muy útil para fines de identificación; sin embargo, es muy utilizado para mediciones cuantitativas (Olivia & Barron, 2010).

La espectroscopia UV-vis se utiliza para la detección de grupos funcionales, detección de impurezas, análisis cualitativo, análisis cuantitativo, ayuda a mostrar la relación entre diferentes grupos, es útil para detectar la conjugación de los compuestos. El rango de longitud de onda de la radiación ultravioleta comienza en el extremo azul de la luz visible (4000 Å) y termina en 2000 Å. Los espectros de absorción ultravioleta surgen de la transición de electrones en una molécula de un nivel inferior a un nivel superior (Owen, 2000).

La ley de Lambert-Beer, nos ofrece información cuantitativa de cómo la atenuación de la radiación depende de la concentración de las moléculas que la absorben y de la distancia que recorre el rayo en el medio absorbente. Cuando la luz atraviesa en un medio que contiene un analito absorbente, la intensidad de la radiación disminuye como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto mayor sea la trayectoria del rayo en el medio que contiene el analito de una concentración

dada, habrá más especies que absorban la radiación y la atenuación será mayor (Skoog, Holler, Crouch, & Skoog, 2005).

La relación entre las intensidades medidas y la concentración se expresa en la ley de Lambert Beer:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon cl \quad (1.4)$$

Los espectros de absorción de las disoluciones de los tintes en etanol fueron registrados en un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 con un detector de arreglo de diodos, como el que se muestra en la figura 1.8. Las soluciones se colocaron en una celda de cuarzo y se introdujeron en el equipo, se realizó el barrido correspondiente a cada muestra de 300 a 700 nm y se midió la absorbancia en función de la longitud de onda.

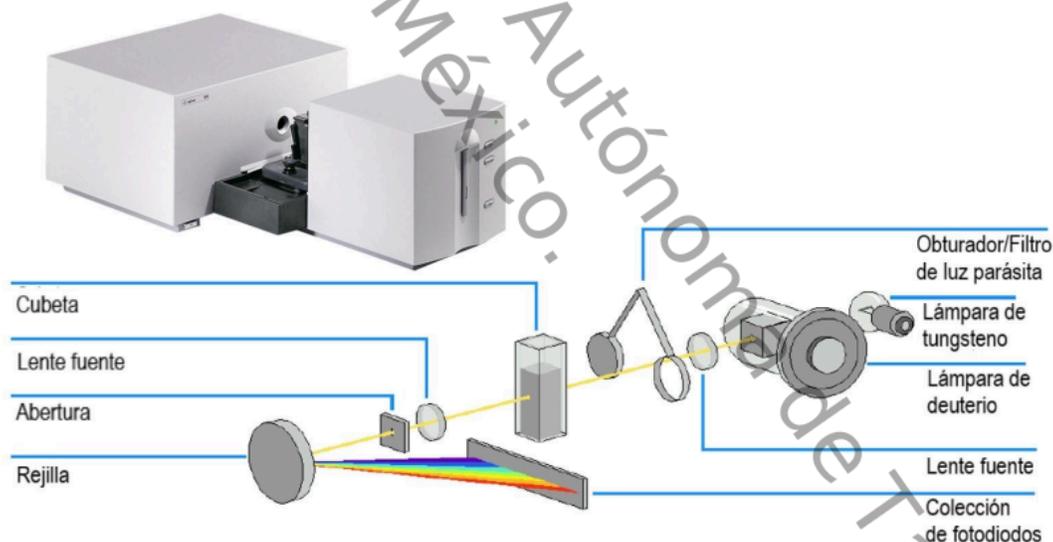


Figura 1.8. Sistema óptico del espectrofotómetro (Agilent).

#### **1.4.4. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)**

La interacción de una molécula con la luz infrarroja es el análisis que se lleva a cabo mediante la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), este estudio se puede llevar a cabo de diferentes maneras: midiendo la absorción, la emisión o la reflexión (Mohamed, Jaafar, Ismail, Othman, & Rahman, 2017).

Los enlaces químicos presentes en diversas sustancias o muestras poseen frecuencias de vibraciones específicas, correspondientes a los niveles de energía de la molécula; estas frecuencias están ligadas a la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, su geometría molecular, las masas atómicas y al acoplamiento vibracional (Monnier, 2018).

Esta técnica analítica aprovecha las transiciones vibratorias de una molécula y proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales (Faraldos & Goberna, 2011).

Un espectro infrarrojo se obtiene comúnmente al pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente se absorbe en una energía particular. Esta energía, a la que aparece una banda en un espectro de absorción, corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de una molécula de la muestra. Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia se pueden entender en términos de cambios en los dipolos moleculares asociados con vibraciones y rotaciones; entonces para que una molécula muestre absorciones en el infrarrojo debe poseer un momento dipolar eléctrico (Mohamed, Jaafar, Ismail, Othman, & Rahman, 2017; Stuart, 2005).

La figura 1.9 ilustra esquemáticamente los componentes principales de un espectrofotómetro FTIR simple (SHIMADZU).

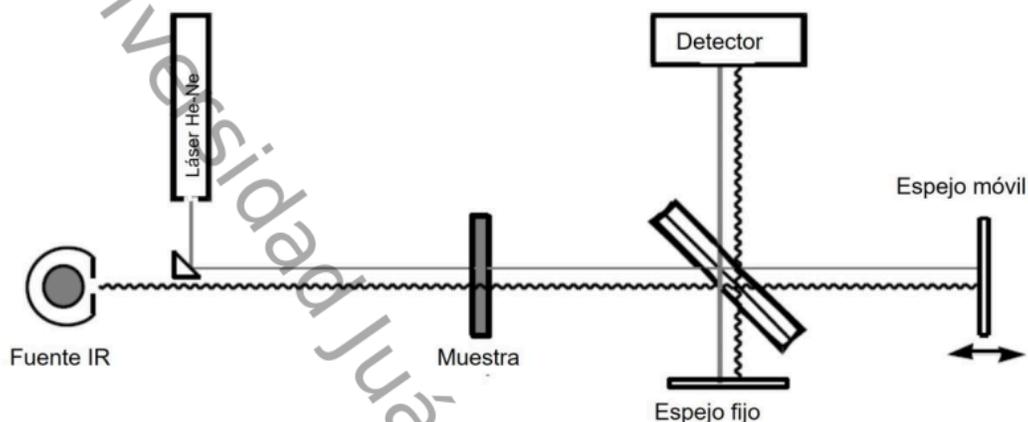


Figura 1.9. Componentes básicos en el espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (SHIMADZU).

#### 1.4.5. Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS)

La estructura fina de absorción de rayos X (XAFS) se refiere a la estructura oscilatoria en el coeficiente de absorción de rayos X justo por encima del umbral de absorción de rayos X, lo cual se podría interpretar como una huella muy definida de un material dado. El espectro XAFS está altamente relacionado con la estructura atómica detallada y de las propiedades electrónicas y vibratorias del material (Rehr & Albers, 2000).

Esta técnica es ampliamente utilizada para determinar la estructura geométrica o electrónica local de la materia, y se basa en la capacidad que poseen los fotones de rayos x incidentes de excitar a los electrones de las capas más profundas del átomo absorbente, con este proceso prueba los estados electrónicos excitados y desocupados del sistema. Los fotoelectrones expulsados y dispersados por los átomos vecinos generan el espectro de XAFS (Koningsberger & Prins, 1988).

El espectro XAFS se puede dividir en dos regiones de estudio según los niveles de energía. En la región cerca del umbral de absorción de rayos X, conocido como estructura fina de absorción de rayos X cerca del umbral de absorción (XANES) y

en la región de energías extendidas se conoce como estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), que en general esta región va de los 50 eV hasta los 1000 eV después del umbral de absorción. El análisis para cada región es diferente, pero ambas proporcionan información de las estructuras atómicas y electrónicas locales de un elemento atómico específico (Ohta, 2017).

En la figura 1.10 se muestra un espectro típico de absorción de rayos X, el cual se divide en dos regiones distintas, debajo de la energía umbral de un elemento dado ( $E_0$ ), el fotón incidente de rayos X no tiene la energía suficiente para causar la eyección núcleo-electrón, y solo se observa la absorción de fondo de elementos más ligeros en la matriz de la muestra (Tierney & Schenk, 2014).

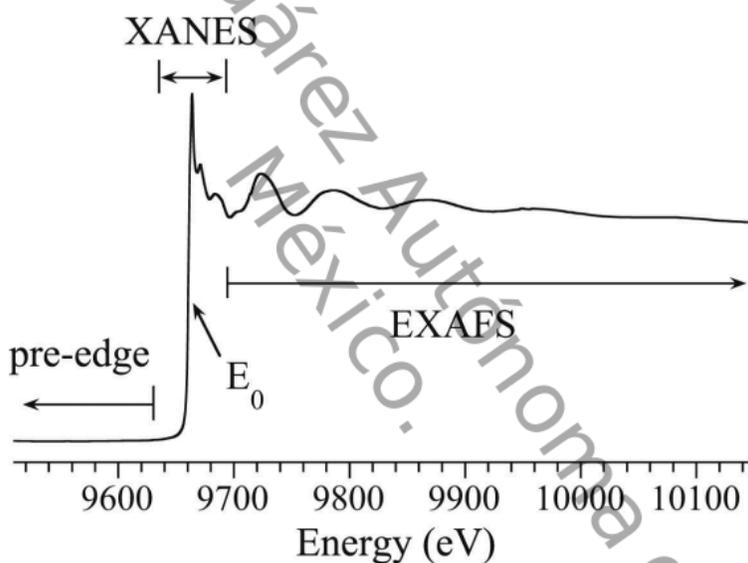


Figura 1.10. Regiones del espectro de absorción de rayos x, XANES y EXAFS.

La información que podemos obtener de la región de los XANES está relacionada con la estructura electrónica, densidad de estados desocupados y geometría de unión alrededor del átomo absorbente. Mientras que en la región de los EXAFS se explora la estructura local, identidad, distancias de enlace y número de

coordinación alrededor del átomo absorbente con un rango aproximadamente de 6 Å (Fabbri, Abbott, Nachtegaal, & Schmidt, 2017).

El espectro de absorción está vinculado con el coeficiente de absorción de rayos X  $\mu(E)$ , que es función de la energía de los rayos X incidentes a la muestra.

$$\mu(E) = -\frac{d}{dx}(\ln I) \quad (1.5)$$

El coeficiente de absorción de rayos X está determinado por el decaimiento de la intensidad del haz de rayos X,  $I$ , con respecto a la distancia  $x$ , como se indica en la ecuación 1.5.

En la década de los 70's, Sayers (Sayers, Stern, & Lytle, 1971) desarrolló una parametrización cuantitativa de EXAFS, y que se convirtió en la forma estándar de diversos trabajos. La ecuación que describe EXAFS está dada por:

$$\chi(k) = S_o^2 \sum_{i=1}^n \frac{N_i F_i(k, R)}{R_i^2 k} e^{\frac{-2R_i}{\lambda_i(k)}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(2kR_i + \varphi_i(k, R)) \quad (1.6)$$

Donde  $k$  es el número de onda del fotoelectrón,  $S_o^2$  corresponde al factor de reducción de amplitud,  $N_i$  es la degeneración del camino en la  $i$ -ésima coordenada,  $R_i$  es la mitad de la longitud del camino,  $\sigma_i^2$  es el factor Debye-Waller, el cual representa la desviación cuadrática media en la mitad de la longitud del camino;  $F_i$  es la amplitud de retrodispersión efectiva de la función;  $\lambda_i$  es el camino libre del medio del fotoelectrón;  $\varphi_i$  es la función de cambio de fase (Xia, Zhang, Shen, Qu, & Jiang, 2018)

Las mediciones de XAS requieren de una fuente de energía de rayos X de varios keV y flujos intensos, por lo que es necesario el uso de radiación de sincrotrón. Existen cerca de 60 fuentes de radiación de sincrotrón a nivel mundial (Ocampo, 2018). En la figura 1.11 se muestra el esquema de una fuente de luz sincrotrón.

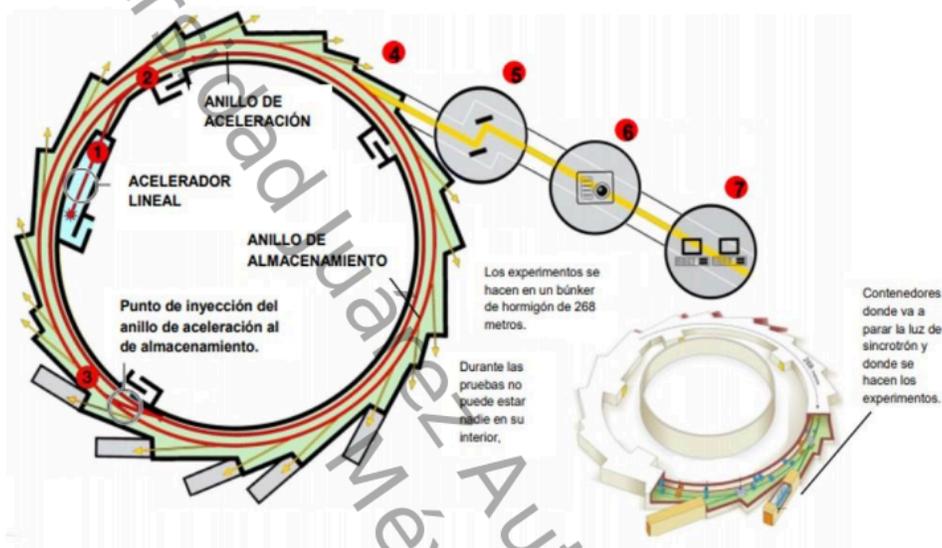


Figura 1.11. Esquema de una fuente de radiación de luz sincrotrón (Fundación Española para la Ciencia, s.f.).

El funcionamiento de un sincrotrón inicia con la producción de electrones, de la misma forma que en un tubo de televisión. Después son preacelerados por campos eléctricos en un acelerador lineal. Se aceleran en el anillo propulsor con campos magnéticos (20.000 veces más potentes que el campo magnético terrestre) hasta llegar a velocidades muy cercanas a la de la luz. Luego son almacenados y se mantienen dentro del anillo usando campos magnéticos (Gutiérrez, Martín-Gago, & Ferrer, 2004).

Los electrones acelerados, al pasar por los campos magnéticos, experimentan un giro que provoca la generación de luz de sincrotrón, que se propaga hasta las líneas de luz. En las líneas se selecciona la longitud de onda que interesa para cada experimento y así la luz de sincrotrón ilumina la muestra que se tiene que analizar. Finalmente, un detector recoge la imagen que se genera debido a la

interacción luz-muestra y la imagen proyectada es escaneada, almacenada y se analiza por ordenador (Fundación Española para la Ciencia, s.f.).

En la figura 1.12 se muestra el arreglo experimental para obtener los espectros de absorción de rayos x.

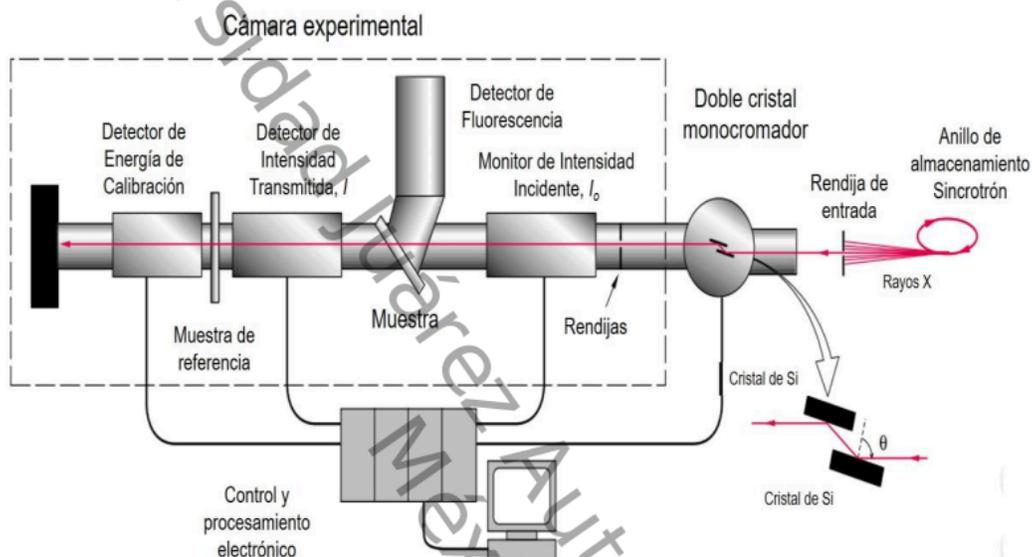


Figura 1.12. Arreglo experimental para la obtención de los espectros de absorción de rayos x.

La rendija de entrada colima el haz de rayos X generado por el sincrotrón. Luego el monocromador filtra la energía requerida, y el flujo de fotones de rayos X, con una determinada energía, nuevamente es colimado por una rendija, la cual se puede ajustar horizontal y verticalmente para mejorar la resolución y concentrar el flujo en la muestra. Posteriormente, el haz monocromático pasa a través de una cámara de ionización que monitorea la intensidad  $I_0$  del haz incidente absorbiendo una parte de él. El haz pasa entonces a través de la muestra y la medida de la absorción de la radiación se puede realizar por dos formas diferentes: transmisión y por procesos de decaimiento como fluorescencia (Conradson & Schecker, 2000).

El método de transmisión se utiliza cuando la muestra está en forma de polvo y el coeficiente de absorción  $\mu(E)$  es de la forma:

$$\mu(E) \propto \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (1.7)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad incidente de rayos x e  $I_t$  es la intensidad transmitida.

El modo fluorescencia se emplea cuando la concentración de un elemento o la cantidad de muestra es pequeña. Para esto se utiliza un detector con alrededor de 32 sensores hechos de Ge que mide la intensidad  $F$  de fluorescencia de rayos x. En este caso el coeficiente de absorción cumple aproximadamente (Newville, 2014):

$$\mu(E) \propto \frac{F}{I_0} \quad (1.8)$$

La figura 1.13 (a) indica la intensidad de radiación incidente como función de la energía, (b) la intensidad por fluorescencia y (c) el coeficiente de absorción de rayos X determinado por la ecuación 1.8.

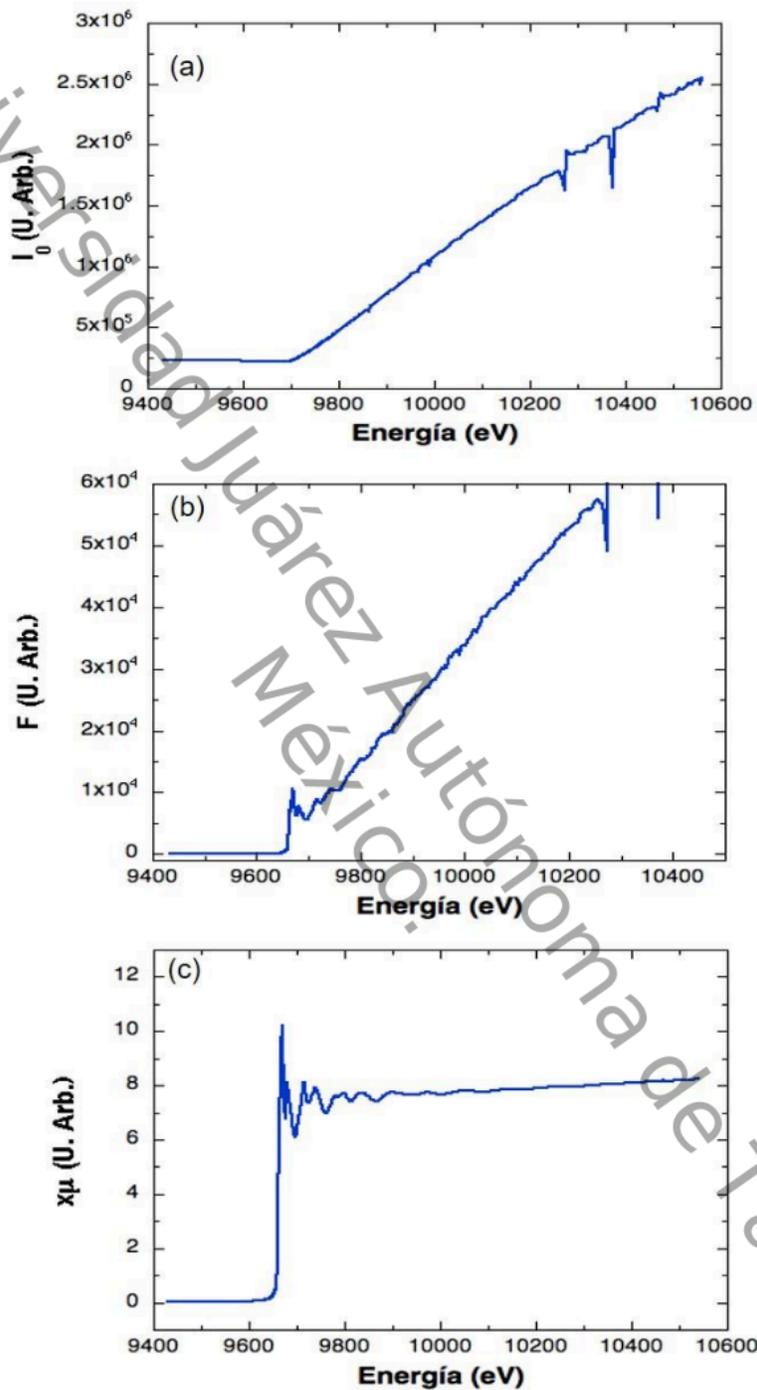


Figura 1.13. (a) Intensidad incidente, (b) Intensidad de Fluorescencia y (c) Espectro de absorción de rayos x como función de la energía de rayos x.

### Obtención de las señales de EXAFS

Una vez obtenidos los espectros de absorción de rayos x, se procede a extraer la absorción de fondo proveniente de umbrales previos al umbral de interés, ajustando una función polinomial de primer o segundo orden a la región anterior al umbral. Posteriormente, se sustrae una función polinomial de segundo o tercer orden a la parte posterior al umbral, que representa la absorción de toda la muestra en regiones alejadas del umbral donde las oscilaciones XAFS desaparecen (Young, 2014). Se considera que el valor de la energía del primer pico de la primera derivada corresponde a  $E_0$  (figura 1.14). La diferencia entre estos dos polinomios en el umbral de absorción  $E_0$  es un salto unitario (figura 1.15), obteniendo el espectro normalizado (figura 1.16) a la absorción de un átomo. La ecuación que determina el espectro de normalización es

$$\mu(E)_{Norm} = \frac{\mu(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (1.9)$$

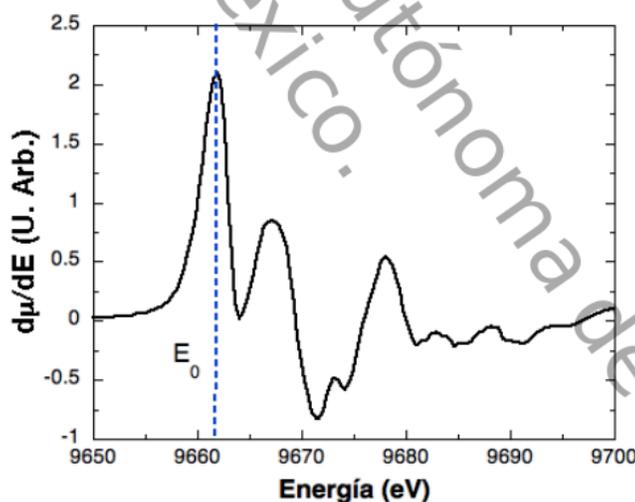


Figura 1.14. Primera derivada del coeficiente de absorción como función de la energía para obtener la energía  $E_0$ .

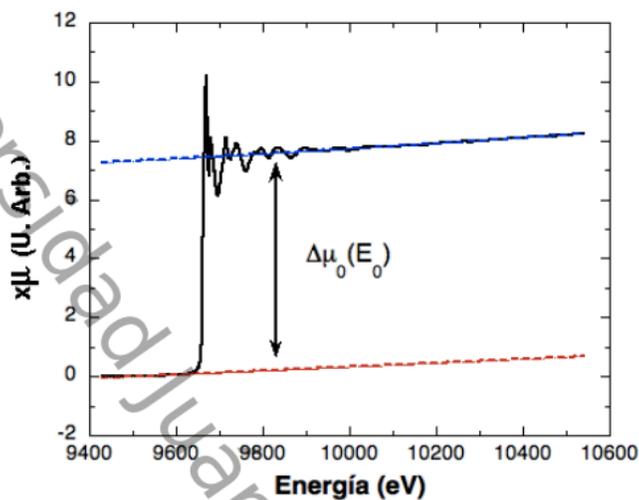


Figura 1.15. Normalización del espectro de absorción de rayos x,  $\mu(E)$  (línea continua negra) con los polinomios sustraídos antes y posterior al umbral de absorción (líneas punteadas en color rojo).

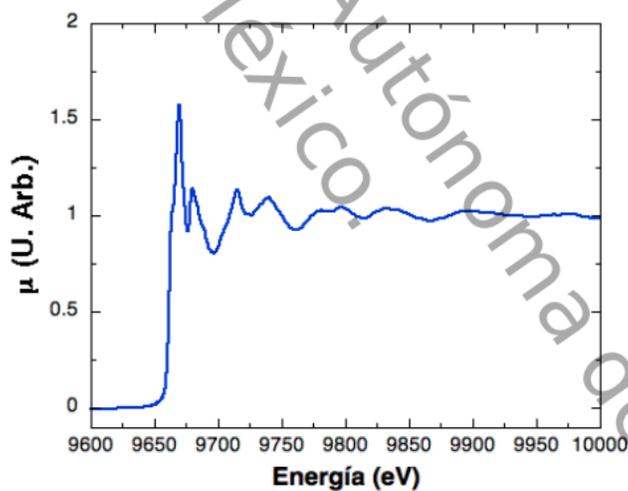


Figura 1.16. Espectro normalizado, en donde se puede separar en dos regiones de interés, los XANES (debajo de  $E_0 + 40$  eV) y los EXAFS (arriba de  $E_0 + 40$  eV).

Después del proceso de normalización se procede al análisis de la región XANES. Para esta región no existe aún una teoría capaz de explicar y predecir todos los

fenómenos presentes, entonces se emplean programas de cálculo computacional. en la región XANES. Los XANES se simulan mediante cálculos ab-initio de dispersión múltiple usando programas como FEFF8 (Ankudinov, Ravel, Rehr, & Conradson, 1998; Rehr & Albers, 2000).

Ajustando una función spline (polinomios por regiones) a los espectros XAFS podemos extraer la absorción equivalente de un átomo aislado, pero inmerso dentro del potencial del cristal, del elemento absorbente. Es así como obtenemos los espectros EXAFS que corresponden a las oscilaciones más allá de los XANES (figura 1.17).

Las oscilaciones EXAFS en términos de  $\chi(k)$  están dadas por:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (1.10)$$

Donde  $\mu_0(E)$  es el coeficiente de absorción de un átomo simple aislado, modelado por la función spline.

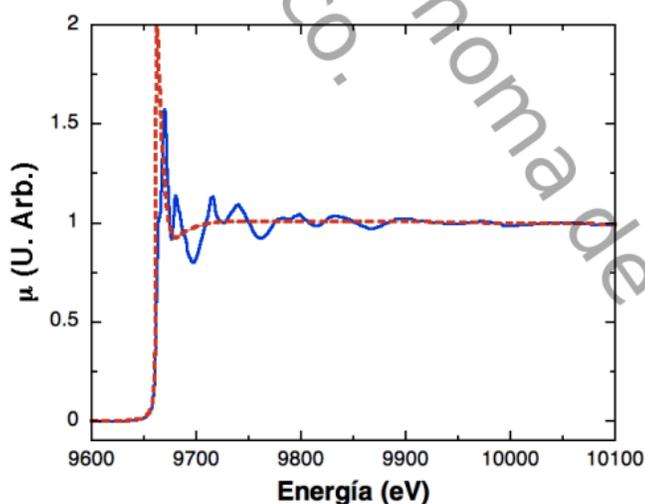


Figura 1.17. Obtención de los EXAFS, modelando la absorción de un átomo libre por un a función spline (línea punteada roja) y substrayéndosela al espectro normalizado.

La señal de EXAFS, que se obtiene como función del momento del fotoelectrón,  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}$ , se muestra en la figura 1.18. En elementos con  $Z \leq 36$ , las oscilaciones EXAFS,  $\chi(k)$ , son multiplicadas por una potencia de  $k$ , normalmente un factor  $k^2$  ó  $k^3$ , con el objetivo de ponderar las oscilaciones EXAFS más uniformemente en el rango  $2 \leq k \leq 20 \text{ \AA}^{-1}$ , evitando que oscilaciones de mayor amplitud prevalezcan sobre las de menor amplitud en la determinación de las distancias.

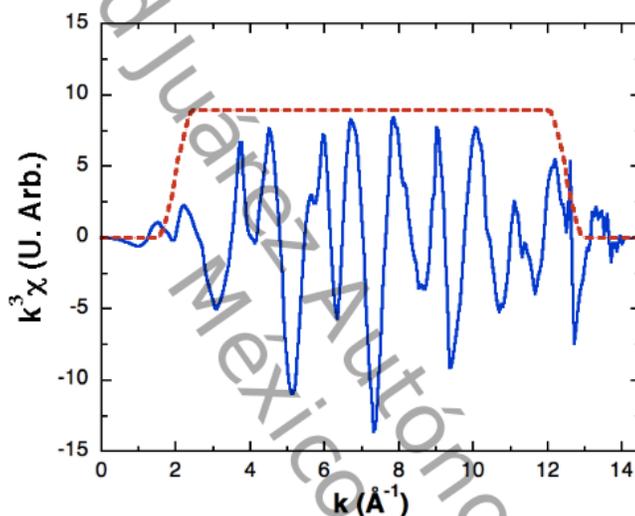


Figura 1.18. Señal de EXAFS extraída del espectro de absorción. La línea punteada indica la ventana que se utiliza para obtener la transformada de Fourier de los EXAFS.

Luego, el  $\chi(k)$  correspondiente a la parte EXAFS es aislado y se procede a aplicar una Transformada de Fourier para transformarlo al espacio real, de la que surge una función de distribución pseudo radial que se emplea para facilitar la construcción de un modelo que ajusta los datos (Mazali, 1998; Young, 2014).

El análisis de Fourier realizado a la señal de EXAFS está dado por la siguiente ecuación:

$$\chi(R) = FT[\chi(k)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{i2kR} k^w \chi(k) \Omega(k) \quad (1.11)$$

Donde  $k^w$  es un valor de peso y  $\Omega(k)$  es una función tipo Hanning. Entonces obtenemos una función estructural radial con respecto a la distancia medida a partir del átomo absorbente.

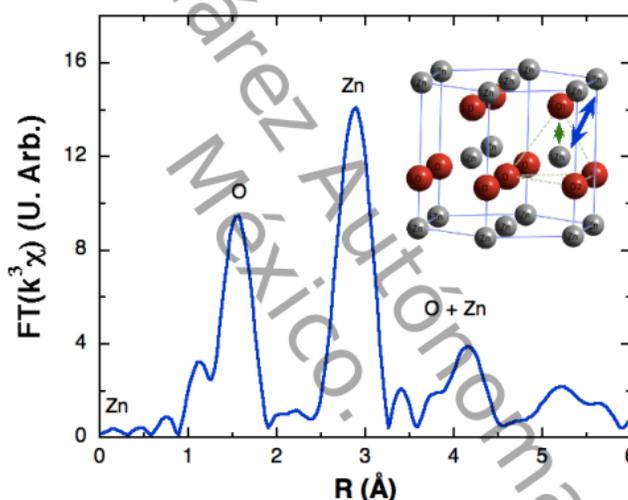


Figura 1.19. Transformada de Fourier de los EXAFS

En la figura 1.19 se muestra el módulo de dicha transformada. Los picos más pronunciados representan capas de vecinos alrededor de la especie absorbente. La distribución de los picos de mayor amplitud nos proporciona información cualitativa de la estructura atómica local alrededor de la especie absorbente (Garino, Borfecchia, Gobetto, Van Bokhoven, & Lamberti, 2014).

### Ajuste de los EXAFS

El análisis cuantitativo de la estructura local alrededor del átomo absorbente se lleva a cabo al comparar un modelo teórico expresado por la ecuación 1.11 con la señal experimental. Se realiza un ajuste no lineal de mínimos cuadrados empleando como parámetros los valores asociados a cada capa de vecinos  $N$ ,  $R$ ,  $\sigma_i^2$ ,  $S_0$  y  $E_0$ , correspondiente al número de coordinación, distancia interatómica, amplitud de la desviación cuadrática media, factor de escala y energía de referencia, respectivamente.

En la ecuación teórica de EXAFS (ecuación 1.6) se puede observar que el factor de la amplitud de dispersión del fotoelectrón y el de fase se obtienen teóricamente al emplear cálculos de FEFF8 o referencias experimentales.

En análisis comparativos es común fijar algunos datos conocidos mediante otras técnicas, por ejemplo, para el número de vecinos, se usan valores obtenidos mediante análisis cristalográficos. Para calcular el número de puntos independientes, que se utilizan para ajustar los EXAFS, se emplea la siguiente relación:

$$N_{\text{libres}} \sim \frac{2\Delta R \Delta k}{\pi} \quad (1.12)$$

Para garantizar éxito en el espectro modelado, es decir, que reproduzca el experimental con un mínimo de error, se deben encontrar valores físicamente aceptables para las variables involucradas en la ecuación de EXAFS.

### Herramientas computacionales

Se emplearon diversos programas, ampliamente utilizados por muchos investigadores a nivel mundial, para el ajuste de la señal de EXAFS, para el análisis de datos y la obtención de los parámetros estructurales.

A continuación, se detallan los programas utilizados en este trabajo de investigación. SixPack, mediante este programa se puede obtener promedios de varias mediciones bajo las mismas condiciones físicas y químicas, corregir datos, obtener los espectros normalizados y ajustar los datos de EXAFS.

iXAFS es un programa que consiste en una interface gráfica con varios módulos: Athena, Artemis y Hephaestus (Ravel & Newville, ATHENA, Artemis. HEPHAESTUS: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, 2005):

Athena lleva a cabo la conversión de los datos de intensidades a  $\mu(E)$ , la normalización, el promedio, la eliminación del ruido experimental, transforma de Fourier. En concreto, Athena está creado para gestionar todas las tareas que implican los datos de XAS, excepto para el ajuste cuantitativo.

Artemis es un programa de ajuste de datos de EXAFS y la obtención de los parámetros estructurales utilizando el código FEFF. Este módulo incluye interfaces para Atoms y FEFF.

El programa Atoms produce unas listas de las coordenadas atómicas a partir de los datos cristalográficos y su principal función es generar archivos de entrada para FEFF (Ravel, ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist, 2001).

FEFF es un programa de la Universidad de Washington especializado en los métodos teóricos para las mediciones espectroscópicas. Es una herramienta para modelar las propiedades de los materiales en cuanto su estructura y electrónica (Ravel & Newville, ATHENA, Artemis. HEPHAESTUS: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, 2005).

Finalmente, Hephaestus es un programa complementario que sirve para obtener la información necesaria de los niveles energéticos de cada elemento de la tabla periódica.

## CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método de síntesis y la elaboración del complejo Colorante/ZnO y la obtención del material orgánico para la extracción de los colorantes naturales.

### 2.1. Síntesis de ZnO

Las partículas de ZnO se prepararon usando el método de sol-gel descrito por Vega Poot (Vega, 2010) usando hidrólisis forzada de  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99% Sigma-Aldrich), NaOH (pelets 99% J.T. Baker) y un pequeño porcentaje de agua destilada con etanol absoluto (99.5% J.T. Baker) como solvente, para obtener partículas de ZnO con tamaño controlado. El volumen total de la solución fue de 150.4 ml. El proceso de síntesis se dividió en dos etapas: la primera consiste en formar los núcleos de las partículas de ZnO y en la segunda etapa su crecimiento.

En la primera etapa, se preparó una solución a 0.26 M de NaOH en 5 ml de etanol, calentada a 60°C y agitada por 20 minutos, de la cual se vertieron 465  $\mu\text{l}$  en 71.65 ml de etanol. Esta disolución se preparó sobre una solución 21 mM de  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 71.65 ml de etanol. La dispersión de ZnO en 143.8 ml de etanol se mantuvo en agitación por 5 horas y a una temperatura de 50°C. En la etapa dos, se agregó una solución con 5 veces el peso inicial de  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 3.3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  a 40°C, posteriormente se agregó por goteo lento una solución con 5 veces el peso inicial de NaOH en 3.3 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  a 40°C, para llevar a cabo finalmente la dispersión de ZnO en 150.4 ml de etanol-agua.

Esta solución se mantuvo en agitación a una temperatura de 50°C por una hora, luego se puso en reposo por 24 horas, al término de este tiempo se procedió al decantado para obtener el precipitado de ZnO, el cual se lavó con acetona y agua desionizada (3:1) y se centrifugó a 35000 rpm por 30 minutos. Finalmente se lavó

con acetona, se decantó y se colocó en un desecador para obtener sólidos de ZnO.

La figura 2.1 indica el proceso de síntesis de ZnO seguido para la obtención de las muestras.

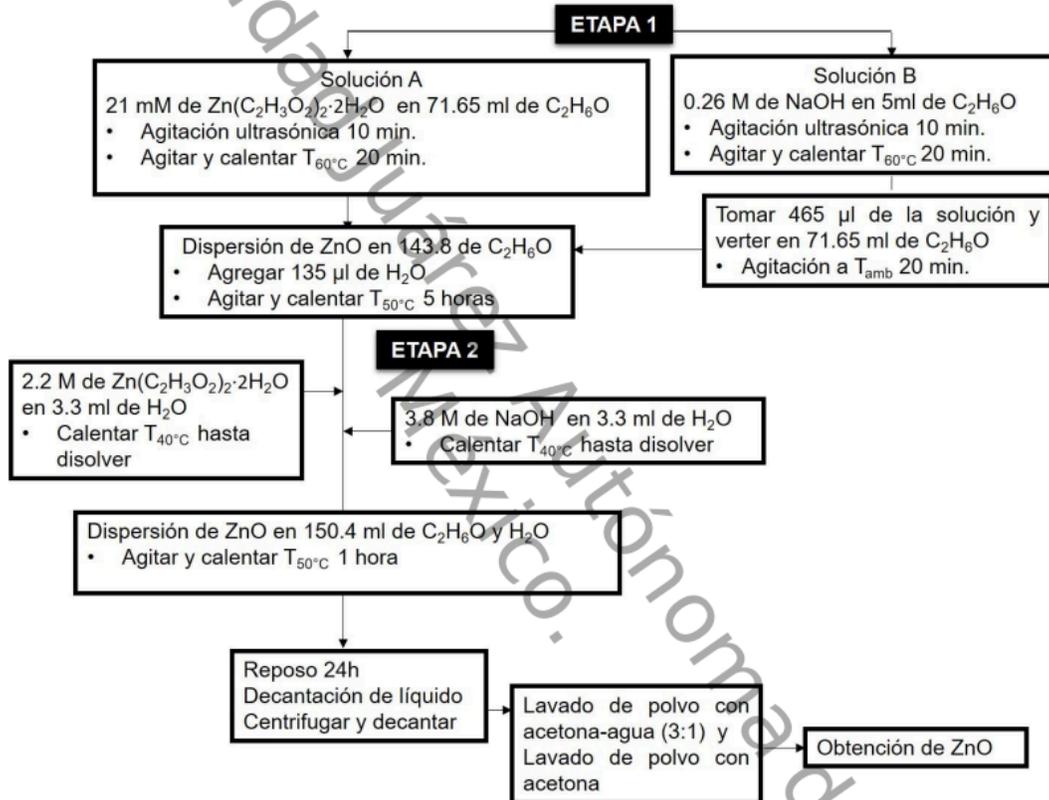


Figura 2.1. Metodología de síntesis de ZnO por hidrólisis forzada.

## 2.2. Extracción de los colorantes naturales

Las muestras de la corteza del árbol de mangle y del tinto fueron recolectadas de los municipios de Paraíso y de Nacajuca, respectivamente. Se realizaron pequeñas modificaciones a la metodología reportada por Pérez-Hernández (Pérez Hernández, y otros, 2013) y Rodríguez-Flores (Flores, 2015). Iniciamos con la deshidratación total de las muestras mediante una mufla de calentamiento a 150°C, se prepararon las muestras en forma de viruta para su molienda y lograr una mejor extracción. Utilizamos etanol y una mezcla de etanol-agua en proporción 1:1 con un volumen de 50 ml para la extracción del colorante. Las soluciones preparadas fueron a  $5 \times 10^{-3}$  M siguiendo las referencias. Se utilizó 0.007 g de la muestra en polvo para el caso de mangle, y para el tinto 0.009 g. Las soluciones se mantuvieron en baño ultrasónico por una hora, controlando la temperatura a 50°C, para su posterior agitación por 30 minutos y así quedar listos para su uso. Las estructuras exactas de los tintes extraídos no se sometieron a caracterización porque este estudio tuvo como objetivo utilizar colorantes disponibles en la planta sin ningún aislamiento o purificación adicional. En la figura 2.2 se muestra la materia prima obtenida a partir de la corteza del árbol de mangle y tinto y los colorantes extraídos.

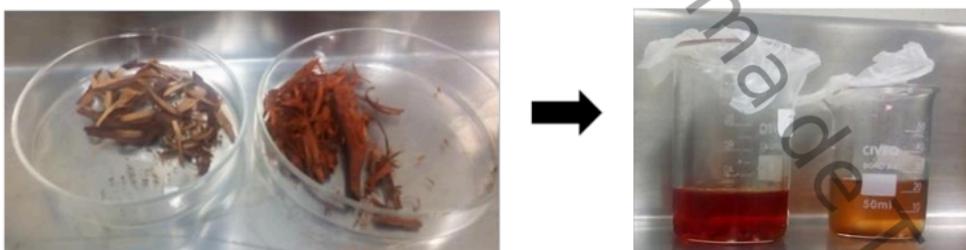


Figura 2.2. Proceso de extracción de los colorantes.

### 2.3. Fabricación del complejo Colorante/ZnO

La pasta mesoporosa de ZnO fue depositada en el sustrato por medio de blade coating (doctor blading). Esta pasta se formó mezclando 0.2 g de ZnO, 0.04 g de polietilenglicol con 630  $\mu$ l de etanol y 20  $\mu$ l de agua desionizada. Esta solución se llevó a baño ultrasónico por 30 minutos y después se mantuvo en agitación por una hora para su posterior aplicación, en un área de 0.5 cm<sup>2</sup> delimitada en el sustrato con cinta mágica 3M. Una vez colocada la primera capa, se deja secar por 30 minutos para iniciar el proceso de sinterizado, con la finalidad de eliminar el polietilenglicol mediante calcinación y dejar la película porosa. Este proceso se realizó en una mufla a 450°C por 30 minutos. Con la finalidad de incrementar el grosor de la película de ZnO este procedimiento se repitió 3 veces, cuidando que la cinta mágica sea puesta exactamente en el mismo lugar que la vez anterior, para no dañar la primera capa.

Al finalizar el último sinterizado se esperó que las películas descendieran su temperatura hasta 40°C para poder sumergirlas en los colorantes previamente llevados a esa temperatura. Las películas se dejaron reposar 2, y 6 horas sin permitir el paso de la luz para asegurar que el ZnO absorbiera al colorante, posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente por 5 minutos, y se enjuagaron las películas de ZnO pigmentados con el disolvente con que fue elaborado el colorante con la finalidad de remover los remanentes del tinte que no se enlazaron a la superficie de ZnO.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestra los análisis y resultados obtenidos de las síntesis de ZnO por hidrólisis forzada, el análisis de los colorantes extraídos del árbol de mangle y de tinto y las caracterizaciones mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia UV-Vis y Estructura Fina de Absorción de Rayos X realizadas al complejo Colorante/ZnO.

### 3.1. Caracterización estructural de ZnO por difracción de rayos X

En la figura 3.1 se muestra el patrón de difracción de Rayos X de las partículas sintetizadas, mediante sol-gel.

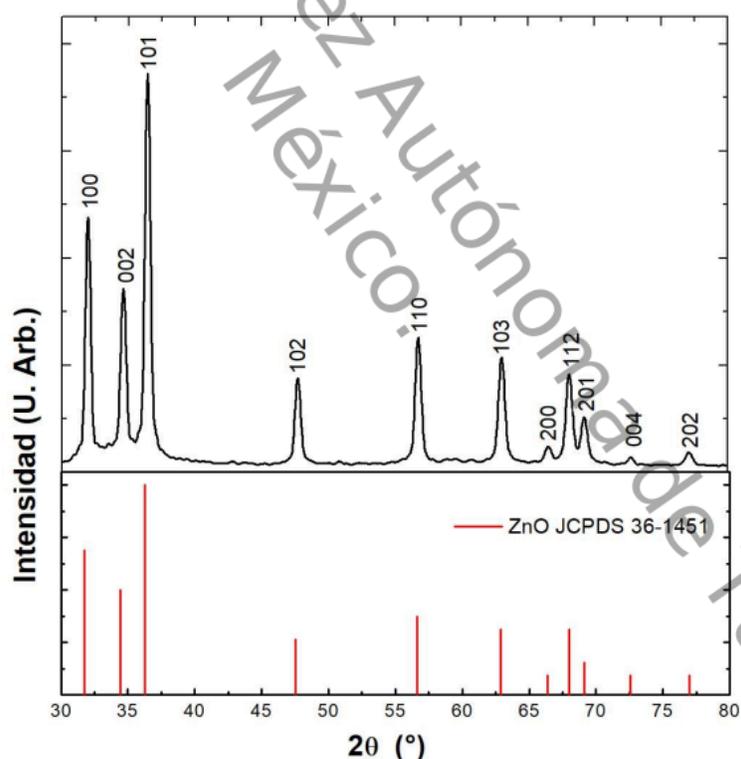


Figura 3.1. Patrón de difracción de de ZnO wurtzita, identificado con la ficha 36-1451, se muestran los picos principales, etiquetados con sus respectivos planos hkl.

Los resultados obtenidos fueron comparados con el archivo de datos de Rayos X del Comité Conjunto de Difracción de Polvos (JCPDS 36-1451). El patrón puede ser indexado a la estructura wurtzita hexagonal, la cual está caracterizada por tres picos principales, localizados en el intervalo  $2\theta = 32-37^\circ$ . Todos los picos observados se atribuyen al ZnO (Richard, Romero, & Faccio, 2018).

El tamaño de partícula se estimó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer y el plano (101), debido a que es el más intenso (Alias, Ismail, & Mohamad, 2010). Se encontró que el tamaño del diámetro de la partícula varía de 24-26 nm.

Las constantes reticulares  $a$  y  $c$  de la estructura wurtzita de ZnO se calcularon utilizando la ley de Bragg:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{hkl}} \quad (3.2)$$

Los parámetros de red obtenidos son :  $a = 3.25 \text{ \AA}$  y  $c = 5.20 \text{ \AA}$ ; lo cual coincide con lo reportado por Bekkari *et al* (Bekkari, Boyer, Mahiou, & Jaber, 2017), y Richard *et al* (Richard, Romero, & Faccio, 2018); quienes sintetizaron partículas de ZnO mediante sol gel.

### 3.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para investigar la morfología superficial de las muestras sintetizadas se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB). La figura 3.2 muestra imágenes MEB, con diferentes ampliaciones (20 000X, 25 000X, 50 000X y 100 000X), de las estructuras de ZnO obtenidas mediante sol gel. Podemos observar que las

partículas preparadas presentan conglomerados de formas esféricas con tamaño uniforme; dicha morfología se ve influenciada por la disolución del acetato de zinc dihidratado en etanol, ya que proporciona un ambiente homogéneo para las especies que reaccionan y que los puentes de Zn-O-Zn se han formado en el sol, produciendo así el ZnO monofásico como producto final (Pandey, Kurchania, & Haque, 2015).

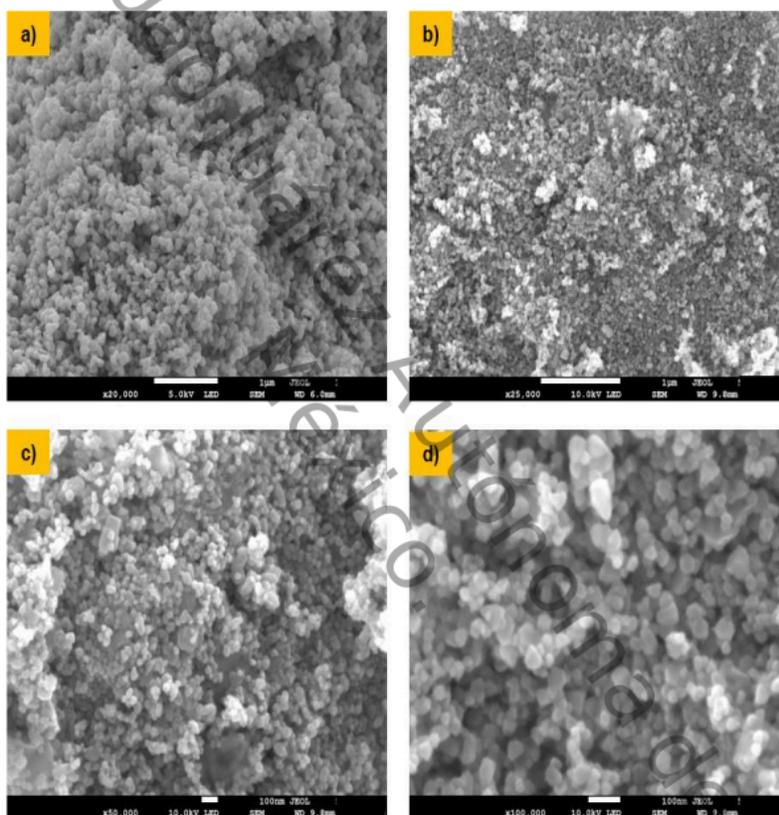


Figura 3.2. Imágenes MEB del ZnO mesoporoso obtenido por hidrólisis forzada con un a) aumento de 2000X a 1μm, b) con un aumento de 25000X a 1μm, c) 50000X a 100nm y d) 100000X a 100 nm.

### 3.3. Caracterización por espectrofotometría UV-Vis

Se realizó el estudio de espectrometría UV-Vis a los tintes extraídos de árbol de tinto y mangle, con la finalidad de analizar el tipo de pigmento presente en cada una de las muestras.

En la figura 3.3 podemos observar que el colorante del árbol de tinto (*Haematoxylum campechianum* L.) mostró tres picos de absorción, en 450, 562 y 652 nm, asociadas a la presencia de antraquinonas en el colorante (Sucheta, Asha, Tushar, Nirmala, & Jyoti, 2011; Socaciu, 2007; Jaafar, Minggu, Arifin, Kassim, & Wan, 2017; Alaba, 2012)

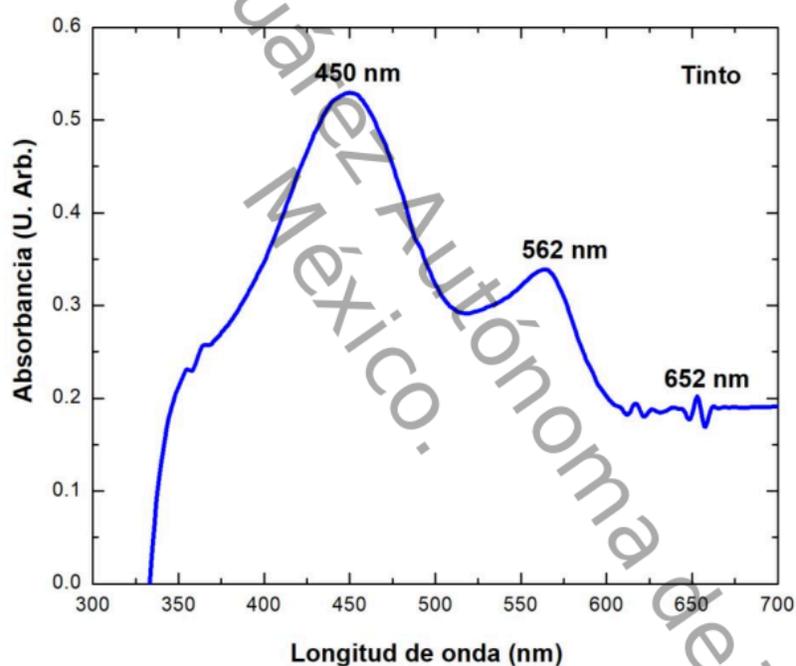


Figura 3.3. Espectro de absorción UV-Vis del colorante del árbol de tinto en solución etanólica.

En la figura 3.4 se muestra el espectro de absorción del colorante extraído de la corteza del mangle (*Rhizophora Mangle*), el cual exhibió absorciones en 334 y 479 nm, que están indexados a la antocianina presente en el tinte (Chien & Hsu, 2013; Richhariya & Kumar, Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye, 2018).

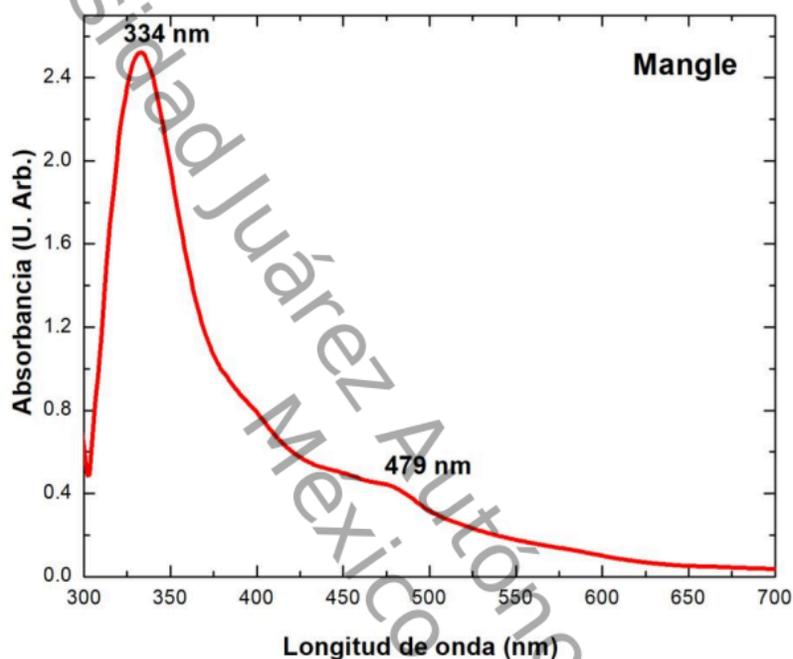


Figura 3.4. Espectro de absorción UV-Vis del colorante del árbol de tinto en solución etanólica.

### 3.4. Caracterización por Espectroscopia FTIR

Con la finalidad de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras sintetizadas, se caracterizó por FTIR en un equipo Shimadzu IRAffinity-1, class 1. Para efectuar las medidas se elaboraron pastillas mezclando cada una de las muestras en polvo de cada colorante con KBr y se midió la transmitancia en función del número de onda. En la figura 3.5 se muestra el espectro FTIR del colorante a base de la corteza del árbol de tinto.

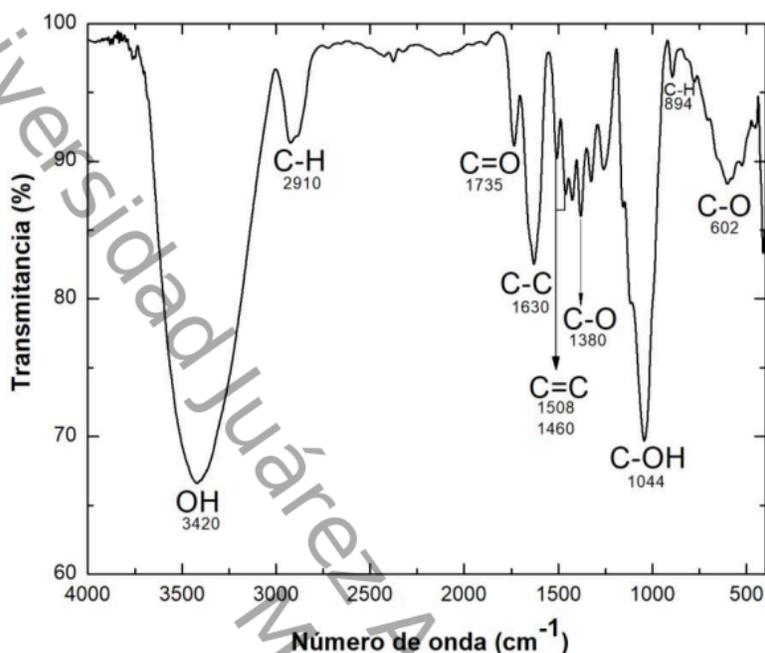


Figura 3.5. Espectro IR del colorante de tinto (*Haematoxylum campechianum* L.)

En relación con la estructura química básica de las antraquinonas el espectro presenta bandas correspondientes a vibraciones de tensión C=C (1508 cm<sup>-1</sup> y 1460 cm<sup>-1</sup>) de los anillos aromáticos, las cuales se confirman con la presencia de una banda asociada a vibraciones de flexión C-H localizada en 894 cm<sup>-1</sup>. En 2910 cm<sup>-1</sup> existe una banda débil asociada a estiramiento C-H. Además, exhibe vibraciones de estiramiento C=O (1735 cm<sup>-1</sup>), la banda mediana situada en 1630 cm<sup>-1</sup> corresponde a tensiones C-C del anillo. Alrededor 1420-1460 cm<sup>-1</sup> existen bandas asignadas a los modos de estiramiento C-C del anillo aromático (Banjitha, Rajarajan, Gnanendra, Anbarasan, & Aroulmoji, 2015; Dimmer, Montoya, Mendoza, & Cabrera, 2017; Li, et al., 2007).

Además de las bandas de absorción antes mencionadas, el espectro exhibe dos bandas medianas, en  $1380\text{ cm}^{-1}$  y  $602\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se pueden atribuir a vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces C-O, en  $3420\text{ cm}^{-1}$  v (O-H) y en  $1044\text{ cm}^{-1}$  encontramos una banda fuerte v (C-OH), que podemos asociarlas con *emodin*, *physcion*, *catenarin* o *rhein*.

En la figura 3.6 se muestra el espectro del colorante a base de la corteza del árbol de mangle, con las principales bandas identificadas.

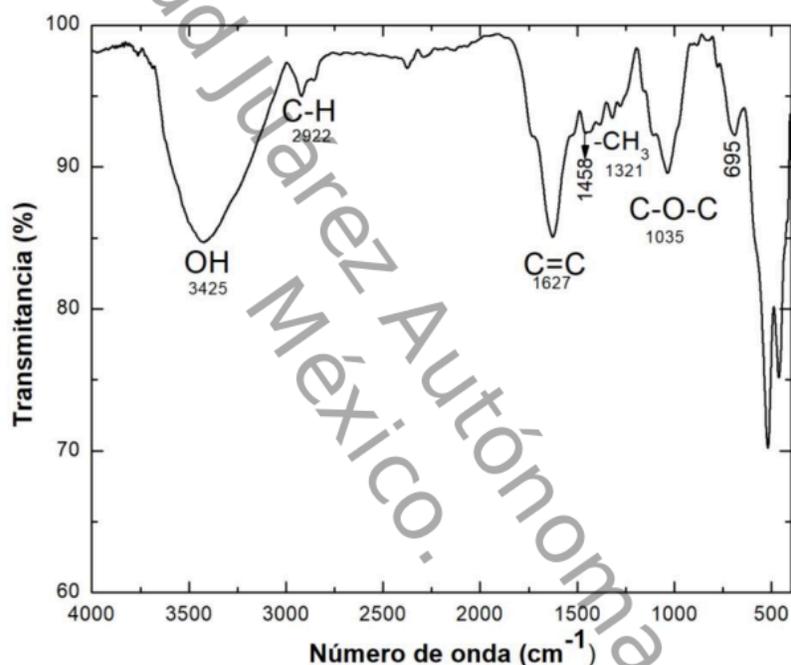


Figura 3.6. Espectro IR del colorante de mangle (*Rhizophora Mangle*).

El colorante de mangle exhibió bandas características de la estructura básica de la antocianina, una banda fuerte con un máximo en  $3425\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de estiramiento O-H. Se observan bandas de absorción correspondientes a vibraciones de estiramiento de C=C, localizadas en  $1627\text{ cm}^{-1}$  y  $1458\text{ cm}^{-1}$ , las cuales confirman la presencia de aromático en la estructura. En  $1035\text{ cm}^{-1}$  se muestra una banda mediana la cual se atribuye a los enlaces C-O-C. El pico de absorción localizado en  $470\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo hidroxilo

con vibraciones de estiramiento O-H (Al-Alwani, Ludin, Mohamad, Kadhum, & Mukhlus, 2018; Ganta, Jara, & Villanueva, 2017; Gu, Yang, Zhu, Sun, & Li, 2018). En  $2922\text{ cm}^{-1}$  y  $695\text{ cm}^{-1}$  se encuentran bandas que reflejan vibraciones C-H de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . El pico que podemos observar en  $1321\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo  $-\text{CH}_3$ . Estas bandas de absorción la podemos relacionar con *peonidin*, *petunidin*, *malvidin*, que pertenecen al grupo de estructuras de antocianina más abundantes.

De igual forma, la estructura química de la película de ZnO se analizó y el espectro se registró en el intervalo de  $380\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , el cual se muestra en la figura 3.7. La banda fuerte en  $3380\text{ cm}^{-1}$  se asigna para vibraciones de estiramiento O-H. En  $2883\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda de absorción fuerte relacionada con vibraciones de estiramiento C-H. Se observan bandas relacionadas con las vibraciones del Zn-O en  $435$ ,  $408$  y  $386\text{ cm}^{-1}$  (Birajdar, Alange, More, Murumkar, & Jadhav, 2018; Farooqi & Srivastava, 2017; Patil, Nimbalkar, & Patil, 2018).

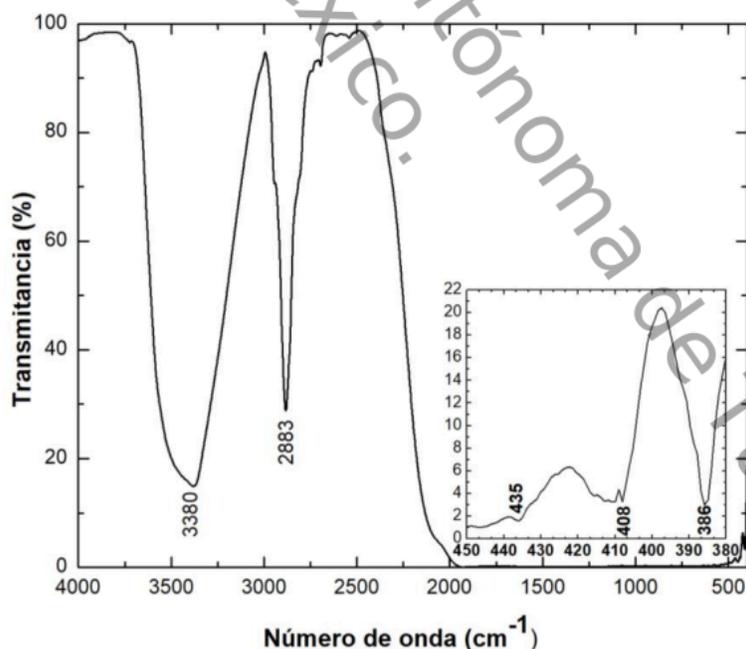


Figura 3.7. Espectro FTIR de la película de ZnO.

Los colorantes que contienen grupos hidroxilos, metilos y carbonilos pueden anclarse firmemente al ZnO (Çakar, Güy, Özacar, & Fındık, 2016; Sinha, De, Goswami, & Ayaz, 2018; Syafinar, Gomesh, Irwanto, Fareq, & Irwan, 2015). Los colorantes de la corteza del árbol de tinto y mangle contienen grupos -OH.

En la figura 3.8 se muestra el espectros FTIR de la película de ZnO cargada con el colorante a base de la corteza del árbol de tinto.

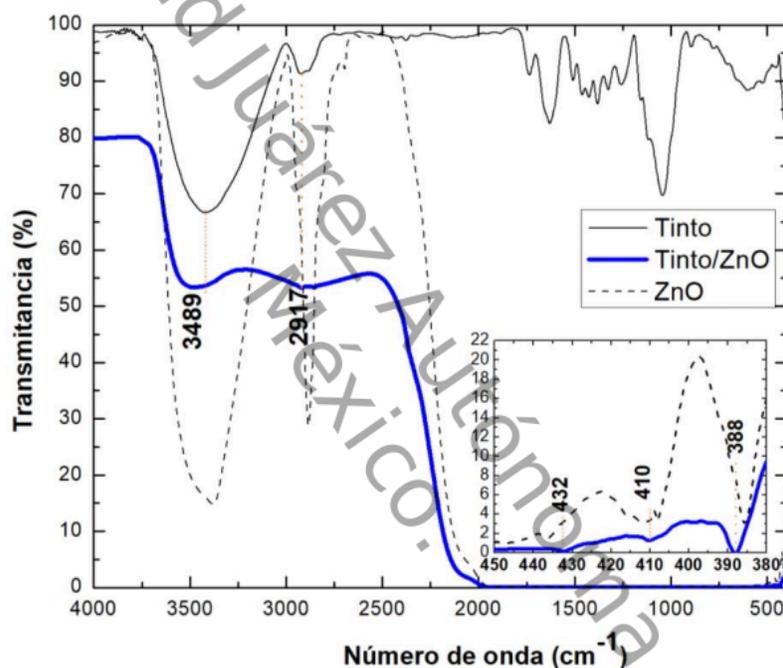


Figura 3.8. Espectro FTIR de la película de ZnO sensibilizada con el colorante de tinto.

Se puede observar que el colorante exhibe absorción en el intervalo 3055-3676  $\text{cm}^{-1}$ , con un máximo en 3420  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en la película de ZnO sensibilizada con tinto este pico se desplazó a 3489  $\text{cm}^{-1}$ , el cual se atribuye a vibraciones de estiramiento -OH. Una banda pequeña localizada en 2910  $\text{cm}^{-1}$  en el colorante se desplazó a 2917  $\text{cm}^{-1}$  y mostró ensanchamiento en la película de

tinto/ZnO, esta banda está asignada a vibraciones de estiramiento -CH. Las bandas de absorción localizadas en  $410\text{ cm}^{-1}$  y  $388\text{ cm}^{-1}$ , de la película tinto/ZnO, exhiben desplazamiento hacia números de onda mayor con respecto a las mostradas por la película de ZnO sin colorante. Este comportamiento se atribuye a la interacción entre el colorante y el ZnO (Sinha, De, & Ayaz, Performance and stability analysis of curcumin dye as a photo sensitizer used in nanostructured ZnO based DSSC, 2017).

En la figura 3.9 se presenta el espectro de la película sensibilizada con mangle, el cual exhibe dos bandas de absorción localizadas en  $3451\text{ cm}^{-1}$  y  $2962\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los grupos hidroxilos y a enlaces C-H, respectivamente. Estas bandas presentan desplazamiento hacia números de ondas mayores con respecto a lo exhibido por el colorante de mangle.

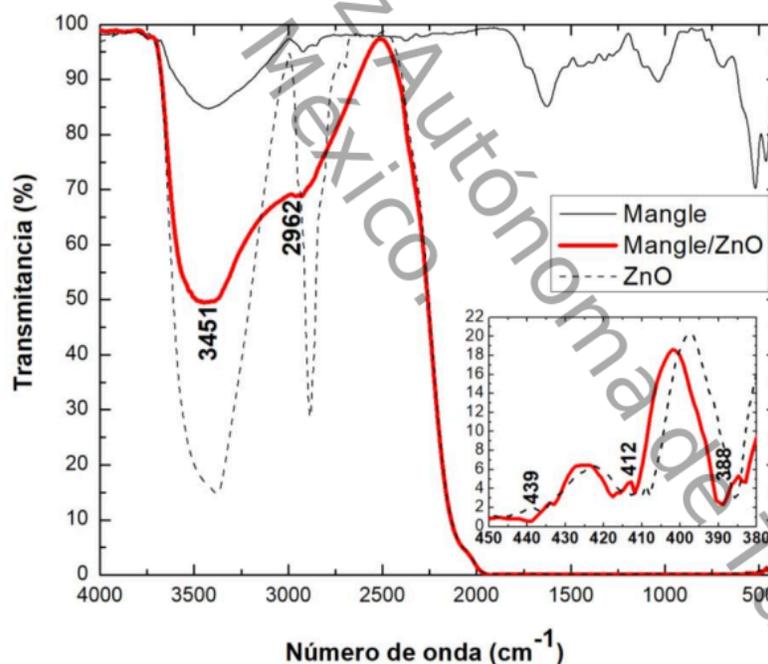


Figura 3.9. Espectro FTIR de la película de ZnO sensibilizada con el colorante de mangle.

Este comportamiento es también observado para las bandas identificadas en  $439\text{ cm}^{-1}$ ,  $412\text{ cm}^{-1}$  y  $388\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se desplazaron a números de onda mayores, al ser absorbidas por el ZnO, en comparación con lo que mostró la película de ZnO sin colorante alguno (Çakar, Güy, Özacar, & Fındık, 2016).

### 3.5. Caracterización por Espectroscopia de Absorción de Rayos X

Con el fin de conocer el papel que juegan los colorantes en la estructura atómica y electrónica local alrededor de los átomos de Zn se desarrollaron mediciones de espectroscopia de absorción de rayos x sobre muestras de ZnO sensibilizadas con mangle y tinto, utilizando diferentes disolventes de extracción y tiempos de impregnación, las cuales son mostradas en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Muestras consideradas para las mediciones de espectroscopia de absorción de rayos x.

Muestra	Característica		
	Colorante	Solvente	Tiempo de impregnación
ZnO/Mangle E-2h	Mangle	Etanol	2 horas
ZnO/Mangle E-6h	Mangle	Etanol	6 horas
ZnO/Mangle H-2h	Mangle	Agua-etanol	2 horas
ZnO/Tinto E-2h	Tinto	Etanol	2 horas
ZnO/Tinto E-6h	Tinto	Etanol	6 horas
ZnO/Tinto H-2h	Tinto	Agua-etanol	2 horas

Los experimentos de XAFS alrededor del umbral  $K$  del Zn fueron desarrollados en la línea BL4-1 del Laboratorio Nacional de Sincrotrón de Stanford, por el Dr. Manuel Acosta Alejandro y el Dr. Juan S. Lezama Pacheco. Se utilizaron cristales de silicio con la orientación (220) para monocromatizar el haz de rayos x. Las muestras fueron montadas en un portamuestra de aluminio y colocada en el equipo de medición. Los espectros de absorción de rayos x fueron colectados en modo de fluorescencia y fueron necesarios de dos a tres mediciones individuales que posteriormente fueron promediados para disminuir el error experimental. La calibración de la energía fue realizada en el umbral  $K$  del Zn usando una laminilla de Zn. El valor de la energía  $E_0$  fue fijada en 9662.057 eV, correspondiente al

primer punto de inflexión del espectro de absorción de rayos x, de tal forma que la magnitud del vector de onda del fotoelectrón sea  $k = \sqrt{(2m/\hbar^2)(E - E_0)}$ . Los espectros fueron normalizados fijando el valor de un polinomio de primer orden ajustado al pre-umbral como cero y ajustando un polinomio de tercer orden en la región del post-umbral, fijando la diferencia entre los dos polinomios en  $E_0$  igual a 1. De este proceso se obtuvieron los espectros XANES, los cuales se muestran en figura 3.10.

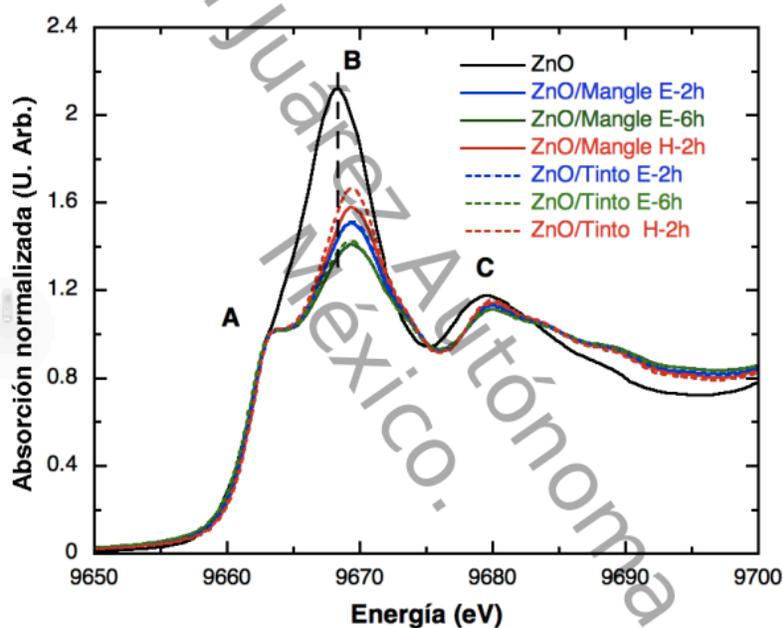


Figura 3.10. XANES de las mediciones de ZnO sensibilizadas con mangle y tinto, utilizando diferentes solventes de extracción y tiempos de impregnación.

En dicha figura se muestran los espectros de absorción normalizados cerca del umbral de absorción  $K$  del Zn para muestras de ZnO sensibilizadas con colorantes como función del tiempo de impregnación. Los espectros de XANES son sensibles a los cambios electrónicos locales alrededor de los átomos absorbentes, dado que en el proceso de absorción en el umbral  $K$ , el estado inicial es un estado  $K$  (electrón  $1s$ ), mientras que el estado final es un fotoelectrón correspondiente a un estado desocupado con simetría  $p$  con respecto al átomo absorbente.

Además, los XANES se han utilizado para obtener información sobre el estado de oxidación de las especies absorbentes. También permite señalar la presencia de diversos ambientes locales alrededor del átomo absorbente mediante el cambio de posiciones y/o intensidades de los picos cerca del umbral de absorción. La relación a los XANES alrededor del umbral  $K$  del Zn de las muestras de ZnO impregnadas con tinto y mangle presentan cambios en la amplitud del pico B como función del tipo de solvente y el tiempo de impregnación.

Este resultado sugiere que el ambiente atómico local alrededor del átomo de Zn presenta cambios significativos dependientes del tipo de solvente utilizado y el tiempo de impregnación. Por otro lado, estas muestras comparadas con el ZnO no impregnada presentan un corrimiento (aproximadamente 1.3 eV) y un decremento en la intensidad del primer pico (B), indicativo de que la incorporación de los colorantes en la matriz de ZnO tiene el efecto de introducir electrones en los estados desocupados con simetría  $p$  cerca de los átomos de Zn, posiblemente a la formación de enlaces con los átomos de Zn.

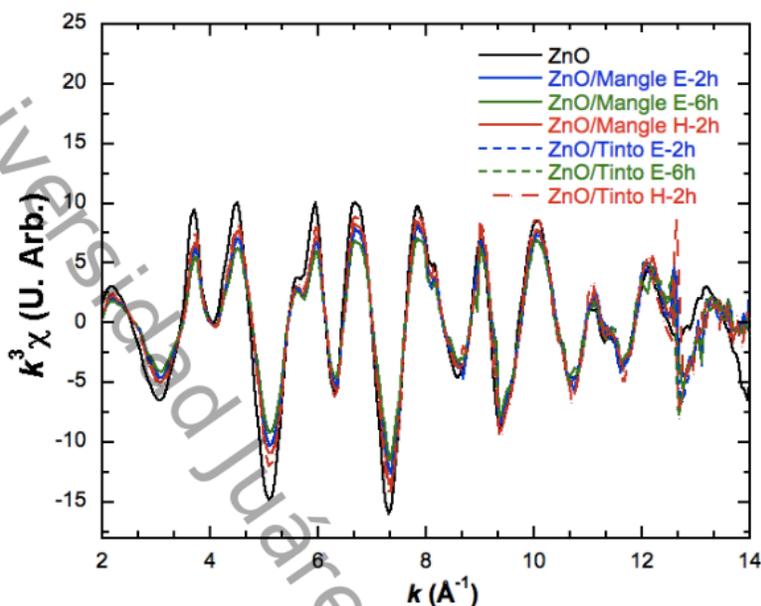


Figura 3.11. Señales de EXAFS del ZnO sensibilizado con mangle y tinto, utilizando diferentes solventes de extracción y tiempos de impregnación.

La estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS) se presentan en la figura 3.11, donde se observa un corrimiento de las películas impregnadas con colorantes con respecto al ZnO en la región entre 12 y 14  $\text{\AA}^{-1}$ , el cual sugiere la presencia de diversos ambientes locales alrededor del Zn. De igual forma, se muestra variación en la amplitud de los picos asociados a un factor de Debye-Waller mayor. El factor Debye-Waller en EXAFS contiene la suma de dos componentes de desorden térmico y estático. La variación en la amplitud corresponde al desorden estático, ya que todas las mediciones se realizaron a la misma temperatura. Cuando se realiza la transformada de Fourier a la parte extendida de los XAFS (figura 3.11) permite conocer el ambiente local de los vecinos más cercanos alrededor del átomo absorbente.

La magnitud de la transformada de Fourier de los EXAFS representa una función de distribución pseudo-radial con picos que representan la densidad atómica alrededor de la especie absorbente. Las posiciones de los picos se desplazan

hacia distancias inferiores a las distancias reales de enlace debido a un cambio de fase en los fenómenos de retrodispersión de fotoelectrones inherentes a la técnica EXAFS que depende de la naturaleza de los átomos vecinos. Para las muestras estudiadas, las transformadas de Fourier fueron tomados sobre la región de  $2.0 \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$ , con un factor de peso de  $k^3$ , usando una ventana Hanning.

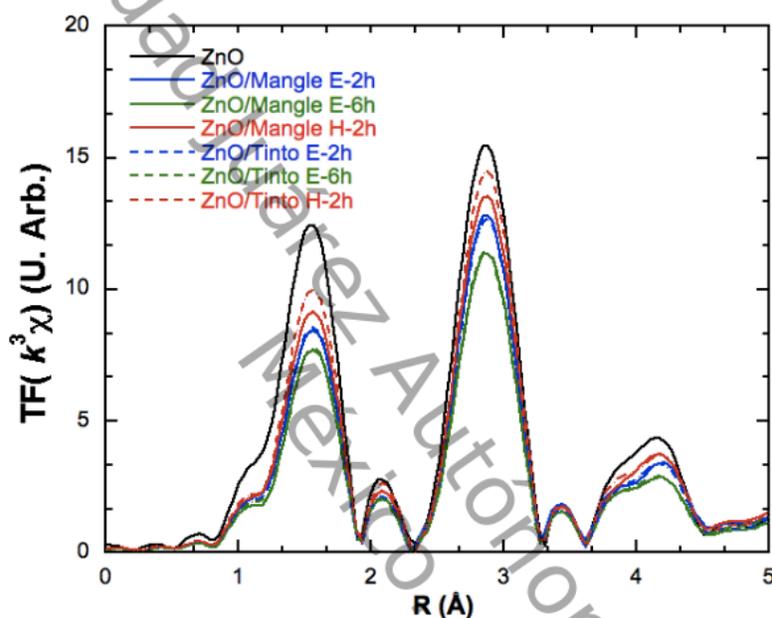


Figura 3.12. Señales de EXAFS del ZnO sensibilizado con mangle y tinta, empleando diferentes solventes de extracción y tiempos de impregnación.

En la figura 3.12 se muestran las transformadas de Fourier de los EXAFS para el ZnO sin impregnar, ZnO/tinto y ZnO/mangle, las cuales presentan un decremento en la amplitud de los picos asociados a los enlaces Zn-O (primer pico), Zn-Zn y Zn-O-Zn (superpuestas estas contribuciones en el segundo pico) cuando el ZnO es impregnado con tinta. Esto muestra que la adición de tinta modifica el ambiente local alrededor del átomo de Zn no solo de los primeros vecinos, sino de todos los vecinos más cercanos al átomo de Zn.

Los cambios en las amplitudes de los picos en la transformada de Fourier pueden ser asociado a cambios en el número de coordinación de los átomos de O y Zn o bien una modificación en las distribuciones de enlaces de los vecinos alrededor del Zn, basados en la ecuación 1.11.

Con el fin de entender los cambios que se presentan en los XAFS experimentales, tanto en los XANES como en los EXAFS se desarrolló simulación computacional de los espectros XANES utilizamos diferentes modelos estructurales tomando como base la estructura wurtzita (Tabla 3.2) y usando un cálculo de dispersión múltiple completo ab-initio considerando un cúmulo de 76 átomos centrado alrededor del Zn. En la figura 3.13 se presenta algunos de los modelos estructurales considerandos para realizar la simulación de XANES. Los modelos presentan diferentes tipos de vacancias de Zn y O, sin tomar en cuenta el efecto de distorsiones o relajación en la red cristalina causada por la ausencia de átomos. El modelo 1 considera una estructura wurtzita sin vacancias, el modelo 2 muestra vacancias de Zn<sub>1</sub>, Zn<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y O<sub>4</sub>, el modelo 3 presenta vacancias de Zn<sub>1</sub>, O<sub>3</sub> y O<sub>4</sub>, el modelo 4 muestra vacancias de Zn<sub>1</sub>, O<sub>1</sub>, O<sub>3</sub> y O<sub>4</sub>, el modelo 5 presenta vacancias de un átomo de Zn<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y O<sub>4</sub>, y finalmente el modelo 6 considera vacancias de Zn<sub>1</sub>, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y O<sub>4</sub>.

Tabla 3.2. Muestras consideradas para las mediciones de espectroscopía de absorción de rayos x

Grupo Espacial	$P6_3mc$		
Parámetros de red	a = 3.2495 Å	b = 3.2495 Å	c = 5.2069 Å
	Alpha = 90°	Beta = 90°	Gamma = 120°
Átomos Base			
Zn	0.33333	0.66666	0.00000
O	0.33333	0.66666	0.34500

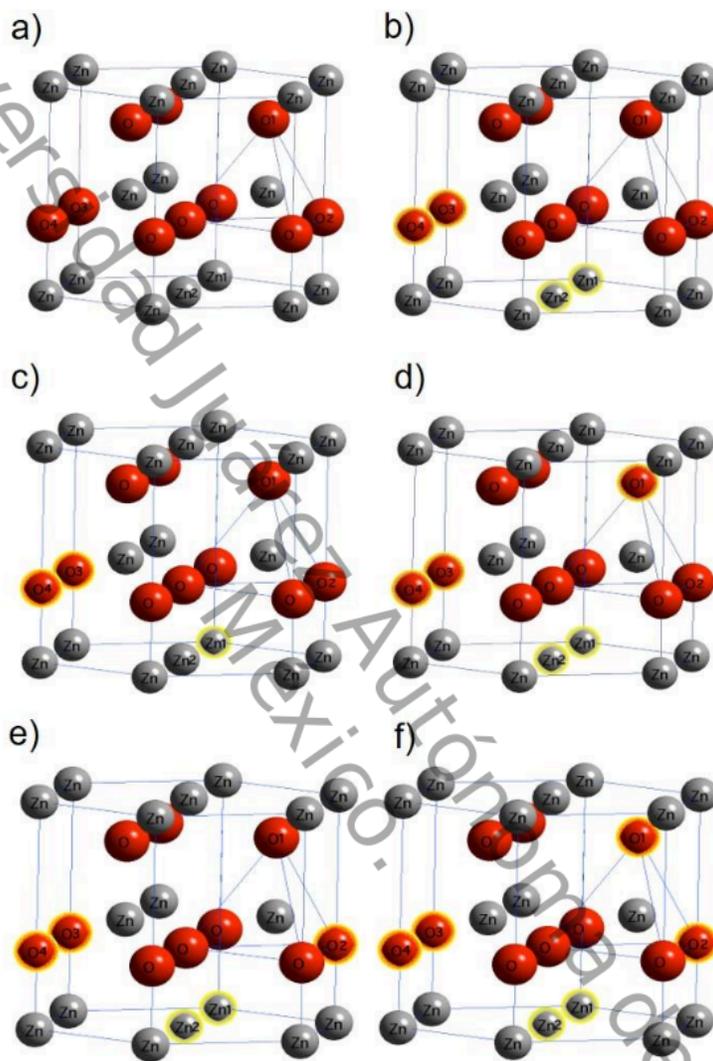


Figura 3.13. Modelos estructurales utilizados para simular los XANES, a) Modelo 1, b) Modelo 2, c) Modelo 3, d) Modelo 4, e) Modelo 5, f) Modelo 6.

Los espectros de XANES obtenidos de la simulación con diferentes tipos de vacancias son mostrados en la figura 3.14 con la presencia de cambios significativos señalados en las características A, B y C. Dentro de las simulaciones desarrolladas, consideramos que tres estructuras reproducían mucho mejor los espectros XANES experimentales (figura 3.15). Las simulaciones indicaron que el ZnO presenta vacancias de O y Zn en toda la estructura wurtzita. Para los espectros asociadas a la impregnación de las tintas, éstas presentan cambios cualitativos en la característica A, muy cerca del nivel de Fermi, indicando cambios electrónicos debido a la impregnación de las tintas en la estructura wurtzita, de igual forma un corrimiento y decremento en la línea blanca (pico B) asociados a la formación de nuevos enlaces por el material orgánico introducido.

La figura 3.15 muestra tres modelos más representativos a los XANES experimentales, donde el modelo 2 representa la estructura del ZnO con dos vacancias de segundos vecinos de Zn y dos vacancias de terceros vecinos de O, indicativo de las existencias de octaedros completos y con algunos no completos es decir dos ambientes locales distintos alrededor de los átomos de Zn. El modelo 5 presenta una vacancia de primeros vecinos de O, dos vacancias de segundos vecinos de Zn, y dos vacancias de terceros vecinos de O. El modelo 6 representa a la estructura de ZnO con dos vacancias de primeros vecinos de O, dos vacancias de segundos vecinos de Zn, y dos vacancias de terceros vecinos de O incrementando el desorden estático.

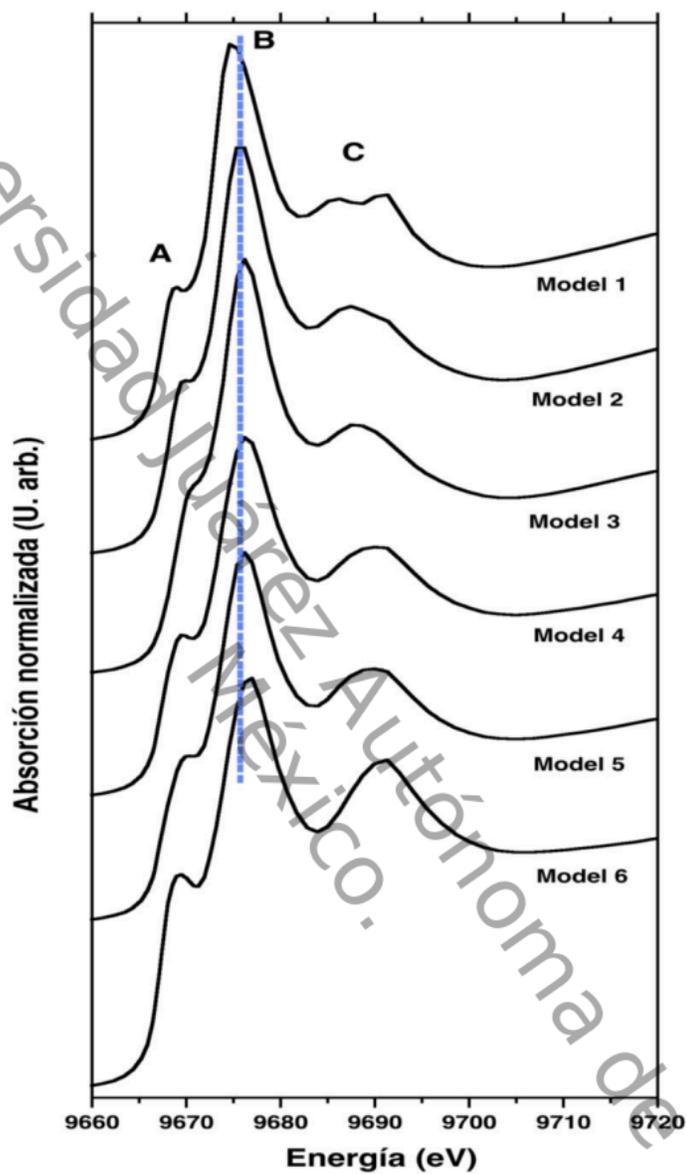


Figura 3.14. Simulación de los espectros de XANES en forma comparativa bajo los modelos estructurales considerados.

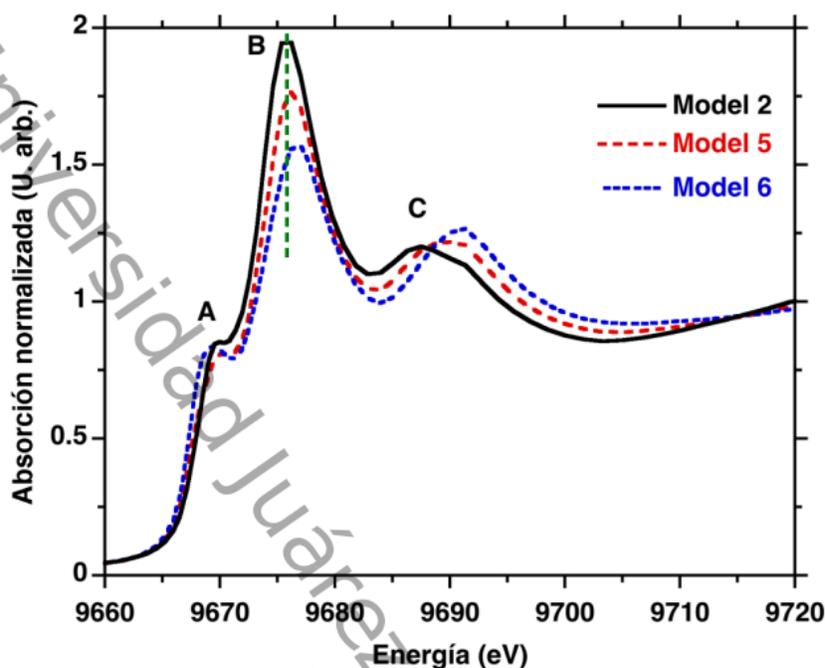


Figura 3.15. Comparación de los espectros de XANES simulados considerando los modelos 2, 5 y 6.

Por otro lado, información cuantitativa fue obtenida ajustando la contribución Zn-O y Zn-Zn de los EXAFS aislada en la región  $2.0 \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$  usando la ecuación de EXAFS. El número total de parámetros independientes utilizados en los ajustes a los espectros fue de  $N_{ind} = 2dkdR/\pi = 15$ . Un ajuste inicial se realizó considerando 9 parámetros libres. Los factores de dispersión del fotoelectrón del Zn-O y Zn-Zn usados en el ajuste fueron obtenidos tomando como base la fase cristalográfica wurtzita y calculados con el programa FEFF8. El primer ajuste realizado fue a la señal de EXAFS del ZnO/Mangle E-2h. Para este ajuste se dejó fijo el factor de escala  $S_0 = 1.0$  y los números de coordinación para los átomos de primeros vecinos de O ( $N_1 = 1$ ,  $N_2 = 3$ ) y segundos vecinos de Zn ( $N_3 = 6$ ,  $N_4 = 6$ ), respectivamente, dejando flotar los parámetros  $E_0$ ,  $\sigma$  y  $R$ . Posteriormente se fijó el valor de  $E_0 = 5.297 \text{ eV}$ . Los valores de  $S_0 = 1.0$  y  $E_0 = 5.297 \text{ eV}$  se fijaron para los posteriores ajustes. Los ajustes realizados son mostrados en la figura 3.16.

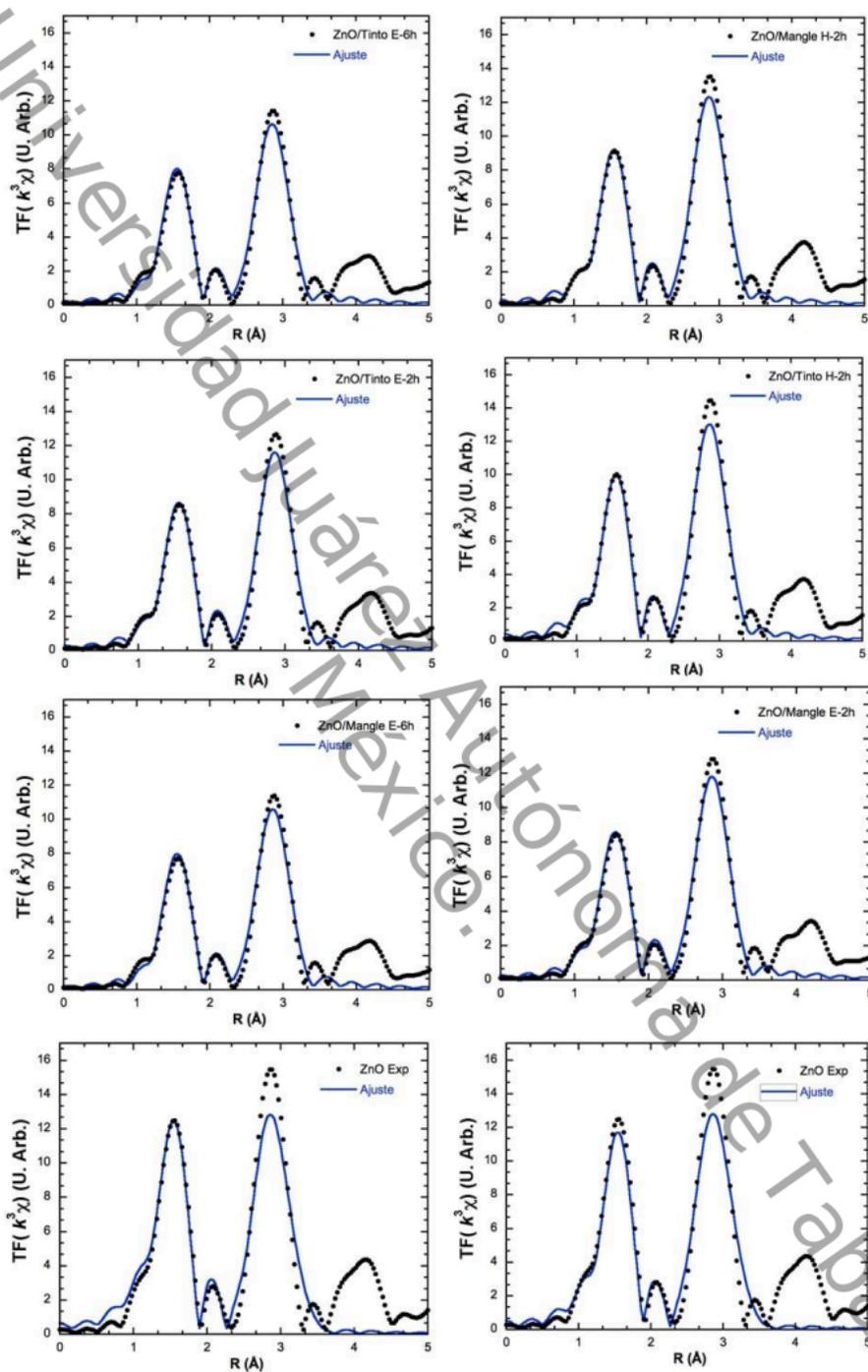


Figura 3.16. Ajuste a las transformadas de Fourier de las contribuciones Zn-O y Zn-Zn

Los ajustes realizados a las señales de EXAFS asociados a las contribuciones Zn-O y Zn-Zn de los sistemas ZnO impregnados con los colorantes, ajustan muy bien usando la información cristalográfica para el caso de la señal Zn-O, sin embargo, no ajusta bien para el caso de la contribución Zn-Zn. Para el caso del ZnO sin colorante, bajo estas consideraciones no ajustó las dos señales Zn-O y Zn-Zn, indicativo de ambientes locales distintos a la fase inicial de la wurtzita, es decir a la presencia de dos o más fases presentes.

La tabla 3.3 muestra los parámetros estructurales obtenidos para las muestras estudiadas.

Tabla 3.3. Parámetros estructurales obtenidos para las muestras estudiadas en comparación con los parámetros iniciales  $R_{Zn-O1}=1.796$ ,  $R_{Zn-O2}=2.042$ ,  $R_{Zn-Zn}=3.209$ ,  $R_{Zn-Zn}=3.184$ .

Muestra	$R_{Zn-O1}(\text{Å})$	$\sigma_{Zn-O1}(\text{Å}^{-1})$	$R_{Zn-O2}(\text{Å})$	$\sigma_{Zn-O2}(\text{Å}^{-1})$	$R_{Zn-Zn}(\text{Å})$	$\sigma_{Zn-Zn}(\text{Å}^{-1})$	$R_{Zn-Zn}(\text{Å})$	$\sigma_{Zn-Zn}(\text{Å}^{-1})$
ZnO/M-E-2	1.73(9)	0.21(0)	1.96(8)	0.06(5)	3.20(1)	0.07(5)	3.32(5)	0.09(4)
ZnO/M-E-6	1.68(9)	0.17(5)	1.96(8)	0.06(9)	3.20(6)	0.08(1)	3.32(8)	0.10(3)
ZnO/M-H-2	1.80(6)	0.20(8)	1.96(7)	0.06(1)	3.19(8)	0.07(2)	3.32(3)	0.08(7)
ZnO/T-E-2	1.75(2)	0.19(8)	1.96(8)	0.06(4)	3.19(9)	0.07(6)	3.32(1)	0.09(3)
ZnO/T-E-6	1.70(6)	0.17(6)	1.96(8)	0.06(8)	3.20(3)	0.08(0)	3.32(8)	0.10(0)
ZnO/T-H-2	1.86(1)	0.17(7)	1.96(7)	0.05(5)	3.19(7)	0.06(9)	3.32(0)	0.08(4)
ZnO			1.96(6)	0.06(2)	3.18(4)	0.05(0)	3.31(5)	0.05(6)

La tabla muestra los valores numéricos de los parámetros ajustados para los enlaces Zn-O y Zn-Zn, observando variaciones en las distancias de los enlaces Zn-O y Zn-Zn con respecto a los parámetros estructurales iniciales, igualmente se observan fluctuaciones en el factor de Debye-Waller cuando son impregnados con tintas de mangle y tinto.

Los cambios significativos en las distancias de los enlaces Zn-O(1) señalan contracciones/expansiones como función de los solventes y el tiempo de impregnación, en el caso de las distancias de los enlaces de una capa de Zn-Zn son más largos con respecto a la información cristalográfica. De igual forma dichos cambios en las distancias observadas son reflejadas en fluctuaciones en el factor

de Debye-Waller, este resultado sugiere cambios significativos en el ambiente local alrededor del Zn. Este cambio podría deberse en parte 1) a la generación de ausencia/exceso de oxígenos, reduciendo/aumentando el número de coordinación y distancias más cortas/largas de los enlaces Zn-O(1) y/o 2) la modificación de la distribución de los enlaces de los vecinos más cercanos al Zn debido a cambios en el factor de Debye Waller estático. Esto puede ser también interpretado con la presencia de nuevas distancias más pequeñas a las consideradas por la información cristalográfica y una reducción en el número de coordinación alrededor del átomo absorbente. Este resultado concuerda con la información por espectroscopia infrarrojo confirmando la existencia de nuevos enlaces entre los átomos de Zn y O con el colorante. Con base en los resultados observados por los modelos, se puede sugerir que el ambiente local del Zn presenta una geometría tetraédrica, pero con defectos generados por los colorantes en regiones que posiblemente estarían en la superficie de las nanopartículas obtenidas en la síntesis (figura 3.17)

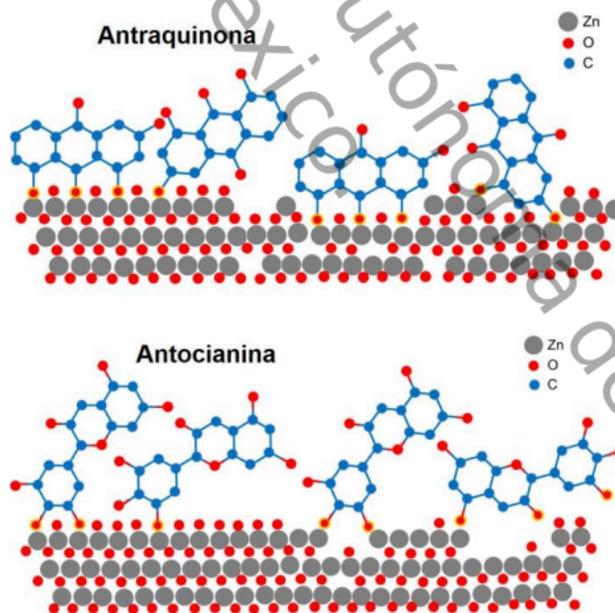


Figura 3.17. Ambiente local del Zn en la estructura ZnO debido a la impregnación de los colorantes.

## CONCLUSIONES

- Se sintetizaron partículas de ZnO por el método de sol gel y fueron depositadas por la técnica de doctor blade en vidrio Corning. Usando difracción de rayos X se determinó que la fase cristalográfica sintetizada tiene estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita y el tamaño del cristalito se encuentra en el intervalo de 24-26 nm.
- Los espectros de absorción de los colorantes naturales del tinto y del mangle indican la presencia de las moléculas de antraquinonas y antocianinas, respectivamente. Estos resultados se corroboran al identificar los grupos funcionales presentes con el análisis de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.
- El anclaje (adsorción) de los colorantes a la superficie del semiconductor se realizó de manera estable, ya que los grupos carboxilos (C=O) e hidroxilos (O-H) conservaron sus propiedades moleculares al generarse enlaces posiblemente con los átomos de oxígeno en la superficie del ZnO. La banda correspondiente al estiramiento O-H del ZnO con colorante exhiben desplazamiento hacia números de onda mayor con respecto al colorante, de igual manera, un corrimiento en la misma dirección es observado en el caso de la banda asociada al estiramiento de los enlaces Zn-O comparado con la película del ZnO, lo que se atribuye a la interacción entre el colorante y el Zn.
- Por otro lado, la espectroscopia de absorción de rayos X indica cambios en el ambiente local alrededor de los átomos de Zn, cuando son impregnados por los colorantes, señalando que la muestra con colorante de tinto o mangle extraído con solvente de etanol por 6 horas introduce mayor cantidad de electrones en los estados desocupados con simetría  $p$  del Zn. La simulación desarrollada y el análisis de las señales de EXAFS muestran una reducción de las distancias Zn-O y Zn-Zn, así como la modificación de la distribución de los enlaces de los vecinos más cercanos al Zn, debido a la generación de

vacancias de O y Zn en la matriz del ZnO por la formación de nuevos enlaces superficiales entre los átomos de Zn y O con el colorante.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco  
México.

## REFERENCIAS

- Agilent. (n.d.). *Agilent Trusted Answers*. Retrieved Diciembre 2017, 10, from [www.agilent.com](http://www.agilent.com)
- Ahmad, M. S., Pandey, A. K., & Rahim, N. A. (2017). Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 89-108.
- Ahmad, M., Pandey, A., & Rahim, N. (2017). Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 89-108.
- Alaba, A. (2012). Utilization of Natural Morinda lucida as photosensitizers for dyesensitized solar cell. , 4(1), 419-425. *Archives of Applied Science Research*, 4(1), 419-425.
- Al-Alwani, M. A., Ludin, N. A., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A., & Mukhlus, A. (2018). Application of dyes extracted from Alternanthera dentata leaves and Musa acuminata bracts as natural sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 192, 487-498.
- Al-Alwani, M., Mohamad, A., Ludin, N., Kadhum, A., & Sopian, K. (2016). Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 183-213.
- Alemán-Nava, G. S., Casiano-Flores, V. H., Cárdenas-Chávez, D. L., Díaz-Chavez, R., Scarlat, N., Mähknecht, J., & Parra, R. (2014). Renewable energy research progress in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 140-153.

- Alias, S., Ismail, A., & Mohamad, A. (2010). Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*, 231-237.
- Ankudinov, A., Ravel, B., Rehr, J., & Conradson, S. (1998). Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 58(12), 7565.
- Bedia, A., Bedia, F., Aillerie, M., & Maloufi, N. (2015). Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell. *Energy Procedia*, 74, 529-538.
- Bekkari, R., Boyer, D., Mahiou, R., & Jaber, B. (2017). Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 181-187.
- Birajdar, S. D., Alange, R., More, S., Murumkar, V., & Jadhav, K. (2018). Sol-gel Auto Combustion Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Mn doped ZnO Nanoparticles. *Procedia Manufacturing*, 20, 174-180.
- Çakar, S., Güy, N., Özacar, M., & Fındık, F. (2016). Investigation of vegetable tannins and their iron complex dyes for dye sensitized solar cell applications. *Electrochimica Acta*, 209, 407-422.
- Chien, C., & Hsu, B. (2013). Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer. *Solar energy*, 98, 203-211.
- cimav Unidad Monterrey. (n.d.). Retrieved octubre 28, 2017, from <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
- Conradson, S., & Schecker, J. (2000). XAFS: a technique to probe local structure. *Los Alamos Science 2000*, 422-435.
- De Caro, C., & Haller, C. (2015). *UVVIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications*.

- Dimmer, J. A., Montoya, S. C., Mendoza, C. S., & Cabrera, J. L. (2017). Photosensitizing anthraquinones from *Heterophyllaea lycioides* (Rubiaceae). *Phytochemistry*, 137, 94-100.
- Duval, J., Pecher, V., Poujol, M., & Lesellier, E. (2016). Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: a review. *Industrial crops and products*, 94, 812-833.
- Fabbri, E., Abbott, D. F., Nachttegaal, M., & Schmidt, T. J. (2017). Operando X-ray absorption spectroscopy: A powerful tool toward water splitting catalyst development. *Current Opinion in Electrochemistry*, 20-26.
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Farooqi, M. M., & Srivastava, R. K. (2017). Structural, optical and photoconductivity study of ZnO nanoparticles synthesized by annealing of ZnS nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 275-286.
- Flores, W. R. (2015). Tesis: Grupos funcionales de colorantes orgánicos con anclaje adecuado al ZnO. *UJAT Cunduacán*.
- Freitag, M., & Boschloo, G. (2017). The revival of dye-sensitized solar cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2(1), 111-119.
- Fundación Española para la Ciencia. (n.d.). *La luz de sincrotron ALBA*. Retrieved April 24, 2018, from <https://www.albasynchrotron.es/es>
- Ganta, D., Jara, J., & Villanueva, R. (2017). Dye-sensitized solar cells using Aloe Vera and Cladode of Cactus extracts as natural sensitizers. *Chemical Physics Letters*, 679, 97-101.
- Garino, C., Borfecchia, E., Gobetto, R., Van Bokhoven, J., & Lamberti, C. (2014). Determination of the electronic and structural configuration of coordination compounds by synchrotron-radiation techniques. *Coordination Chemistry Reviews*, 277, 130-186.

- Giacovazzo, C. (2002). Fundamentals of crystallography, Vol. 7. USA: Oxford university press.
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234-246.
- Gu, P., Yang, D., Zhu, X., Sun, H., & Li, J. (2018). Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells based on nature plants. *Chemical Physics Letters*, 693, 16-22.
- Gutiérrez, A., Martín-Gago, J., & Ferrer, S. (2004). La luz sincrotrón: una herramienta extraordinaria para la ciencia. *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, 12, 37-46.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. Vol. 90. No 1. In *Chemical reviews* (pp. 33-72).
- Jaafar, S., Minggu, L., Arifin, K., Kassim, M., & Wan, W. (2017). Natural dyes as TiO<sub>2</sub> sensitizers with membranes for photoelectrochemical water splitting: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 698-709.
- Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Otsuka, T., Kyomen, T., Unnoc, M., & Hanaya, M. (2014). An achievement of over 12 percent efficiency in an organic dye-sensitized solar cell. *Chem. Commun.*, 50, 6379-638.
- Kelly, A., & Knowles, K. (2012). Appendix 3. Interplanar Spacings and Interplanar Angles. In *Crystallography and crystal defects* (pp. 469-472). John Wiley & Sons.
- Khan, M. Z., Al-Mamun, M. R., Halder, P. K., & Aziz, M. A. (2017). Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 602-617.
- Ko, E. I. (1999). Sol-Gel Process. In *Preparation of Solid Catalysts* (pp. 85-98).

- Koningsberger, D. C., & Prins, R. (1988). *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*. New York: Wiley-Interscience Publication.
- Kumar, D., & Wong, K.-T. (2017). Organic dianchor dyes for dye-sensitized solar cells. *Materials Today Energy*, 5, 243-279.
- Kumavat, P. P., Sonar, P., & Dalal, D. S. (2017). An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1262-1287.
- Leitner, J., Bartůněk, V., Sedmidubský, D., & Jankovský, O. (2018). Thermodynamic properties of nanostructured ZnO. *Applied Materials Today*, 10, 1-11.
- Li, C., Yang, X., Chen, R., Pan, J., Tian, H., Zhu, H., & Sun, L. (2007). Anthraquinone dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(19), 1863-1871.
- Manzano-Agugliaro, F., Alcayde, A., Montoya, F. G., Zapata-Sierra, A., & Gil, C. (2013). Scientific production of renewable energies worldwide: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 18, p. 134-143., 18, 134-143.
- Marimuthu, T., Anandhan, N., Thangamuthu, R., & Surya, S. (2017). Facile growth of ZnO nanowire arrays and nanoneedle arrays with flower structure on ZnO-TiO<sub>2</sub> seed layer for DSSC applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 1011-1019.
- Matinise, N., Fuku, X., Kaviyarasu, K., Mayedwa, N., & Maaza, M. (2017). ZnO nanoparticles via *Moringa oleifera* green synthesis: physical properties & mechanism of formation. *Applied Surface Science*, 406, 339-347.
- Mazali, I. O. (1998). Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicações. *Monografia, Laboratório de Química do Estado Sólido–Instituto de Química–UNICAMP*.

- Mohamed, M., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H., & Rahman, M. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *Membrane Characterization*, 3-29.
- Monnier, G. (2018). A review of infrared spectroscopy in microarchaeology: Methods, applications, and recent trends. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 18, 806-823.
- Musazade, E., Voloshin, R., Brady, N., Mondal, J., Atashova, S., Zharm, S., . . . Allakhverdiev, S. (2018). Biohybrid Solar Cells: Fundamentals, Progress, and Challenges. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 35, 134-156.
- Narayan, M. (2012). Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 208-215.
- Nattestad, A., Perera, I., & Spiccia, L. (2016). Developments in and prospects for photocathodic and tandem dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 28, 44-71.
- Newville, M. (2014). Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1), 33-74.
- Obotowo, I. N., Obot, I. B., & Ekpe, U. J. (2016). Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives. *Journal of Molecular Structure*, 1122, 80-87.
- Ocampo, M. (2018). Fuente de luz Sincrotrón. *INCYTU*(3).
- Ohta, T. (2017). Chapter 7 - Nanolayer Analysis by X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. In *Methodology and Technology for Green Chemistry* (pp. 243-284). Amsterdam: Elsevier.
- Olivia, B., & Barron, A. (2010). Basics of UV-Visible Spectroscopy. *Connexions Project*.

- Owen, T. (2000). *Fundamentals of UV-visible spectroscopy: a primer*. Hewlett-Packard.
- Owens, G. J., Singh, R. K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han, C. M., Mahapatra, C., & Knowles, J. C. (2016). Sol-gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 77, 1-79.
- Pandey, P., Kurchania, R., & Haque, F. Z. (2015). Rare earth ion (La, Ce, and Eu) doped ZnO nanoparticles synthesized via sol-gel method: Application in dye sensitized solar cells. *Optics and Spectroscopy*, 119(4), 666-671.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513-1524.
- Paredes, A. (2014). MICROSCOPY I Scanning Electron Microscopy. *Reference Module in Food Science. Encyclopedia of Food Microbiology (Second Edition)*, 693-701.
- Patil, N. B., Nimbalkar, A. R., & Patil, M. G. (2018). ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO<sub>2</sub> detection. *Materials Science and Engineering: B*, 227, 53-60.
- Pérez Hernández, G., Pantoja Enriquez, J., Ramos Villegas, C., González Solano, M., Oskam, G., Escobar Morales, B., . . . Ricardez Jiménez, C. (2013). Extraction and characterization of natural dyes applied to ZnO based DSSC. *Material Research Society*, 1537.
- Pérez-Denicia, E., Fernández-Luqueño, F., Vilariño-Ayala, D., Montaña-Zetina, L. M., & Maldonado-López, L. A. (2017). Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 597-613.
- Rafindadi, A., & Ozturk, I. (2017). Impacts of renewable energy consumption on the German economic growth: Evidence from combined cointegration test. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75, 1130-1141.

- Ranjitha, S., Rajarajan, G., Gnanendra, T. S., Anbarasan, P. M., & Aroulmoji, V. (2015). Structural and optical properties of Purpurin for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 147, 997-1008.
- Ravel, B. (2001). ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist. *Journal of synchrotron radiation*, 8(2), 314-316.
- Ravel, B., & Newville, M. (2005). ATHENA, Artemis. HEPHAESTUS: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 537-541.
- Rehr, J. J., & Albers, R. C. (2000). Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of modern physics*, 72(3), 621.
- Richard, D., Romero, M., & Faccio, R. (2018). Experimental and theoretical study on the structural, electrical and optical properties of tantalum-doped ZnO nanoparticles prepared via sol-gel acetate route. *Ceramics International*, 44(1), 703-711.
- Richhariya, G., & Kumar, A. (2018). Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye. *Optical Materials*, 79, 296-301.
- Richhariya, G., Kumar, A., Tekasakul, P., & Gupta, B. (2017). Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 705-718.
- Rogers, K., Evans, P., Prokopiou, D., Dicken, A., Godber, S., & Rogers, J. (2012). Fundamental parameters approach applied to focal construct geometry for X-ray diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 690, 1-6.
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2016). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2-19.

- Sampaio, P. G., & González, M. O. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590-601.
- Sayers, D., Stern, E., & Lytle, F. (1971). New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray—absorption fine structure. *Physical Review Letters*, 27(18), 1204.
- Schatten, H. (2012). *Scanning electron microscopy for the life sciences*. Cambridge University Press.
- Shalini, S., Prasanna, S., Mallick, T., & Senthilarasu, S. (2015). Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1306-1325.
- Sharma, S., Siwach, B., Ghoshal, S. K., & Mohan, D. (2017). Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 529-537.
- SHIMADZU. (n.d.). *SHIMADZU Excellence in Science*. Retrieved Diciembre 10, 2017, from [www.shimadzu.com](http://www.shimadzu.com)
- Singh, L. P., Singh, L., Bhattacharyya, S., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., . . . Ahalawat, S. (2014). Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in colloid and interface science*, 214, 17-37.
- Sinha, D., De, D., & Ayaz, A. (2017). Performance and stability analysis of curcumin dye as a photo sensitizer used in nanostructured ZnO based DSSC. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193, 467-474.
- Sinha, D., De, D., Goswami, D., & Ayaz, A. (2018). Fabrication of DSSC with Nanostructured ZnO Photo Anode and Natural Dye Sensitizer. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2056-2063.
- Skoog, D. A., Holler, D. M., Crouch, F. J., & Skoog, S. R. (2005). *Fundamentos de química analítica*. México: Thomson Learning.

- Socaciu, C. (2007). *Food colorants: chemical and functional properties*. CRC Press.
- Stuart, B. (2005). In *Infrared spectroscopy. Fundamentals and applications* (pp. 1-11). John Wiley & Sons, Inc.
- Sucheta, G., Asha, K., Tushar, G., Nirmala, D., & Jyoti, S. (2011). Standardization of emodin-an bioactive molecule, using spectral methods. *Int. J. Drug Dev. Res*, 3, 259-265.
- Syafinar, R., Gomesh, N., Irwanto, M., Fareq, M., & Irwan, Y. M. (2015). Potential of purple cabbage, coffee, blueberry and turmeric as nature based dyes for dye sensitized solar cell (DSSC). *Energy Procedia*, 79, 799-807.
- Tierney, D. L., & Schenk, G. (2014). X-ray absorption spectroscopy of Dinuclear metallohydrolases. *Biophysical journal*, 107(6), 1263-1272.
- Umale, S. V., Tambat, S. N., Sudhakar, V., Sontakke, S. M., & Krishnamoorthy, K. (2017). Fabrication, characterization and comparison of DSSC using anatase TiO<sub>2</sub> synthesized by various methods. *Advanced Powder Technology*, 28, 467-474.
- Vega, A. (2010). Tesis doctoral: Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZnO y su aplicación en celdas solares sensibilizadas con tinte. *CINVESTAV Mérida*.
- Vernon-Parry, K. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.
- Woracek, R., Santisteban, J., Fedrigo, A., & Strobl, M. (2018). Diffraction in neutron imaging—A review. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 878, 141-158.
- Xia, Z., Zhang, H., Shen, K., Qu, Y., & Jiang, Z. (2018). Wavelet analysis of extended X-ray absorption fine structure data: Theory, application. *Physica B: Condensed Matter*, 542, 12-19.

Young, N. A. (2014). The application of synchrotron radiation and in particular X-ray absorption spectroscopy to matrix isolated species. *Coordination Chemistry Reviews*, 277, 224-274.

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

# Estudio de la estructura atómica local del complejo colorante/ZnO de las celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos

---

ORIGINALITY REPORT

---

# 6%

SIMILARITY INDEX

---

PRIMARY SOURCES

---

1	<a href="http://archivos.ujat.mx">archivos.ujat.mx</a> Internet	626 words — 5%
2	<a href="http://vdocuments.es">vdocuments.es</a> Internet	128 words — 1%
3	<a href="http://cimav.repositorioinstitucional.mx">cimav.repositorioinstitucional.mx</a> Internet	70 words — 1%

---

EXCLUDE QUOTES ON

EXCLUDE SOURCES < 1%

EXCLUDE BIBLIOGRAPHY ON

EXCLUDE MATCHES < 18 WORDS