



Estudio y caracterización de materiales luminiscentes con propiedades de conversión espectral para aplicaciones fotocatalíticas

Autor: Ubay Padrón González
Supervisor: Jorge Méndez Ramos



ULL

Universidad de La Laguna

Septiembre de 2018

Departamento de física, Universidad de La Laguna

Índice

1.	INTRODUCCIÓN	4
	UPCONVERSION	4
1.1.	PRINCIPIOS FÍSICOS:	4
1.1.1.	El proceso ESA (excited state absorption):	4
1.1.2.	El proceso ETU (<i>energy transfer upconversion</i>):	5
1.1.3.	Para los de tipo PA (<i>photon avalanche</i>):	6
1.2.	ESTADO DEL ARTE	7
1.2.1.	Aplicación para la generación de luz blanca:	7
1.2.2.	Aplicaciones en biomedicina:	7
1.2.3.	Energía fotovoltaica:	8
1.2.4.	Generación de hidrógeno, oxígeno y degradación de contaminante:	9
2.	OBJETIVOS	11
2.1.	COMPETENCIAS ADQUIRIDAS.....	11
2.2.	OBJETIVOS DEL TRABAJO	11
3.	METODOLOGÍA.....	12
3.1	Caracterización espectroscópica	12
3.2	Actividad fotocatalítica	13
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
4.1	Espectroscopia	16
4.2	Fotocatálisis	17
5.	CONCLUSIÓN	20
6.	BIBLIOGRAFÍA	22

RESUMEN

En este trabajo, nos centraremos en la caracterización espectral de materiales luminiscentes dopados con tierras raras que manifiestan fenómenos de conversión espectral, y estudiaremos una de las posibles aplicaciones que pueden tener estos materiales en el ámbito de las energías renovables. En este caso, trabajaremos con conversión de energía de infrarrojo a ultravioleta, que será requerida para acelerar la actividad fotocatalítica del fotocatalizador TiO_2 , muy utilizado para procesos como la descontaminación fotocatalítica de aguas residuales o la extracción de hidrógeno mediante *water-splitting*. Además presentaremos diferentes campos de estudio en los que se está aplicando este tipo de técnicas de *upconversion*, los cuales de llevarse a cabo provocarían nuevos enfoques en ámbitos como la biomedicina u obtención de energía de fuentes renovables.

Palabras clave

Caracterización espectral; tierras raras; conversión espectral; upconversion; energías renovables; actividad fotocatalítica.

ABSTRACT

This work puts focus on the spectral characterization of luminescent materials with the rare earths that manifest the phenomena of spectral conversion, and we will study one of the possible applications that these materials may have in the field of renewable energies. In this case, we will work with infrared to ultraviolet energy conversion, which will be necessary to accelerate the photocatalytic activity of the photocatalyst TiO_2 , necessary for the decontamination of water. We also present different fields of study in which this type of ascending conversion techniques are being applied, which can be obtained through an advanced escape channel in the world such as biomedicine and obtaining energy from renewable sources, such as photovoltaics.

Key words

Spectral characterization; rare earth; spectral conversion; upconversion; renewable energies; photocatalytic activity.

1. INTRODUCCIÓN

In this section we will explain the physical fundamentals necessary to understand the processes of upconversion, as well as different articles of literature related to this field of study, which will give us an idea of how multidisciplinary it can be.

El potencial que presenta la conversión espectral en diversos campos de la ciencia está atrayendo un gran interés en la comunidad científica. Debido principalmente a la mejora que se puede lograr con la implementación de estos conocimientos en ámbitos como la energía fotovoltaica, la biomedicina o la obtención de energía a través de técnicas como el water-splitting. En este trabajo nos centraremos en una conversión espectral en concreto, que es *upconversion* y una de sus posibles aplicaciones.

UPCONVERSION

1.1. PRINCIPIOS FÍSICOS:

Los procesos de *upconversion* se desarrollaron esencialmente en la década de 1960, algunos científicos destacan la propuesta del detector óptico, (Bloembergen, 1959), como el inicio de lo que hoy conocemos como el fenómeno de conversión espectral.

El proceso de *upconversion* consiste en la emisión de fotones con energía mayor que la energía de los fotones de excitación. Además los electrones excitados en niveles intermedios poseen tiempos de vida largos, del orden de μs y ms . Gracias a la baja densidad de potencia necesaria para excitar la *upconversion*, el fenómeno puede ser observado con láseres continuos focalizados.

Frecuentemente, la *upconversion* comienza mediante la excitación de los electrones del nivel fundamental (0) a un nivel intermedio (1), debido a la absorción de fotones con energía resonante al gap de energía entre los niveles 0 y 1. A partir de aquí, los diversos mecanismos de *upconversion* se diferencian por el proceso de excitación de los electrones desde el nivel intermedio (1) hasta el nivel excitado (2) y por los mecanismos de relajación.

1.1.1. El proceso ESA (excited state absorption):

Es el más simple de todos. Un solo ion, con múltiples niveles energéticos, absorbe dos fotones secuencialmente. En primer lugar, se absorbe un fotón que produce en consecuencia la transición desde el estado fundamental (G) al estado excitado intermedio (E1), esto permite la absorción secuencial de un segundo fotón, cuya energía es resonante con la transición desde

E1 a un estado excitado E2. La emisión *upconversion*, ocurre tras la relajación desde E2 hasta G. Para facilitar los procesos de **ESA** se necesita una densidad de fotones de excitación elevada, una sección eficaz de absorción grande y una concentración baja del ion para evitar la disminución de la eficacia *upconversion* debido a la relajación cruzada entre los diferentes iones.

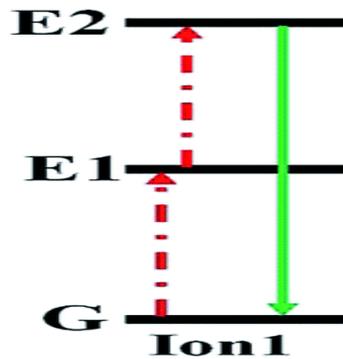


Ilustración 1. Esquema del proceso ESA.

1.1.2. El proceso ETU (*energy transfer upconversion*):

En este caso, la emisión *upconversion* es inducida por la transferencia de energía entre dos tipos diferentes de Ln^{3+} , llamados sensibilizador y activador. La sección eficaz de absorción del sensibilizador tiene que ser mucho mayor que la del activador. Tanto el sensibilizador como el activador pueden absorber un fotón promocionando a sus respectivos estados excitados (E' y E1). A continuación, el sensibilizador puede transferir la energía de manera no radiativa al activador mediante una interacción resonante dipolo-dipolo, relajándose a F' . De esta manera, el activador pasa a estar en el estado excitado E2, donde se produce la emisión debido a la transición de $E2 \rightarrow F$. La eficiencia de la emisión *upconversion* depende de la distancia media entre los iones, la cual está determinada por la concentración de éstos.¹

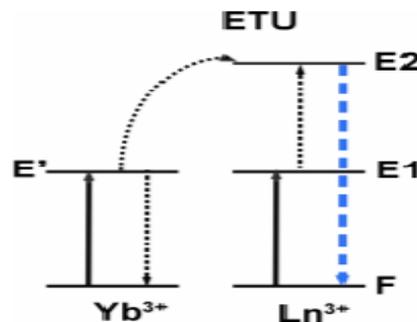


Ilustración 2. Esquema proceso ETU.

¹ En los procesos de tipo **ETU** se ha probado como existe una relación entre la intensidad de luminiscencia generada por *upconversion* y la potencia absorbida de la bomba. (M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, and M. P. Hehlen, 2000)

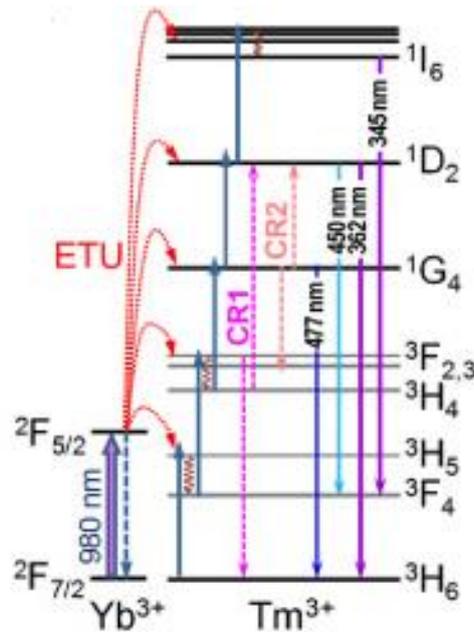


Ilustración 3. Proceso de transferencia de energía mediante upconversion en materiales codopados con Yb³⁺ y Tm³⁺ bajo radiación NIR (980 nm). Logramos obtener emisiones en el visible con longitud de onda del azul y en ultravioleta.

1.1.3. Para los de tipo PA (*photon avalanche*):

También conocido como *upconversion* de avalancha, se produce la excitación no resonante a un estado de mayor energía (súper excitado). A continuación, se produce la relajación cruzada entre este estado súper excitado y F' produciendo la población de los estados intermedios E1 y E' tras varios ciclos de excitación. Seguidamente, los dos iones pueblan el estado E2 aumentando exponencialmente la población del nivel E2 y como consecuencia de esta avalancha se produce la emisión *upconversion*. Este proceso es difícil de observar y normalmente ocurre en sistemas con concentración de dopantes altas y potencias de excitación elevadas.

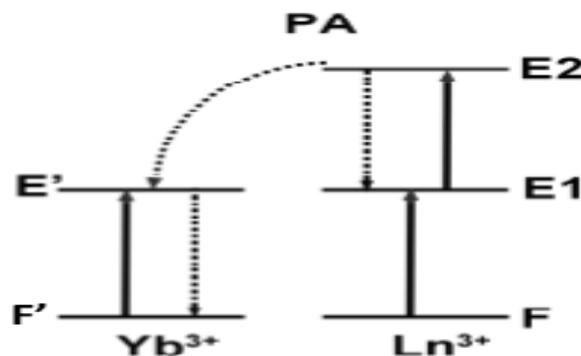


Ilustración 4. Esquema proceso PA.

1.2. ESTADO DEL ARTE

Tal y como se podrá ver a continuación, las técnicas de *upconversion* corresponde con uno de los campos de estudio multidisciplinar con más futuro de la actualidad, en él están presentes proyectos para mejorar el uso eficiente de fuentes de energía, detección de tumores en campos como la biomedicina y la degradación de contaminantes.

1.2.1. Aplicación para la generación de luz blanca:

Los procesos de *upconversion* permiten un diseño alternativo y de menor valor a los diodos de GaN para la generación de luz blanca, están basados en la emisión de diodos infrarrojos. Sin embargo, en este caso es necesario generar los tres colores básicos por *upconversion*.

Uno de los mayores problemas se presenta en la generación del color rojo, que se pueden obtener es a través de un cristal de $LiNbO_3$ codopado con Er^{3+} y Eu^{3+} , bajo excitación con láser a 800nm. Estas emisiones en color rojo se consiguen mediante la transferencia de energía de los niveles $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de Eu^{3+} . (Ai-Hua Li, Zhi-Ren Zheng, Tian-Quan Lü, Qiang Lü, and Wei-Long Liu, 2009).

Otra de las vertientes que se están estudiando en este campo tiene que ver con mejorar la intensidad de luz blanca mediante *upconversion* a través de dopaje con Mg^{2+} en cristales individuales $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}/LiNbO_3$. Se encuentran que el dopaje con Mg^{2+} afecta a la simetría del campo del cristal alrededor de los iones RE^{3+} y mejora la intensidad de emisión de *upconversion*. Se obtiene una luz blanca más brillante cuando la concentración de iones Mg^{2+} es de 0.5 mol%. (Lili Xing, Weiqi Yang, Jincheng Lin, Mei Huang & Yuqi Xue, 2017).

Por otro lado, la estrategia para la generación de luz blanca mediante *upconversion* en el cristal $LiNb:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ es demostrado a través de las transiciones del dopante Mn^{2+} . La adición de diferente concentraciones de Mn^{2+} favorece la probabilidad de emisiones en rojo, y se mejora la relación de rojo a verde, lo que resulta en una emisión de luz blanca más pura. (Lili Xing, Weiqi, Yanga, DecaiMaa, Yuqi Xueb, Biao Wanga, 2017)

1.2.2. Aplicaciones en biomedicina:

Las aplicaciones en biomedicina que pueden tener una mayor repercusión en el futuro, corresponden con los estudios que se están haciendo en este campo, se está estudiando maneras de focalizar células tumorales de manera sencilla y eficaz. Se emplean nanopartículas con activadores Ln^{3+} capaces de ofrecer vidas de fluorescencia más largas, una menor toxicidad y mayores resistencias al blanqueo y la degradación. Además, permiten

una mayor profundidad de penetración en el tejido. (Tzarara López-Luke; Elder De La Rosa; Ana Lilia González-Yebra; Beatriz González-Yebra; Carlos Ángeles-Chávez; David Solís; Pedro Salas; Carlos Saldaña; Octavio Meza, 2010) (Dev K. Chatterjee Muthu Kumara Gnanasammandhan Yong Zhang, 2010)

La detección de tumores malignos tempranos sigue siendo una de las asignaturas pendientes de la medicina actual, es por ello que se han realizado números experimentos a través de imágenes de resonancia magnética y de fluorescencia mediante *upconversion*, obteniendo resultados esperanzadores en la detección. (Liu C1, Gao Z, Zeng J, Hou Y, Fang F, Li Y, Qiao R, Shen L, Lei H, Yang W, Gao M., 2013)

Los nanomateriales están demostrado ser útiles para la medicina regenerativa en combinación con la terapia con células madre. Las nanopartículas pueden administrarse y dirigirse a los tejidos u órganos deseados y posteriormente usarse en visualización no invasiva en tiempo real. Sin embargo, problemas con la toxicidad, la estabilidad y el tiempo de residencia han hecho que los materiales con propiedades de *upconversion* sean una alternativa. (María González-Béjar, Laura Francés-Soriano and Julia Pérez-Prieto, 2016)

1.2.3. Energía fotovoltaica:

Los procesos *upconversion* son un interesante campo de estudio en el desarrollo de células fotovoltaicas, incorporando materiales para aprovechar una mayor parte del espectro solar. El funcionamiento de las placas solares se basa en la absorción de fotones de la radiación solar en una unión pn, y su conversión en pares electrón-hueco que son separados por el potencial de la unión, creando así una corriente eléctrica. A efectos de generación fotovoltaica la parte útil del espectro solar es aquella absorbida por el material fotovoltaico de la célula.

En este trabajo (Jan Christoph Goldschmidt Stefan Fischer, 2015) se presenta un estudio sobre diferentes materiales y dispositivos de células solares para ofrecer una visión general del rendimiento cuántico de los materiales *upconversion*, llegando a mejoras de un 13% en materiales con Er^{3+} .

En el siguiente estudio, encontramos un análisis de las propiedades de transferencia de carga fotogenerada en nanoheteroestructuras de *upconversion* (UC)/ TiO_2 mediante técnicas de fotovoltaica superficial, fotovoltaica transitoria y dinámica interfacial de los procesos de transferencia de carga. En ellos, se ha logrado una eficiencia general del 8% en *upconversion*, una mejora del 23% en la eficiencia de conversión general y un 19% en la fotocorriente, en comparación con los dispositivos primitivos. Estas nanoheteroestructuras

UC/ TiO_2 combinan técnicas de *upconversion* de $YbF_3 - Ho$ y los métodos semiconductores TiO_2 . (Jia Yu, a Yulin Yang, a Ruiqing Fan, a Ping Wanga and Yuwei Donga, 2016)

1.2.4. Generación de hidrogeno, oxígeno y degradación de contaminante:

Los principales objetivos de la ciencia hoy en día guardan relación con la eficiencia energética y las energías renovables, por ello se busca aquella fuente de energía que sea capaz de sustituir a los combustibles fósiles como el petróleo. De esta manera, es como los procesos de *upconversion* han tomado relevancia en la sociedad actual, como por ejemplo con la técnica *water-splitting*, con la que se puede generar hidrógeno, oxígeno y descontaminar el agua.

En este trabajo, (P. Acosta-Mora, a K. Domen, b T. Hisatomi, b H. Lyu, b J. Méndez-Ramos, * a J. C. Ruiz-Morales c and N. M. Khaidukov d, 2018), se ha logrado degradar tinte orgánico (Metileno), que simula lo que podría ser contaminantes del agua, usando un compuesto fotocatalizador como TiO_2 , por otro lado se ha logrado obtener hidrogeno y oxígeno vía *water-splitting* usando $Al - dopado SrTiO_3$ cargado con $RhCrO_x$ como fotocatalizador. Ambos experimentos son llevados a cabo con un material UC como el $K_2YbF_5:Tm^{3+}$, el cual ha estado bajo radiación de un láser comercial a 980 nm y 300mW.

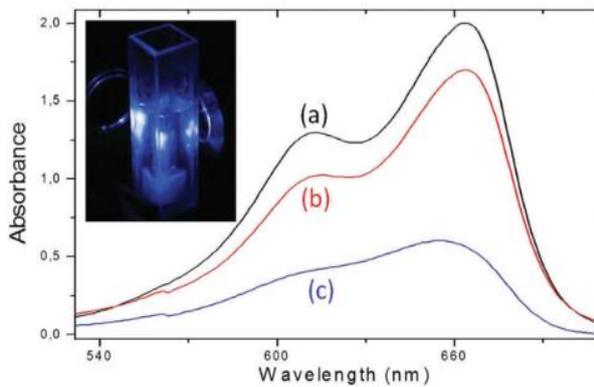


Ilustración 3. Absorción espectral de la disolución de metileno. A) disolución inicial. B) después de 2 horas en la oscuridad con el efecto de adsorción del TiO_2 , se ha degradado un 32.2%. C) después de 2 horas bajo radiación de dos láseres 980nm a 300mW focalizando en el material $K_2YbF_5:Tm^{3+}$, la disolución se encontraba dentro de una cubeta de cuarzo con el compuesto TiO_2 , logrando una degradación del 64.7% de metileno.

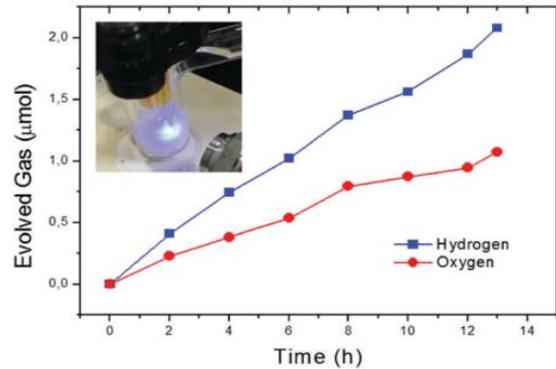
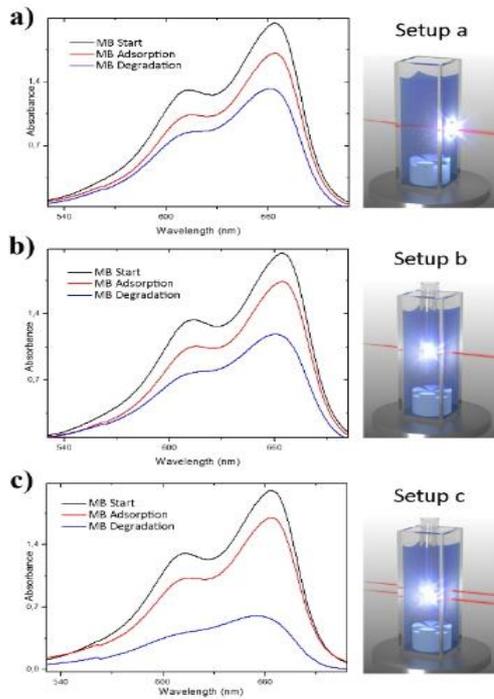


Ilustración 5. Evolución del hidrogeno y oxígeno mediante actividad foto catalítica *water-splitting* usando $Al - dopado SrTiO_3$ cargado con $RhCrO_x$.

En este párrafo, presentare otro artículo, de este mismo campo de estudio, que nos sirve para justificar como la focalización es un apartado clave en estos procesos y como el setup y el tiempo de exposición puede influir en el resultado. En este contexto, se demostró con 3 diferentes setup como podía afectar. En el primero (a) de ellos contamos con el material $K_2YbF_5:Tm^{3+}$ (UC) focalizado fuera de la cubeta de cuarzo con un laser comercial de

980nm a 300mW, y dentro de ella el metileno y el TiO_2 . En la segunda imagen (b) con el material UC dentro de la disolución. Y para la tercera imagen (c) el mismo setup que la segunda, pero añadiendo un segundo laser. El resultado se puede ver en las gráficas posteriores. (P.Acosta-MoraaK.DomenbT.HisatomibH.LyubJ.Méndez-RamosaJ.C.Ruiz-MoralescN.M.Khaidukovd, 2018)



- a) En la primera imagen, con el material UC fuera de la cubeta, se obtiene una adsorción del 15% y una degradación del 25.8% bajo 1 hora de radiación, curva roja y azul respectivamente.
- b) Con las mismas condiciones que el anterior pero el material UC dentro de la cubeta, se logra una degradación del 33.7% bajo 1 hora de radiación.
- c) En este caso el experimento se realiza con dos láseres y bajo 2 horas de radiación, se obtiene una degradación del 64.7%.

2. OBJETIVOS

The main objectives of the work are summarized below, in addition to the competences acquired during the execution of the project and the seminars planned for the subject.

Esta sección estará dividida en dos bloques, en un primer bloque hablaré sobre las competencias necesarias que he adquirido para la realización de este Trabajo de Fin de Grado (TFG) y en un segundo lugar, expondré los objetivos de éste.

2.1. COMPETENCIAS ADQUIRIDAS

A través del transcurso de los años, en el grado de Física, he adquirido las competencias suficientes para realizar este trabajo de fin de grado (TFG), pero también a través de este proyecto he conseguido reforzar aquellas competencias que no había explotado como: la metodología de trabajo, en la que se aprende a como expresar lo resultados de mi investigación y organizar la información. La búsqueda de dicha información también ha sido una competencia reforzada a través de este trabajo, dado que para justificar y dar forma al contenido es necesario conocer el campo en el que estamos trabajando, por eso se desarrolla un marco teórico sobre el tema, para contextualizar lo que queremos transmitir.

Por último y lo más destacable sería el trabajo de campo en el laboratorio. Esto ha permitido conocerme como profesional, trabajando de manera independiente y conociendo todos los materiales, dispositivos y pasos necesarios para realizar las tareas pautadas, para así a través del ensayo-error llegar al producto final. Mencionar también el trabajo en el equipo de investigación, con diferentes expertos en las materias del proyecto, que me han aportado diferentes visiones y maneras de trabajar.

2.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo es la **caracterización espectroscópica** de diferentes materiales, los cuales tienen propiedades de *upconversion*. Además, estudiaremos una de sus posibles aplicaciones, como es la **actividad fotocatalítica**. Por lo tanto, trabajaremos con diferentes sistemas para la degradación del Metileno conducida por *upconversion*.

3. Metodología

In this section, the necessary tools for the study and processes that have been carried out for this work are detailed.

3.1 Caracterización espectroscópica

En este apartado, nos centraremos en estudiar la interacción entre la radiación electromagnética y la emisión de energía radiante de diferentes materiales con propiedades de conversión espectral.

Instrumentación.

- Monocromador espectrómetro, '*modelo SPEX 1681 spectrometer*'
- Detector CCD
- Diodo laser infrarrojo (980 nm)
- PC con el programa SPEX
- Objetivos de microscopios (4x)

Procedimiento.

1. **Set-up:** Comenzamos colocando la muestra a estudiar en la plataforma que se encuentra en el Monocromador. Es importante colocarla a la altura adecuada y tener presente el ángulo de incidencia que tendrá con el láser infrarrojo (90 grados con respecto del vértice de la muestra), ya que estos dos parámetros son clave para realizar una buena caracterización espectroscópica.
2. **Fuente:** Encender el diodo laser de 980 nm de longitud de onda, con una potencia ajustable de hasta 300mW.
3. **Focalizar el haz incidente y hacer que converja sobre la muestra**, para ello empleamos los objetivos de microscopios 4x, con una longitud de onda de 4.51 nm y 0.55 de apertura numérica. Con esto lograremos tener una densidad de potencia sobre la superficie de la muestra de $20W/cm^2$.
4. **Tomar el espectro de luminiscencia de la muestra** y observar el resultado en el ordenador, el cual hemos obtenido usando un Monocromador equipado con un fotomultiplicador, con el que logramos captar el espectro de emisión de la muestra a través de un fotomultiplicador visible y un detector de infrarrojo cercado de InGaAs (sensor de arseniuro de indio y galio). Ambos nos permiten recorrer un rango de longitudes de onda desde 300 hasta 1600 nm.



Ilustración 6. Departamento de Física

3.2 Actividad fotocatalítica

Cuando se habla de fotocatalisis se hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador, que será en nuestro caso el TiO_2 , el cual nos permite la aceleración de una fotorreacción. A continuación, presentaré la instrumentación y procedimiento necesario para realizar esta actividad.

Instrumentación

- Disolución de azul de metileno
- Material up-conversión
- Dos diodos laser infrarrojo
- Tubos de ensayo
- Dos pequeñas cubetas
- Cilindro graduado
- Detector de fibra óptica
- Un agitador magnético
- Perkin Elmer Lambda 9 espectrofotómetro
- Centrifugador CENCOM II
- TiO_2

Procedimiento

1. **Calibrar el espectrofotómetro.** Este dispositivo nos permite obtener un espectro de absorción comparando dos muestras, por lo tanto colocaremos dos que sean iguales para poder calibrarlo.
2. **Tomar el espectro de absorción** de una disolución de metileno, la cual sabemos que muestra una densidad óptica en torno a 2.0 sobre 664nm de longitud de onda.
3. **Obtener una concentración en torno a 0,5 y 1 Mg/mol de TiO_2 en la disolución** de metileno. En esta actividad emplearemos el TiO_2 como material fotocatalizador y una disolución con metileno, como contaminante.

4. **Mezclar el disolvente (metileno) y el soluto (TiO_2)** a través del agitador magnético. Dejar que se mezcle durante 20 minutos mínimo.
5. **Introducimos la mezcla en dos cubetas.**
6. **Cubeta 1:** Cuenta con metileno y TiO_2 , y además otra cubeta de menor tamaño con el material *upconversion* a estudiar. De esta manera el material no se encuentra en contacto directo con la mezcla. Las cubetas empleadas son de cuarzo, un cristal prácticamente transparente a la luz ultravioleta.
7. **Cubeta 2:** Esta solo contiene la mezcla de metileno y TiO_2 , la cual se colocara en un lugar oscuro y que se encuentre en las mismas condiciones ambientales que el laboratorio.
8. **Set-up:** Procedemos a colocar la cubeta 1 en una plataforma entre dos láseres infrarrojos, nos fijamos que se encuentre a la altura adecuada para que los dos láseres focalicen en la muestra de up-conversión. Además emplearemos dos objetivos de microscopios para lograr una mayor densidad de potencia sobre la muestra. Los dos láseres se encuentran a la misma distancia del objetivo y separados entre ellos 90° .
9. **Calibración:** Ahora estudiaremos la posición optima de la muestra sobre la plataforma, para ello usaremos el ordenador y el detector de fibra óptica, que ambos nos permitirán conocer el espectro de emisión del material up-conversión, el cual se encuentra irradiado por el láser infrarrojo. Una vez obtenido, dejamos el *set-up* durante 1 hora.
10. **Separar metileno y TiO_2 :** Sacamos la cubeta pequeña donde se encuentra el material *upconversion* y procedemos a colocar la mezcla de metileno y TiO_2 en un cilindro que nos permita introducirlo en el centrifugador. Hacemos lo propio con la cubeta 2 que se encontraba en la oscuridad. Colocamos ambas en el centrifugador y lo dejamos durante 30 minutos. Con este proceso lograremos que el TiO_2 de ambas mezclas se quede en el fondo del cilindro y con ayuda de un micropipeta poder separarlo y obtener solo metileno.
11. **Obtener el espectro de absorción de ambas muestras.** Existe una relación directa entre el espectro de absorción y la disminución del metileno en la muestra.



Ilustración 7. Cubeta con metileno

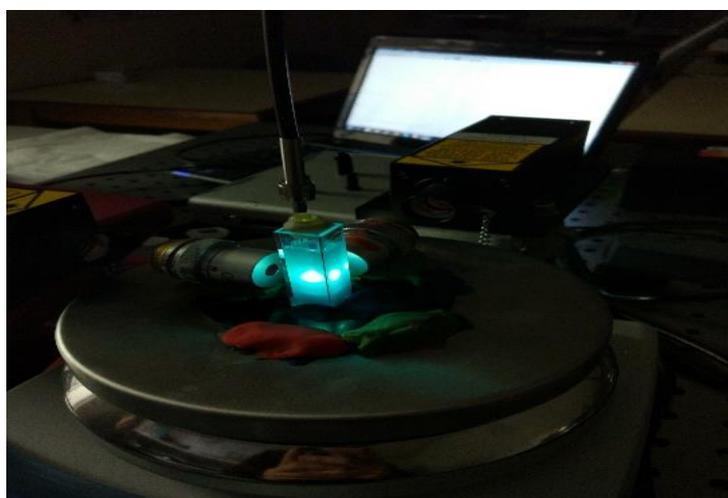


Ilustración 8. Imagen del set-up cuando se está radiando el material upconversion con laser NIR

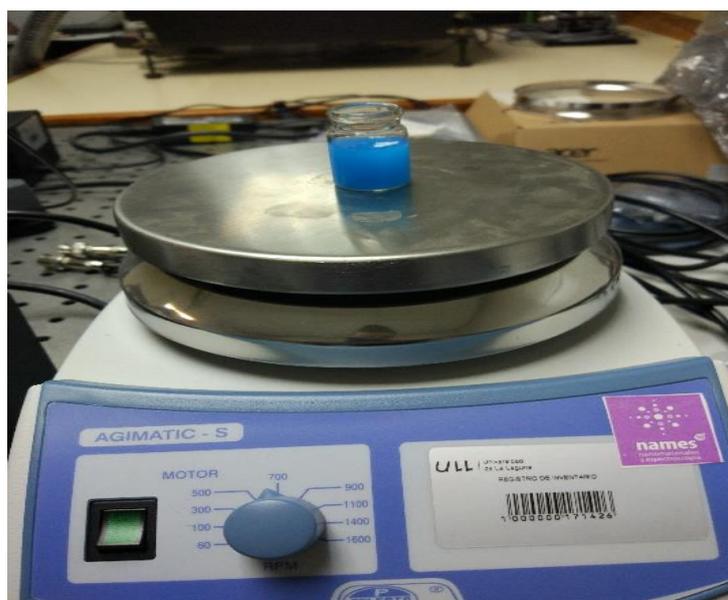


Ilustración 9. Muestra preparada en el agitador magnético para mezclar el disolvente y el soluto.

4. Resultados y discusión.

In this part of the work the results obtained are presented, as well as a brief discussion about them. It will be divided into two sections, the first will be the results of the spectroscopic characterization and the second will be the photocatalytic application.

4.1 Espectroscopia

En este apartado presentare los espectros de emisión de los materiales ZBLAN ($Yb^{3+}, Er^{3+}Tm^{3+}$) y K2220 ($K_2YbF_5 + 0.2\%Tm^{3+}$), los cuales han sido excitados con un laser infrarrojo a 980 nm.

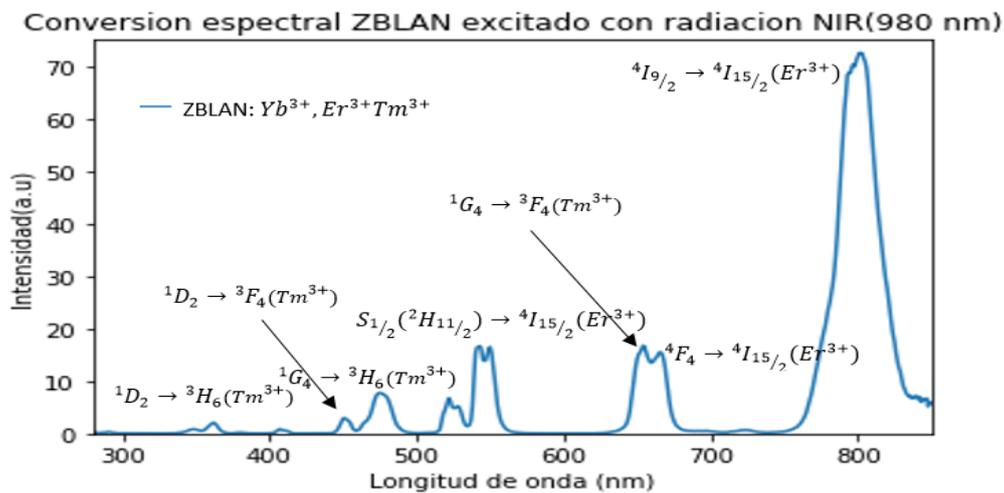


Ilustración 10. Microanálisis del ZBLAN

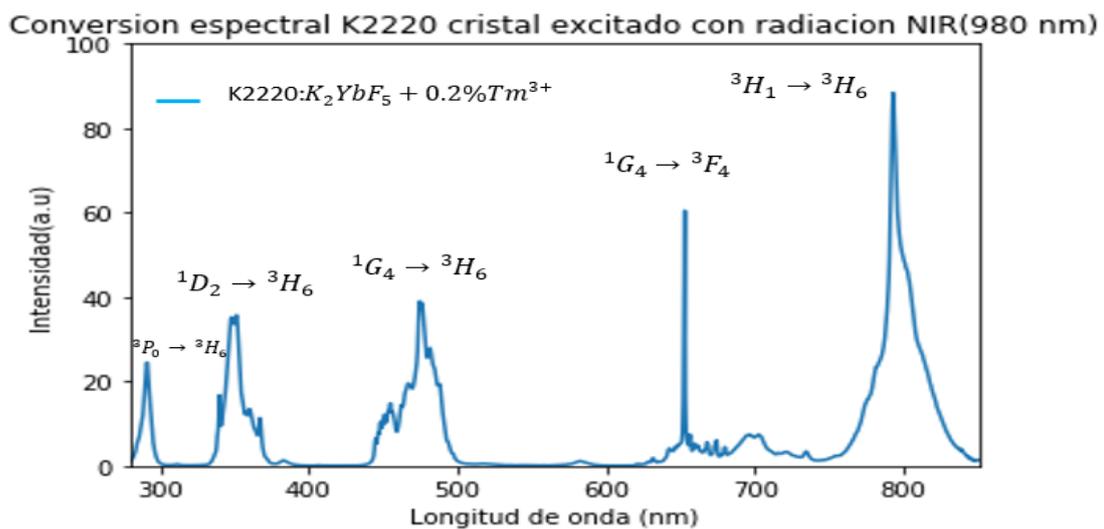


Ilustración 11. Microanálisis del K2220

En las imágenes anteriores se puede observar como en el eje 'y' está representada la intensidad en unidades arbitrarias, ya que el interés de este estudio se basa en confirmar que estos materiales presentan propiedades de conversión espectral. Por tanto, nos centraremos en este trabajo en la comparación de los diferentes picos que aparecen en la gráfica. Tal y como comentamos al inicio de esta sección, ambos materiales han sido excitados con un láser infrarrojo a 980 nm, obteniendo mayores emisiones en torno a 800nm, esto provoca que la conversión espectral de tipo *upconversion* no sea del todo eficiente, ya que gran parte de la energía se emite en este rango. Sin embargo, podemos afirmar que estos materiales tienen la capacidad de emitir tanto en ultravioleta como en visible, pudiendo de esta manera afirmar que tanto el K2220 como el ZBLAN tienen propiedades para generar el proceso de *upconversion*.

Para el caso k2220 (ilustración 11) obtenemos una mejor conversión espectral. Cabe destacar los dos picos generados en el ultravioleta en torno a 280 nm y 350 nm, estos son debido a la transición de niveles de $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ y $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ respectivamente, ambos serán clave para las aplicaciones de fotocatalisis que veremos posteriormente. Además, conviene destacar el pico que aparece en el visible, de 450 nm a 500nm, que corresponde con los colores azul y violeta, de esta manera en el laboratorio observamos como el material se ilumina, con un tono que será una mezcla de ambos.

En el material ZBLAN (ilustración 10) los resultados de conversión espectral son inferiores al K2220, obteniendo unos picos muy inferiores al de 800nm. Sin embargo, destacar el pico que aparece en torno a 410 nm, que no surge en el anterior material, y este puede ser el causante de los buenos resultados que obtuvimos en la práctica de fotocatalisis, que veremos en el siguiente apartado, debido a que puede ser más resonante. Si nos fijamos en el rango visible ahora ya no hay un predominio claro en un tono de color, aparece un pico en el azul, verde y rojo, por tanto, este material lo veremos de un tono blanco una vez hay sido excitado con el láser infrarrojo.

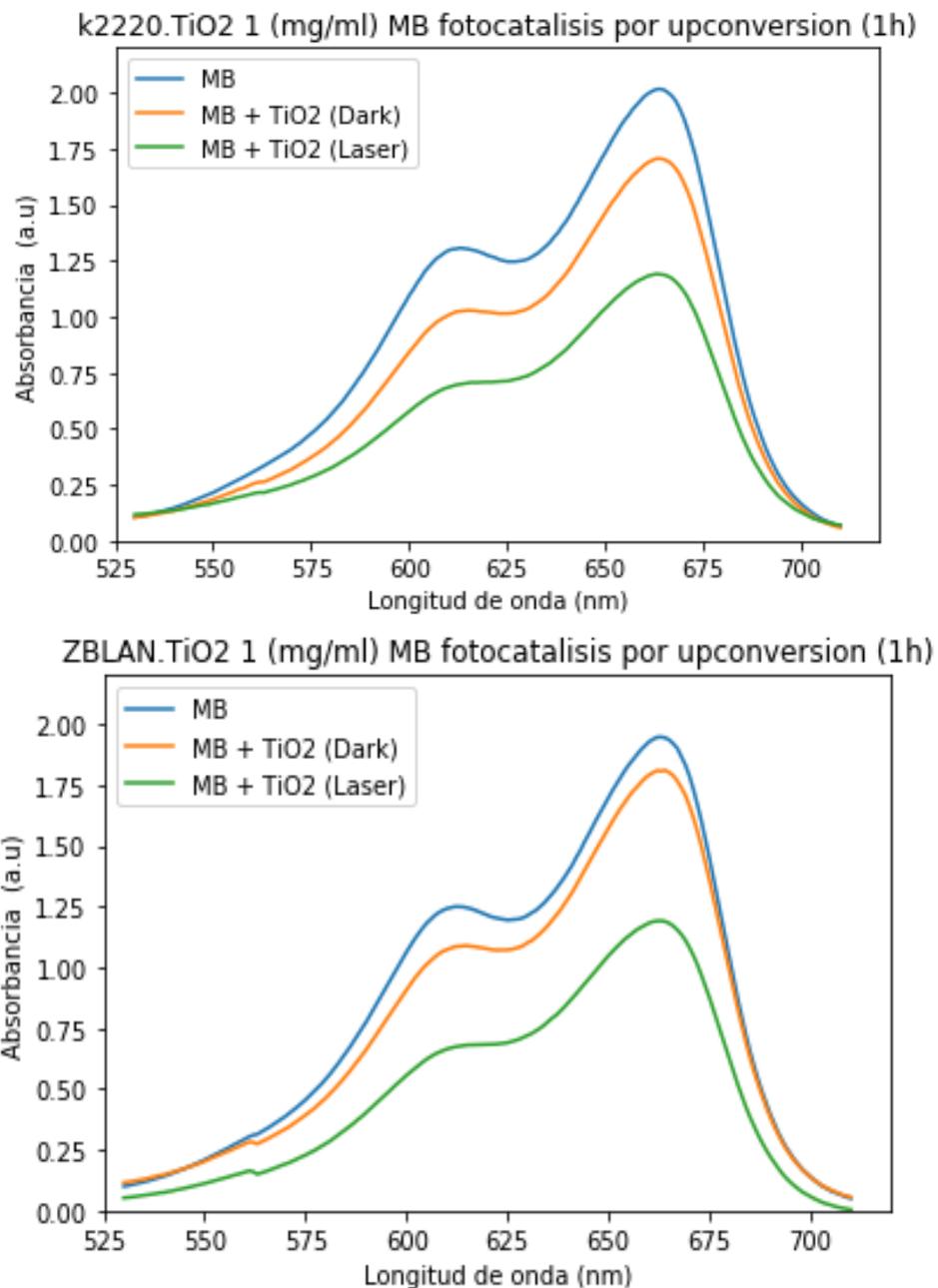
4.2 Fotocatalisis

Una de las posibles aplicaciones que tienen los materiales con propiedades de conversión espectral es la actividad fotocatalítica, en esta sección, estudiaremos la capacidad que tienen los materiales vistos anteriormente para desintegrar un compuesto orgánico como el metileno, con la ayuda de un fotocatalizador como el TiO_2 . Además para comprobar que es una

actividad fotocatalítica y la degradación del metileno no se debe a otros factores, compararemos de manera gráfica los siguientes experimentos:

- De color azul estarán representados los valores de absorbancia de la disolución de metileno original.
- En color naranja estará representado la muestra con TiO_2 y metileno pero sin estar expuesta a radiación infrarroja.
- Y en color verde se presentara el resultado obtenido para la muestra de TiO_2 y metileno, expuesta a las emisiones del material *upconversion* focalizado con un láser infrarrojo a 980nm.

Los resultados son los siguientes:



Para analizar la absorbancia de las distintas muestras nos centraremos en sus respectivos máximos (en torno a 664nm), es decir comparemos los valores en las tres configuraciones planteadas. Sin embargo, una vez añadimos TiO_2 a la disolución de metileno se produce un fenómeno denominado adsorción, el cual también produce una degradación del contaminante, de esta manera, ya que esta sección corresponde con el análisis de una actividad fotocatalítica comparemos la muestra que ha estado expuesta a radiación infrarroja, y aquella que ha estado en la oscuridad, logrando así un estudio puramente fotocatalítico.

Experimento	ZBLAN- 1h		K2220- 1h	
	Longitud de onda máxima (nm)	Absorbancia (a.u)	Longitud de onda máxima (nm)	Absorbancia (a.u)
MB	663	1.9468	664	2.0157
MB + TiO_2 (oscuridad)	664	1.8097	664	1.7055
MB + TiO_2 (laser)	663	1.1912	663	1.1906

En ambos casos observamos como la degradación por adsorción (presente en ambas disoluciones) es bastante menor que la degradación producida por el fenómeno de absorción. Para el cristal K2220 logramos obtener un 30% de descontaminación de metileno, ligeramente inferior a la producida por el ZBLAN, que se sitúa en el 34%. Tal y como comentamos en el apartado anterior el resultado para el ZBLAN es mejor de lo esperado, ya que presentaba unos picos en el ultravioleta bastante menores a los del cristal (K2220). Sin embargo, aquí intervienen otros factores que pueden marcar la diferencia, el principal es la focalización, ya que cualquier ligero movimiento que se produzca en el set-up puede ocasionar una disminución significativa en el proceso de *upconversion*. Además otros aspectos como la resonancia o el pequeño tubo de luz que se forma el excitar el ZBLAN, pueden producir un mejor resultado.

5. Conclusión

This section is one of the most important in the work, it will extract all the data obtained throughout the project, as well as an analysis of the results. In addition, as a closing there will be a summary of the point in which this field of study is located.

- **Caracterización espectroscópica:** Tanto el K2220 como el ZBLAN han confirmado que son materiales que presentan propiedades de conversión espectral, además, ambos han mostrado que son capaces de ser empleados en aplicaciones fotocatalíticas, debido a las emisiones en UV. Sin embargo, el pico que muestran ambas gráficas en torno a 800nm, nos sigue mostrando que todavía existe margen de mejora en cuanto a la eficiencia que presentan los materiales.
- **Actividad fotocatalítica:** Tal y como se muestra en las gráficas de la sección anterior, los materiales K2220 y ZBLAN pueden ser empleados en este tipo de actividades, ya que ambos lograron un porcentaje de degradación del contaminante alto, 30% para el K2220 y 34% para el ZBLAN, con 1 hora de experimento. Para este último, el resultado fue de los más sorprendentes, ya que en la caracterización espectroscopia se observaba como el pico de UV era bastante menor que el del K2220. No obstante, a la hora de focalizar el material ZBLAN, se observaba como se apreciaba un mayor tamaño aparente del spot del láser focalizado sobre la muestra y por tanto mayor intensidad de luz de upconversion emitida (mucho mayor que el pequeño punto que se consigue con el cristal) que permite que llegue más cantidad de luz al TiO_2 , este puede ser uno de los principales factores que justifiquen el resultado.

Por tanto, con este trabajo queda confirmado que las técnicas de upconversion pueden ser empleadas en proyectos bastante novedosos como la degradación de contaminantes en el agua, y además se puede asentar como uno de los campos de estudio más importantes para el futuro. Sin embargo, aspectos como la falta de eficiencia o la importancia de la focalización en estos trabajos, nos muestran que todavía tiene mucho margen de mejora. Un ejemplo sería si comparamos el experimento de la sección 1.2.4, en el que se ha logrado obtener un 33.7% de degradación del contaminante con tan solo un láser, mientras que en este trabajo se ha obtenido un 30% y con dos láseres focalizando la muestra, por tanto se aprecia una diferencia en el resultado, a pesar de que se emplea el mismo material (K2220).

Agradecimientos.

Finalmente me gustaría agradecer a las dos personas que han estado ayudándome a lo largo del proyecto, sin las cuales nada de esto podría ser llevada a cabo, mi tutor el Dr. Jorge Méndez Ramos, del Departamento de Física de la Universidad de La Laguna, y a su estudiante de doctorado, Pablo Acosta Mora.

6. Bibliografía

- Ai-Hua Li, Zhi-Ren Zheng, Tian-Quan Lü, Qiang Lü, and Wei-Long Liu. (2009). *Red upconversion emission in LiNbO₃ codoped with Er³⁺ and Eu³⁺*. Center for Condensed Matter Science and Technology, Department of Physics, Harbin Institute of Technology, P.R. China: The Optical Society. doi:<https://doi.org/10.1364/OE.17.003878>
- Bloembergen, N. (1959). *Solid State Infrared Quantum Counters*. Harvard University, Cambridge, Massachusetts: American Physical Society. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.84>
- Dev K. Chatterjee Muthu Kumara Gnanasammandhan Yong Zhang. (2010). *Small Upconverting Fluorescent Nanoparticles for Biomedical Applications*. Estados Unidos: Small-journey. doi:<https://doi.org/10.1002/sml.201000418>
- Feng Wang and Xiaogang Liu*^a. (2009). *Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals*. China : Chemical Society .
- Jan Christoph Goldschmidt Stefan Fischer. (2015). *Upconversion for Photovoltaics – a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement*. Estados Unidos: Wiley-VCH. doi:<https://doi.org/10.1002/adom.201500024>
- Jia Yu,^a Yulin Yang,^a Ruiqing Fan,^a Ping Wang and Yuwei Donga. (2016). *Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a new photoelectrode material: upconversion YbF₃-Ho/TiO₂ nanoheterostructures*. China: Nanoscale. doi:10.1039/C5NR08319B
- Lili Xing, Weiqi Yang, Jincheng Lin, Mei Huang & Yuqi Xue . (2017). *Enhanced and Stable Upconverted White-light Emission in Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺-doped LiNbO₃ Single Crystal via Mg²⁺ Ion Doping*. Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai, 519082, P. R. China: nature.
- Lili Xing, Weiqi, Yanga, Decai Maa, Yuqi Xue, Biao Wang. (2017). *White-light manipulation in Ho³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺-doped LiNbO₃ single crystals through transition metal Mn²⁺ ion doping*. Sino-French Institute of Nuclear Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai, 519082, China: Sciencedirect. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.200>
- Liu C1, Gao Z, Zeng J, Hou Y, Fang F, Li Y, Qiao R, Shen L, Lei H, Yang W, Gao M. (2013). *Magnetic/upconversion fluorescent NaGdF₄:Yb,Er nanoparticle-based dual-modal molecular probes for imaging tiny tumors in vivo*. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Bei Yi Jie 2, Zhong Guan Cun, Beijing 100190, China: Ncbi. doi:10.1021/nn4030898
- M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, and M. P. Hehlen. (2000). *Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems*. Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, Switzerland: American Physical Society. doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.3337>
- María González-Béjar, Laura Francés-Soriano and Julia Pérez-Prieto. (2016). *Upconversion Nanoparticles for Bioimaging and Regenerative Medicine*. Departamento de Química

Orgánica, Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, Valencia, Spain: Frontiersin. doi:<https://doi.org/10.3389/fbioe.2016.00047>

P. Acosta-Mora,^a K. Domen,^b T. Hisatomi,^b H. Lyu,^b J. Méndez-Ramos,^{*a} J. C. Ruiz-Morales and N. M. Khaidukov. (2018). *A bridge over troubled gaps”: up-conversion driven photocatalysis for hydrogen generation and pollutant degradation by near-infrared excitation*. La laguna: ChemComm. doi:[10.1039/C7CC09774C](https://doi.org/10.1039/C7CC09774C)

P. Acosta-Mora,^a K. Domen,^b T. Hisatomi,^b H. Lyu,^b J. Méndez-Ramos,^a J. C. Ruiz-Morales,^{N.M.} Khaidukov. (2018). *Shifting the NIR into the UV-blue: Up-conversion boosted photocatalysis*. La Laguna: ELSEVIER. doi:<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.025>

Tzarara López-Luke; Elder De La Rosa; Ana Lilia González-Yebra; Beatriz González-Yebra; Carlos Ángeles-Chávez; David Solís; Pedro Salas; Carlos Saldaña; Octavio Meza. (2010). *Synthesis and characterization of upconversion emission on lanthanides doped ZrO₂ nanocrystals coated with SiO₂ for biological applications*. San Francisco, California, United States: Spiedigitalibrary. doi:<https://doi.org/10.1117/12.842993>