



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“PREPARACIÓN DE FOTOÁNODOS PARA LA
CONSTRUCCIÓN DE CELDAS SOLARES
GRÄTZEL EMPLEANDO PLACAS DE Ti GRADO
INDUSTRIAL RECUBIERTAS CON NANOTUBOS
DE TiO₂, TINTES DE TIPO BIPYRIDINA-RUTENIO Y
DENDRÍMEROS DE POLI(AMIDOAMINA)”**

TESIS PRESENTADA POR:

Q. Cristian Moisés Díaz Acosta.

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

DICIEMBRE, 2014

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Q. Cristian Moisés Díaz Acosta

DIRIGIDA POR

Dr. Juan Manríquez Rocha

SINODALES

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Presidente

Firma

Dra. Erika Bustos Bustos
Secretario

Firma

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez
Vocal

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa
Suplente

Firma

RESUMEN

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes DSSCs (por sus siglas en inglés Dye-Sensitized Solar Cells) o celdas Grätzel, son dispositivos electroquímicos en los que se combinan las propiedades fisicoquímicas de diferentes materiales para la obtención de energía renovable, estos dispositivos de foto-conversión se conforman típicamente por un cátodo construido con un cristal conductor, como puede ser el óxido de indio-estaño (ITO) recubierto por una capa de ácido cloroplatínico, un par óxido-reducción que funge como electrolito y un fotoánodo, típicamente formado de un sensibilizador o colorante enlazado a una matriz de óxido metálico que a su vez está depositado sobre un sustrato conductor, el cual puede ser una placa metálica o un cristal conductor. El fotoánodo es en particular una gran área de oportunidad para la mejora de estos dispositivos y ha sido centro de atención en investigaciones previas realizadas en el grupo de trabajo, empleando complejos de Ru(II) y dendrímeros para la modificación de los fotoánodos. En el presente estudio se emplea el uso del complejo de Ru(II)bpy₃ y dendrímeros aunado al uso de nanotubos de TiO₂ con la finalidad de mejorar estos sistemas.

En el capítulo 1, se hace mención de los antecedentes y marco teórico referentes a las DSSCs y los materiales empleados en ellas, así como la hipótesis y objetivos del trabajo aquí presentado. El capítulo 2, aborda la metodología a seguir para la obtención de las películas nanoestructuradas, tanto nanotubos como nanopartículas de TiO₂, que sirven de base para los sensibilizadores, su morfología y propiedades fisicoquímicas como el band gap y área electroactiva. El capítulo 3, trata la metodología y caracterización de las celdas, en este capítulo se aborda la mejoría que Provee el uso de dendrímeros en este tipo de dispositivos fotovoltaicos, así como la diferencia que presentan los nanotubos con respecto a las nanopartículas P-25 Degussa en este tipo de celdas.

ABSTRACT

Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) or also known as Grätzel cells are electrochemical devices in which physicochemical properties of different materials are combined in order to obtain renewable energy. These photo-converting devices are typically assembled by a conducting glass cathode, such as indium-doped tin oxide (ITO) covered by a layer of chloroplatinic acid, a redox couple as electrolyte, and a photo-anode, formed by a sensitizer or dye, linked to a metallic oxide matrix which is deposited to a conducting substrate, like a metal sheet or conducting glass. The photo-anode is a particular developing opportunity area for these devices and has been the center of attention for previous efforts in our work group, using Ru (II) complexes and dendrimers as sensitizer for their modification. In this work, Ru (II)bpy₃ complex and dendrimers are used as well a TiO₂ nanotubes aiming to enhance our systems. In Chapter 1, it is mentioned some theoretical background referred to the DSSCs and the material employed in them, hypothesis and objectives. In Chapter 2, methodology is discussed in order to obtain nanostructured films; both TiO₂ nanoparticles and nanotubes, that work as substrate for the sensitizers, their morphology and physicochemical properties, such as band gap and electroactive area. Chapter 3 discusses the methodology to characterize the cells. In this chapter, the use of dendrimers and their enhancing effect in the photovoltaic devices as well as the differences presented between the nanotubes and nanoparticles Degussa P-25 is discussed.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección
DR. Juan Manríquez Rocha**

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres Héctor Díaz Olivares y María Elena Acosta Leyva, sin quienes no hubiese podido terminar este proyecto, gracias por su confianza y apoyo incondicional en este y todos mis proyectos.

A mis Hermanos Héctor y Beram quienes son una fuente de inspiración y apoyo, a quienes siempre agradeceré por su tiempo y consejos.

A mis amigos Octavio, Ricardo y Carlos quienes de un modo u otro han estado presentes en momentos importantes de mi vida.

A mis amigos y compañeros Juan Carlos, Rubí, Julio, Tania, Humberto, Lalo, Jorge, Rosita, Alan, Nicté y todas las personas que con quien tuve el placer de convivir durante mi estadía en el CIDETEQ.

Al Dr. George R. Newkome y Dr. Charles N. Moorefield (Chuck) y su grupo de trabajo, quienes me recibieron en la Universidad de Akron, Ohio y me permitieron aprender de ellos.

A Jingyi, Raj, James, Tingzheng, Kelly, Linda, compañeros de laboratorio durante mi estadía en la universidad de Akron, que hicieron aun más placentero mi trabajo.

A mi asesor Dr. Juan Manríquez Rocha quien me brindó sus conocimientos y tuvo la paciencia y dedicación para llevar a buen término este proyecto así como la confianza para permitirme enriquecer mis estudios como becario en la universidad de Akron, Ohio y otros proyectos en los que me permitió participar.

Índice General

Resumen	1
Justificación	2
Capítulo 1	
Teoría y antecedentes de Celdas Solares Sensibilizadas por colorantes	3
1.1 Semiconductores	4
1.1.1 Aislantes conductores y semiconductores	4
1.1.2 Tipos de semiconductores.....	5
1.1.3 Semiconductores nanoestructurados	7
1.2 Nanoestructuras	10
1.2.1 Nanopartículas y nanotubos de TiO ₂ en DSSCs	10
1.2.2 Depósito de nanopartículas de TiO ₂	11
1.2.3 Formación por anodizado de nanotubos de TiO ₂	12
1.3 Conversión fotovoltaica de energía solar.....	14
1.3.1 Celdas Solares Tipo Grätzel.....	15
1.3.2 Principio de funcionamiento de DSSCs.....	16
1.3.3 Termodinámica de DSSC.....	17
1.3.4 Cinética de DSSC.	18
1.3.5. Sensibilizadores	20
1.3.6 Dendrímeros en celdas solares.....	21
Hipótesis	25
Objetivo General	25
Objetivos Específicos.....	25
Capítulo 2	
Preparación y caracterización de películas nanoestructuradas de TiO ₂	27

2.1 Preparación de películas de TiO ₂	28
2.1.1 Depósito Electroforético de TiO ₂ nanoparticulado sobre Ti°.....	28
2.1.2 Síntesis de nanotubos de dióxido de titanio	28
2.2 Técnicas de caracterización	29
2.2.1 Espectroscopía de descarga luminiscente	29
2.2.2 Perfilometría	30
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido y <i>EDX</i>	30
2.2.4 Cronoamperometría	31
2.2.5 Espectroscopia RAMAN.....	31
2.2.6 Difracción de rayos X	31
2.2.7 Voltamperometría cíclica	32
2.2.8 Reflectancia difusa	32
2.3 Espectroscopia de descarga luminiscente.....	33
2.4 Perfilometría de placas de Ti°.....	34
2.5 Caracterización de electrodos nanoestructurados.....	35
2.5.1 Morfología del depósito electroforético	35
2.5.2 Morfología de TiO ₂ anodizado.....	37
2.5.3 Espectroscopia de energía dispersada de rayos X	40
2.5.4 Cronoamperometría	42
2.5.5 Espectroscopia RAMAN.....	44
2.5.6 Difracción de rayos X	45
2.5.7 Factor de rugosidad	46
2.5.8 Band gap	47

Capítulo 3

Preparación y caracterización de celdas solares sensibilizadas con complejo de tris (4,4'-dicarboxilo-2,2'-bipiridina) Ru(II) acoplado a Dendrímeros PAMAM generación 4.0 sobre dióxido de titanio nanotubular y nanoparticulado.	49
3.1 Preparación de fotoánodos	50
3.1.1 Preparación de fotoánodos nanotubulares y nanoparticulados sensibilizados con (Ru(II)bpy ₃)	50
3.1.2 Acoplamiento de Dendrímero PAMAM G 4.0 a fotoánodos nanoparticulados y nanotubulares.....	51
3.2 Preparación de DSSCs.....	51
3.3 Metodología para la caracterización de foto ánodos y DSSCs	52
3.3.1 Espectroscopia Infrarrojo	52
3.3.2 Espectroscopia de Fotocorriente Estacionaria	52
3.3.3 Transitorios de fotopotencial a circuito abierto	52
3.3.4 Curvas de descarga	53
3.3.5 Espectroscopia de Impedancia electroquímica.	53
3.4 Caracterización de Fotoánodos	53
3.4.1 Espectros de Infrarrojo	53
3.4.2 IPCE vs longitud de onda	56
3.4.3 Transitorios de potencial a circuito abierto	59
3.4.4 Curvas de descarga	61
3.4.5 Impedancia electroquímica	64

Capitulo 4

Conclusiones y Perspectiva	73
4.1 Conclusiones	74
4.2 Perspectiva	75
4.2.1 Compuestos propuestos	76

4.2.1 Compuestos sintetizados	77
4.2.2.1 Síntesis de 3-amino-2,2;6,2 terpiridina	77
4.2.2.2 Síntesis de tricloro(3-amino-2,2;6,2 terpiridina)Ru(II)	78
4.2.2.3 Síntesis de diamin-3,4,9,10-tetracarboxíl- <i>perilendiamina</i> 79	
4.2.2.4 Síntesis de mono y di(octilamin)- 3,4,9,10 tetracarboxíl- <i>perilendiamina</i>	80
4.2.2.5 Síntesis de mono y di(3-amino-2,2;6,2 terpiridina)- 3,4,9,10 tetracarboxíl- <i>perilendiamina</i>	81
4.2.2.6 Síntesis de bis(3-amino-2,2;6,2 terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxíl- <i>perileno</i> y (3-amino-2,2;6,2 terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxíl- <i>perileno</i>	82
Referencias	84

Índice de figuras

Figura 1. Bandas de energía de aislante, semiconductores y conductores.....	4
Figura 2. Posición del nivel de Fermi.....	6
Figura 3. Bandas Regiones de carga espacial para semiconductores.....	8
Figura 4. Posición bandas de energía de algunos óxidos metálicos.....	9
Figura 5. Tiempo de procesos en fotoánodos en DSSC.....	11
Figura 6. modelo de formación de nanotubos capa por capa.....	13
Figura 7. Esquema de una celda solar sensibilizada por colorante.....	16
Figura 8. Diagrama de energía de la transferencia de carga en las DSSCs.....	17
Figura 9. diagrama de eventos cinéticos en una DSSC.....	18
Figura 10. Cis-Bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxil rutenio(II).....	21
Figura 11. Dendrímero y dendron.....	22
Figura 12. complejo de Ru(II)bpy ₃ unido a una molécula de dendrímero de generación 4.0.....	23
Figura 13. diagrama de interacciones de iones I ₂ , I ⁻ y Li ⁺ , con los grupos funcionales presentes en el dendron de PAMAM.....	24
Figura 14. GDS para las placas metálicas.....	28
Figura 15. . Perfilometría de placas metálicas.....	29
Figura 16. Celda para el depósito electroforético.....	33
Figura 17. Celda empleada para la oxidación electroquímica.....	34
Figura 18. Placa de titanio con nanoparticulas de TiO ₂	35
Figura 19. Imagen SEM de nanopartículas electroforéticamente depositadas.....	36
Figura 20. Perfilometría de películas de TiO ₂ electroforéticamente depositado.....	36
Figura 21. Placa de Titanio metálico posterior al anodizado.....	37
Figura 22. Imágenes SEM de nanotubos de TiO ₂	40

Figura 23. EDX de nanotubos y capa compacta.	41
Figura 24. Cronoamperometría del proceso de anodizado	43
Figura 25. Raman de películas de TiO ₂ nanoparticulado y nanotubular.....	44
Figura 26. Difractograma de ángulo rasante de TiO ₂ nanotubular	45
Figura 27. Voltamperogramas de nanopartículas y nanotubos de TiO ₂	46
Figura 28. Espectros de reflectancia difusa para ambas películas de TiO ₂	48
Figura 29. TiO ₂ sensibilizado con Ru(II) bpy ₃	50
Figura 30. TiO ₂ con Ru(II) bpy ₃ con dendrímeros PAMAM generación 4.0	51
Figura 31. Espectros de IR de fotoánodos nanoparticulados de TiO ₂	54
Figura 32. Espectros de IR de fotoánodos nanoparticulados y nanotubulares.....	55
Figura 33. IPCE (%) vs λ de celdas solares con electrodos nanoparticulado.....	57
Figura 34. IPCE (%) vs λ de celdas solares con electrodos nanotubulares	58
Figura 35. IPCE (%) vs λ para celdas solares con y sin sensibilizado.....	59
Figura 36. OPC de celdas con electrodos nanoparticulados.....	60
Figura 37. OPC de celdas con electrodos nanotubulares	60
Figura 38. Curvas de descargas de DSSCs con fotoánodos nanoparticulados	62
Figura 39. Curvas de descargas de DSSCs con fotoánodos nanotubulares.....	63
Figura 40. Circuito equivalente para las DSSCs de TiO ₂ nanotubos	66
Figura 41. Espectros de Impedancia foto electroquímica para DSSCs-Nts	67
Figura 42. Circuito equivalente para las DSSCs de TiO ₂ nanopartículas	70
Figura 43. Espectros de Impedancia foto electroquímica para DSSCs-Nps	71
Figura 44. Estructuras químicas de la propuesta original para su síntesis en la universidad de Akron.....	77
Figura 45. Reacción general para la formación de diamin-3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perilendiamina</i>	77

Figura 46. Reacción general para la formación de diamin-3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perilendiamina</i>	78
Figura 47. Reacción general para la formación de perileno monoaminado.....	79
Figura 48. Reacción para la formación de di(3-amino-2,2;6,2 terpiridina)- 3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perilendiamina</i> y (3-amino-2,2;6,2 terpiridina)- 3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perilenamina</i>	80
Figura 49. Reacción para la formación de la formación de dioctilamino- 3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perilendiamina</i> y 3,4-octilamno- 3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perilenamina</i>	81
Figura 50. Reacción para la formación de bis(3-amino-2,2;6,2 terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perileno</i> y (3-amino-2,2;6,2 terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxil- <i>perileno</i>	82

Índice de Tablas

Tabla 1: Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido para los tiempos de anodizado de placas de Ti ^o metálico de 1, 2, 3, 4 h. a tres diferentes concentraciones de NaF (0.01, 0.05, 0.1 M).....	39
Tabla 2: Proporción elemental de los nanotubos y la capa compacta de TiO ₂ obtenidas por anodizado	42
Tabla 3: Parámetros fotovoltaicos obtenidos para las DSSC nanoparticuladas, donde P _{max} , <i>ff</i> y η corresponden a la potencia máxima, factor de llenado y eficiencia de fotoconversión global, mientras que I _{max} es la corriente máxima y E _{max} el voltaje máximo.....	62
Tabla 4: Parámetros fotovoltaicos obtenidos para las DSSC nanotubulares, donde P _{max} , <i>ff</i> y η corresponden a la potencia máxima, factor de llenado y eficiencia de fotoconversión global, mientras que I _{max} es la corriente máxima y E _{max} el voltaje máximo.....	64
Tabla 5: Parámetros fotovoltaicos obtenidos para las DSSC nanoparticulados y nanotubulares, donde P _{max} , <i>ff</i> y η corresponden a la potencia máxima, factor de llenado y eficiencia de fotoconversión global, mientras que I _{max} es la corriente máxima y E _{max} el voltaje máximo.	64
Tabla 6: Parámetros cinéticos de DSSCs ensambladas con nanotubos de TiO ₂ Ru(II)bpy ₃ y Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.O.....	67
Tabla 7: Parámetros cinéticos de DSSCs ensambladas con nanoparticulas de TiO ₂ Ru(II)bpy ₃ y Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.O.....	71

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1: Ecuación para la densidad de portadores de carga n	5
Ecuación 2: Ecuación para la densidad de portadores de carga p	5
Ecuación 3: Dependencia del band gap con el tamaño de partícula	7
Ecuación 4: ecuación linealizada de Poisson-boltzmann.....	8
Ecuación 5: Ecuación para la longitud de Debye.....	8
Ecuación 6: Ecuación química de formación de hidrogeno	12
Ecuación 7: Ecuación química de formacion de TiO ₂	12
Ecuación 8: Ecuación química de formación del exafluoruro de titanio	12
Ecuación 9: Ecuación química de foto-estimulación del colorante.....	19
Ecuación 10: Ecuación química para inyección del electrón en el semiconductor ...	19
Ecuación 11: Ecuación química de la recombinación del estado excitado de un colórate.....	19
Ecuación 12: Ecuación química para la regeneración del colorante por acción del electrolito	19
Ecuación 13: Ecuación química de la regeneración de la especie I ⁻ en el contra en el contraelectrodo.....	19
Ecuación 14: : Ecuación para calcular la masa de las películas de nanotubos de TiO ₂	44
Ecuación 15: Ecuación para determinar el factor de rugosidad	46
Ecuación 16: Ecuación de factor de rugosidad que emplea el área electro activa. ...	47
Ecuación 17: ecuación para calcular el área electroactiva.....	47
Ecuación 18: ecuación para determinar el coeficiente de Kubelka-Munk	47
Ecuación 19: Ecuación para determinar el índice de fotocorriente estacionaria	59

Ecuación 20: Ecuación para determinar el factor de llenado	61
Ecuación 21: ecuación para determinar la Eficiencia de fotoconversión	61
Ecuación 22: Ecuación de factor de rugosidad que emplea el área electro activa. ..	67
Ecuación 23: ecuación para la capacitancia en DSSCs nanotubulares	68
Ecuación 24: ecuación para la resistencia a la transferencia de carga	69
Ecuación 25: Ecuación para obtener el potencial a circuito abierto	69

Abreviaturas.

ITO	óxido de indio-estaño
DSSCs	celdas solares sensibilizadas por colorantes
TiO₂	Dióxido de titanio
Ru(II)bpy₃	tris(4,4'-dicarboxilo-2,2'bipiridina) rutenio(II)
SEM	Microscopia electrónica de barrido
EDAX	Espectroscopia de energía dispersa
EDX	Espectroscopia de energía dispersiva
XRD	Difracción de rayos X
IR	Espectroscopia de infrarrojo
PAMAM	Dendrímero de poli(amidoamina)
TiO₂-Nts	Nanotubos de Dióxido de titanio
TiO₂-Nps	Nanopartículas de Dióxido de titanio
E_F	Nivel de fermí
n	Electrones
p	Cargas positivas
E_g	Band gap
EPD	Depósito Electroforético
t	Tiempo
i	Corriente
E_g	Band gap
EPD	Depósito Electroforético
I⁻/I₃⁻	Yoduro-triyoduro
HOMO	Orbital molecular de mayor energía
LUMO	Orbital molecular de menor energía
Red-Ox	Par oxidante reductor
GDS	Espectroscopia de descarga luminiscente
H₃PO₄	ácido fosfórico
NaF	fluoruro de sodio
L	Longitud

W	Espesor de pared
dp	diámetro promedio de poro
pH	Potencial de hidrogeno
f_r	Factor de rugosidad
A_e	Área electroactiva
A_g	Área geométrica
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa
K/S	Coeficiente de Kubelka-Munk
DCA	ácido deoxicólico
IPCE	Indice de fotocorriente estacionaria
E_{oc}	Potencia a circuito abierto
η	Eficiencia de fotoconversión
PEIS	Espectroscopia de Impedancia electroquímica
λ	Longitud de onda
OPC	Transitorios de potencial a circuito abierto
I_{max}	Corriente máxima
E_{max}	Voltaje máximo
P_{max}	Potencia máxima

Resumen

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes DSSCs (por sus siglas en inglés Dye-Sensitized SolarCells) o celdas Grätzel, son dispositivos electroquímicos en los que se combinan las propiedades fisicoquímicas de diferentes materiales para la obtención de energía renovable, estos dispositivos de foto-conversión se conforman típicamente por un cátodo construido con un cristal conductor, como puede ser el óxido de indio-estaño (ITO) recubierto por una capa de ácido cloroplátnico, un par óxido-reducción que funge como electrolito y un fotoánodo, típicamente formado de un sensibilizador o colorante enlazado a una matriz de óxido metálico que a su vez está depositado sobre un sustrato conductor, el cual puede ser una placa metálica o un cristal conductor. El fotoánodo es en particular una gran área de oportunidad para la mejora de estos dispositivos y ha sido centro de atención en investigaciones previas realizadas en el grupo de trabajo, empleando complejos de Ru(II) y dendrímeros para la modificación de los fotoánodos. En el presente estudio se emplea el uso del complejo de Ru(II)bpy₃ y dendrímeros aunado al uso de nanotubos de dióxido de titanio con la finalidad de mejorar estos sistemas.

En el capítulo 1, se hace mención de los antecedentes y marco teórico referentes a las DSSCs y los materiales empleados en ellas, así como la hipótesis y objetivos del trabajo aquí presentado. El capítulo dos, aborda la metodología a seguir para la obtención de las películas nanoestructuradas, tanto nanotubos como nanopartículas de TiO₂, que sirven de base para los sensibilizadores, su morfología y propiedades fisicoquímicas como el band gap y área electro activa. El capítulo 3, trata la metodología y caracterización de las celdas, en este capítulo se aborda la mejoría que Provee el uso de dendrímeros en este tipo de dispositivos fotovoltaicos, así como la diferencia que presentan los nanotubos con respecto a las nanopartículas p-25 Degaussa en este tipo de celdas.

Justificación

El uso desmedido de combustibles fósiles, para la obtención de energía, ha contribuido al deterioro del medio ambiente a causa de los gases que se producen durante su uso. En este contexto, compuestos como el CO₂ y SO₂ contribuyen al aumento de la temperatura terrestre, lo que conduce a otra serie de problemas, tales como el derretimiento de los polos y la desertización. La solución a estos problemas depende de las decisiones futuras en las actividades antropogénicas que competen a la obtención de energía.

En este sentido, desde hace un par de décadas se han realizado abundantes investigaciones en todo el orbe con el fin de encontrar medios más amigables, ambientalmente hablando, así como económicamente viables que permitan la obtención de energía a partir de recursos naturales inagotables o ecológicamente sustentables. Las energías geotérmica, mareomotriz y solar son tres de las fuentes de energía más prometedoras. En particular la energía solar presenta la ventaja de ser una fuente virtualmente inagotable.

Particularmente en México, la energía solar llama la atención debido a la ventajosa posición geográfica en la que se encuentra nuestro país, dentro del denominado cinturón solar, que es el área geográfica con mayor irradiación solar, siendo uno de los 5 países que mayor irradiación reciben con 5.8 KW/m²-día, de ahí la importancia de desarrollar e implementar tecnologías que permitan el uso de este recurso.

Dentro de los esfuerzos realizados con este propósito, se han desarrollado dispositivos fotovoltaicos capaces de traducir la energía solar en energía eléctrica y son actualmente una gran área de oportunidad para su desarrollo e implementación, como una posible solución a los problemas energéticos tanto en nuestro país como en el resto del mundo. En este ámbito las celdas solares sensibilizadas por colorantes DSSCs, comúnmente llamadas celdas tipo Grätzel, son una alternativa viable para satisfacer las necesidades energéticas.

Capítulo 1

Teoría y antecedentes de Celdas Solares Sensibilizadas por colorantes.

1.1. Semiconductores

1.1.1 Aislantes conductores y semiconductores.

Al formarse una estructura sólida cristalina, los niveles de energía de los átomos que conforman dicho material interactúan entre sí, formando bandas de energía y espacios entre estas, conocidos como band gap o bandas prohibidas. En un material aislante, las bandas de valencia, las cuales son las correspondientes al enlace entre los átomos que conforman la estructura cristalina, se encuentran llenas de electrones pero estos no pueden moverse por lo que no contribuyen al transporte de carga y la ausencia de electrones desapareados en dichas estructuras, así como la brecha existente entre la banda de conducción y de valencia la cual es termodinámicamente inaccesible para estos materiales como se muestra en la figura 1a.

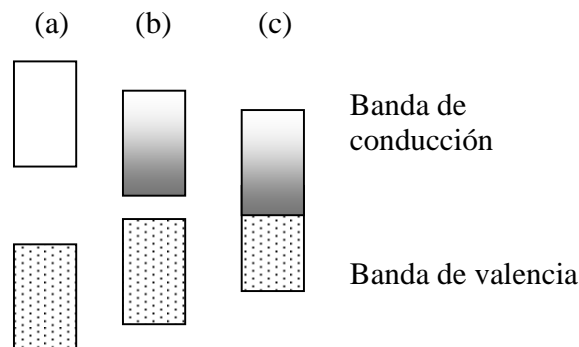


Figura 1. Bandas de energía de un aislante (a), de un semiconductor b), y de un conductor (c). Las secciones punteadas corresponden a la presencia de electrones en las bandas mientras que las secciones vacías son la brecha energética que se opone a la conducción eléctrica [1].

Mientras que en los materiales conductores la banda de valencia se encuentra llena de electrones y la banda de conducción presenta una abundancia de electrones desapareados debido al solapamiento de dichas bandas, estos electrones presentes en la banda de conducción son los que permiten la conducción eléctrica como se muestra en la figura 1c.

Por otro lado, los materiales semiconductores presentan una separación entre las bandas de conducción y de valencia similar a los materiales aislantes pero la brecha energética entre estas bandas es menor, es decir que a temperatura ambiente la energía térmica es suficiente para promover algunos electrones a la banda de conducción, si bien la densidad de electrones que alcanzan esta energía es relativamente baja, es suficiente para presentar una baja conductividad eléctrica. Esto se esquematiza en la figura 1b [1,2].

1.1.2 Tipos de semiconductores.

En el apartado anterior se explica de manera general la diferencia entre materiales conductores, semiconductores y aislantes, no obstante la conducción eléctrica para el caso de los materiales semiconductores no solo depende de la presencia de electrones, sino en general por los portadores de carga, los cuales son, huecos (p) presentes en la banda de valencia, que corresponden a las cargas positivas; mientras que los portadores de cargas negativas (n) o electrones, se localizan en la banda de conducción. Las densidades de portadores de carga se encuentran dadas por las Ecuación 1 y 2.

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_C - E_F}{K_B T}\right) \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_V - E_F}{K_B T}\right) \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde (K_B) es la constante de boltzman (N_c) y (N_v) son las densidades de estados en las bandas de conducción y de valencia respectivamente, mientras que (E_F) es el nivel de Fermi el cual es el mayor estado de energía para un sólido cristalino a cero grados Kelvin, donde se pueden localizar los portadores de carga negativa o fermiones [3].

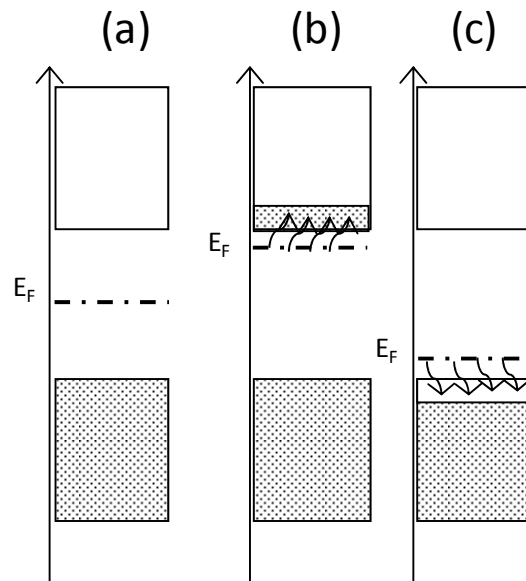


Figura 2. Posición del nivel de Fermi y densidad de carga de semiconductores Intrínsecos (a), tipo n (b) y tipo p (c) [4].

En la Figura 2 (a). Observamos el diagrama energético de los semiconductores Intrínsecos. Cuando se aplica la energía suficiente para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se generaran dos portadores de carga un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. La conductividad eléctrica, se llevará a cabo por dos mecanismos generales, el movimiento de los electrones o por el movimiento de los portadores de carga positiva [4].

Si los semiconductores en su estructura cristalina presentan algún tipo de dopaje, los estados energéticos de la estructura cristalina cambian y es dependiendo del dopante que los niveles de Fermi se sitúan más próximos a la banda de conducción (figura 2(b)), si el dopante es una especie donadora de electrones, se denominan semiconductores tipo n, en estos la conducción corre a cargo principalmente por los electrones libres en la banda de valencia; en estas estructuras se requiere menor energía para promover los electrones a la banda de conducción, que en el caso de los semiconductores intrínsecos. Si los agentes dopantes en la estructura del semiconductor son carentes de electrones el nivel de Fermi se ubicará próximo a la banda de valencia generando así una mayor presencia de huecos en dicha banda

mismos que serán los encargados de la conductividad eléctrica en este tipo de estructuras, denominadas semiconductores tipo p esto se aprecia mejor en la figura 2(c) [1].

1.1.3 semiconductores nanoestructurados

Las dimensiones de los semiconductores afectan las características de los mismos, es decir: una película conformada por un material másico, cuyas dimensiones se encuentra en el orden de micras, presenta diferencias en sus propiedades fisicoquímicas; con respecto a semiconductores nanométricos (alrededor de los 20 nm) del mismo material, que exhiben diferencias en sus propiedades por efecto de cuantización; las cuales se aprecian en la energía del band gap, área superficiales, temperatura de fusión; así como propiedades ópticas tal como la adsorción de luz que ha sido objeto de interés por sus posibles aplicaciones[5].

Una de las propiedades en las películas de semiconductores nanoestructurados que se ve modificada por su tamaño es la energía del band gap (E_g) la cual incrementa cuando las nanopartículas presentan un menor tamaño, esta relación se observa en la ecuación 3.

$$E_g(r_0) = E_g(r_0 \rightarrow \infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r_0^2} \left[\frac{1}{m_{e^-}^{ef}} + \frac{1}{m_{h^+}^{ef}} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon r_0} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde (r_0) es el radio de la nanopartícula, $(\frac{1}{m_{e^-}^{ef}} + \frac{1}{m_{h^+}^{ef}})$ son las masas efectivas de los portadores de carga, electrones y huecos respectivamente [6].

La caída de potencial interna, que mantiene una relación directa con el tamaño del semiconductor, es otra propiedad que se ve modificada con el uso de semiconductores nanoestructurados (figura 3), en los cuales la caída de potencial es menor para el caso de las nanoestructuras, lo que se traduce en un mejor transporte de carga, que se puede ver reflejado como una disminución de la resistencia en la

estructura cristalina del material nanoestructurado, comparada con el mismo material de tamaño másico.

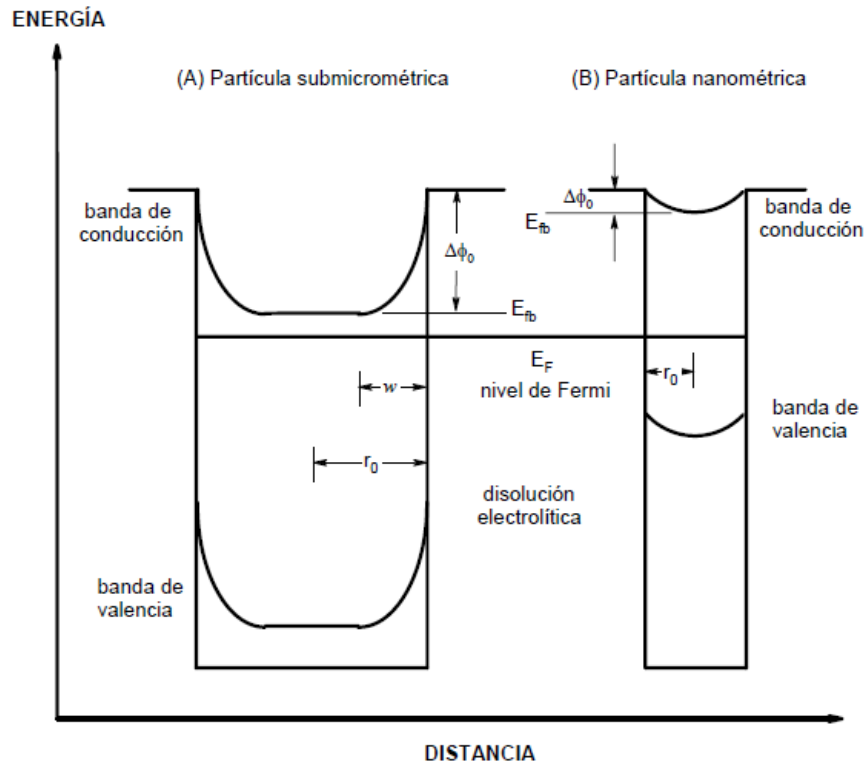


Figura 3. Regiones de carga espacial para semiconductores másicos (A) y nanoestructurados (B) [5].

La ecuación 4 basada en la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann propuesta por Alvery y Bartlet muestra la dependencia de la caída de potencial con respecto del radio de la partícula (\$r_0\$) y la longitud de Debye (ecuación 5) la cual depende de la densidad de los agentes dopantes \$N_D\$, así como de la constante dieléctrica del semiconductor [5].

$$\Delta\phi_0 = \frac{k_B T}{6\epsilon_0} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$L_D = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2e_0^2 N_D} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Otras propiedades que se ven afectada por el tamaño de los semiconductores, es la adsorción, de luz debido al aumento de la energía del band gap al disminuir el diámetro de las partículas, así como los procesos de separación de carga, los cuales en materiales semiconductores nanoestructurados se lleva principalmente por difusión aleatoria del los electrones a través del semiconductor [4].

Lo antes mencionado aplica también para los óxidos metálicos de los cuales se puede encontrar una gran variedad tales como SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , en los cuales el nivel de Fermi se encuentra a diferentes posiciones en el diagrama de energía tal como se muestra en la figura 4; donde se aprecia la posición energética de dichos niveles para estos materiales.

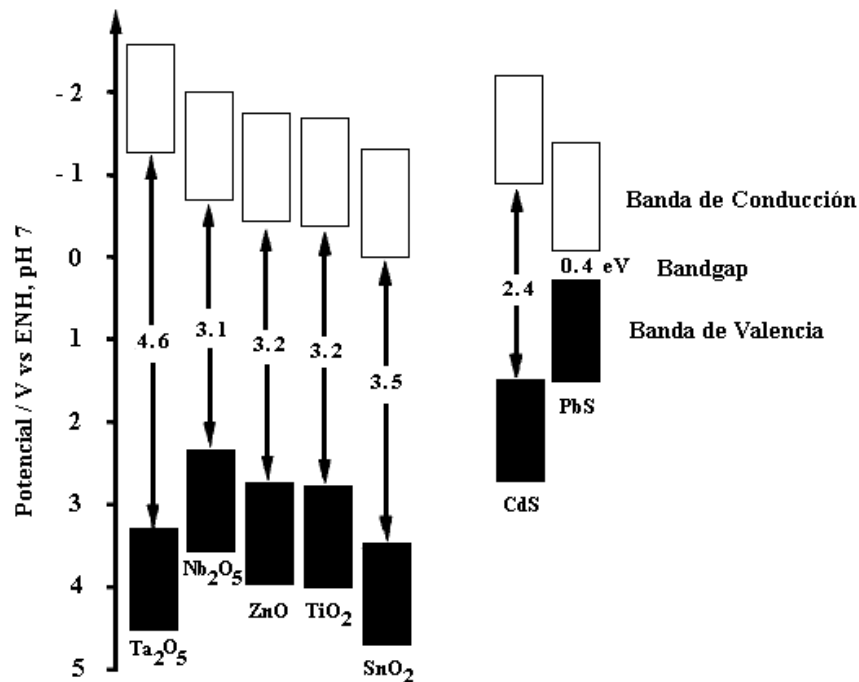


Figura 4. Posiciones de la banda de conducción y de la banda de valencia (vs NHE, pH=7) para Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , CdS y PbS [6].

En el caso de las películas semiconductoras de óxidos metálicos el nivel de dopado de estas, no es el único factor que afecta la posición del nivel de Fermi, el pH juega un papel importante en la ubicación de los niveles de Fermi en este tipo de

estructuras al encontrarse en contacto con un electrolito típicamente acuoso, debido a la presencia de grupos hidroxilo existentes en la estructura del semiconductor [6].

Particularmente el dióxido de titanio (TiO_2) es ampliamente empleado por sus propiedades como alta estabilidad química, anticorrosivo, así como sus propiedades semiconductoras, particularmente en su fase cristalina anatasa que es una de las más estables. Este semiconductor presenta una banda prohibida en 3.2 eV; lo que lo hace una buena foto-catalizador, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Otra aplicación en la que este materia ha sido de gran impacto es en la preparación de celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC por sus siglas en inglés Dye-sensitizer solar cells) [7].

1.2 Nanoestructuras

1.2.1. Nanopartículas y nanotubos de TiO_2 en DSSC.

De acuerdo con Poulomi Roy et al, el tiempo de inyección de los electrones desde la banda de conducción en el semiconductor al sustrato debe ser más rápido que el de excitación del colorante y que la constante de tiempo de regeneración del mismo. En general, el factor limitante de la velocidad es la competencia dinámica entre el transporte de electrones en el TiO_2 y la recombinación interfacial de electrones. Normalmente el tiempo de transporte de los electrones en partículas nanométricas, es comparativamente lento debido a los procesos de atrapamiento y de-trapamiento en el transporte de electrones, esto debido a los defectos en la estructura, estados superficiales, así como a los bordes de grano en el material, actúan como sitios de captura de los electrones y favorecen la recombinación de los mismos por el efecto de ralentización de la movilidad electrónica en el material y con ello una disminución en la captura de electrones en el sustrato.

Por otro lado el uso de nanotubos permitiría reducir estos efectos a causa de una direccionalización suave de los electrones al sustrato, limitando el camino aleatorio de los electrones a lo ancho de la red cristalina, así como disminuir el contacto entre

los cristales, acelerando así el transporte de carga y reduciendo la probabilidad de recombinación de los electrones de acuerdo con la figura 5.

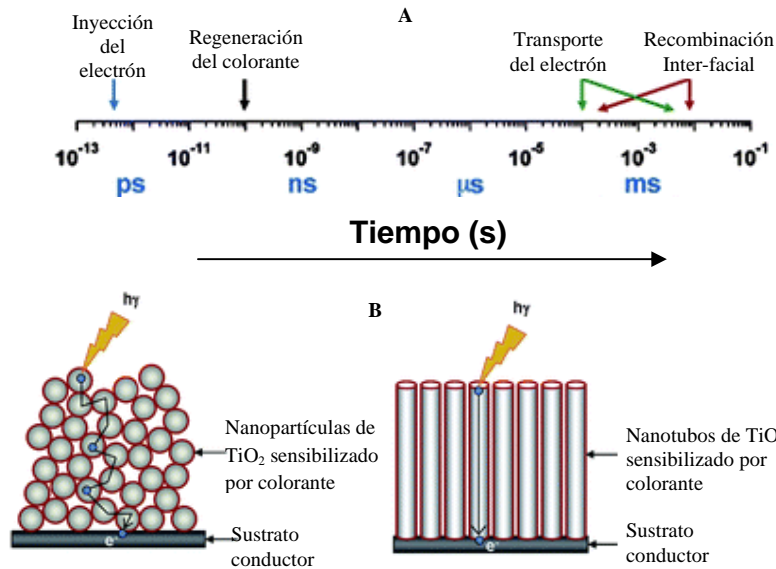


Figura 5. Tiempo de los procesos en fotoánodos nanoestructurados (A) y ruta de colección de electrones en fotoánodos sensibilizados por colorantes (B) [8].

En general, los efectos de cuantización, es decir el efecto del tamaño nanométrico en las nanopartículas y nanotubos, se observa en el caso de las nanopartículas en el diámetro de las mismas mientras que en los nanotubos es el tamaño de la pared donde se aprecian estos efectos [8].

1.2.2. Depósito de nanopartículas de TiO_2 .

En diversos trabajos se han reportado bastas metodologías, con el fin de obtener películas homogéneas de nanopartículas de TiO_2 con la finalidad de aprovechar las ventajas que éstas ofrecen sobre los semiconductores másicos. Algunas de las metodologías son, sol-gel, deposición de vapor, termal spraying (atomizado en caliente de las nanopartículas en suspensión), cold spraying (atomizado en frío de las nanopartículas en suspensión), coating (revestimiento mecánico de las nanopartículas sobre el sustrato) [8,9] y depósito Electroforético (EPD por sus siglas en inglés Electrophoretic deposition). Esta última consiste en la aplicación de un

campo eléctrico que promueve la migración de las nanopartículas en suspensión permitiendo así un mayor control del espesor de los revestimientos, así como la rugosidad de los mismos dependiendo el tiempo y la intensidad del campo aplicado[10].

1.2.3 Formación por Anodizado de Nanotubos de TiO₂.

La producción de nanotubos de TiO₂ por anodización electroquímica ofrece una relativamente simple ruta de síntesis de este tipo de nano-estructuras, las cuales resultan altamente ordenadas verticalmente al sustrato, así como presentar una gran área interna, junto a la posibilidad de reducir la recombinación en el transporte de cargas, debido a reducir el movimiento aleatorio de estas en la red cristalina como suele ocurrir en las películas nanoparticuladas.

Las reacciones químicas que se involucran en este proceso son las siguientes.



Químicamente hablando es la competencia entre la formación del TiO₂ con el secuestro del Ti⁴⁺ por los Iones fluoruro lo que nos permite obtener estructuras nanotubulares [11].

De manera general si existe una concentración muy baja de HF 0.05% de peso en agua se generan capas compactas de TiO₂, si la concentración de HF es mayor al 1% en agua no se forma el óxido ya que el F⁻ abundante reacciona con el Ti⁴⁺ que se genera en la oxidación favoreciendo la formación del complejo [TiF₆]²⁻. A concentraciones medias de fluoruro se observa una competencia entre la formación

del óxido y el complejo de fluoruro con Ti^{4+} , en estas condiciones es cuando se ve favorecida la formación de los nanotubos [12].

De acuerdo con Chunbin Cao el anodizado electroquímico descrito químicamente en las ecuaciones 6, 7, 8 promueve la formación de nanotubos con paredes irregulares como se muestra en el modelo esquematizado en la figura 6.

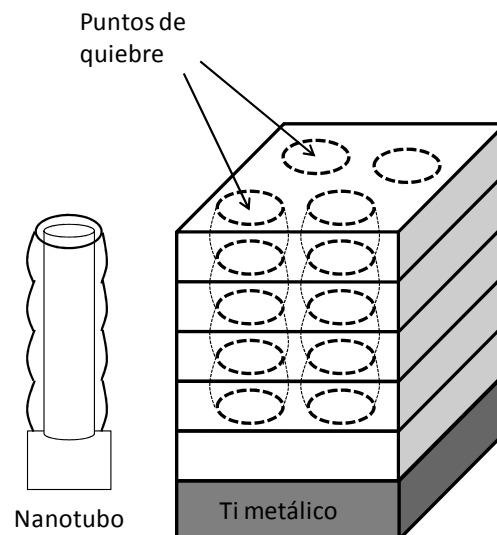


Figura 6. Diagrama esquemático del modelo de formación de nanotubos capa por capa [11].

En este modelo se plantea la formación de óxido de titanio al inicio de la oxidación electroquímica. Este óxido metálico formado en los primeros segundos del experimento presenta puntos de quiebre en su superficie, mismos que son atacados por el ion fluoruro presente en la disolución electrolítica, iniciando el proceso de picado, lo que permite que el electrolito alcance nuevamente al sustrato y se forme una nueva capa de TiO_2 misma que será químicamente atacada, continuando así con el engrosamiento de la capa de TiO_2 . Esto se observa en curvas de corriente (i) vs tiempo (t) con incrementos periódicos de la corriente correspondientes a la formación de nuevas capas de dióxido metálico.

Otro modelo que ha sido propuesto, para la formación de nanotubos, es conocido como el modelo de tres etapas, el cual consiste en su etapa 1, la formación de una capa compacta de TiO_2 , seguido por el crecimiento del poro, durante la etapa 2, mientras que por ultimo en la tercera etapa se alcanza el equilibrio de los procesos

involucrados. Estas etapas se observan también en las curvas i vs t con un decremento abrupto de la corriente, seguida de un incremento de la misma que a su vez es seguida por un decremento paulatino hasta alcanzar un estado de equilibrio en la evolución de la corriente [11].

1.3 Conversión fotovoltaica de energía solar

La energía solar incide sobre la superficie terrestre en un intervalo de frecuencia de onda de 300-2100 nm. De manera general, existen 4 mecanismos para aprovechar esta energía, ya sea a través de la conversión térmica de la energía solar, su transducción a energía termoeléctrica, por conversión a energía química o por conversión fotovoltaica de energía solar [13].

Si bien, los primeros tres mecanismos ofrecen una alternativa para el aprovechamiento de la energía solar, su aplicación requiere de gran infraestructura además de presentar baja eficiencia de conversión. Por otro lado los dispositivos de conversión fotovoltaica o celdas solares son una alternativa más que viable para el aprovechamiento de este recurso, ya que aun se pueden mejorar aspectos como su tamaño, movilidad, o eficiencia de este tipo de dispositivos [14].

El principio de operación de los dispositivos fotovoltaicos, radica en la conversión de los fotones que inciden sobre un material como un semiconductor u otro, que al recibir energía mayor a la banda prohibida (diferente para cada material) genera un par electrón-hueco que al ser rápidamente separados, se pueden extraer los electrones a través de un circuito y emplear estos para trabajos eléctricos [15].

En este sentido, se han desarrollado tres generaciones de celdas solares fotovoltaicas. Las foto-celdas formadas de Si cristalino semiconductor, las cuales son las de primera generación y presentan una eficiencia del 25%, estas presentan un alto costo de producción, así como estructura es muy rígida.

Las celdas de segunda generación consiste en películas delgadas de semiconductores como Si amorfo, AsGa, CdTe, In etc. éstas presentan la ventaja de un menor costo, así como la posibilidad de instalarse en materiales flexibles como textiles, aunque originalmente su eficiencia era menor a las foto-celdas de primera generación actualmente han alcanzado eficiencias de hasta un 26.1%.

Las celdas de tercera generación siguen con el bajo costo de las celdas solares de segunda generación, y se pueden dividir en tres tipos, celdas sensibilizadas con colorantes, Grätzel o DSSC, para las cuales, actualmente se han reportado eficiencias de hasta 11.2%, sistemas fotovoltaicos orgánicos a base de polímeros con una eficiencia actual de 5.4%, y dispositivos tándem o multi-unión, los cuales han obtenido hasta un 12.1% de eficiencia [16].

Las celdas solares de tercera generación presentan una baja eficiencia de fotoconversión, comparadas con sus predecesoras y es la posibilidad de aumentar estas eficiencias, lo que las hacen atractivas para su desarrollo e investigación modificando los eventos que se llevan a cabo en las mismas para éste objetivo.

1.3.1 Celdas Solares Tipo Grätzel.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes o celdas Grätzel pertenecen a la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos. Si bien los primeros reportes de dispositivos fotovoltaicos en presencia de tinte se remontan a 1887, no fue hasta los años sesentas que se reportaron electrodos de semiconductores cristalinos sumergidos en colorantes; los cuales presentaron una eficiencia del 0.5%, posteriormente en 1976 Tshubomura et al reportaron películas de ZnO policristalino sensibilizado, con una eficiencia de 1.5%, no obstante fue hasta 1991 cuando Michael Grätzel et al. reportaron celdas que alcanzaron una eficiencia del 10% de foto-conversión [17, 18].

Este tipo de celdas se componen de tres partes fundamentales el electrodo de trabajo, el contra electrodo y el electrolito soporte. Una película de un material semiconductor como óxidos metálicos que pueden ser TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , (previamente sinterizado para mejorar sus propiedades conductoras) sensibilizado o entintado por un agente cromóforo (el cual adsorbe en el intervalo de luz visible) comúnmente un complejo de Ru (II) unido a un sustrato conductor como (ITO) lo que funge como electrodo de trabajo. El cual es separado del electrodo auxiliar compuesto por un cristal conductor recubierto con óxido de platino (PtO_x). Entre

ambos electrodos se encuentra una disolución electrolítica comúnmente compuesta de yoduro-triyoduro (I^-/I_3^-), como se muestra en la figura 7 [19, 20].

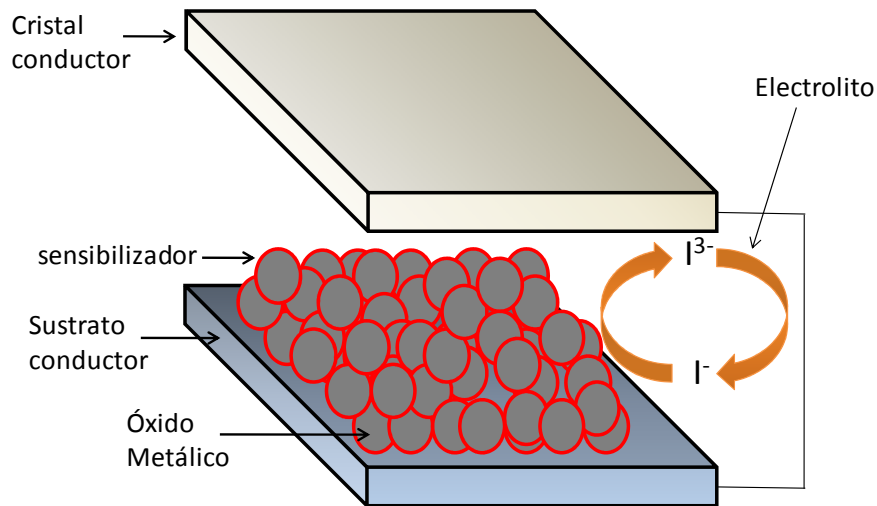


Figura 7. Esquema general de una celda solar sensibilizada por colorante [19].

1.3.2 Principio de funcionamiento de una DSSC.

Si bien los dispositivos fotovoltaicos basan su funcionamiento en la separación de carga, la generación del par electrón-hueco en las DSSC se lleva a cabo en el colorante o sensibilizador, por adsorción de un fotón (S^+/S^*), lo que promueve un electrón de su estado HOMO (Orbital Molecular Ocupado de más Alta Energía) al LUMO (Orbital Molecular Desocupado de menor Energía) del sensibilizador, lo que permite que el electrón sea inyectado al semiconductor, del cual pasa al sustrato conductor sobre el cual está depositado. Por su parte el colorante en su estado oxidado después de su foto-estimulación es regenerado por el electrolito ($3I^-$) quien dona un electrón a la molécula del sensibilizador, regenerándolo y formando iones (I_3^-) que a su vez es regenerado en el contra electrodo donde se cierra el circuito como se observa en la figura 23 [21, 22, 23].

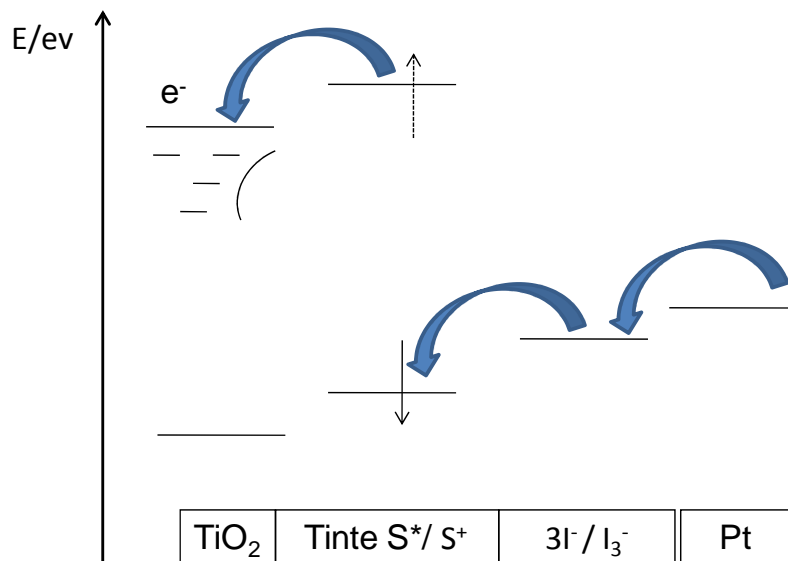


Figura 8: Diagramas de energía de los diversos procesos de transferencia de electrones foto-inducidos en una DSSC [22].

1.3.3 Termodinámica de DSSC.

Dentro de las celdas solares sensibilizadas por colorantes, el transporte de carga se lleva a cabo primordialmente por difusión promovido por los gradientes de concentración que se generan en los procesos de separación de carga. Termodinámicamente hablando, en las DSSC la separación de carga, se lleva a cabo por la diferencia de los potenciales óxido-reducción de las especies presentes en la interfase (TiO₂/Tinte/Electrolito). De tal manera que para favorecer la donación de un electrón foto-generado desde el LUMO del tinte al dióxido de titanio este debe presentar un potencial más negativo que el correspondiente al potencial de la banda de conducción del TiO₂. Así mismo el nivel HUMO del colorante debe estar posicionado en potenciales positivos respecto al potencial de electrolito (3I⁻/I₃⁻) [24, 25].

Otro parámetro termodinámico que se obtiene de las DSSCs es la potencia de las celdas la cual no solo está relacionada con el proceso de separación de carga, sino con el foto-voltaje generado, el cual es la diferencia de energía entre los dos

electrodos, es decir que la potencia máxima en una DSSC será dado por la diferencia entre el potencial red-ox del electrolito y el nivel de Fermi del TiO_2 .

Así mismo la cantidad de corriente que una celda puede arrojar queda determinada por la brecha energética que separa el HOMO del LUMO en el colorante, considerando una celda eficiente si se obtienen $20\text{mA}/\text{cm}^2$ al ser irradiada con $1000\text{W}/\text{m}^2$. a 25°C . Siendo estos factores los que nos permite n compara la eficiencia de las celdas solares entre si [24].

1.3.4 Cinética de DSSC.

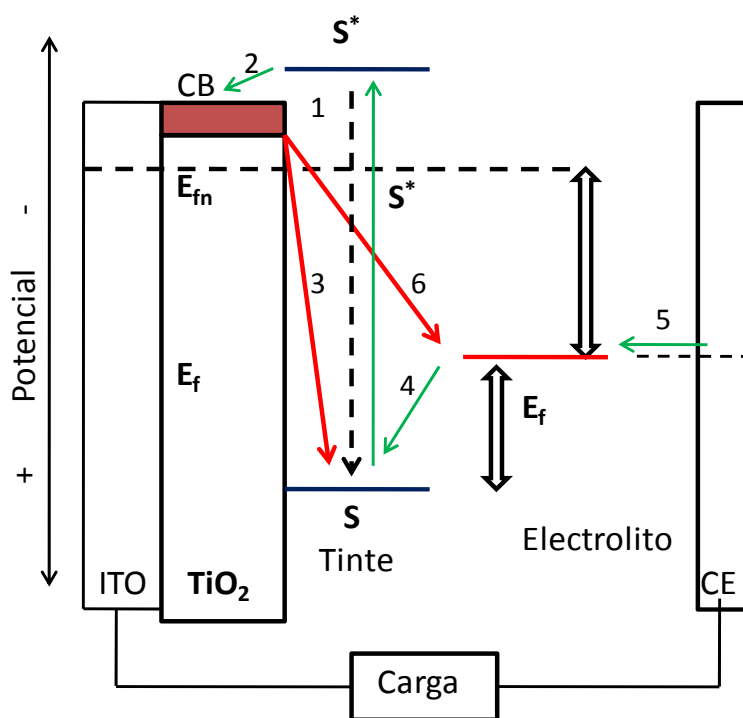


Figura 9: diagramas de eventos cinéticos en una DSSC [26].

La cinética de las DSSC con la cual se estudia el movimiento de las cargas electrón-hueco a través de las distintas interfases no bien definidas dentro del dispositivo es basta y compleja, debido a las variaciones que presenta por diversos factores. En la figura 9, se esquematiza los procesos cinéticos involucrados en este tipo de celdas, para cada uno de los cuales la constante de velocidad es diferente razón por la cual no es posible explicarla en términos de una ley de velocidad

sencilla. Cada una de las 6 etapas esquematizadas en la figura 9, aumenta el tiempo del par electrón-hueco y con ello reduce la energía libre, la cual nos habla de la espontaneidad de estos procesos y la necesidad energética de los mismos, no obstante el tiempo que toman estos eventos puede ser determinante para la ruta cinética y derivar en procesos que diezme la eficiencia de estos dispositivos [26].

Los procesos que se ven involucrados en una DSSC quedan descritos a través de las siguientes ecuaciones. Donde se describe el primer paso en la ecuación 9, el cual comienza con la foto-estimulación del colorante S a su estado excitado S^{*}, seguida de la inyección del electrón en el semiconductor representado por la ecuación 10, esta debe presentar una velocidad mayor a la de la relajación del tinte o recombinación mostrada en la ecuación 11, no obstante la vida media del estado excitado del sensibilizador es $\approx 10^7$ - 10^{10} S⁻¹, lo que permite la inyección en el semiconductor que presenta una velocidad promedio de 10^{12} S⁻¹, se lleve a cabo. Un factor determinante en la inyección electrónica es el acoplamiento del LUMO del colorante, con los orbitales aceptores 3d del semiconductor así como la diferencia de energía libre que favorezca la reacción.



En la ecuación 12, se describe el proceso de regeneración del colorante, de su estado oxidado S⁺, después de inyectar el electrón en el semiconductor a su estado basal, esto ocurre, por la donación de un electrón por parte del I⁻ quien pasa a su forma oxidada I₃⁻, para que esto sea favorable la velocidad de regeneración del tinte debe ser mayor que la de recombinación del tinte, ya que la regeneración del tinte

tiene lugar en un intervalo de tiempo próximo a $1\mu\text{s}$, por lo que se puede considerar que este proceso es eficiente y se impone al de recombinación del tinte.

El siguiente paso (ecuación 13) es la regeneración del estado oxidado del par red-ox que se lleva a cabo en el contra-electrodo, no obstante una vez que se ha inyectado el electrón en el semiconductor éste debe difundir a través de la matriz del óxido para ser colectado por el sustrato conductor, para que este proceso sea eficiente es necesario que se lleve a cabo a una velocidad mayor que la del proceso de recombinación electrónica del par red-ox (ecuación 14). El proceso de difusión de los electrones a través de la capa de óxido, es afectado por los estados superficiales presentes en la misma que está directamente relacionados con la posición de el nivel de Fermi, el diámetro de las partículas, el espesor de las películas; por otro lado el secuestro de los electrones por el par red-ox se ve limitado por la viscosidad del medio así como por los gradientes de concentración en la interfase electrolito/semiconductor, por desgracia para la eficiencia de estos dispositivos la recombinación de los electrones con el par red-ox así como la difusión en la capa de TiO_2 presentan constantes de velocidad similares en el orden de ms [27, 28, 29].

1.3.5 Sensibilizadores.

Las especies cromóforas empleadas para sensibilizar dióxido de titanio en las celdas solares sensibilizadas por colorantes, absorben comúnmente en la región del espectro de luz visible y se dividen en dos tipos principales, moléculas orgánicas conjugadas, como el catecol, alizarina y perileno y moléculas de transición metal ligando, como el tris(4,4'-dicarboxilo-2,2'-bipiridina) rutenio(II) tetra-sodio (Ru(II)bp_3), cis-Bis(isotiocianato) bis(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxil rutenio (II), ($\text{Ru(dcbpy)}_2(\text{NCS})_2$) Conocido como N_3 el cual se convirtió en el paradigma de los sensibilizadores de partículas mesoporosas, por su alta eficiencia y estabilidad fotoquímica. En este sentido los complejos metal ligando que emplean rutenio han presentado las más altas eficiencias ya que coordinando este metal con bipiridinas o terpiridinas el complejo resulta altamente estable y la transición metal ligando resulta reversible para el Ru^{2+} y Ru^{3+} . Los electrones foto-estimulados se localizan en los ligantes y son

transferidos directamente al TiO_2 gracias a los grupos de anclaje, como el carboxilo o fosfónico que permiten una buena comunicación electrónica con el TiO_2 y son determinantes para el buen desempeño de estos sensibilizadores [30, 31, 32, 33].

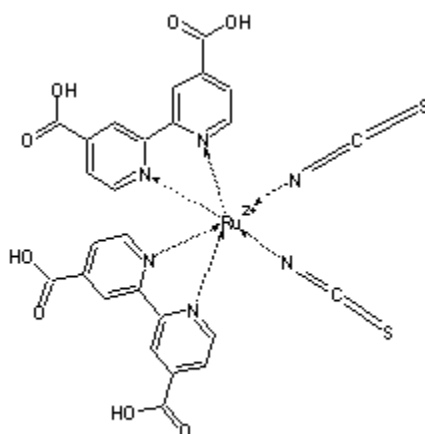


Figura 10: Complejo metal ligando cis-Bis(isotiocianato) bis(2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxil rutenio (II), (N3) [33].

1.3.6 Dendrimeros en celdas solares.

Aun cuando podemos dividir las celdas solares tipo Grätzel en 4 componentes, como el sensibilizador y la capa de óxido metálico que forman el foto-ánodo, el par red-ox ó electrolito y el contra-electrodo. La mayoría de las recientes investigaciones, se han centrado en el foto-ánodo y su interfase con el electrolito, ya que como se ha mencionado con anticipación, el secuestro de carga por el electrolito compite con el transporte de la misma en el semiconductor, y la modificación de esta interfase, presenta una posible solución a este problema.

En este sentido se han empleado barreras con la finalidad de inhibir el proceso de secuestro de carga en dicha interfase para lo que se han empleado moléculas como dendrones con terminación aminada, unidos a complejos de rutenio con la intención de ligar el I_2^- a los grupos amino y el contra-ion litio a los grupos carbonilos

presentes en el dendrón. Lo que permitiría cambiar el equilibrio de la reacción de secuestro de carga al limitar la presencia de los Iones I_2^- en la interfase Fotoánodo-electrolito y con esto mejorar así el desempeño de estos dispositivos.

Con el fin de generar barreras entre el colorante y el electrolito se ha reportado el uso de dendrímeros, tal es el caso de Toshio Nakashima et al quienes reportaron el uso de dendrímeros con centro de triarilamina y con base de fenilazometil, ellos observan que un dendrímero denso puede reducir la presencia I_3^- en la interfase y así modificar el secuestro de carga. Otro factor que se denotan de manera importante, es el tamaño del dendrímero ya que un dendrímero de mayor tamaño, permitiría una mejora en el dispositivo gracias a su efecto estérico.

El nombre dendrímero, se deriva de las palabras griegas dendrón, que significa "árbol" y meros que significa "parte". Una diferencia principal entre los polímeros lineales y dendrímeros es que un polímero lineal, consiste en largas cadenas de moléculas, que se entrecruzan entre sí. Mientras que un dendrímero, consta de cadenas moleculares que ramifican hacia fuera de un centro común (estas moléculas reciben el nombre de dendrones) y no hay entrelazamiento entre las moléculas que lo conforman. La síntesis que se sigue para el crecimiento de estas macromoléculas, da origen a las diferentes generaciones de dendrímeros.

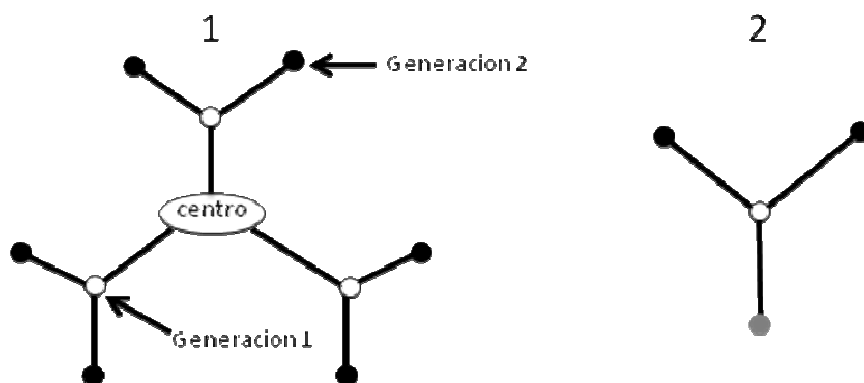


Figura 11: (1) dendrímero de dos generaciones, (2) dendron [34].

En éste trabajo, se empleo el dendrímero de poli(amidoamina) P(AMAM) de G 4.0, el cual presenta un diámetro promedio de 4.3 nm y 64 grupos amino en la ultima capa del mismo; con la finalidad de modificar la interfase electrolito sensibilizador, se

empleo éste dendrimero uniendolo a través de enlaces peptídicos, con los grupos carbonilo del colorante tris(2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxil) rutenio (II) de 1.4 nm de diámetro previamente unido a una película de TiO₂, para mejorar con ello la eficiencia de las celdas y los procesos que en ellas se desarrollan[34,35,36,37].

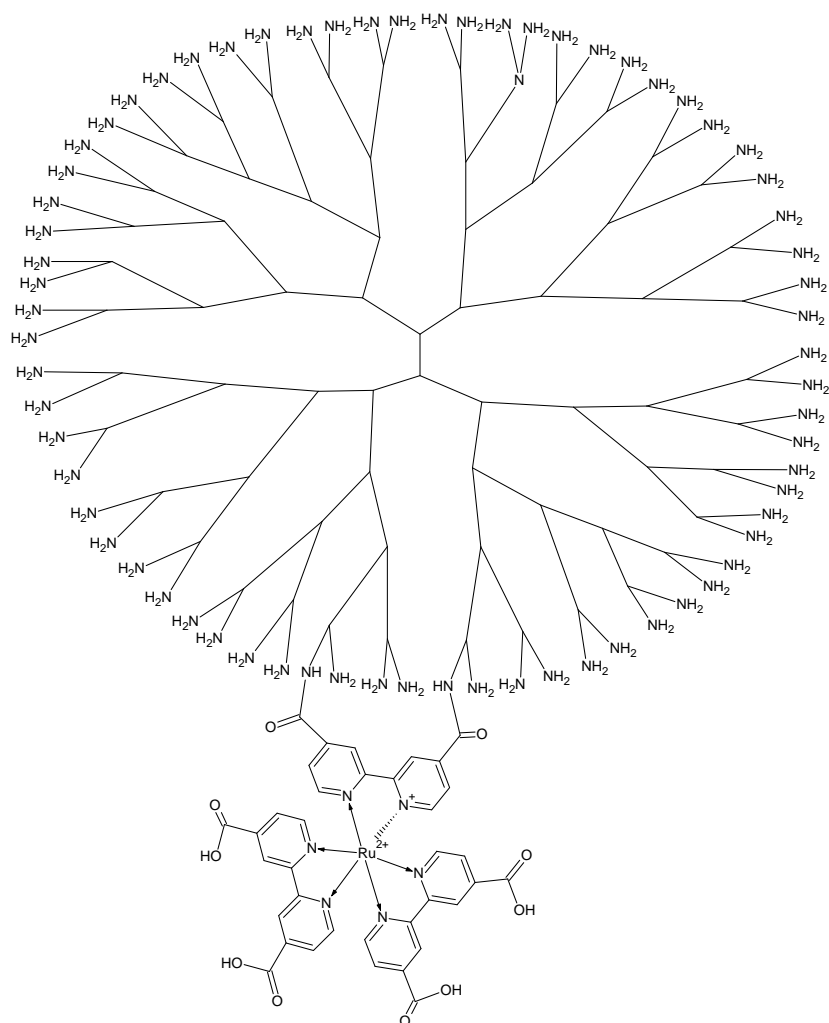


Figura 12: diagrama de complejo de Ru(II)bpy₃ unido a una molécula de dendrímero de poli(amidoamina) G4.0.

En este sentido, se busca que los dendrímeros modifiquen la concentración de iones en la interfase electrodo/electrolito, a través de la interacción que presentan los iones I₂, I⁻ y Li⁺ con los grupos funcionales del dendrímero (carbonilo y amino), mismas que se muestran en la figura 13, donde observamos el dendron del que se conforman los dendrímero PAMAM, interactuando con los iones presentes en el electrolito [38-40].

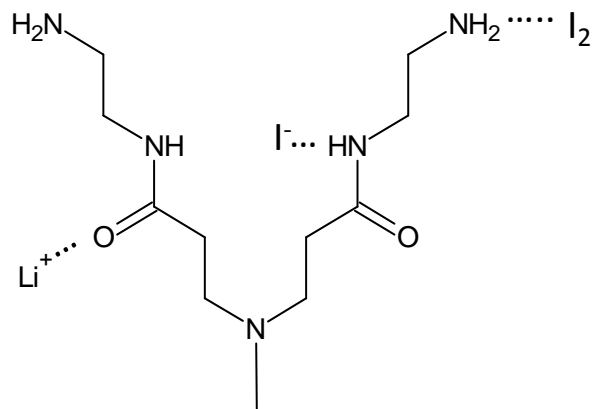


Figura 13: diagrama de interacciones de iones I_2 , I^- y Li^+ , con los grupos funcionales presentes en el dendron de PAMAM.

Son estas interacciones las que proveen un mayor control en la difusión de los iones, particularmente en el caso de los nanotubos, el electrolito permea a través de los poros, y son las interacción entre los iones y los grupos amino, lo que permitirá restringir estas especie en el interior de los tubos, permitiendo así un mejor desempeño de las DSSCs que contengan dendrímero PAMAM G4.0 [41, 42].

Hipótesis

La eficiencia de conversión global de celdas solares tipo Grätzel preparadas con fotoánodos nanotubulares de TiO_2 previamente sensibilizados con complejos de Ru(II)bpy_3 incrementará en la presencia de dendrímeros de poli(amidoamina) quimiadsorbidos en su superficie, si los procesos de separación y transporte de carga a través de la interfase $\text{TiO}_2/\text{Ru(II)bpy}_3$ | electrolito son reforzados mediante el establecimiento de interacciones intermoleculares entre las ramificaciones de poli(amidoamina) y los iones del electrolito que permea los nanoporos de la interface $\text{TiO}_2/\text{Ru(II)bpy}_3$ -dendrímero | electrolito.

Objetivo General

Construir y caracterizar celdas solares tipo Grätzel conformadas por electrodos nanotubulares de TiO_2 sobre titanio metálico como colector, sensibilizados con complejos de Ru(II)bpy_3 y funcionalizados posteriormente con dendrímeros de poli(amidoamina) con la intención de mejorar los procesos de separación y transporte de carga fotoinducidos.

Objetivos Específicos

- Obtener nanotubos de TiO_2 por anodizado de una placa de titanio.
- Preparar películas de nanopartículas comerciales de TiO_2 sobre titanio metálico.
- Preparar complejos de Ru(II)bpy_3 y emplearlos para sensibilizar las películas de TiO_2 .
- Construir celdas solares tipo Grätzel empleando nanotubos de TiO_2 que contengan Ru(II)bpy_3 como agente sensibilizador.
- Construir celdas solares tipo Grätzel empleando nanopartículas comerciales de TiO_2 que contengan Ru(II)bpy_3 como agente sensibilizador.

- Caracterizar celdas solares tipo Grätzel ensambladas empleando nanotubos de TiO_2 sensibilizados por Ru(II)bpy_3 como foto-ánodos.
- Caracterizar celdas solares tipo Grätzel ensambladas empleando nanopartículas comerciales de TiO_2 sensibilizados por Ru(II)bpy_3 como foto-ánodos.
- Ligar complejos de Ru(II)bpy_3 con dendrímeros PAMAM de G4.0.
- Construir celdas solares tipo Grätzel, empleando nanotubos de TiO_2 que contengan Ru(II)bpy_3 - dendrímeros como agente sensibilizador
- Construir celdas solares tipo Grätzel, empleando nanopartículas comerciales de TiO_2 que contengan Ru(II)bpy_3 - dendrímeros como agente sensibilizador.
- Caracterizar celdas solares tipo Grätzel ensambladas empleando nanotubos de TiO_2 sensibilizados por Ru(II)bpy_3 -PAMAM G4.0 como foto-ánodos.
- Caracterizar celdas solares tipo Grätzel ensambladas empleando nanopartículas comerciales de TiO_2 sensibilizados por Ru(II)bpy_3 - dendrímeros como foto-ánodos.

Capítulo 2

Preparación y caracterización de películas nanoestructuradas de TiO₂.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

generando iones que separan átomos de la muestra por pulverización catódica y éstos son excitados por colisiones con los iones del gas, éstos al relajarse, liberan fotones que presentan huellas características para cada elemento, lo que permite identificarlos y cuantificarlos a través de la cantidad de fotones generados [46].

2.2.2 Perfilometría

Las pruebas de perfilometría se realizaron en un perfilómetro Stylus Dektak 6M, con el objetivo de determinar el grosor de las películas de TiO_2 depositadas electroforéticamente sobre titanio, así como la profundidad del espesor desbastado de las placas de titanio metálico. Esta técnica nos permite medir los cambios en la superficie a través de una punta móvil que se pone en contacto con la muestra. La punta recorre la superficie de la misma aplicando una fuerza constante, mientras que el equipo registra estos cambios y nos permite observar la uniformidad de la superficie ó el espesor de películas delgadas.

2.2.3 Microscopia Electrónica de barrido y EDX

Las imágenes de *SEM* y el análisis *EDX* fueron obtenidos empleando un microscopio electrónico de barrido NOVANO SEM 200 de FEI de emisión de campo. La microscopia electrónica de barrido, se basa en el principio de la microscopia óptica, en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Esto se logra por la incidencia de electrones sobre la muestra, la cual debe ser conductora o estar recubierta por una capa de oro o carbón; los electrones incidentes generan dos partículas que son los electrones electrodispersados y los electrones secundarios, los cuales permiten la formación del contraste y las imágenes de alta resolución respectivamente. Por otro lado la incidencia electrónica, genera la excitación de los átomos en la superficie de la muestra, mismos que al relajarse liberan la energía extra en forma de rayos X, los cuales son captados por un detector de energía dispersiva y ya que la huella energética es diferente para cada elemento, es posible

identificar los fotones producidos por cada elemento, mientras que la cuantificación es en función de la cantidad de fotones detectados [47].

2.2.4 Cronoamperometría.

La cronoamperometría se realizó empleando una fuente de poder BK Precisión modelo # 9184, aplicando un potencial constante de 20V durante 4 horas. Ésta técnica consiste en aplicar un potencial constante en una interface electrodo electrolito, en presencia de una especie electro-activa, bajo control difusional; la perturbación del medio por el potencial nos ofrece información sobre la evolución de la corriente en función del tiempo [48].

2.2.5 Espectroscopia RAMAN.

Los espectros RAMAN se obtuvieron con espectrómetro RAMAN DRX780 marca Thermoscientific acoplado a un láser de 14 mV a $780 \pm 0.2\text{nm}$, en donde la potencia de láser utilizado para el análisis de las películas fue de 10 mW con un slit de apertura de 50 μm . Esta técnica se basa en la luz dispersada por un material, al hacer incidir sobre él un haz de luz monocromático, de la cual una fracción es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de frecuencia a causa de su interacción con la materia, mismos que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente; a la luz dispersada que presenta diferencia en su frecuencia se le conoce como dispersiones RAMAN [49]

2.2.6 Difracción de rayos X

La cristalinidad de las películas se analizó, empleando un difractómetro Bruker-AXS D8 Advance, equipado con un tubo de Cu para la generación de radiación Cu K α 1 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Ésta técnica es ampliamente empleada para conocer las fases cristalinas de diferentes compuestos, esto se basa en la interacción de un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, el cuál al impactar con cristales de un

material altamente ordenado se dispersa, siendo la interferencia constructiva la que permiten el análisis de dicha dispersión en determinadas direcciones del espacio. Éste tipo de difracción es descrita por la ley de Bragg, que predice la dirección en la que se produce dicha dispersión y es asociada a diferentes arreglos cristalográficos con lo que podemos conocer las fases cristalinas del material analizado [50].

2.2.7 Voltamperometría cíclica

Éstas pruebas se realizaron en un potenciostato marca BAS modelo Epsilon a una velocidad de barrido de 100 mv/s en disolución acuosa 0.1M de NaOH, empleando como electrodo de trabajo una película de TiO₂ comercial sobre Ti^o, y nanotubos de TiO₂, como electrodo auxiliar se empleo un alambre de platino así como un electrodo de referencia Ag/AgCl. Esta técnica electroquímica se basa en aplicar un barrido de potencial entre el electrodo de trabajo y la referencia, en sentido catódico como anódico, iniciando en un valor de potencial inicial E_i hasta un valor final E_f, de estas pruebas se mide la corriente entre el electrodo de trabajo y el Auxiliar, obteniendo gráficos de (I Vs E) del cuál se pueden obtener parámetros termodinámicos como son el potencial de pico anódico y catódico (E_{pa} E_{pc} respectivamente) así como las corrientes asociadas a estos procesos [48].

2.2.8 Reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa, DRS (por sus siglas del inglés, Diffuse Reflectance Spectroscopy) fue obtenida empleando un espectrofotómetro USB2000+F0009 marca Ocean Optics equipado con una sonda R400-7-UV/Vis. Éstos espectros nos permiten asociar la concentración de la muestra con la intensidad del espectro de infrarrojo, a través del coeficiente de Kubelka-Munk [51].

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

momento de iniciar el anodizado, concentración que va en incremento al aumentar el largo de los nanotubos.

2.5 Caracterización de electrodos nanoestructurados.

2.5.1. Morfología del depósito electroforético.

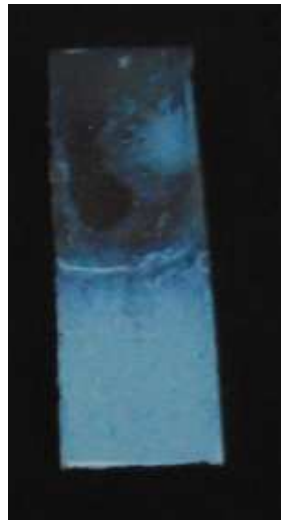


Figura 18. Placa de titanio con nanopartículas de TiO_2 electroforéticamente depositados.

En la figura 18, se muestra una imagen a macroescala de las películas electroforéticamente obtenidas, siguiendo la metodología antes descrita, en la que se observa la homogeneidad de las películas, mientras que en la figura 19, se observa la morfología de las mismas a una escala nanométrica, en la cual se aprecia una película mesoporosa homogénea, en la que se aprecian conglomerados porosos de nanopartículas esféricas.

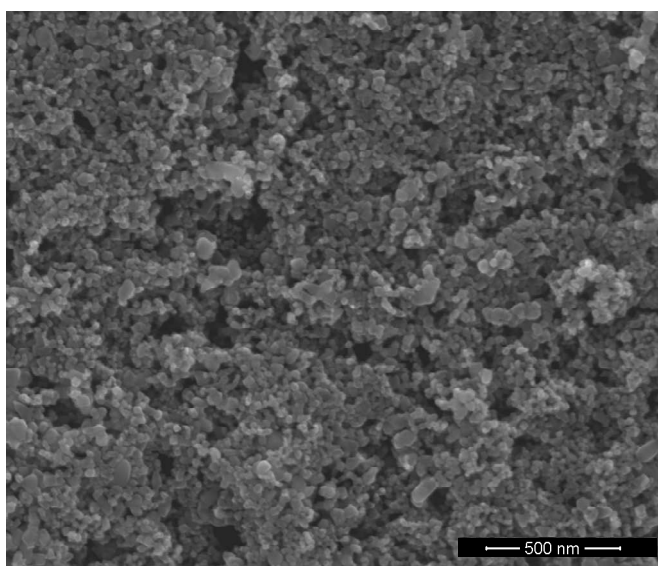


Figura 19. Imagen obtenida por SEM con un aumento de 50,000 X de nanopartículas electroforéticamente depositadas sobre titanio metálico.

Por otro lado, el espesor de las películas de nanopartículas, electroforéticamente depositadas sobre las placas de titanio, fue medido por perfilometría, con lo cual fue posible determinar el espesor de estos depósitos el cual corresponde a 25 μm de acuerdo con lo mostrado en la figura 20. En esta imagen se aprecia la irregularidad de la superficie de dichas películas lo que concuerda con el aspecto que presentan a macro y nano escala.

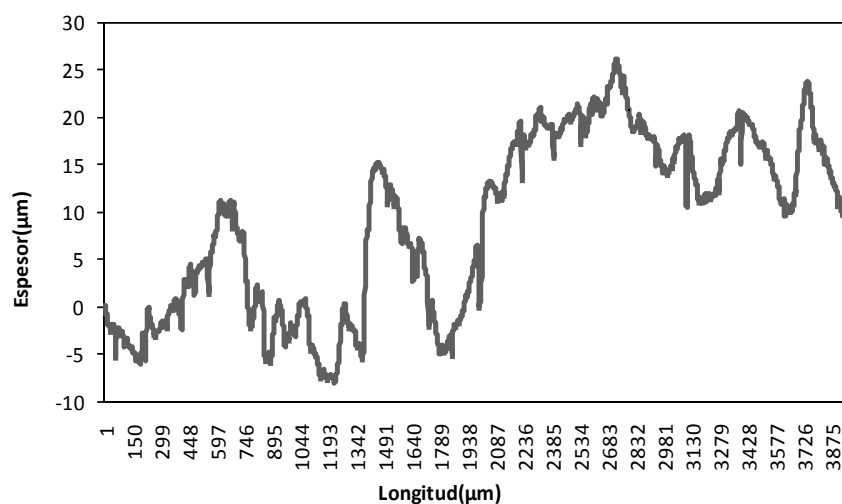


Figura 20. Perfilometría de placas de Ti^0 recubierta con TiO_2 degussa p-25.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es Información clasificada como reservada de conformidad con el Artículo 110, de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Ray Energy Dispersive Spectrometry), para lo cual, se analizaron diferentes zonas de las películas, la primera grafica mostrada en la figura 23, corresponde a nanotubos de TiO_2 descubiertos (A) y la segunda, a la capa compacta de TiO_2 que recubre las estructuras nanotubulares (B). Espectros que se observan en la figura 17, donde destacan la presencia de Ti, O, Fe y P en diferentes proporciones.

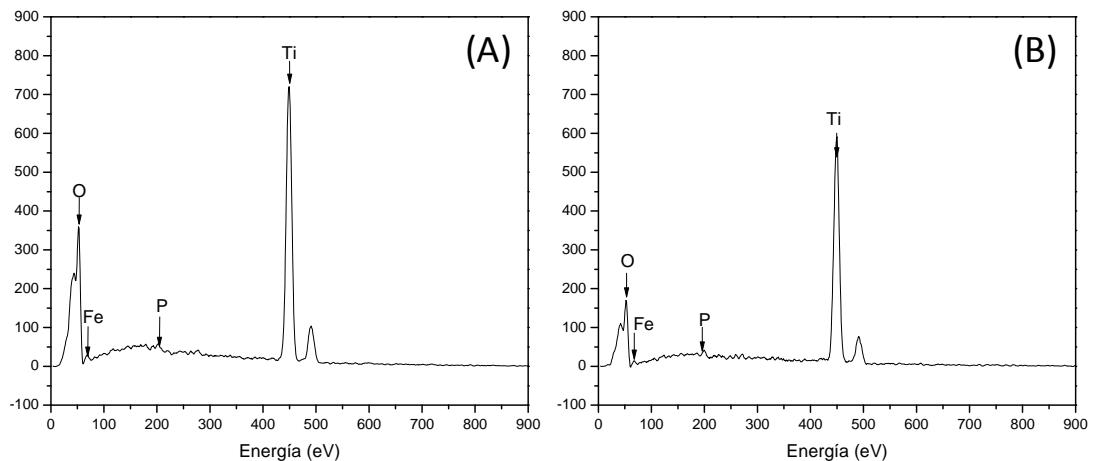


Figura 23. Espectroscopía de energía dispersa para películas de nanotubos de TiO_2 (A) expuestos, y capa compacta de TiO_2 (B).

Por otro lado, en la traba 2, se muestra un promedio de las proporciones de los elementos Fe, P, O y Ti obtenidas para diferentes áreas de una misma película, donde se puede observar una gran diferencia entre las proporciones en peso del titanio con respecto al oxígeno que conforman el TiO_2 de los anodizados de titanio, mismas que son diferentes de la proporción de TiO_2 puro, para las cuales el porcentaje en peso de titanio, es 67.94% contra 32.06 de oxígeno.

Para el caso del análisis realizado a los nanotubos él % de Ti es de 74.47 con un 23.125 de oxígeno, No obstante el espesor de la capa de nanotubos es relativamente delgada, y la diferencia puede ser una medición del sustrato en estas películas también encontramos la presencia de Fe en 1.8115% y P en 59.5.

En la capa compacta de óxido de titanio, la proporción del oxígeno es de 44.86%, y 45.43% de Ti, con 3.76% de Fe y 1.94% de, observando esto podemos notar una mayor presencia de impurezas en la capa compacta, así como una proporción similar

entre el oxígeno y el Titanio, lo que nos habla de la presencia de TiO_x o el enlace del Oxígeno con hidrogeno, no obstante esto último puede ser descartado debido al tratamiento térmico al que se fue sometida la película de TiO_2 .

Tabla 2: Proporción elemental de los nanotubos y la capa compacta de TiO_2 obtenidas por anodizado

Elemento	% peso	% peso
	Nanotubos	Capa compacta
O	23.125	44.86
Fe	1.815	3.76
P	0.595	1.94
Ti	74.47	45.43

Así mismo, la presencia de P y Fe es debida a las impurezas que presenta el sustrato al momento de hacer el anodizado, así como al electrolito compuesto de H_3PO_4 . Sin embargo como se observa en los análisis de RAMAN y reflectancia difusa las propiedades como el E_g y la respuesta de Raman no distan en gran manera de las obtenidas para nanopartículas comerciales de TiO_2 P-25 Degussa, lo que nos permite comparar las películas de óxido metálico obtenidas por nosotros con su contraparte comercial.

2.5.4 Cronoamperometría

Estos experimentos fueron monitoreados siguiendo la evolución de la corriente con respecto al tiempo, para entender mejor el mecanismo de formación de los mismos. En la figura 23, observamos el cronoamperograma obtenido durante la formación de los nanotubos de TiO_2 . En el cual se puede observar que al momento de iniciar el proceso de anodizado la corriente asociada a este proceso, disminuye con una caída abrupta en la misma, lo cual puede atribuirse a la formación del óxido metálico en una capa compacta, lo que es seguido de un pequeño incremento de la corriente, proceso asociado a la formación de los poros en la película compacta de TiO_2 , seguido de un nuevo descenso paulatino de la misma que puede ser atribuido a la

disolución de TiO_2 por el ión fluoruro así como a la formación del nuevo óxido metálico, lo que sería concordante con el modelo de las tres etapas para la formación de nanotubos de TiO_2 .

Un análisis minucioso de la primera hora de la oxidación electroquímica muestra, pequeños incrementos periódicos de la corriente que corresponde al modelo de formación de capa por capa, mismo que concuerda con la forma anillada mostrada en las imágenes SEM en este mismo apartado, lo que nos permite suponer que la formación de nanotubos de TiO_2 bajo estas condiciones se lleva a cabo por el modelo de formación de nanotubos de capa por capa [30, 31].

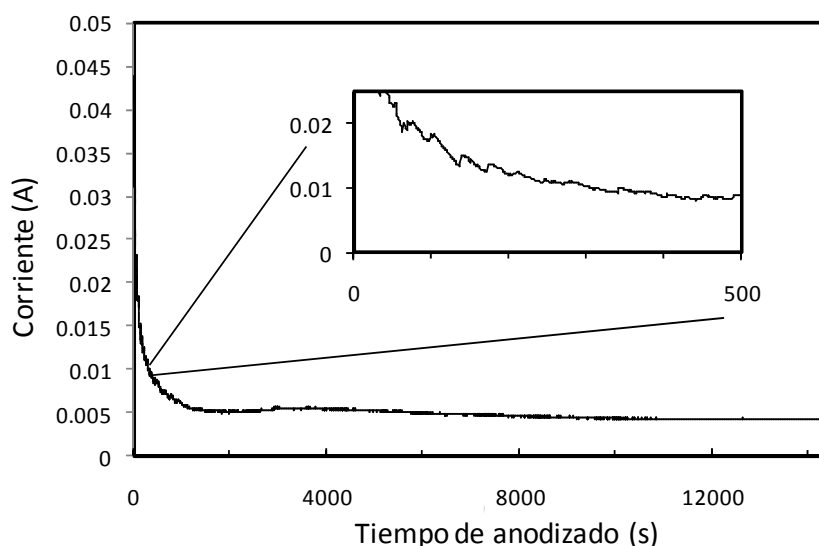


Figura 24. Cronoamperometría obtenida durante el anodizado de placas de titanio por 4 horas en H_3PO_4 0.5M y NaF 0.1M.

La figura 24, no solo nos permite observar la evolución de la corriente durante la formación de los nanotubos de TiO_2 , con estos gráficos también nos es posible calcular la masa del depósito, integrando el área bajo la curva del proceso de formación de TiO_2 , empleando la ley de Faraday, la cual nos permite relacionar la carga (Q) del proceso, que en este caso es de 36.71C, con la masa involucrada en el mismo, tomando en cuenta que para el proceso de formación de TiO_2 solo el 60% de la corriente total corresponde al proceso de formación nanotubos. De acuerdo con lo reportado por De-Sheng Kong que considera la corriente total como la suma de las

contribuciones de todos los iones involucrados en el proceso, es decir F^- , O^{2-} y Ti^{4+} , por lo que se resta a la corriente total la contribución del ion fluoruro que corresponde al 40% de la corriente total .

$$g = \frac{0.6Q}{zFA_g} * PM_{TiO_2} \quad \text{Ecuación (14)}$$

Donde (z) es el número de electrones equivalentes, que para este caso es de $4e^-$, (F) es la constante de Faraday la cual es de 96485 C/mol, (A_g) es el área geométrica de la película de TiO_2 y (PM) es el peso molecular del TiO_2 . Lo que resulta con una masa de TiO_2 de 0.0045 g/cm^2 [52].

2.5.5 Espectroscopia Raman.

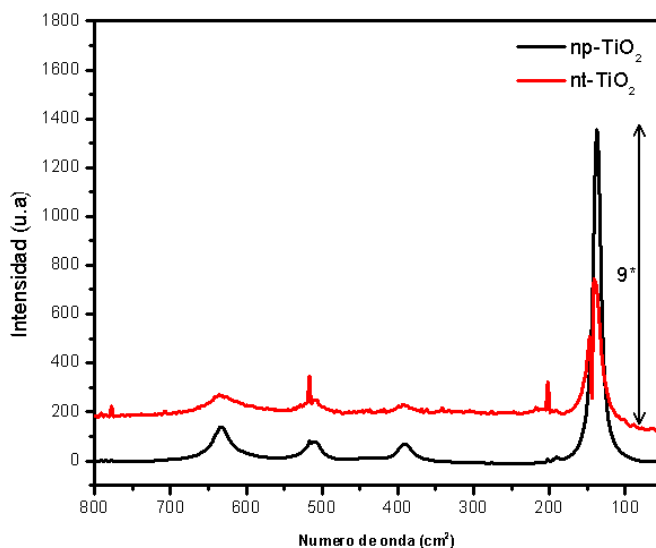


Figura 25. Espectroscopia Raman de placas de Ti^0 con películas de TiO_2 nanoparticulado y nanotubular.

En la figura 25, se muestra el espectro Raman de las placas de titanio, con películas de TiO_2 sobre nanotubos y nanopartículas, los cuales muestran señales que pueden ser asociadas a la fase anatasa de este óxido, ya que este arreglo cristalográfico presenta 6 señales características para un monocristal, de acuerdo a

lo reportado por Ohsaka en 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 513 cm^{-1} , 519 cm^{-1} y 639 cm^{-1} , con lo anterior nos es posible asociar las señales presentes en 200 cm^{-1} , 393 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 644 cm^{-1} , de los espectros mostrados en la figura 25, con la fase anatasa, no obstante tenemos señales menores en 200 cm^{-1} , 432 cm^{-1} que pueden atribuirse a otro arreglo cristalográfico particularmente Rutilo [53, 54, 55].

2.5.6 Difracción de Rayos X.

Posteriormente a la obtención de los anodizados de la placa de titanio y de su sinterizado se realizó la caracterización por difracción de rayos X con un equipo Bruker modelo AXS-D8 con un emisor de Cu Ka ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$) para conocer las fases cristalinas presentes en las películas nanotubulares.

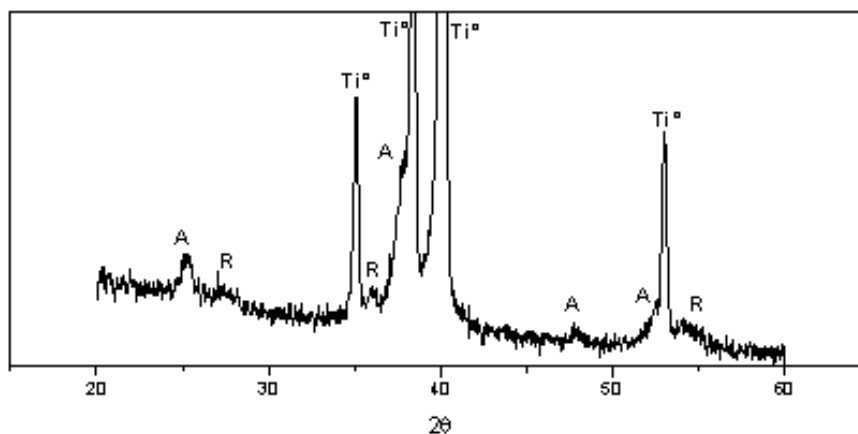


Figura 26. Difractograma de ángulo rasante de TiO_2 nanotubular sobre titanio metálico donde (A) es la fase anatasa y (R) es la fase Rutilo.

En la figura 26, observamos a primera vista las señales que competen al sustrato metálico presentes en 35 , 37 , 40 y $53^\circ 2\theta$, no obstante las señales de las estructuras cristalinas resultan apenas visibles. En una observación detallada del gráfico, encontramos los picos de las fases anatasa y rutilo ubicados en 26 , 38 , 48 y 54 grados para la anatasa y en 27 , 36 y 55 grados para el rutilo. La intensidad de éstas es debido al espesor de la película del semiconductor, no obstante el equipo nos permite calcular la relación de estas estructuras cristalinas la cuales se encuentran en una proporción de 4:1 de anatasa y de rutilo [56].

2.5.7 Factor de Rugosidad.

La figura 27, se muestran los voltamperogramas obtenidos con la metodología antes descrita, de estos gráficos nos es posible integrar el área bajo la curva del proceso de reducción próximo a los 900 mV, para conocer la carga asociada a este proceso, la cual es de 1900 mC/cm².

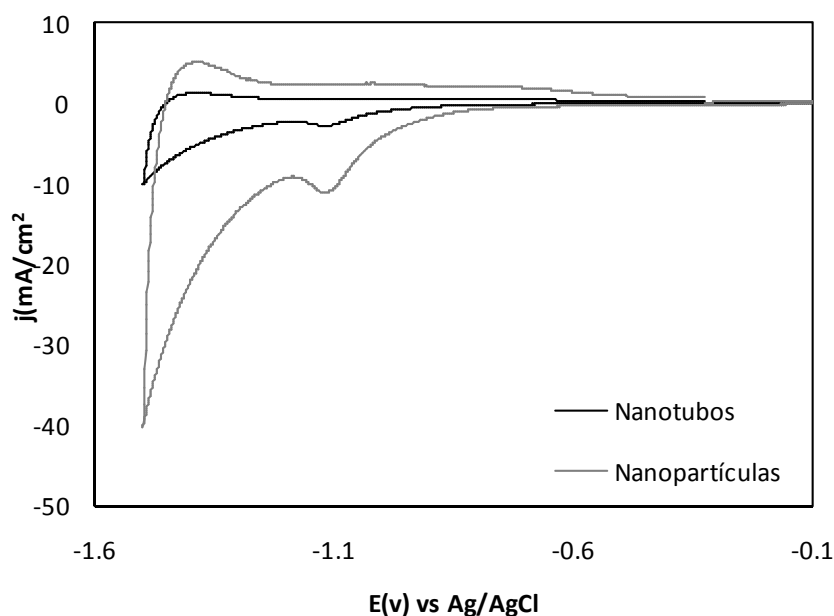


Figura 27. Voltamperograma cíclico obtenido con nanopartículas de TiO₂ depositadas sobre Ti⁰ (línea gris), y nanotubos de TiO₂ (línea negra) a una velocidad de barrido de 100 mV/s en una disolución de NaOH 1M.

Teniendo una carga teórica reportada para el TiO₂ P-25 Degausa de 230.4 μC/cm² y una área específica (A_e) de 50 $\frac{m^2}{g}$ para las nanopartículas y 30 $\frac{m^2}{g}$ para los nanotubos [8], podemos emplear las siguientes ecuación para determinar el factor de rugosidad.

$$fr = \frac{Q_{pas}}{Q_r \cdot A_e \cdot \frac{m^2}{g}} \cdot 10^3 \frac{cm^2}{m^2} \quad \text{Ecuación (15)}$$

Donde (f_r) es el factor de rugosidad, (Q_r) es la carga real y Q_{p25} es la carga teórica, lo que nos da un factor de rugosidad de 145 para las nanopartículas.

Aplicando estas mismas ecuaciones para la carga obtenida con las películas nanotubulares, bajo las mismas condiciones, de 1240 μC obtenemos un factor de rugosidad de 720.86.

Ya que el factor de rugosidad está dado por la relación entre el área electro-activa (A_e) y el área geométrica (A_g) nos es posible obtener el A_e que presentan las películas de nanopartículas y nanotubos de TiO_2 .

$$f_r = \frac{A_e}{A_g} \quad \text{Ecuación (16)}$$

$$A_e = f_r * A_g \quad \text{Ecuación (17)}$$

La cual para el caso de las nanopartículas que presentan un área geométrica de 1.43 m^2 presenta un área electro-activa de 207.35 cm^2 mientras que las películas nanotubulares cuya área geométrica corresponde a 1 cm^2 presentan un área electro-activa de 720.86 cm^2 . Lo que permitirá aprovechar una mayor área en procesos electroquímicos para las películas formadas por oxidación electroquímica [57].

2.5.8 Band gap.

Como se mencionó con antelación en el capítulo 1, la energía de banda prohibida o band gap (E_g) es una propiedad determinante en los semiconductores. Típicamente la espectroscopia ultravioleta visible es una técnica que nos permite obtener la E_g , particularmente la espectroscopia de reflectancia difusa, la cual es la reflexión en todas las direcciones de la luz incidente, ésta nos permite determinar los valores de E_g en películas o dispersiones coloidales, aplicando el coeficiente de Kubelka-Munk (K/S) a dichos espectros, empleando la Reflectancia (R_t) de las películas semiconductoras donde (K/S) es obtenido con la siguiente ecuación.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación (18)}$$

En la figura 28, se observa el espectro de reflectancia difusa una vez que es aplicado el coeficiente K/S obtenido a películas semiconductoras de TiO_2 empleando un espectrofotómetro USB2000+F0009 marca Ocean optics, equipado con una sonda R400-7-UV/Vis.

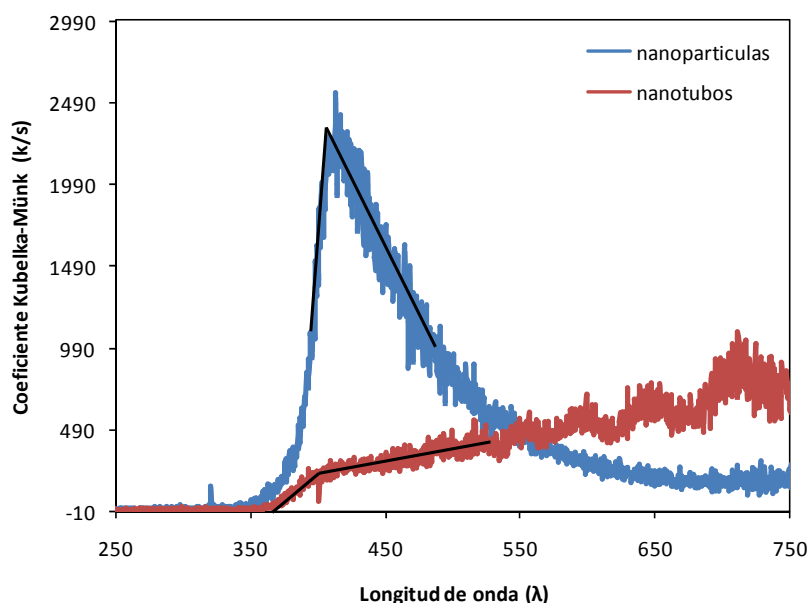


Figura 28. Espectros de reflectancia difusa de nanopartículas (línea azul) y nanotubos (línea roja), sobre el sustrato de titanio metálico.

A partir de la figura 28 es posible obtener los valores de band-gap para las películas de TiO_2 nanoparticulado y nanotubular, valores obtenidos en el punto donde cambia la pendiente, como se muestra en la figura 28; en la cual se puede apreciar una adsorción en 413.3 nm para las nanopartículas típicamente asociada al band gap del TiO_2 la cual corresponde a un E_g de 2.99 eV. Por otro lado el espectro obtenido para los nanotubos presenta en 393.8 nm, una señal también atribuida al band-gap de este material, que en éste caso corresponde a 3.14 eV. En este mismo espectro se pueden observar la oscilación del mismo lo cual, se ha reportado como la interferencia entre la película del óxido y el sustrato metálico, es decir la señal ondulante es propia del sustrato metálico ya que la película de TiO_2 es de poco espesor [51].

Capítulo 3

Preparación y caracterización de celdas solares sensibilizadas con complejo de tris (4,4'-dicarboxilo-2,2'-bipiridina) Ru(II) acoplado a Dendrímeros PAMAM generación 4.0 sobre dióxido de titanio nanotubular y nanoparticulado.

3.1 Preparación de fotoánodos.

3.1.1 Preparación de fotoánodos nanotubulares y nanoparticulados sensibilizados con Ru(II)bpy₃.

La preparación de los fotoánodos se realizó por la inmersión de películas de TiO₂ nanoparticuladas y nanotubulares sobre titanio metálico (Ti/TiO₂-Nps, Ti/TiO₂-Nts) descritas en el capítulo 2. El complejo de (Ru(II)bpy₃) fue sintetizado en el grupo de trabajo [56].

La sensibilización de Ti/TiO₂-Nps y Ti/TiO₂-Nts se realizó posterior al sinterizado o en su defecto las películas fueron humedecidas con acetonitrilo y calentadas a 120 °C, con la finalidad de retirar la humedad del electrodo. El sensibilizado se llevó a cabo durante 24 h en una solución de 2 x 10⁻⁴ M de Ru(II) bpy₃ y 2 x 10⁻² M de ácido deoxicólico (DCA) en MeOH. El ácido deoxicólico es un aditivo que se emplea con la finalidad de inhibir el efecto del secuestro de carga foto-generado [57].

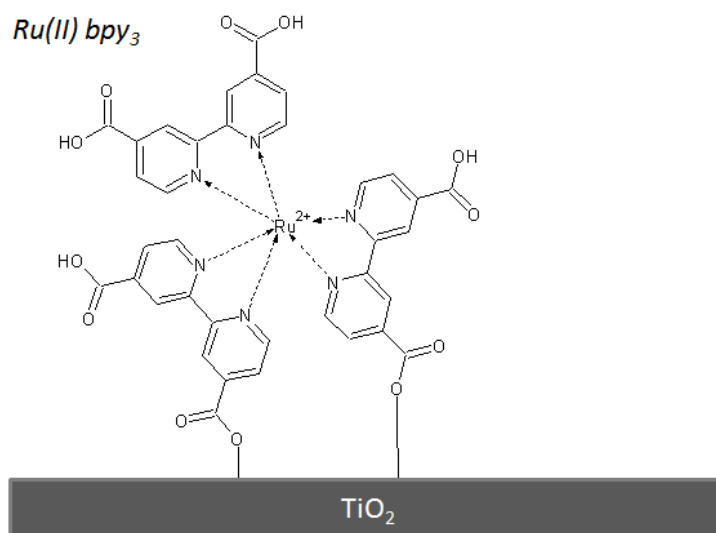


Figura 29. TiO₂ sensibilizado con Ru(II) bpy₃.

3.1.2 Acoplamiento de Dendrímero PAMAM G 4.0 a películas de dióxido de titanio.

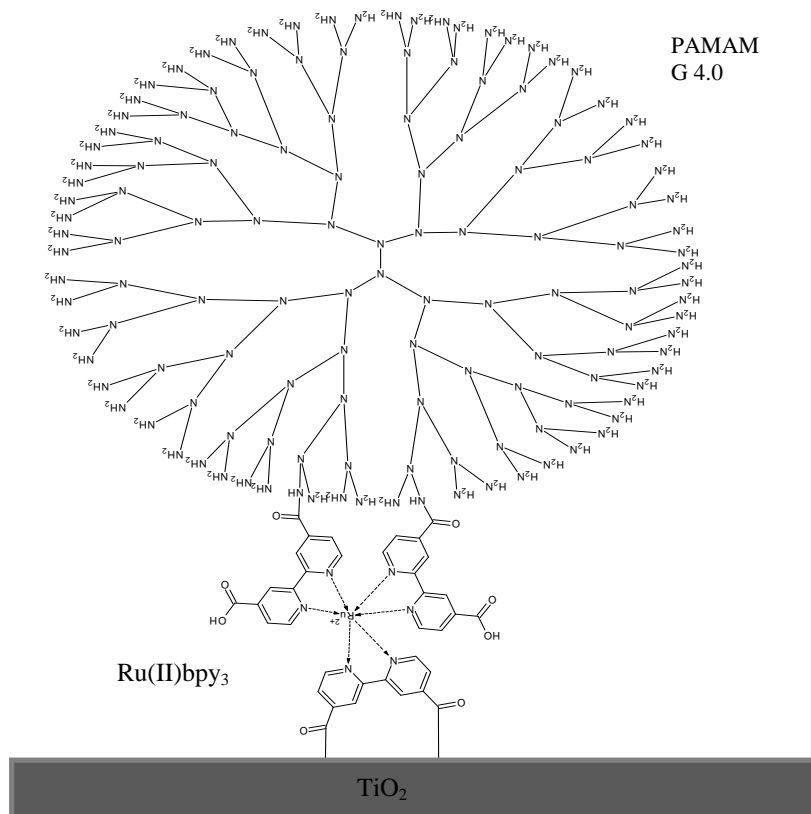


Figura 30. TiO₂ sensibilizado con Ru(II) bpy₃, modificados con dend meros PAMAM generación 4.0.

Para unir el dend mero PAMAM G-4.0 al sensibilizador Ru(II) bpy₃ se sumergen los fotoánodos previamente modificados con el complejo de Ru (II), en una disolución 10mM de clorhidrato de 1,3-dimetilamino-propil-3-etilcarbodimida (EDC) en metanol con 80 m de dend mero PAMAM G-4.0 durante 24 h, generando el enlace peptídico con los grupos carbonilo presentes en el Ru(II) bpy₃ y los grupos amino del dend mero[54].

3.2 Preparación de DSSCs.

Las celdas solares fueron ensambladas en un arreglo tipo sándwich presionando cara-a-cara un electrodo de TiO₂ nanoparticulado o nanotubular previamente

sensibilizado, empleado un cátodo de ITO recubierto con ácido cloroplatínico, separados por una película polimérica de 160 μm de espesor, que evita el corto circuito en el dispositivo, el área efectiva de la celda es de 0.28 cm^2 y es controlada por una perforación en la película separadora, en la cual se coloca el electrolito que consta de una solución de I_2/LiI (0.015/0.3 M) en carbonato de propileno [57].

3.3 Metodología para la caracterización de foto ánodos y DSSCs.

3.4.1 Espectroscopia Infrarroja.

Se empleó un espectrofotómetro Nexus marca Thermo-Nicolet con una resolución de 4.0 cm^{-1} y un ángulo de reflectancia especular de 45° para realizar las pruebas de espectroscopia de infrarrojo a los fotoánodos, tanto con los agentes sensibilizadores como sin ellos, con el fin de corroborar la presencia del complejo de Ru(II) bpy_3 así como del dendrímero G4.0.

3.4.2 Espectroscopia de Fotocorriente Estacionaria.

La espectroscopia de fotocorriente estacionaria (IPCE vs λ) nos permite conocer la eficiencia de fotones convertidos a electrones en función de la longitud de onda, para esto se irradiaron las DSSC con luz monocromáticas de 350-600 nm, para lo cual se empleó una lámpara de Xe 100W modelo 6257 acoplada a un monocromador modelo 77250 marca Thermo-Oriel acoplado a un potencióstato-galvanostato IM6 marca Zahner.

3.4.3 Transitorios de fotopotencial a circuito abierto.

Con los transitorios de potencia a circuito abierto (E_{OC} vs. t), podemos observar el comportamiento de la celda a ciclos de iluminación y obscuridad, es decir nos permite observar la regenerabilidad de la celda, el potencial máximo alcanzado y el tiempo que toma en descargarse cuando la iluminación es suspendida. Estos se

obtuvieron, empleando un potencióstato-galvanostato IM6 marca Zahner, una lámpara de tungsteno-halógeno MR16 12V-50W marca GE equipado con un reflector dicróico EXN, que provee de una intensidad luminosa de 9.8mW/cm^2 , 400-800nm.

3.4.4 Curvas de Descarga.

Las curvas de descarga son obtenidos al graficar la corriente I (A) contra el potencial E (V), de estos gráficos es posible obtener parámetros que nos dan información acerca de la efectividad de estos dispositivos al ser fotoestimulados, estos parámetros son, la eficiencia de fotoconversión (η), potencial a circuito abierto (E_{oc}), factor de llenado (ff).

Para obtener estos parámetros de las celdas, se utilizaron los equipos empleados para los transitorios de fotopotencial a circuito abierto, mas una resistencia variable de $52\text{k}\Omega$ y un multímetro marca steren, para monitorear la corriente al modificar la resistencia.

3.4.5 Espectroscopia de Impedancia electroquímica.

(PEIS) del inglés (Photo Electrochemical Impedance Spectroscopy), la impedancia electroquímica se realizó empleando la fuente de iluminación empleada para efectuar las curvas de descargas, la PEIS se realizó con el potencióstato Zahner modelo IM6 para lo cual se aplica un potencia a corriente alterna (a.c) de una amplitud de $\pm 10\text{mV}$ en un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 50mHz con un potencial aplicado de corriente directa (d.c) correspondiente al E_{oc} del dispositivo.

3.5 Caracterización de Fotoánodos.

3.5.1 Espectros de infrarrojo.

En la figura 31, se muestran los espectros de infrarrojo para los electrodos conformados empleando nanotubos de TiO_2 sin sensibilizar, línea A, sensibilizados

con el complejo Ru(II)bpy₃ línea B y Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O Línea C, a primera vista podemos observar la diferencia entre los electrodos, por un aumento en el número de señales en los electrodos sensibilizados respecto al electrodo libre en el cual se aprecian 4 señales las cuales aparecen a 842.78, 1436.45, 1651.76, 3229.96 cm⁻¹. De las cuales, la primer señal de 842.78 corresponde a los enlaces Ti-O-Ti y la última en 3229.96 es correspondiente a los grupos OH presentes en la superficie del electrodo y pueden ser tanto por los grupos HO-Ti ó por la humedad presente en la muestra. Mientras que las otras señales en 1436 y 1651 las cuales pueden pertenecer a grupos funcionales tales como C=C, C=O que pueden ser impurezas presentes en el TiO₂ nanoparticulado [58, 59, 60].

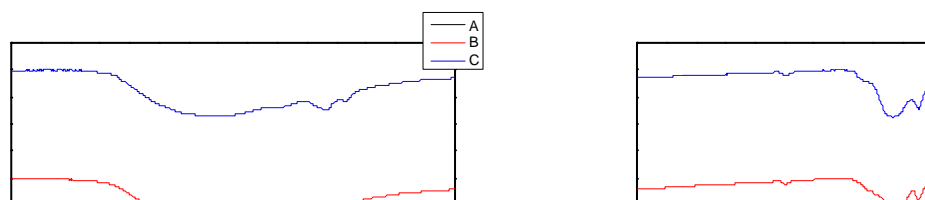


Figura 31: Espectroscopia de infrarrojo para nanopartículas de TiO₂ libre de colorante (A), sensibilizadas con ADC y Ru(II)bpy₃ (B) y con Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O (C).

El espectro que corresponde al TiO₂ nanoparticulado sensibilizado con el complejo de Ru(II)bpy₃ presenta un mayor número de señales que en la línea A, estas señales aparecen a 845, 1371, 1432, 1544, 1615, 1942, 2942, 3283 cm⁻¹; las cuales se pueden atribuir al los enlaces Ti-O-Ti, en 845cm⁻¹, así como a los grupos OH, igualmente se repiten las señales en 1432 y 1615 cm⁻¹ que corresponderían a las mismas impurezas de carbono que se presentaron en la línea A. Por otro lado las señales vistas en 1371cm⁻¹ es propia de los enlaces Ti-O que ancla el colorante a la matriz de TiO₂, mientras que la señal presentes en 1544 cm⁻¹ corresponden a los enlaces C-N; por otro lado 2942 cm⁻¹ se asocia a los grupos C-H presentes en el

ADC. La señal en 1996cm^{-1} corresponde a los enlaces C=C. A su vez, en la línea C, que corresponde al electrodo sensibilizado con $\text{Ru(II)bpy}_3\text{-Ru(II)bpy}_3\text{-PAMAM G4.O}$, se observan las señales presentes en la línea A y B, en $837, 1369, 1434, 1544, 1624, 1994, 2930, 3301\text{ cm}^{-1}$. Sumando a estas señales también se encuentran N-H en 3115 cm^{-1} lo que permite identificar la presencia de dendrímeros acoplado complejo de Ru(II)bpy_3 [58, 59, 60].

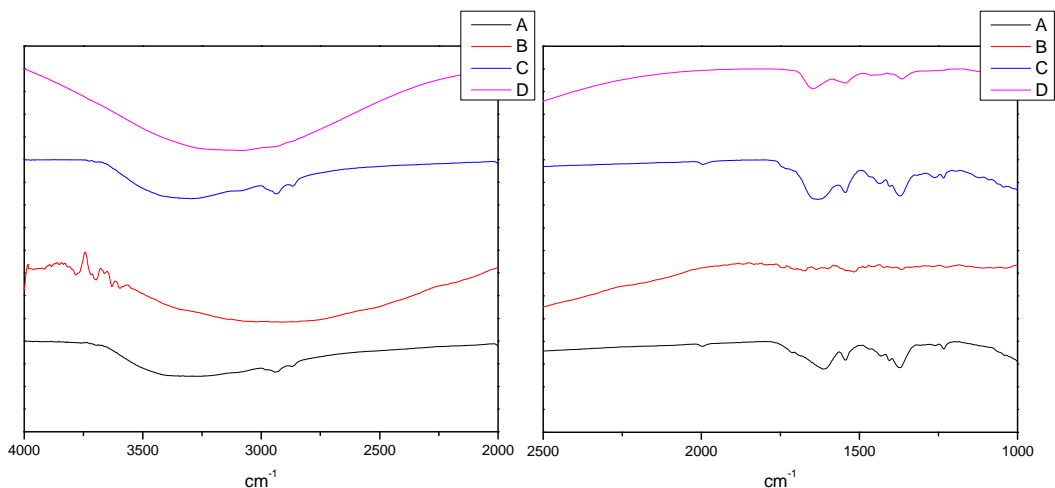


Figura 32. Espectroscopia de infrarrojo de nanopartículas de TiO_2 , sensibilizadas con ADC y Ru(II)bpy_3 A y con $\text{Ru(II)bpy}_3\text{-PAMAM G4.O}$ C, nanotubos sensibilizadas con ADC y Ru(II)bpy_3 B, y con $\text{Ru(II)bpy}_3\text{-PAMAM G4.O}$ D.

Con la finalidad de comprobar que la superficie de los electrodos de nanotubos de TiO_2 fueron sensibilizados, se realizó espectroscopia de infrarrojo y se comparó con la obtenida con las nanopartículas de TiO_2 , comparación que se muestra en la figura 32, en la que podemos observar los electrodos modificados con Ru(II)bpy_3 para nanopartículas y nanotubos en las líneas A y B respectivamente mientras que los modificados con $\text{Ru(II)bpy}_3\text{-PAMAM G4.O}$ se muestran en las líneas C y D para nanopartículas y nanotubos.

En estas comparativas podemos observar diferencias aportadas por el sustrato, no obstante la finalidad de las mismas es corroborar la presencia del complejo y/o el dendrímero según sea el caso, en el espectro de nanotubos sensibilizados con el complejo de Ru(II) (línea B), en este sentido, se aprecian señales en $773, 1049, \text{cm}^{-1}$ lo que se asocia con el TiO_2 mientras que la señal de 1049 cm^{-1} puede atribuirse a N-O esto debido a la composición de los nanotubos. Otras señales presentes son,

1334 cm^{-1} , propias de los enlace Ti-O del enlace TiO_2 con Ru(II)bpy_3 , 1506 cm^{-1} señal característica de enlaces C-N, 1615 cm^{-1} de los enlaces C=O, y una señal ancha característica de la presencia de humedad propia de los grupos OH, señales que resultan consistentes con los mostrados en la línea A.

Por otro lado, la línea D que se compara con la C, muestra el espectro obtenido para el electrodo modificado con Ru(II)bpy_3 -PAMAM G4.O, en este espectro solo se aprecia la presencia de OH en una banda ancha que es atribuida a la humedad de la muestra, la presencia de los grupos carbonilo el 1650 cm^{-1} , los enlaces C-N a 1546.4, 1466 cm^{-1} asociados a dobles enlaces C=C, también presenta señal en 1366.7 cm^{-1} que corresponde a enlace Ti-O entre el complejo y la matriz, así como la señal del TiO_2 en 721 cm^{-1} . Con esta evidencia podemos afirmar que los electrodos nanoparticulados presentan adsorción del complejo de Ru. Así como la unión de este al dendrímero, por otro lado los nanotubos de TiO_2 presentan la adsorción de complejo, más la evidencia no es suficiente para decir si el dendrímero se encuentra presente en el electrodo ya que la señal que nos permite corroborarlo se encuentra en la región ocupada por la señal de los grupos OH⁻, no obstante los IPCE presentan evidencia de ello, misma que se muestra más adelante [58, 59, 60].

3.5.2 IPCE vs longitud de onda.

El índice de fotocorriente estacionaria (IPCE), se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240(\text{eV}\cdot\text{nm})\times j_{ph}}{T \times \lambda \times I_0} \left(\frac{1}{A}\right) \quad \text{Ecuación (19).}$$

Donde (λ) es la longitud de onda dada en nm, (j_{ph}) es la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}$, (I_0) es la intensidad de la iluminación en W/m^2 y T corresponde a la transmitancia efectiva del flux de fotones incidentes. Así mismo con la finalidad de normalizar el comportamiento con el área efectiva de la celda, se emplea el valor de área de la misma, la cual corresponde a 0.28cm^2 , obteniendo así el gráfico presentado en la figura 33, 33 y 35.

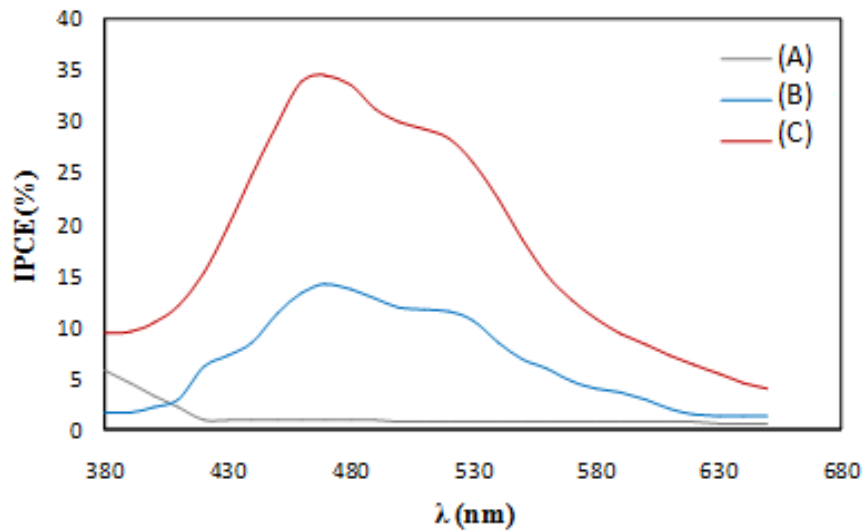


Figura 33. IPCE (%) vs λ para celdas solares ensambladas con electrodos nanoparticulados sin entintar (A), sensibilizada con Ru(II)bpy₃ (B), y con Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O (C).

En esta gráfica (Figura 33) se observa, el espectro de acción para las celdas conformadas con nanopartículas de TiO₂ libres de sensibilizador y sensibilizadas con Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O, y con Ru(II)bpy₃. En los cuales se aprecia el efecto del sensibilizado con respecto al uso de la película de óxido metálico libre de colorante, así como el comportamiento que presentan las DSSC cuando se añaden dendrímeros en el sensibilizador. A su vez, en la figura 33 se observan los espectros propios de las celdas ensambladas con las películas de nanotubos, en las mismas condiciones que las conformadas con nanopartículas, a simple vista podemos observar para ambas graficas, la mejora en la eficiencia de foto-conversión al emplear el complejo de Ru(II)bpy₃ comparadas con las celdas libres de sensibilizador. No obstante en ambos casos la eficiencia disminuye al incluir el dendrímero en las celdas, lo cual puede atribuirse a un efecto de bloqueo de los fotones por la presencia de los dendrímeros, es decir, los dendrímeros podrían estar generando una capa que bloquea la incidencia fotónica sobre la capa de colorante. Lo que se refleja en una menor generación de electrones y con ello la disminución de IPCE %.

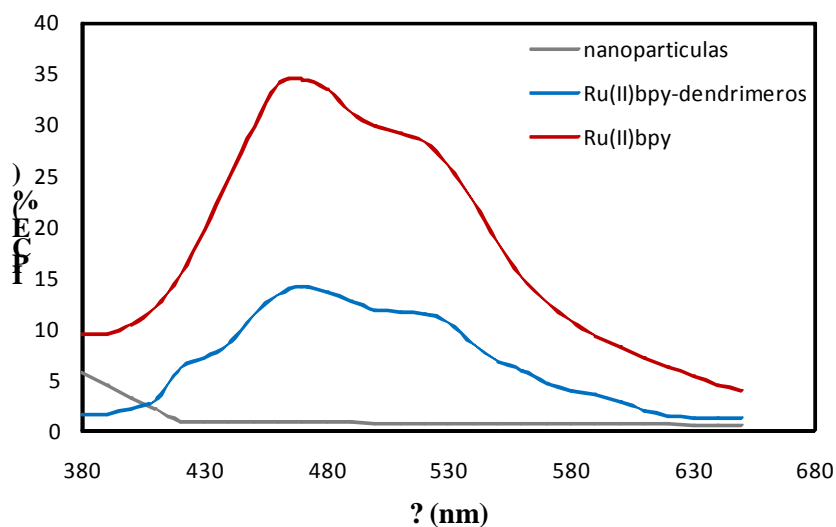


Figura 34. IPCE (%) vs λ para celdas solares ensambladas con electrodos nanotubulares sin entintar (línea Gris), sensibilizada con Ru(II)bpy₃ (línea roja), y con Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O (línea azul).

Un análisis comparativo del comportamiento de las celdas solares nanoparticuladas y nanotubulares, se muestra en la figura 34 en donde podemos observar la eficiencia de foto-colección de celdas con estos fotoánodos libres de sensibilizador y sensibilizados con Ru(II)bpy₃. A simple vista se puede apreciar una mejora en la fotocolección en las DSSC con óxido nanotubular que las conformadas con nanoparticulas comerciales. No obstante al analizarlas más a fondo estos espectros, se observa que las películas de nanotubos sin sensibilizar presentan mayor IPCE% y muestra dos incrementos en la fotoconversión a 580 y 460 nm, así como a 400nm, mientras que el comportamiento de la DSSC con las nanopartículas sin sensibilizar permanecen constantes hasta 400 nm, longitud de onda a la cual se estimula el dióxido de titanio y justifica la misma señal observada con los nanotubos, siendo las otras dos señales asociadas al gran número de impurezas que presenta esta capa de óxido metálico. Estas contribuciones pueden ser las que permiten la mejora en la IPCE % ya que la señal más intensa en las DCSS con Ru(II)bpy₃ en 460nm se sobrelapa con el incremento en la película nanotubular libre del tinte, en esta misma longitud de onda, y esta puede ser la razón del ensanchamiento de la misma al

compararla con las celdas conformada con nanopartículas como se aprecia en la figura 35.

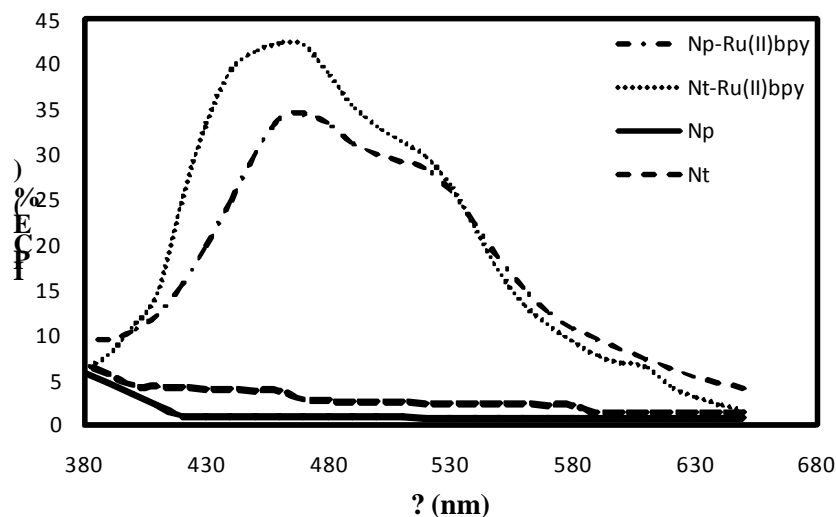


Figura 35: IPCE (%) vs λ para celdas solares ensambladas con electrodos nanotubulares (Nt) en y nanoparticulados (Np) sin sensibilizar y sensibilizados con Ru(II)bpy.

3.5.3 Transitorios de potencial a circuito abierto.

Los transitorios de potencial a circuito abierto, OPC (por sus siglas del inglés open potential circuit), son gráficos que muestran el comportamiento de las celdas solares, al pasar de períodos de iluminación a períodos de obscuridad en varios ciclos, esto permite observar el desempeño de los agentes sensibilizadores, es decir la estabilidad que presentan al paso de cortos períodos de tiempo, así como la capacidad que presentan de regenerarse y de retener la carga al no ser fotoestimulados. En las figuras 36 y 37 se presentan los OPC para DSSC ensambladas con nanopartículas y nanotubos respectivamente.

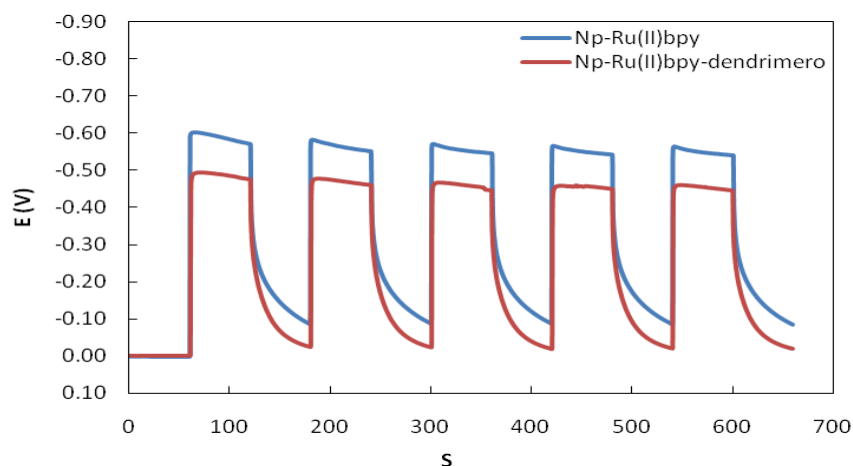


Figura 36. Transitorios de fotopotencial a circuito abierto de celdas solares ensambladas empleando electrodos nanoparticulados de TiO_2 sensibilizados con Ru(II)bpy_3 línea roja y con Ru(II)bpy_3 -PAMAM G4.O, línea azul.

La figura 36 muestra el OPC de las DSSC nanoparticuladas que inicia con un período de obscuridad en el cual termina con el incremento del potencial al comenzar el período de foto-estimulación, una vez que estos dispositivos alcanzan el máximo potencial, presentan una ligera caída del mismo conforme aumenta el tiempo. No obstante es notorio el efecto que presentan los dendrímeros en este tipo de dispositivos ya que las celdas que cuentan con ellos resultan más estables.

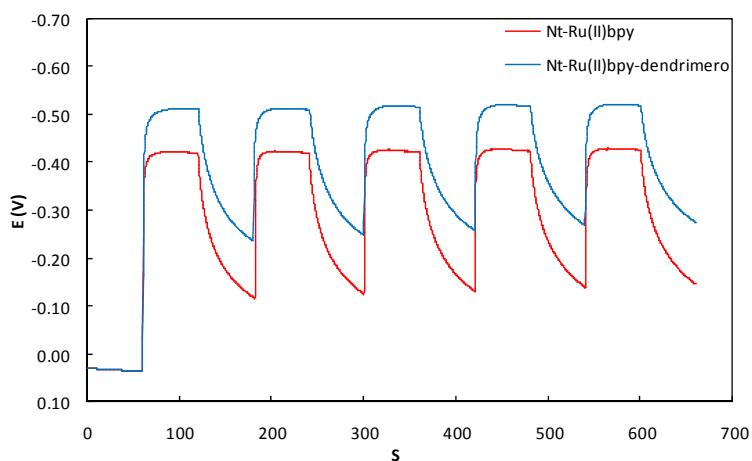


Figura 37: transitorios de fotopotencial a circuito abierto de celdas solares ensambladas empleando electrodos nanotubulares de TiO_2 sensibilizados con Ru(II)bpy_3 línea roja y con Ru(II)bpy_3 -PAMAM G4.O, línea azul.

En la figura 37, observamos el desempeño de las DSSC tanto en períodos de oscuridad como al ser irradiados por fotones, en estas gráficas podemos ver que alcanzan su mayor desempeño unos segundos después de iniciar los períodos de iluminación, sin embargo el potencial se mantiene constante al pasar los segundos, también se observa que al interrumpir la iluminación el potencial no decae inmediatamente, lo que implica que la celda conserva la carga por un x período de tiempo ya que durante estas pruebas no se pudo observar la relajación total del dispositivo, otro rasgo a resaltar es el aumento del potencial al incluir los dendrímeros en los dispositivos lo que nos da indicios de la mejora sustancial en el desempeño de las DSSC.

3.5.4 Curvas de descarga.

El desempeño de la celda fue evaluado por medio de las curvas de descarga, estas se obtuvieron controlando la corriente, obteniendo así un potencial en función de la misma. De estos gráficos nos es posible obtener información termodinámica de las celdas, tales como potencial a circuito abierto (E_{oc}), factor de llenado (ff).

$$ff = \frac{P_{max}}{E_{oc} \cdot j} \quad \text{Ecuación (20).}$$

Eficiencia de fotoconversión ($\eta\%$).

$$\eta\% = \left(\frac{E_{oc} \cdot j \cdot ff}{0.88 \cdot P_{max}} \right) * 100 \quad \text{Ecuación (21).}$$

Donde P_{max} es igual a 9.2 mW/cm^2 y 0.88 es la transmitancia efectiva del ITO.

En la figura 38 se aprecian las curvas de descarga que obtenidas para celdas nanoparticuladas tanto con Ru (II) bpy3, como con Ru (II) bpy3-PAMAM G4.O a simple vista estas curvas no indican que el desempeño de las celdas mejore

significativamente con el uso de dendrímeros. Sin embargo al observar los valores termodinámicos de la celdas, notamos un incremento considerable en el ff, parametro relacionado con los procesos de separación de carga general en el dispositivo, con lo que podemos decir que si bien la potencia máxima, la corriente de los dispositivos y el $\eta\%$ no cambian y es virtualmente el mismo, los procesos globales de la celda se ven notoriamente mejorados.

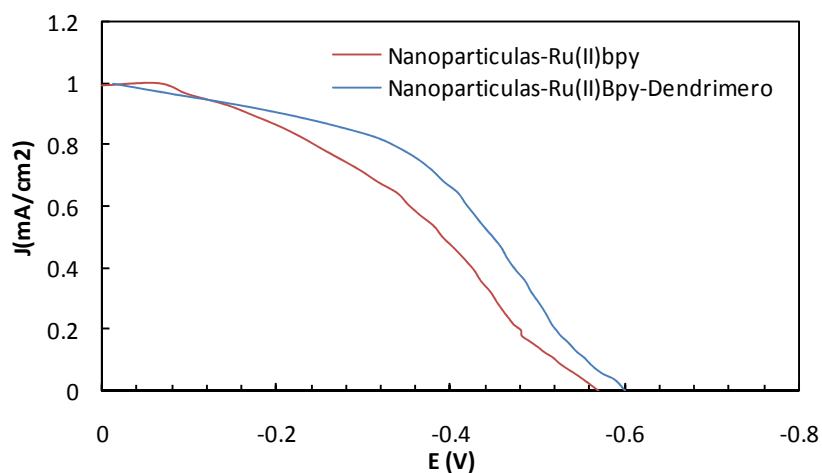


Figura 38. Curvas de descargas de DSSC ensambladas empleando fotoánodos con nanopartículas de TiO_2 empleando el complejo de Ru(II)bpy_3 (línea roja) , Ru(II)bpy_3 -PAMAM G4.O línea azul.

Tabla 3: Parámetros fotovoltaicos obtenidos para las DSSC nanoparticuladas, donde P_{max} , ff y η corresponden a la potencia máxima, factor de llenado y eficiencia de fotoconversión global, mientras que I_{max} es la corriente máxima y E_{max} el voltaje máximo.

Electrodos					
	I_{Max} (uA)	E_{MAX} (V)	P_{max}	^aff	$^b\eta(\%)$
Nanopartículas-Ru(II)bpy	279	-0.57	0.044	0.24	3.57
Nanopartículas-Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.O	280	-0.6	0.18	0.47	3.28

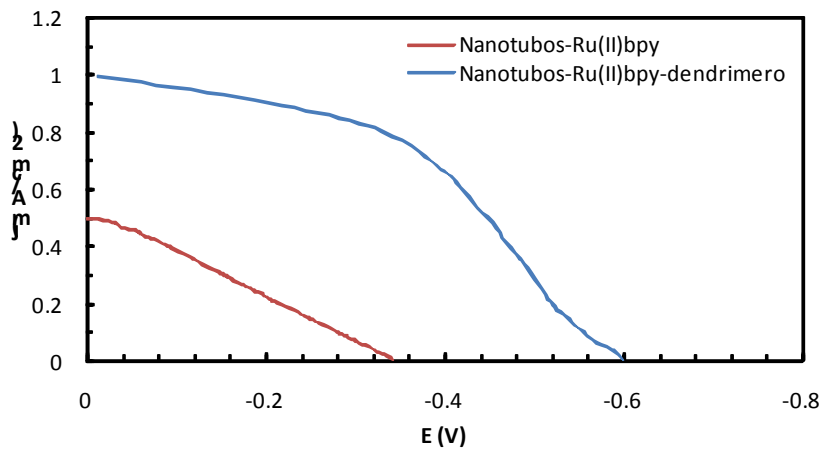


Figura 39. Curvas de descargas de DSSC ensambladas empleando fotoánodos con nanotubos de TiO_2 empleando con Ru(II)bpy_3 (línea roja) y Ru(II)bpy_3 -PAMAM G4.O (línea azul).

En la figura 39, se observa la comparativa de DSSC nanotubulares, las cuales fueron sensibilizadas con Ru(II)bpy_3 así como con Ru(II)bpy_3 -PAMAM G4.O En estas curvas se aprecia una mejora sustancial en el desempeño de estos dispositivos al emplear los dendrímeros que prácticamente duplica el voltaje máximo de 0.34mV a 0.6mV y duplica la corriente de 144 a 249 μA , además de triplicar la eficiencia de las celdas 0.7 a 2.38 %, no obstante los procesos de separación de carga resultan poco modificados de acuerdo con los valores que podemos observar en el ff donde decae de 0.4 a 0.3 valores mostrados en la tabla 4.

En este sentido, el trabajo reportado por Toshio Nakashima et al se emplean dendrímeros de tipo fenilazometilo con nanopartículas de TiO_2 , reportan una mejoría en la eficiencia de fotoconversión con un máximo de 6.5, mientras que el factor de llenado no presenta cambios significativos con 0.53, lo que concuerda con el desempeño de nuestras celdas nanotubulare, por otro lado Chien Chon Chen et al, reporta una eficiencia de 0.13% para celdas solares conformadas con nanotubos de TiO_2 obtenidos en condiciones similares a las nuestras [34,35].

Tabla 4: Parámetros fotovoltaicos obtenidos para las DSSC nanotubulares, donde P_{max} , ff y η corresponden a la potencia máxima, factor de llenado y eficiencia de fotoconversión global, mientras que I_{max} es la corriente máxima y E_{max} el voltaje máximo.

Electrodos					
	I_{Max} (uA)	E_{MAX} (V)	P_{max}	^{a}ff	$^{b}\eta(\%)$
Nanotubos-Ru(II)bpy	144	-0.34	0.039	0.4	0.71
Nanotubos-Ru(II)bpy-Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.0	279	-0.6	0.21	0.31	2.38

En la tabla 5, podemos ver la comparación del comportamiento de estos dispositivos, De manera general, se puede decir que para ambos casos el uso de dendrímeros es beneficioso para estos dispositivos ya que en general se ven mejoradas algunas de sus características como es la eficiencia de fotoconversión en los dispositivos nanotubulares y el factor de llenado en los dispositivos nanoparticulados. No obstante aun no podemos indicar con certeza cuál es el efecto de los dendrímeros en estos dispositivos. En el caso de los fotoánodos nanotubulares, estos resultados indican que se mejora la colección de fotones, mientras que en las celdas nanoestructuradas es un efecto de separación de carga global lo que se ve mejorado.

Tabla 5: Parámetros fotovoltaicos obtenidos para las DSSC nanoparticulados y nanotubulares, donde P_{max} , ff y η corresponden a la potencia máxima, factor de llenado y eficiencia de fotoconversión global, mientras que I_{max} es la corriente máxima y E_{max} el voltaje máximo.

Electrodos					
	I_{Max} (uA)	E_{MAX} (V)	P_{max}	^{a}ff	$^{b}\eta(\%)$
Nanopartículas-Ru(II)bpy ₃	279	-0.57	0.044	0.24	3.57
Nanopartículas-Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.0	280	-0.6	0.18	0.47	3.28
Nanotubos-Ru(II)bpy ₃	144	-0.34	0.039	0.4	0.71
Nanotubos- Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.0	279	-0.6	0.21	0.31	2.38

2.5.5. Impedancia electroquímica (PEIS).

La técnica de Impedancia electroquímica, se empleó con la finalidad de conocer los parámetros cinéticos y elucidar de manera más clara el papel que juegan los dendrímeros en los dispositivos fotovoltaicos. Para esto fue necesario el ajuste de los espectros obtenidos tanto para nanotubos como para nanopartículas, y ya que estas

dos nanoestructuras presentan diferente morfología, se emplearon dos tipos de circuito equivalente para evaluar estos espectros y darles un sentido físico.

En el caso de los nanotubos se consideró su morfología, la cual presenta un ensanchamiento de los tubos en la base de acuerdo a lo observado en las microscopía SEM, lo que lleva a proponer el circuito mostrado en la figura 40, en el que se considera la separación y transporte de carga dentro del óxido nanotubular de acuerdo con lo reportado por Bisquert et al. En este modelo, los elementos capacitivos $C_{\mu,cb}(=c_{\mu,cb}\times L)$, $C_{\mu,ss}(=c_{\mu,ss}\cdot L^{-1})$, y C_{ce} representan la carga acumulada en la banda de conducción de los TiO_2 -NTs, en los estados superficiales del TiO_2 (ss, que están íntimamente asociados con el proceso de transporte de electrones a través de los TiO_2 -NTs mediante una cinética de atrapamiento-liberación), y en el contraelectrodo (OTE/ PtO_x), respectivamente. Los elementos resistivos $R_t (=R_S + R_{CO})$, $R_d (=r_d\cdot L^{-1})$, R_{et} , $R_{tr} (=r_{tr}\times L)$, y R_{ce} representan las resistencias del sustrato colector en el contraelectrodo (R_S), del contacto Ti foil/ TiO_2 -NTs (R_{CO}), de la difusión de iones I^- pasando a través de los poros en los TiO_2 -NTs previamente entintados, del transporte de electrones a través de los TiO_2 -NTs, y de la transferencia electrónica en la interfase contraelectrodo/electrolito. El elemento Z_D representa en la impedancia la difusión de los iones I^- en una capa finita que se extiende a lo largo del bulto del electrolito [58].

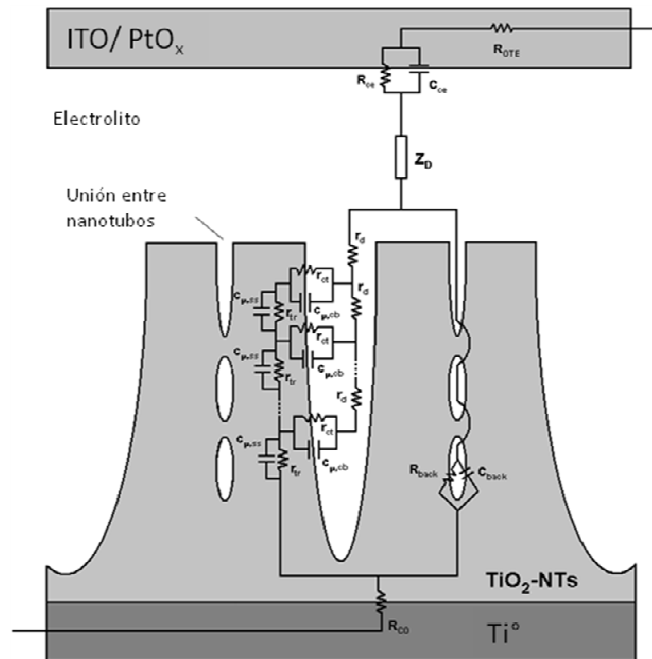


Figura 40: Circuito equivalente propuesto para las DSSCs ensambladas con nanotubos de TiO₂[61].

Complementariamente, los elementos R_{back} and C_{back} representan la carga acumulada y la resistencia de transferencia electrónica en la unión inter-tubos; donde la intercepción de electrones en los iones I_3^- del electrolito debería ser más intensa asumiendo que en espacios tan pequeños de la película de TiO₂-NTs, la concentración interfacial de estos iones debería ser significativamente más alta que en los poros de los TiO₂-NTs y que en el seno del electrolito.

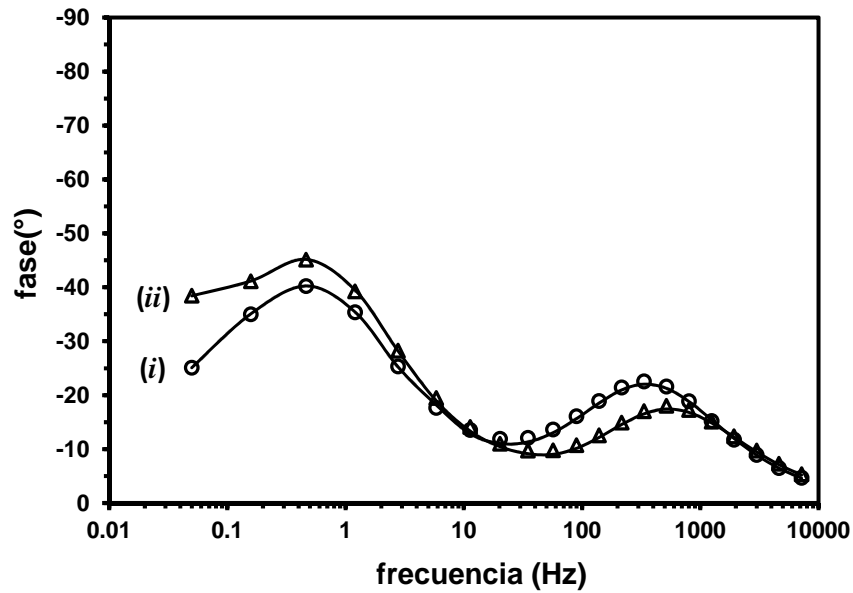


Figura 41. Diagramas de Bode para los espectros de PEIS obtenidos a partir de DSSCs ensambladas con (i) TiO₂-NTs/DCA•Ru-Dye y con (ii) TiO₂-NTs/DCA•Ru-Dye/PAMAM G4.0. Las líneas continuas corresponden al ajuste del circuito equivalente propuesto en la Figura 40.

$$Z_D = R_D \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_D}}{\sqrt{j\omega\tau_D}} \quad \text{Ecuación (22).}$$

Donde R_D y τ_D son la resistencia a la difusión en el seno de la disolución y su tiempo de vida media, respectivamente.

Tabla 6: Parámetros cinéticos de DSSCs ensambladas con nanotubos de TiO₂ Ru (II) bpy₃ y Ru (II) bpy₃-PAMAM G4.0

	Ru(II)bpy ₃ DSSC-1	Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.0 DSSC-2
^a R _t (Ω)	50.66 ± 0.29	40.11 ± 0.31
R _d (Ω)	419.20 ± 25.80	3.45 ± 0.83
R _{et} (Ω)	139.80 ± 12.32	186.20 ± 12.62
C _{μ,cb} (mF)	0.46 ± 0.04	3.02 ± 0.25
R _{tr} (kΩ)	3.29 ± 0.14	0.56 ± 0.05
C _{μ,ss} (mF)	2.48 ± 0.05	2.25 ± 0.01
R _{back} (kΩ)	0.58 ± 0.04	2.59 ± 0.21
C _{back} (F)	(1.94 ± 0.13) × 10 ⁻³	(12.91 ± 1.44) × 10 ⁻⁶
R _D (kΩ)	6.12 ± 0.38	4.18 ± 0.08

τ_D (s)	10.87 ± 0.08	10.79 ± 0.92
R_{ce} (Ω)	86.90 ± 3.21	50.97 ± 2.64
C_{ce} (μF)	29.90 ± 2.40	37.30 ± 0.35
$^b L_n \cdot L^{-1}$	0.20	0.57
$^c \tau_n$ (s)	0.35	0.42
$^d \tau_{tr}$ (ms)	1.29	32.05

^a $R_t = R_{CO} + R_{OTE}$, donde R_{CO} and R_{OTE} son las resistencias eléctricas asociadas a la unión de Ti/TiO₂-NTs y el contra-electrodo ópticamente transparente previamente cubierto con PtOx

^b relación entre la longitud efectiva de difusión de electrones (L_n) y el TiO₂-NTs el espesor de la película (L) fue calculado con la Ecuación $L_n \cdot L^{-1} = (R_{et} \cdot R_{tr}^{-1})^{1/2}$ [61].

^c tiempo límite de la intercepción de carga en el colorante-TiO₂-NTs/electrolito la interfase se calculó empleando la ecuación $\tau_n = R_{et} \cdot C_{\mu,ss}$ [62].

^d El tiempo de transporte del electrón a través de colorante-TiO₂-NTs fue calculada usando la ecuación $\tau_{tr} = (L \cdot L_n^{-1})^2 \times (R_{et} \cdot C_{\mu,ss})$ [62].

En concordancia con el efecto del dendrímico sobre R_{back} , una nueva revisión de la Tabla 6 en términos de la carga acumulada en la unión inter-tubular (C_{back}) demuestra que las DSSCs que contienen Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O acumulan hasta 150 veces menos carga ($12.91 \mu F$) que las fotoceldas ensambladas con Ru(II)bpy₃ ($1.94 mF$). Bajo esta situación, se espera razonablemente que el transporte de iones I⁻ (y la separación de carga por consiguiente) a través de los poros formados por los TiO₂-NTs sea significativamente mejor en fotoceldas que contengan dendrímicos. En este sentido, la Tabla 6 muestra claramente que la resistencia a la difusión de iones I⁻ (R_d) a través de los poros del sistema Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O (3.45Ω) es 121 veces menor que a través de los poros del sistema TiO₂- Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O (419.20Ω).

Como respuesta al descenso de la resistencia a la difusión de los iones I⁻ previamente descrita, nos es posible deducir que la concentración de iones Li⁺ en las paredes internas de los poros de electrodos de Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O será mayor que en las de los poros de electrodos Ru(II)bpy₃. En este sentido, ha sido reportado que el incremento de iones Li⁺ confinados a la superficie del fotoánodo de una DSSC provoca una disminución de la posición del borde energético más bajo para la banda de conducción (E_{cb}) de los TiO₂-NTs [63, 42]. De acuerdo con Ecuación 24 [42], una revisión más de la Tabla 6 demuestra que las DSSCs conteniendo electrodos sensibilizados con Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O ciertamente exhiben un incremento de $C_{\mu,cb}$ ($3.02 mF$), valor 6 veces mayor que para los electrodos de Ru(II)bpy₃ ($0.46 mF$).

$$C_{\mu,cb} = \frac{e_0^2 N_l L (1-\gamma)}{k_B T_C} \exp\left(\frac{E_{F,redox} - E_{cb}}{k_B T_C}\right) \exp\left(\frac{e_0 E}{k_B T_C}\right) \quad \text{Ecuación (23).}$$

Una comparación entre los valores obtenidos para la resistencia al transporte de electrones (R_{tr} , Ecuación 25 [64], donde $R_0 \approx$ constante para dimensiones geométricas similares) a través de los electrodos Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O (0.56Ω) y Ru(II)bpy₃ (3.29Ω), confirman claramente que la posición de E_{cb} para las fotoceldas estudiadas ha sido desplazada hacia un posición energética menor en la presencia de dendrímeros gracias al ingreso eficiente de iones Li^+ hacia el interior de los poros del sistema Ru (II)bpy₃-PAMAM G4.O. Una comparación entre los tiempos de vida de los electrones transportados a través de los TiO₂-NTs (τ_{tr} , Tabla 6) demuestra que en el sistema Ru (II) bpy₃-PAMAM G4.O (32.05s) es 25 veces más grande que en el sistema Ru(II)bpy₃ (1.29s).

$$R_{tr} = R_0 \exp\left(-\frac{E_{F,redox} - E_{cb}}{k_B T_C}\right) \quad \text{Ecuación (24).}$$

Finalmente, el incremento significativo de la $C_{\mu,cb}$ en las DSSCs que fueron ensambladas con electrodos nanotubulares con Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O puede ser retomado para justificar el incremento del potencial a circuito abierto E_{OC} (Ecuación 26, donde c_{ox} es la concentración de iones I_3^- en la interfase TiO₂-NTs entintados/electrolito, β es el coeficiente de transferencia electrónica, n_0 es la población de electrones en los TiO₂-NTs sin iluminación, y los exponentes m and u son los órdenes de velocidad de reacción para los I_3^- y los electrones, respectivamente [66] que se observa en las DSSC que contienen dendrímeros (0.60V, Tabla 5) en comparación con el valor obtenido (0.34V, Tabla 5) para las fotoceldas que no las contienen. En este sentido, el aumento de $C_{\mu,cb}$ para el sistema Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O puede ser entendido como el fenómeno que predominantemente provoca el reforzamiento del proceso de inyección de carga fotogenerada hacia los TiO₂-NTs (J_{inj}), ya que la velocidad de intercepción de carga

en la interfase (Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.O)/electrolito es prácticamente igual a la del sistema (Ru(II)bpy₃)/electrolito.

$$E_{oc} = \frac{k_B T}{e_0 u \beta} \ln \left(\frac{J_{inj}}{e_0 n_0^{u\beta} k_{et} c_{ox}^m} + 1 \right) \quad \text{Donde } u\beta \cong 0.7 \text{ y } m \cong 2 \quad \text{Ecuación (25).}$$

En el caso de las celdas ensambladas con nanopartículas se empleó otro circuito que se adaptara mejor a lo que ocurre dentro de los dispositivos fotovoltaicos ensamblados con esta morfología, por lo que se empleó un circuito también planteado por Bisquert y su grupo de trabajo, el cual se muestra en la figura 41.

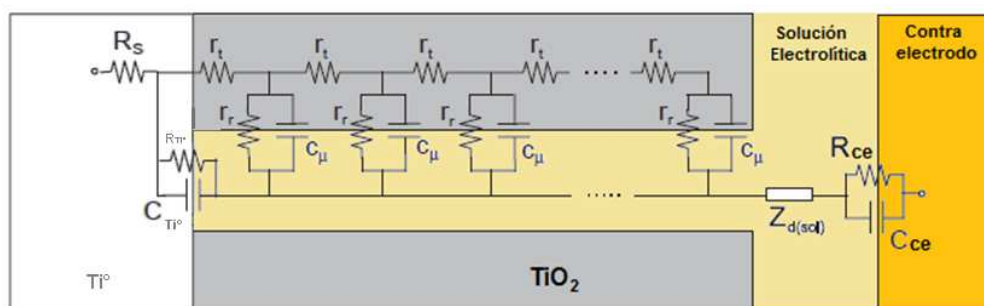


Figura 42: circuito equivalente propuesto para las DSSCs ensambladas con nanopartículas de TiO₂ [42].

En este diagrama la resistencia R_S contempla la resistencia al transporte de carga que presenta el sustrato de Ti° y el electrolito, R_{CE} corresponde a la transferencia de carga en la interfase del contraelectrodo/electrolito, C_{CE} es la capacitancia interfacial contra-electrodo/electrolito, R_t es la resistencia a la transferencia de carga en la matriz de TiO₂, R_r refleja la recombinación de los electrones entre la interfase TiO₂/electrolito, C_μ es la capacitancia química que depende del cambio de densidad electrónica en función del nivel de Fermi, R_{ITO} es la resistencia a la transferencia de carga en la parte expuesta de Ti°, C_{Ti° es la capacitancia que se presenta en la interfase Ti°/TiO₂/electrolito, y por último Z_d es la impedancia de la difusión de las especies en una capa finita.

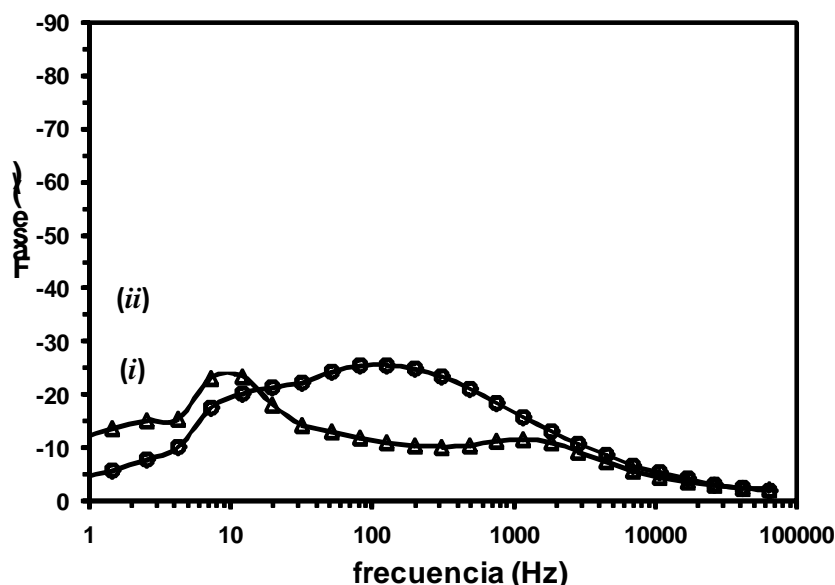


Figura 43. Diagramas de Bode para los espectros de PEIS obtenidos a partir de DSSCs ensambladas con (i) TiO₂-Nps/DCA•Ru-Dye y con (ii) TiO₂-Nps/DCA•Ru-Dye/PAMAM G4.0. Las líneas continuas corresponden al ajuste del circuito equivalente propuesto en la Figura 41.

Tabla 7: Parámetros cinéticos de DSSCs ensambladas con nanopartículas de TiO₂ Ru (II)bpy₃ y Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.0

	DSSCs:	
	Ru(II)bpy ₃ DSSC-1	Ru(II)bpy ₃ -PAMAM G4.0 DSSC-2
R_s (Ω)	36.81 ± 0.32	36.9 ± 0.76
R_{ce} (Ω)	383.5 ± 3.9	288.9 ± 1.65
C_{ce} (mF)	22.14 ± 1.5	11.06 ± 1.5
R_r (Ω)	5.989 ± 1.8	5.99 ± 0.5
C_μ (mF)	2.97 ± 0.035	77.08 ± 0.9
R_t (Ω)	193.9 ± 6.13	9.14 ± 2.5
^b L _n ·L ⁻¹	2.744	8.148
^d τ _{tr} (ms)	17.7	461

Relación entre la longitud efectiva de difusión de electrones (L_n) y el TiO₂-Nps el espesor de la película (L) fue calculado con la Ecuación. $L_n \cdot L^{-1} = (R_t \cdot R_{tr}^{-1})^{1/2}$

En la tabla 7 podemos observar que la capacitancia que tiene lugar en la Interfase (Ru(II)bpy₃-PAMAM G4.0)/electrolito es superior a la presentada por (Ru(II)bpy₃)/electrolito esto implica una mayor separación de carga en la interfase lo que concuerda con la mejora en el factor de llenado mostrado en la tabla 5, para las DSSC/TiO₂-Nps, Este efecto, se aprecia claramente en el incremento del tiempo de

vida de los electrones el cual se ve sumamente mejorado con alcanzando hasta 461 ms, esto aunado al aumento de la capacitancia muestra claramente el porqué el ff se aumenta. No obstante el aumento del tiempo de vida genera también un aumento en la posibilidad del secuestro de carga. Lo que concuerda con un desempeño similar en la eficiencia de fotoconversión tanto en las celdas libres como en las que contienen dendrímero. Por lo que observando los valores de ff, $\eta(\%)$ y el tiempo de vida de los electrón en los dispositivos que se conforman con dendrímero PAMAM G4.0 comparados con las celdas libres de dendrímero presentados en la tabla 5, así como los valores presentes en la tabla 7, podemos hablar de una mejora en la separación de carga en los procesos que tienen lugar en las DSSCs al incluir los dendrímeros, aunado a un mayor secuestro de carga por parte del electrolito en estos dispositivos [66].

Capítulo 4

Conclusiones y Perspectiva

4.1 Conclusiones

Por medio de oxidación electroquímica se obtuvieron nanotubos de TiO_2 empleando placas de titanio de baja pureza aplicando un potencial constante de 20V en un medio ácido de H_3PO_4 0.5M y NaF 0.1M, mismas que presentan un arreglo cristalográfico en el que predomina la fase anatasa de acuerdo con lo observado por XRD y Raman.

La técnica de deposición electroforética nos permite preparar películas de TiO_2 nanoparticulado P-25 Degausa sobre placas de titanio de baja pureza como sustrato, caracterizadas por GDS, en las que se aprecia una mayor proporción de la fase anatasa en los espectros de Raman para estas películas nanoestructuradas.

Se sensibilizaron las películas de nanotubos y nanopartículas con el complejo tris (4,4'-dicarboxilo-2,2'bipiridina) rutenio (II) lo que se comprobó con los espectros de infrarrojo (FTIR), mismos que nos permitieron demostrar la unión del complejo al dendrímero PAMAM G4.0.

El uso de fotoánodos nanotubulares y nanoparticulados sensibilizados con complejos de tris (4,4'-dicarboxilo-2,2'bipiridina) rutenio (II) y tris (4,4'-dicarboxilo-2,2'bipiridina) rutenio (II)-PAMAM G4.0 se pueden emplear para la preparación de celdas solares tipo Grätzel funcionales.

La caracterización fotoelectroquímica de DSSCs a través de curvas de descarga mostró una diferencia sustancial en el desempeño de los dispositivos conformados con nanopartículas y nanotubos, sensibilizados únicamente con el complejo de Ru (II). en estas se observa las celdas con Nps. Presentan una mayor eficiencia de fotoconversión con 3.57%, mientras que las conformadas con Nts. Tienen un pobre rendimiento del 0.71%, de estas mismas pruebas podemos observar que el parámetro asociado a la separación de carga es mayor para los nanotubos 0.4 ff, mientras que para las nanopartículas, corresponde a 0.24 ff, al añadir el dendrímero en las DSSCs, estos valores cambian obteniendo un 2.38% de eficiencia con nanotubos y 3.28 con nanopartículas, mientras que el ff es de 0.31 para Nts y 0.47 para Nps.

Lo anterior aunado a lo observado con los espectros de IPCE, nos permite hablar de dos comportamientos diferentes en las celdas nanotubulares y nanoparticuladas. Por un lado tenemos una mayor transferencia de carga en las películas nanotubulares que en las celdas libres de dendrímeros, lo que permite un mayor secuestro de carga, el cual se inhibe al incluir el dendrímero, facilitando así la colección de los electrones en el sustrato metálico.

Por otro lado las celdas ensambladas con Nps, presentan una disminución de su eficiencia la incluir los dendrímeros, aunado a una mayor separación de carga, lo que es congruente con aumento de la capacitancia en los espectros de IPCE, causando así un mayor secuestro de la misma por el electrolito, lo que explica la disminución en la eficiencia.

Los transitorios de fotopotencial a circuito abierto indican que los dispositivos estudiados en esta investigación son fotoestables para ambas morfologías del óxido semiconductor y al incluir el dendrímero el tiempo de relajación del sistema aumentan, lo que nos indica, que los electrones aumentan su tiempo de vida en estos dispositivos, así mismo se aprecia un incremento en el potencial al comparar las celdas libres que contienen PAMAM G4.0 con aquellas que solo contienen el complejo tris(4,4'-dicarboxilo-2,2'-bipiridina) rutenio(II).

4.2 Perspectiva

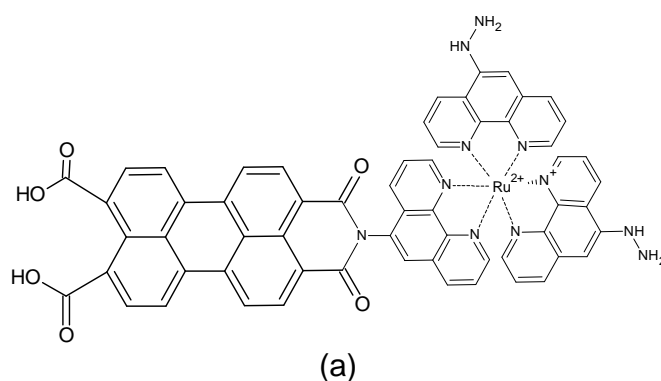
De acuerdo con los resultados que se muestran en este trabajo de tesis se comprueba que los materiales orgánicos de gran tamaño como los dendrímeros PAMAM son materiales que se pueden seguir estudiando con la finalidad de encontrar un mejor desempeño de estos dispositivos. Es de acuerdo con este objetivo que se realizaron estudios preliminares en la Universidad de Akron Ohio Estados Unidos, en el grupo de trabajo del Dr. George R. Newkome, bajo la supervisión del Dr. Charles N. Moorefield en el departamento de polímeros, ubicado en el Goodyear Polymer Center, donde se sintetizaron nuevos materiales que nos permitan combinar la generación de electrones que se lleva a cabo en los colorantes con la separación de carga que ocurre en las películas semiconductoras de óxidos

metálicos. Con este propósito, se empleó un colorante con propiedades semiconductoras (dianhídrido 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno) el cual es unido a moléculas con grupos amino ($R-NH_2$), las moléculas que se emplearon en esta investigación exploratoria, fueron la octilamina, 3-amino-2,2';6,2'-terpiridina y bis(3-amino-2,2';6,2'-terpiridina)Ru(II)-3,4,9,10-tetracarboxil-perilendiamina, además de obtener la metodología para la síntesis del complejo antes mencionado, mismo que nos permitirá realizar una comparación con complejo de tris(4,4'-dicarboxilo-2,2'-bipiridina)Ru(II), que es que se empleó para este trabajo de tesis.

Otro factor que se puede estudiar para mejorar las DSSC es el uso de nanotubos combinados con nanopartículas con la finalidad de observar si la mezcla de éstos nos permitiría aprovechar los efectos de estas dos morfologías, y el efecto sinérgico que podrían tener en el desempeño de estos dispositivos. Así como el combinar estas morfologías de TiO_2 con los compuestos con base en 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno lo que permitirá una separación de carga aun mayor y con esto un tiempo de vida más prolongado de los electrones foto-generados.

4.2.1 Compuestos sintetizados.

Originalmente se consideró sintetizar para este propósito los compuestos tris(5-amino-1,10-phenantrolina) rutenio (II) unido a uno, dos y tres unidades de 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno. Como se muestra en la figura 44.



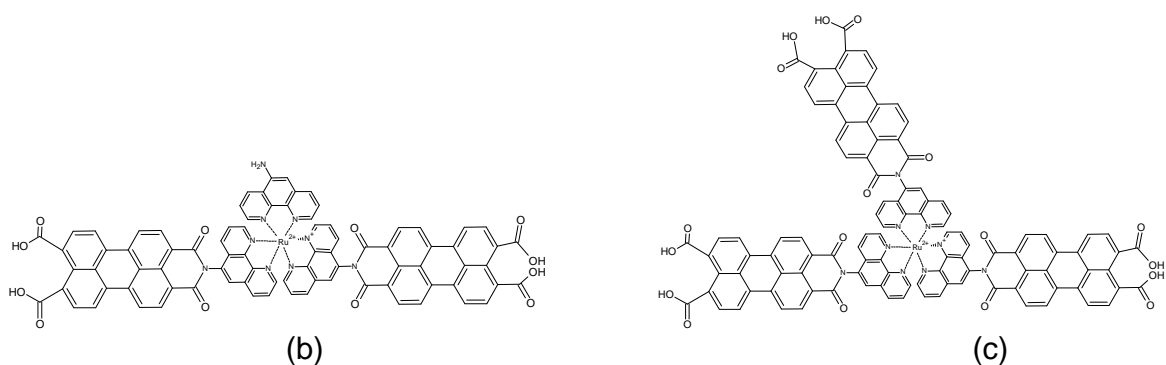


Figura 44. Estructuras propuestas para su síntesis, tris(5-amino-1,10-phenantrolina) rutenio (II) unido a uno (a), dos (b), tres (c) unidades de 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno.

No obstante, llevar a cabo estas síntesis, requería más tiempo del que se disponía por lo que se cambiaron estas por la octilamina, 3-amino-2,2;6,2 terpiridina y bis(3-amino-2,2;6,2 terpiridina) Ru(II), unidos a 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno. Metodología que eventualmente nos permitirá obtener los compuestos que originalmente se plantearon y otros más ya que con esta metodología es posible unir moléculas de perileno a $\text{NH}_2\text{-R}$. Estas imágenes muestran las moléculas que se sintetizaron durante la estadía en la universidad de Akron, empleando perileno y combinándolo con 5-amino-1,10fenantrolina (también sintetizado por nosotros) [67-71].

4.2.2 Síntesis de compuestos.

4.2.2.1 Síntesis de 3-amino-2,2;6,2 terpiridina.

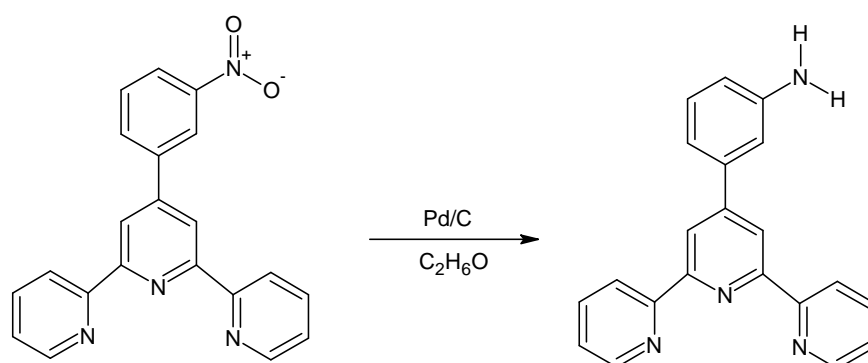


Figura 45. Reacción para la formación de 3-amino-2,2;6,2 terpiridina. A partir de 3-nitro-2,2;6,2 terpiridina.

Esta reacción se lleva a cabo empleando 5g de Pd/C, 10g de 3-amino-2,2;6,2 terpiridina y 100 mL de etanol en una atmósfera de hidrógeno y sometidos a una presión de 60 psi durante 24 h, posteriormente se filtró el producto en una cama de celita para retirar el Pt/C y se enjuaga con abundante etanol, produciendo 4.5g de 5-amino-2,2;6,2-terpiridina, La caracterización de este compuesto se realizó por resonancia magnética de protón, NMR por sus siglas en inglés (nuclear magnetic resonance) disueltas en cloroformo, misma que mostró las señales características de este compuesto en (8.7-8.6) 8H, (7,9-7,9) 2H (7,7-7,7.5) 2H (7.3- 7.35) 2H, (6.8) 2H. De acuerdo con la bibliografía [71].

4.2.2.2 Síntesis de diamin-3,4,9,10-tetracarboxil-perileno.

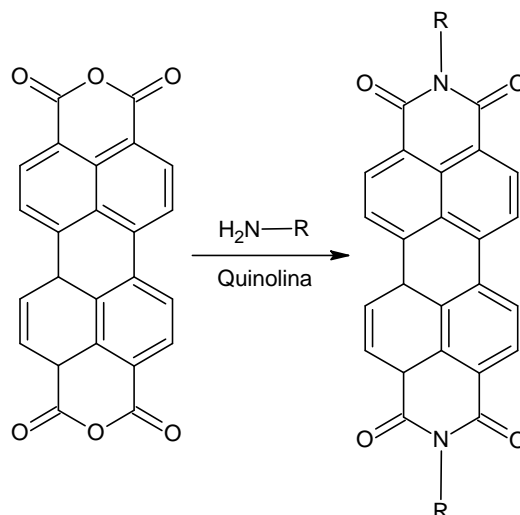


Figura 46: Reacción general para la formación de diamin-3,4,9,10-tetracarboxil-perilendiamina.

En la figura 46, se muestra la reacción general para unir el grupo amino a la molécula de perileno, misma que se produce por la sustitución de los oxígenos en ambos extremos. Para obtener nuestros compuestos de perileno diaminado, se prosiguió adicionando un equivalente de perlino, con un ligero exceso de 2 equivalentes del compuesto aminado, dispersados en quinolina, mezcla que se burbujea en Ar o N₂ que se calienta bajo reflujo de 220-280 °C durante 24 h.

Posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se adiciona HCl 1N, se recoge el precipitado marrón y se enjuaga con etanol [72-77].

4.2.2.3 Síntesis de amin-3,4,9,10-tetracarboxíl-perilenamina.

Partiendo de los compuesto diamin-3,4,9,10-tetracarboxíl-perilendiamina, se prosiguió a la separación de uno de los HN-R en los extremos de la molécula de 3,4,9,10-tetracarboxíl-perileno, para llevar a cabo esta reacción se agrega el perileno diaminado suspendido en terbutanol, al cual se le adiciona KOH pulverizado en exceso, se calienta en reflujo a 120°C durante 6 h siguiendo la reacción por TLC, una vez que la reacción se llevó a cabo, se detiene la reacción adicionando ácido acético glacial y HCl 2N y se agitó durante dos horas más a temperatura ambiente, el precipitado se lavó con agua y etanol, la reacción dio por resultado una mezcla de mono y diamin-perileno [72-77].

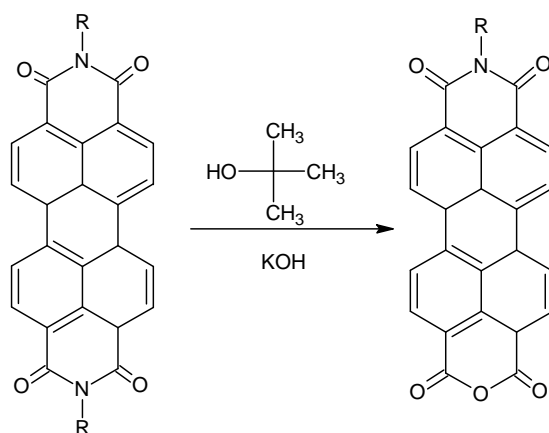


Figura 47. Reacción general para la formación de perileno monoaminado.

4.2.2.4 Síntesis de mono y di(3-amino-2,2;6,2 terpiridina)- 3,4,9,10 tetracarboxil-perilenamina.

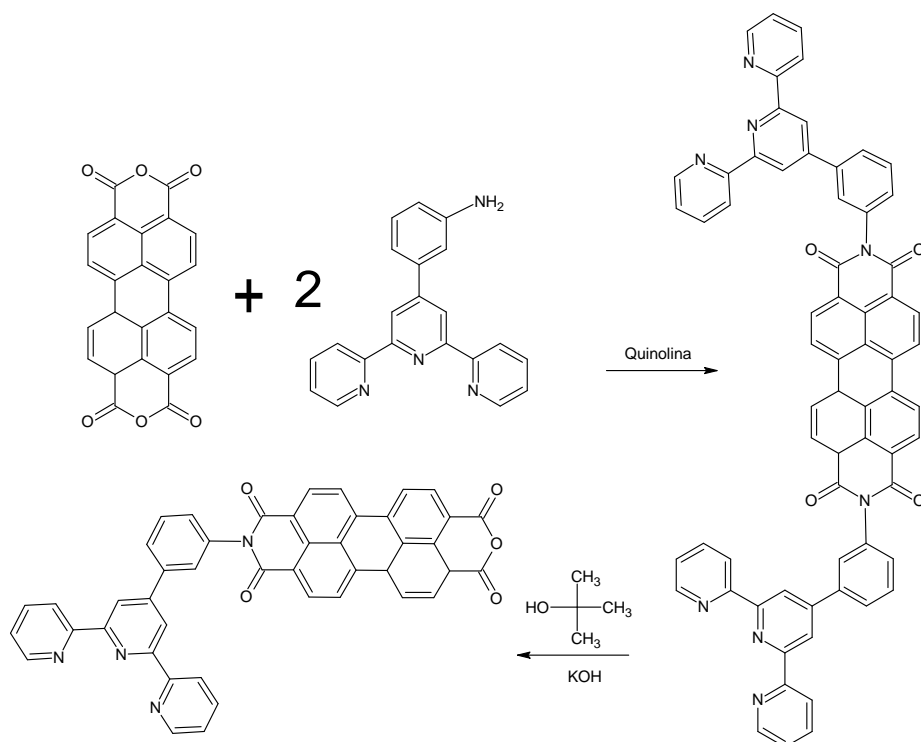


Figura 48. Reacción para la formación de di(3-amino-2,2;6,2 terpiridina)- 3,4,9,10-tetracarboxil-perilendiamina y (3-amino-2,2;6,2 terpiridina)- 3,4,9,10-tetracarboxil-perilenamina.

Esta reacción se realizó como se describe la reacción general para unir compuestos aminados mostrada en la figura 43, por otro lado la caracterización de estos compuestos se llevó a cabo por espectroscopia de masas en el que se observa la señal característica de este compuesto 105.5 m/z para el compuesto diaminado, mientras que el compuesto monoaminado corresponde a 637 m/z[72-77].

4.2.2.5 Síntesis de mono y di(octilamin)- 3,4,9,10 tetracarboxíl-perilenamina

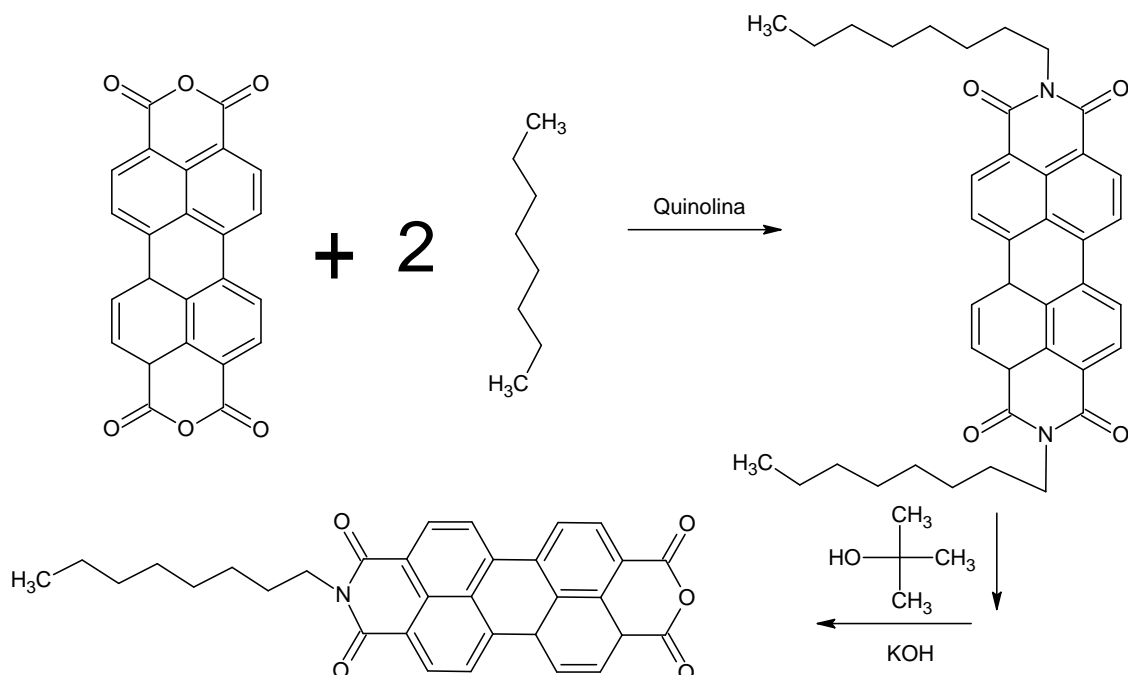


Figura 49: Reacción para la formación de la formación de dioctilamino- 3,4,9,10-tetracarboxíl-perilendiamina y 3,4-octilamino- 3,4,9,10-tetracarboxíl-perilenamina.

La formación de los compuestos de dioctilamin-3,4,9,10-tetracarboxíl-perilendiamina y 3,4-octilamin-3,4,9,10-tetracarboxíl-perilenamina, se realizó adicionando un ligero exceso de dos equivalentes de octilamina como se describió anteriormente en este apartado, la caracterización de estos productos se llevó a cabo por NMR-H donde se aprecian las señales en de estos compuestos en mezcla en 8.6.8.7, 4.18-4..25, 2.16, 1.627, 1.286-1.257, 0.881, lo que es congruente con la reportado en la bibliografía [72-77].

4.2.2.6 Síntesis de bis(3-amino-2,2;6,2 terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno y (3-amino-2,2;6,2 terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno.

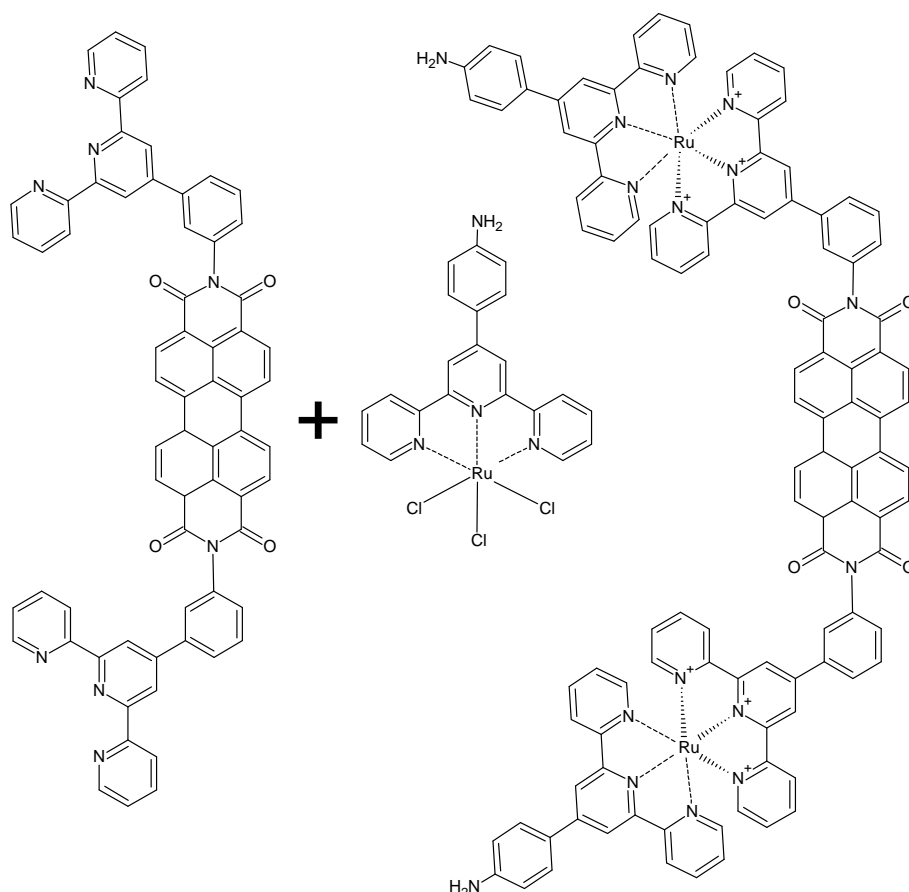


Figura 50: Reacción para la formación de bis(3-amino-2,2';6,2' terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno y (3-amino-2,2';6,2' terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno.

Una vez formado el bis(3-amino-2,2';6,2' terpiridina) Ru(II) 3,4,9,10-tetracarboxil-perileno, se adicionaron 70mg de este, así como 71g de complejo tricloro(3-amino-2,2';6,2' terpiridina) Ru(II) disuelto en metanol-cloroformo 1:1 y adicionando 4 gotas de etilenmorfolina se calienta a reflujo durante toda la noche, el precipitado se filtra y lava con metanol y se seca bajo vacío. La caracterización de este compuesto por

espectroscopia de masas nos indica que se genera este producto con una señal de 1726.514 m/z.

Es a través de esta investigación exploratoria que se abre un nuevo tipo de compuestos los cuales nos permitan ampliar las opciones para la mejora de los dispositivos fotovoltaicos [72-78].

Referencias.

1. A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisensky y W.R. Robinson, "General Chemistry, A Materials Science Companion"; American Chemical Society, Washington DC, 1993.
2. A.J. Bard, R. Memming and B. Miller, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 569.
3. N. W. Aschoft and N. D. Mermin. Harcourt College Publishers, (1976).
4. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
5. Vogel, P. Hoyer and H. Weller, *J. Phys. Chem. B* 98 (1994) 3183.
6. L.E. Brus, *J. Phys. Chem. B* 80 (1984) 4403.
7. Ginley, D. S. and Butler, M. A. *J. el. Soc.* 125 (1978) 1968.
8. Poulomi Roy, Steffen Berger, and PatrikSchmuki, *Angew. Chem. Int.* 2011, 50, (2904-2939).
9. Hui PingWua, LuLinLi, ChienChonChen, EricWeiGuangDiau. *Ceramics International* (2012).
10. U. López-García, O.A. Castellanos, L.A. Godínez and J. Manríquez, *J.84 Electrochem. Soc.* 158 (2011) F100.
11. D. Regonini, C. R. Bowen, R. Stevens, D. Allsopp, A. Jaroenworoluck. *s.l. : phys. stat. sol.*, (2007).
12. A.W. Tan, B. Pingguan-Murphy, R. Ahmad, S.A. Akbar. *Ceramics International* 38 (2012) 4421–4435
13. Wolfbauer, G., *The Electrochemistry of Dye Sensitized Solar Cells, their Sensitizers and their Redox Shuttles*, in Department of Chemistry. (1999), Monash University: Melbourne, Australia.
14. Claudio A. Estrada Gasca, J.I.S., *Energías Alternas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México*. 1era. ed. (2010), D.F. Mexico: Academia Mexicana de Ciencias.
15. Toivola, M, *Natural Sciences*. 214 (2010),
16. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa y Wilhelm Warta *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2011); 19:84–92
17. H. Tshubomura, M. Matsumura, Y. Nomura and T. Amamiya, *Nature*, (1976), 261, 402.

18. J. Moser, *Monatshefte für Chemie*, (1887), 8, 373-373
19. Grätzel, Michael. s.l. : *Inorganic Chemistry*, (2005)
20. Gordon G. Wallace, Jun Chen, Attila j. Mozer, Maria Foryth, Douglas R. Mac Farlene, Caiyun Wang. *Materialstoday* 2009, Vol. 13 N°6.
21. *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*, Imperial College Press, London, (2008).
22. *Dye Sensitized Solar Cells*, CRS Press, Florida, (2010).
23. Eunju Lee Tae, Seung Hwan Lee, Jae Kwan Lee, Su San Yoo, Eun Ju Kang and Kyung Byung Yoon, *J. Phys. Chem.* 109 (2005) 22513-22522.
24. Grätzel, M. and J.R. Durrant, *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*. 2003. p. 503-536.
25. S. A. Kislenko, R. Kh. Amirov, O. S. Popel, and I. S. Samoilov, *Thermal Engineering* 57 (2010) 969-975.
26. D. Matthews, P. Infelta and M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, (1996), 44, 119.
27. M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*. *Nature*, (2001), 414, 338-344.
28. M. Sun, W. Fu, H. Yang, Y. Sui, B. Zhao, G. Yin, Q. Li, H. Zhao and G. Zou, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 1324.
29. S.D. Standridge, G.C. Schartz and J.T. Hupp, *Langmuir* 25 (2009) 2596.
30. Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide and L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2006), 45, 25, L638–L640.
31. S. Altobello, R. Argazzi, S. Caramori, C. Contado, S. Da Fré, P. Rubino, C. Choné, G. Larramona, and C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127, 44, 15342–15343.
32. S. A. Taya, T.M. El-Agez, H.S. El-Ghamri and M. S. Abdel-Latif, *Int. J. Mater. Sci. App.*, (2013), 2, 2, 37-42.
33. S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida and M. Grätzel, *Adv. Mater.*, (2006), 18, 1202.
34. Toshio Nakashima, Norifusa Satoh, Ken Albrecht, and Kimihisa Yamamoto *Chem. Mater.* (2008), 20, 2538–2543.

35. Didier Astruc, Elodie Boisselier, and Ca'tia Ornelas, *Chem. Rev.* (2010), 110, 1857–1959
36. Prabal K. Maiti, Tahir Cagin, Guofeng Wang, and William A. Goddard, III. *Macromolecules* (2004), 37, 6236-6254
37. H. Tokuhisa, M. Zhao, L. A. Baker, V. T. Phan, D. L. Dermody, M. E. Garcia, R. F. Peez, R. M. Crooks, T. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 4492-4501
38. J.-S. Ni, K.-C. Ho, K.-F. Lin, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3463.
39. Y.S. Kwon, I.Y. Song, J. Lim, S.-H Park, A. Siva, Y.-C. Park, H. Myung, T. Park, *RSC Adv.* 2 (2012) 3467.
40. J. Xu, H. Wu, X. Jia, D. Zou, *Chem. Commun.* 48 (2012) 7793.
41. N.J. Pérez-Viramontes, P.F. Méndez, C.M. Díaz-Acosta, S. Murcio-Hernández, A. Rodríguez, F.J. Rodríguez, Luis A. Godínez, E. Bustos, S. Sepúlveda, J. Manríquez, Volume 143, 10 October 2014, Pages 247–256
42. F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 117.
43. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 3–18.
44. Chien Chon Chen, Wern Dare Jehng, Lu Lin Li, and Eric Wei-Guang Diao, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 C304-C312 (2009).
45. Ming-Yi Hsu, Hsin-Ling Hsu, and Jihperng Leu *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (8) H722-H727 (2012).
46. International Titanium Association (2005). *TITANIUM: Specifications Book*. Broomfield, CO. pp. 9.
47. R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer, pp. 122, (2005).
48. A.J. Bard and L.R. Faulkner, "*Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*", John Wiley & Sons, New York (2001) cap. 5, p.155-157.
49. S. Challa and S. R. Kumar, *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer, pp. 645, (2012).
50. D.R. Askeland, "*La ciencia e ingeniería de los materiales*", Grupo Editorial Iberoamérica, México D.F. (1987) p. 49.

51. A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, y U. Pal, *REVISTA MEXICANA DE FISICA S* 53 (2007) 18–22.
52. De-Sheng Kong *Langmuir* 2010, 26(7), 4880–4891
53. P.S. Narayanan, *Phil. Mag*, 1916, 32-65, 1950.
54. M. Gotic, M. Ivanda, S. Popovic, S. Music, A. Sekulic, A. Turkovic and K. Furic, *J. of Raman spectroscopy*, Vol. 28, 555–558 (1997).
55. Kunjie Wu, Kai Shen, Weifeng Liu, Liuer Wu, and Deliang Wang, *Phys. Status Solidi A* 209, No. 7, 1369–1375 (2012)
56. Soon Hyung Kang, Jae-Yup Kim, Hyun Sik Kim, Yung-Eun Sung, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) 52–59
57. Brian E. Hayden, Dzmitry V. Malevich, Derek Pletcher, *Electrochem. Commun.* 2001, 3, 390-394.
58. *Inorganic synthesis*, Marcetta York Darensbourg, Ed. John Wiley and Sons, New York, 1998, vol. 32, pp. 183.
59. M. Liangw, J. Chen, *Chem. Soc. Rev.* (2013), DOI: 10.1039.
60. N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara, K. Kasuga *New J. Chem.*, 2006, 30, 689–697.
61. J. Bisquert, G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, *Electrochemistry Communications* 1 (1999) 429.
62. Q. Wang, E. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, J. Bisquert, T. Bessho, H. Imai, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25210.
63. J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, S. Giménez, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17278.
64. U. López-García, C. Frontana, J. Manríquez, L.A. Godínez, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) P7.
65. C.A. Kelly, F. Farzad, D.W. Thompson, J.M. Stipkala, G.J. Meyer, *Langmuir* 15 (1999) 7047.
66. S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2576.
67. André Sarto Polo, Melina Kayoko Itokazu, Neyde Yukie Murakami Iha, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 1343–1361.
68. Kohjiro Hara, Hideki Sugihara, Yasuhiro Tachibana, Ashraful Islam, Masatoshi

- Yanagida, Kazuhiro Sayama, and Hironori Arakawa, *Langmuir* (2001), 17, 5992-5999
69. Kenneth L. Brown, Xisen Hou, Olajide Banks, Kevin A. Krueger Julian Hinson, Graham F. Peaslee & Paul A. DeYoung, *International Journal of Chemistry* 2011 Vol. 3, No 4.
70. Suzanne Ferrere, Arie Zaban, and Brian A. Gregg, *Dye, J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 4490-4493.
71. Ellis, C.D., Margerum, L.D., Murray, R.W., & Meyer, T.J. Oxidative Electropolymerization of Polypyridyl Complexes of Ruthenium. *Inorganic Chemistry*, 1983, 22, 1283-1291.
72. Dan Liu, Hao Yu, Zhonggang Wang, y Qiuping Nie, *Polym Int* (2010) 59, 937-944.
73. Russell A. Cormier y Brian A. Gregg, *Chem Mater* (1998), 10, 1309-1319.
74. Xin Yang, Xiaohe Xu, y Hai-Feng Ji, *J. Phys. Chem B* (2008), 112, 7196-7202.
75. Helmut Tröster, *Dyes and Pigments* 4(1983) 171-177.
76. Nikolai I. Georgiev, Alaa R. Sakr, Vladimir B. Bojinov. *Dyes and Pigments* 91(2011) 332-339.
77. Rajesg Kota, Ramakrishna Samudrala y Daniell Mattern, *The journal of organic Chemistry*, 2012, 77, 9641-9651.
78. Matthew T. Rawls, Justin Johnson, Brian A Gregg. *Journal of electroanalytical Chemistry* 650 (2010) 10-15.