



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“SENSIBILIZACION DE TiO₂
NANOPARTICULADO CON AgI PARA EL
DESARROLLO DE CELDAS FOTOVOLTAICAS
TIPO GRÄTZEL”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. GRISELDA SOLÓRZANO SOTO

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

JULIO, 2011

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q Griselda Solórzano Soto

DIRIGIDA POR

Dr. Juan Manríquez Rocha

SINODALES

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar
Presidente

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Secretario

Firma

Dr. Juan Manríquez Rocha
Vocal

Firma

RESUMEN

La energía solar es un recurso renovable sub-aprovechado en México para la generación de electricidad, a pesar de que se cuenta con altos niveles de irradiancia solar anual. La República Mexicana es también uno de los principales productores de plata en el mundo. Por lo tanto, la construcción de celdas solares fotovoltaicas que empleen la riqueza solar y mineral con la que cuenta nuestro país, podría ser una actividad tecnológica muy atractiva. En este trabajo de investigación se tuvo como finalidad, el diseño, construcción y evaluación de una celda solar fotovoltaica conformada por electrodos nanoparticulados de TiO_2 sensibilizados con AgI.

En el Capítulo I se hace referencia a los fundamentos teóricos de los materiales semiconductores nanoparticulados, necesarios para la comprensión de los fenómenos de transferencia electrónica y de masa que tendrían lugar en los dispositivos fotovoltaico diseñados. En este contexto se explican también algunos conceptos básicos de la ingeniería solar, relacionada a la conversión de energía luminosa en electricidad empleando celdas fotovoltaicas.

En el Capítulo II se abordó la obtención y caracterización de los componentes necesarios para la construcción de la celda solar sensibilizada, tales como AgI en polvo, electrodos semiconductores de TiO_2/AgI y contraelectrodos modificados con óxidos de platino.

En el Capítulo III finalmente se describe la metodología para el ensamblado de las celdas solares sensibilizadas con los fotoánodos de TiO_2/AgI recién preparados. Asimismo, se muestran y discuten los resultados obtenidos en cuanto a la evaluación fotovoltaica de estos dispositivos bajo luz solar simulada.

ABSTRACT

Despite the high levels of the annual irradiance, solar energy is considered in Mexico a less-utilized resource for the electricity generation. On the other hand, Mexico is considered as one of the worldwide producers of silver. Therefore, the photovoltaic solar cells construction for utilizing the solar and mineral wealth of our country could be a very attractive technological activity. In this work, the design, the construction and the performance evaluation of a photovoltaic solar cell assembled with AgI-sensitized nanoparticulate-TiO₂ electrodes was carried out.

To understand the electron and mass transfer processes that occur in the photovoltaic devices here studied, the nanostructured semiconductor materials basics are discussed in Chapter I. The solar engineering fundamentals are presented in this context from a point of view that considers the photovoltaic cells operation and the light conversion into electricity.

Synthesis and characterization of materials such as AgI powder, TiO₂/AgI semiconductor electrodes and oxide platinum-modified electrodes, were described in Chapter II in order to explain how the sensitized solar cell was constructed.

Methodology for assembling the sensitized solar cells employing newly prepared TiO₂/AgI photoanodes, is presented in Chapter III. Performance data extracted from the photovoltaic response obtained for these devices under simulated solar light illumination were also shown and discussed in this section.



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

*Con todo mi amor
a mis padres (Ricardo Solórzano y Leticia Soto)*

Agradecimientos

A Dios por permitirme llegar a este momento tan importante en mi vida y darme la oportunidad de finalizar un logro más.

A mis padres Ricardo y Leticia, por su apoyo incondicional, he logrado cumplir con cada una de mis metas, además de ser un ejemplo de fortaleza para mi GRACIAS.

A mis hermanos, Erika, Ricardo y Alejandro†, gracias por su apoyo, a mis sobrinos con todo cariño: Luis Ángel y Alejandro.

A mi Pao por darme las fuerzas necesarias para concluir este trabajo.

A mis amigos Ana Isabel y Happy Feet, que estuvieron conmigo durante toda esta etapa, y a todos aquellos que me dejaron sentir calor de hogar al estar lejos de casa.

Al Dr. Juan Manríquez Rocha, asesor de esta tesis a quien admiro por su inteligencia y sus conocimientos agradezco por su guía, apoyo, paciencia y por atender cada una de mis dudas en todo momento.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, por todo el apoyo otorgado y los buenos ratos que me regalaron.

A CIDETEQ por la oportunidad de realizar este trabajo y a CONACyT por la beca otorgada durante la realización de este proyecto

CONTENIDO

| | Pág |
|--|------------|
| INTRODUCCIÓN GENERAL Y JUSTIFICACIÓN | 1 |
| INTRODUCCIÓN GENERAL | 2 |
| JUSTIFICACIÓN | 3 |
| CAPÍTULO I | 4 |
| Generalidades Sobre Las Propiedades Ópticas De Los Óxidos Semiconductores Y De Las Celdas Solares Fotovoltaicas | |
| 1. SEMICONDUCTORES MÁSICOS Y NANOPARTICULADOS | 5 |
| 1.1. Bordes de banda prohibida y potencial de banda plana | 5 |
| 1.2. Región de carga espacial y doblamiento de bandas | 7 |
| 1.3. Absorción de luz y separación de carga | 10 |
| 1.4. Electrodo semiconductores nanoparticulados | 13 |
| 1.5. Técnicas de preparación de electrodos nanoestructurados de TiO ₂ | 14 |
| 2. FUNDAMENTOS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA POR CELDAS FOTOVOLTAICAS | 16 |
| 2.1. Irradiación solar y disponibilidad de energía solar | 16 |
| 2.2. Desempeño de celdas fotovoltaicas de conversión de energía solar | 18 |
| 2.3. Fundamentos teóricos del sensibilizado de celdas | 20 |
| 2.4. Principio de operación de una celda solar sensibilizada con tintes | 21 |
| 2.5. Celdas solares sensibilizadas con semiconductores | 24 |
| 2.6. AgI como sensibilizador de TiO ₂ | 30 |
| 3. MOTIVACION DEL PROYECTO | 31 |
| OBJETIVOS E HIPOTESIS | 33 |
| OBJETIVO GENERAL | 34 |
| OBJETIVOS PARTICULARES | 34 |

| | |
|--|----|
| HIPÓTESIS | 35 |
| CAPÍTULO II | 36 |
| Construcción Y Evaluación Preliminar De Celdas Grätzel Empleando ElectrodoS De TiO₂/AgI | |
| 1. CONSTRUCCIÓN DEL FOTOÁNODO | 37 |
| 1.1. Síntesis de polvo nanoparticulado de TiO ₂ /AgI | 37 |
| 1.2. Estimación de la constante termodinámica de formación del polvo nanoparticulado de TiO ₂ /Ag | 38 |
| 1.2.1. Diagrama de zonas de predominio para mezcla 2 | 38 |
| 1.2.2. Calculo de las constantes de formación de AgI en presencia de TiO ₂ al adicionar la mezcla 2 a la mezcla 1 | 39 |
| 1.3. Obtención de películas de TiO ₂ /AgI sobre electrodos ópticamente transparentes (OTE) | 42 |
| 2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE ELECTRODO | 43 |
| 2.1. Espectroscopia UV-Vis | 43 |
| 2.2. Difracción de rayos X (DRX) | 44 |
| 2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 46 |
| 2.4. Reproducibilidad y estructura de las películas | 48 |
| 2.5. Respuesta electroquímica de las películas | 50 |
| 3. CONCLUSIONES PRELIMINARES | 52 |
| CAPÍTULO III | 53 |
| Construcción Y Evaluación Preliminar De Celdas Grätzel Empleando ElectrodoS De TiO₂/AgI | |
| 1. CONSTRUCCIÓN DE CELDAS FOTOVOLTAICAS CON BASE EN ELECTRODOS DE TiO ₂ /AgI | 54 |
| 1.2 Respuesta fotovoltaica de las fotoceldas | 55 |
| 1.3 Inhibición de la reacción de secuestro de carga fotogenerada en los fotoánodos de TiO ₂ /AgI | 58 |
| 1.4 Efecto del TiO ₂ en la fotoestabilización del AgI | 62 |
| 2. CONCLUSIONES PRELIMINARES | 63 |
| CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO | 64 |

| | |
|--|-----------|
| 1. Conclusiones generales | 65 |
| 2. Perspectivas a futuro | 66 |
| ANEXOS | 67 |
| Yoduro de plata y técnicas empleadas | |
| 1. Yoduro de plata | 68 |
| 2. Técnicas empleadas | 69 |
| 3. TÉCNICAS ÓPTICAS | 69 |
| 3.1. Difracción de Rayos X (XRD) | 69 |
| 4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS | 70 |
| 4.1. Voltamperometría Cíclica (CV) | 70 |
| 4.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) | 73 |
| 5. TÉCNICAS DE IMÁGEN | 74 |
| 5.1. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) | 74 |
| 6. Perfilometría | 76 |
| REFERENCIAS | 77 |
| REFERENCIAS | 78 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág |
|--|------------|
| Figura 1. Posiciones de las bandas de conducción y de valencia para Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , ZnO, TiO ₂ , SnO ₂ , CdS y, PbS. Las energías de bandgap son incluidas | 5 |
| Figura 2. Formación de la región de carga espacial en partículas semiconductoras tipo “n” (A) de tamaño submicrométrico y, (B) de tamaño nanométrico, ambas en equilibrio con una disolución electrolítica que contiene un par redox con nivel de Fermi denominado EF | 9 |
| Figura 3. Diagramas de vector que muestran la estructura de banda para un óxido semiconductor tipo “n” con un bandgap E _g indirecto | 11 |
| Figura 4. Depósito y distribución de una pasta de TiO ₂ nanoparticulado sobre un substrato conductor | 14 |
| Figura 5. El sinterizado de partículas de óxidos semiconductores es llevado a cabo vía termólisis de los grupos presentes en su superficie | 14 |
| Figura 6. Procedimientos típicos de depósito de películas de TiO ₂ sobre substratos conductores (A) spin coating (depósito por giro) y, (B) spray pyrolysis (depósito en aerosol y pirólisis) | 15 |
| Figura 7. Ilustración esquemática del concepto AM (<i>air mass</i>). | 16 |
| Figura 8. Espectro solar en condiciones AM1.5 | 17 |
| Figura 9. Concepto de irradiación solar global | 18 |
| Figura 10. Forma idealizada de las curvas <i>j-E</i> para celdas fotovoltaicas | 19 |
| Figura 11. Representación esquemática de la estructura y componentes de una celda solar sensibilizada con tintes (DSSC) | 22 |
| Figura 12. Principio de trabajo de una celda solar sensibilizada con tintes | 24 |
| Figura 13. Espectro de fotocorriente estacionaria de electrodos de TiO ₂ sensibilizados con varios sulfuros semiconductores | 25 |
| Figura 14. Espectro de fotocorriente estacionaria de electrodos de TiO ₂ sensibilizados con puntos cuánticos de CdS cuyo tamaño fue ajustado en (a) 2.9 y (b) 1.9nm | 27 |
| Figura 15. Posicion relativa de las bandas de conducción y de valencia de TiO ₂ , CdS y PbS | 28 |
| Figura 16. Esquema de preparación de la superficie de OTE recubiertas | 29 |
| Figura 17. Esquema de la inyección de carga fotogenerada | 30 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura 18. | Espectro de absorción reportado para polvos nanoparticulado de TiO_2/AgI | 31 |
| Figura 19. | Polvo de TiO_2/AgI obtenido por precipitado de AgI en presencia de TiO_2 nanoparticulado | 37 |
| Figura 20. | Diagrama de zona de predominio construido para la mezcla 2 en equilibrio a 25°C (fuerza iónica = 0.54) | 38 |
| Figura 21. | Distribucion de especies superficiales sobre TiO_2 P25 coloidal en medio acuoso, donde pH_{pzc} indica el pH correspondiente al potencial de cero carga de su superficie | 39 |
| Figura 22. | Películas de TiO_2/AgI preparadas sobre OTE mediante la metodología de blade | 42 |
| Figura 23. | Espectros de absorción UV-Vis obtenidos en modo de reflectancia difusa para películas TiO_2/AgI (A) y TiO_2 (B) | 43 |
| Figura 24. | Difractogramas de rayos X de los sistemas OTE, OTE/ TiO_2 (B), OTE/ TiO_2/AgI (C) y OTE/AgI (D) sinterizados a 450°C | 46 |
| Figura 25. | Imágenes de SEM y mapeos de energía dispersiva | 47 |
| Figura 26. | Representacion esquematica del sistema OTE/ TiO_2/AgI | 49 |
| Figura 27. | Respuesta voltamperometrica para los sistemas (A) OTE, (B) OTE/ TiO_2 y (C) OTE/ TiO_2/AgI | 50 |
| Figura 28. | Esquematizacion de una celda Gratzel ensamblada | 54 |
| Figura 29. | Curva de descarga para fotocelda ensambladas con electrodos de tipo (A) OTE/ TiO_2/AgI y (B) OTE/ TiO_2 | 55 |
| Figura 30. | Lámpara para simulación de iluminación policromática | 56 |
| Figura 31. | Mecanismo de generación de fotocorriente para celdas fotovoltaicas sensibilizadas con AgI | 57 |
| Figura 32. | Efecto negativo de la reacción de secuestro de electrones fotogenerados (e^-) sobre la fotocorriente colectada en el circuito exterior | 58 |
| Figura 33. | Espectros de Nyquist obtenidos a 25°C para electrodos de tipo OTE/ TiO_2/AgI con (B) y sin (A) tratamiento de PA | 60 |
| Figura 34. | Curvas de descarga para fotoceldas ensambladas con electrodos de tipo OTE/ TiO_2/AgI tratados (A) o no (B) con PA | 61 |
| Figura 35. | Curvas de descarga para celdas ensambladas con electrodos tipo (A) OTE/ TiO_2/AgI y (B) Ti/AgI | 63 |
| Figura A-1 | Estructuras cristalinas del AgI: a) $\alpha\text{-AgI}$ y b) $\beta\text{-AgI}$ | 68 |
| Figura A-2 | Esquema de los elementos de la Ley de Bragg | 70 |
| Figura A-3 | Representación gráfica de la perturbación impuesta en la técnica de voltamperometria cíclica | 71 |
| Figura A-4 | Representación de un voltamperograma cíclico para un sistema redox reversible | 72 |
| Figura A-5. | Diagrama de Nyquist donde R_s (resistencia del electrolito) y R_{tc} (Resistencia a la transferencia de carga) | 74 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figura A-6. | Señales emitidas por un material bombardeado con un haz de electrones e^- . | 76 |
| Figura A-7. | Esquema de función de un perfilometro | 76 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla I. Masa de TiO_2 depositada por unidad de área geométrica en el sistema OTE/ TiO_2 | 49 |
| Tabla II. Masa de $\text{TiO}_2 \cdot \text{AgI}$ depositada por unidad de área geométrica en el sistema OTE/ TiO_2/AgI | 49 |
| Tabla III. Desempeño fotovoltaico de las fotoceldas ensambladas con electrodos tipo OTE/ TiO_2 y OTE/ TiO_2/AgI | 58 |
| Tabla IV. Desempeño fotovoltaico de las fotoceldas ensambladas con electrodos de tipo OTE/ TiO_2/AgI tratadas o no con AP | 63 |

ABREVIATURAS EMPLEADAS

| | |
|-----------|---|
| AP | Ácido propiónico |
| EDS | Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (por sus siglas en inglés <i>Energy Dispersive x-ray Spectroscopy</i>) |
| E_F | Nivel de Fermi |
| E° | Potencial redox |
| IPCE | Eficiencia de conversión del fotón incidente a corriente (por sus siglas en inglés <i>Incident-Photon-to-Current-Efficiency</i>) |
| OC | Circuito abierto (por sus siglas en inglés Open Circuit) |
| OTE | Electrodo ópticamente transparente (por sus siglas en inglés Optically transparent electrode) |
| PC | Carbonato de Propileno (por sus siglas en inglés Carbonate Propylene) |
| SEM | Microscopia de barrido electrónico (por sus siglas en inglés Scanning Electrode Microscopy) |
| UV-Vis | Ultravioleta-visible |
| VC | Voltamperometría cíclica |
| XRD | Difracción de rayos X (por sus siglas en inglés X-Ray Diffraction) |

Constantes físicas fundamentales

| | | |
|-----|-------------------------------|-----------------------|
| F | 96500 [C/mol] | Constante de Faraday |
| K | 1.318×10^{-23} [J/K] | Constante de Boltzman |

Parámetros físicoquímicos

| | | |
|-----------|------|-----------------------------------|
| E_C | [eV] | Energía de la banda de conducción |
| E_c | [eV] | Potencial de celda |
| E_g | [eV] | Banda prohibida o band gap |
| E_{max} | [V] | Voltaje máximo |

| | | |
|-----------|-----------------------------|---|
| E_{oc} | [V] | Potencial a circuito abierto |
| ff | [%] | Factor de llenado |
| Γ | [mol/cm ²] | Recubrimiento superficial |
| j | [μ A/cm ²] | Densidad de corriente |
| j_{sc} | [μ A/cm ²] | Corriente a corto circuito |
| n | [1] | Número de electrones transferidos |
| P | [mW/cm ²] | Potencia de iluminación |
| η | [1] | Factor de rugosidad |
| θ | [°] | Ángulo de Bragg |
| λ | [nm] | Longitud de onda de los fotones incidentes |
| ξ | [%] | Eficiencia de conversión global de la celda solar |



**Introducción general
y justificación**

INTRODUCCIÓN GENERAL

Debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y a los daños medioambientales que se han generado en la última década, como consecuencia de su combustión inmoderada, el empleo de fuentes renovables de energía ha adquirido una importancia relevante y creciente día con día. Dicha situación, plantea la creación de comunidades sustentables cuyas fuentes energéticas sean amigables con el medio ambiente y económicamente productivos.

Por su extensión territorial y su posición geográfica, la República Mexicana ofrece condiciones favorables para el aprovechamiento de energías alternativas renovables tales como la solar, la eólica, la geotérmica y la hidráulica entre otras. Estas fuentes de energía son conocidas por su aplicabilidad en la generación de electricidad. Entre estas, las tecnologías fotovoltaicas destacan porque han sido ampliamente distribuidas en el planeta. Las celdas solares sensibilizadas o Grätzel por ejemplo, son dispositivos fotovoltaicos que constituyen una tecnología solar en vías de desarrollo. En consecuencia, nuevos materiales de electrodo son estudiados continuamente con la finalidad de obtener fotoceldas cada vez más eficientes.

La aplicación potencial de los recursos minero-metalúrgicos en ingeniería de celdas solares fotovoltaicas entre tanto, constituye un área de oportunidad que de ser explorada podría convertirse en una actividad muy atractiva. En este sentido, se contribuiría en la reactivación de una de las industrias más antiguas en México y en la formación de recursos humanos especializados en ingeniería solar.

JUSTIFICACION

Por su posición geográfica, México cuenta con un nivel de irradiación solar significativamente alta, ya que se encuentra localizado en la zona conocida como “cinturón solar”. Específicamente, el valor de irradiancia solar terrestre directa promedio diaria alcanza los 5.8kWh/m^2 , constituyendo una fuente de energía prácticamente inagotable, que pudiera ser aprovechada en la generación de electricidad mediante el uso de dispositivos fotovoltaicos. La región centro de la República Mexicana por otro lado, tiene yacimientos argentíferos aun explotables, donde el Ag_2S es considerado como la fuente principal de Ag metálica que pudiera a su vez ser transformada en productos secundarios como el AgI.

Las celdas solares sensibilizadas o Grätzel son dispositivos fotovoltaicos en vías de desarrollo. En este sentido, el AgI constituye un material de electrodo con propiedades semiconductoras sumamente atractivas para el diseño de este tipo de fotoceldas. Esto se debe a que posee un bandgap pequeño, requisito necesario para alcanzar su fotoexcitación con luz visible. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se exploró el uso de electrodos nanoestructurados de TiO_2/AgI como fotoánodos de celdas solares Grätzel.

CAPÍTULO I



**Generalidades sobre las propiedades ópticas de los
óxidos semiconductores y de las celdas
solares fotovoltaicas**

1. Semiconductores másicos y nanoparticulados

En este capítulo se expone una revisión de los conceptos teóricos que explican el comportamiento optoelectrónico de los materiales semiconductores nanoparticulados y de las celdas solares fotovoltaicas.

1.1 Bordes de banda prohibida y potencial de banda plana

El conocimiento de los bordes de banda prohibida o *bandgap* y de los potenciales de banda plana E_{fb} es de importancia fundamental en el estudio de las interfaces semiconductor-electrolito, ya que indican las limitaciones termodinámicas para los procesos que pudieran ser llevados a cabo con los portadores de carga fotogenerados [1]. En la literatura, es frecuente encontrar diagramas energéticos referidos a la composición química del medio electrolítico para diversos materiales semiconductores másicos (Figura 1) [2].

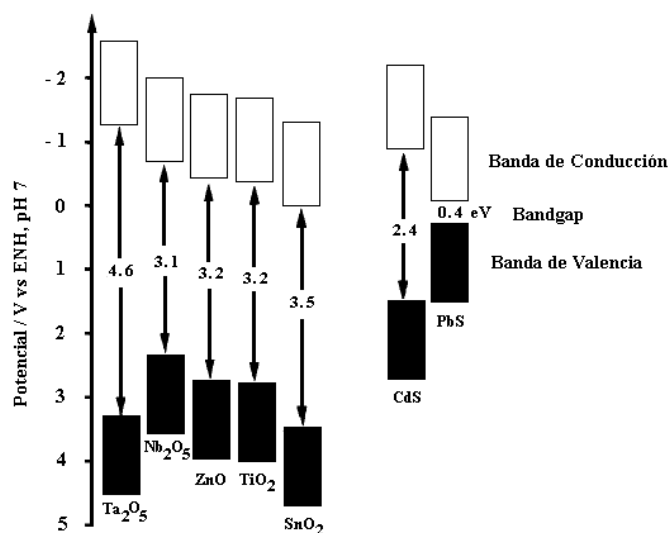


Figura 1. Posiciones de las bandas de conducción y de valencia (vs. ENH, pH 7) para Ta₂O₅, Nb₂O₅, ZnO, TiO₂, SnO₂, CdS y PbS (calculado). Las energías de *bandgap* son incluidas [2].

En el caso de semiconductores dopados el nivel de dopado N_D determina la posición del nivel de Fermi E_F así como también de los potenciales de banda plana E_{fb} que, para un semiconductor tipo “n” se expresa con la relación exponencial:

$$N_D = N_C \exp\left(\frac{E_{F,fb} - E_{BC}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

donde E_{BC} es el potencial de banda de conducción y N_C es la densidad de estados energéticos en la banda de conducción [3].

Otro parámetro termodinámico que tiene gran influencia sobre la posición de los potenciales de banda plana en interfases de tipo óxido semiconductor-electrolito acuoso es el pH . Este fenómeno puede ser racionalizado con base en la existencia de equilibrios ácido-base entre los iones hidronio presentes en el medio acuoso, y la gran cantidad de grupos hidroxilo $M-OH$ superficiales existentes en el óxido del metal M [4],



donde pH_{zcp} es el *punto isoeléctrico* que a su vez está definido por [4]

$$pH_{zcp} = \frac{1}{2} [pKa_+ + pKa_-] \quad (4)$$

En semiconductores de óxido metálico, E_{fb} varía con el pH describiendo una relación de tipo Nernst expresada como sigue [5]

$$E_{fb} = E_{fb}^0 + 2.303 \frac{RT}{F} (pH_{zcp} - pH) \quad (5)$$

donde R es la constante de los gases, F la constante de Faraday, E_{fb} es el potencial de banda plana cuando la carga superficial del semiconductor es diferente de cero (es decir, la caída de potencial a través de la interfase V_H es no

nula), y E_{fb}^0 es el potencial de banda plana en el punto isoelectrónico (cuando $V_H = 0$).

1.2 Región de carga espacial y doblamiento de bandas

Los semiconductores másicos y nanoparticulados están hechos del mismo material, sin embargo la característica que distingue a estos últimos es el tamaño de las partículas que los conforman. Mientras que los semiconductores másicos están constituidos por partículas muy grandes (sub-micrométricas), los semiconductores nanoparticulados están formados por partículas con tamaño extremadamente pequeño (nanométrico).

En particular, los efectos provocados por partículas de tamaño cuántico (2-20 nm típicamente) en semiconductores nanoparticulados son de importancia fundamental ya que les confieren propiedades fisicoquímicas muy especiales. Por ejemplo, su estabilidad termodinámica a pesar de ser materiales que poseen áreas superficiales extremadamente grandes. En consecuencia, las propiedades electrónicas de las interfases formadas por semiconductores nanoparticulados y el medio electrolítico, difieren marcadamente de aquéllas exhibidas por interfases que involucran semiconductores másicos [1].

Cuando un semiconductor másico tipo "n" es puesto en contacto con un medio electrolítico, generalmente acuoso, los bordes de banda sufren un desplazamiento de posición. Esto se debe a que las diferencias de energía existentes entre los *niveles de Fermi* del semiconductor y del medio electrolítico provocan que los portadores de carga minoritarios (huecos) en el semiconductor sean desplazados hacia la superficie y, simultáneamente, los acarreadores de carga mayoritarios (electrones) son desplazados hacia el interior del material. Este proceso de separación de carga termina cuando la diferencia energética entre ambos niveles de Fermi se vuelve nula, estableciéndose un nuevo estado de

equilibrio caracterizado por una *región de carga espacial* formada en la zona de contacto del semiconductor con el electrolito (Figura 2A).

Esta capa de carga espacial está asociada a un campo eléctrico generado como función de la diferencia de potencial entre la superficie y el interior del material. Como resultado, se presenta el *doblamiento de bandas* muy cerca de la superficie del semiconductor.

El escenario es muy diferente para un semiconductor formado por partículas de tamaño nanométrico. Las diferencias en propiedades electrónicas que existen entre semiconductores másicos y nanoparticulados puede ser descrita asumiendo que el potencial del lado del semiconductor se distribuye homogéneamente (Figura 2B). El tratamiento matemático para el estudio de dicha distribución de potencial ha sido reportado por Albery y Bartlett [6], con base en una linearización de la ecuación de Poisson-Boltzmann. Sus resultados indicaron que la diferencia de potencial entre el centro de una partícula semiconductor ($r = 0$) y una distancia r sigue la relación [1]

$$\Delta\phi_0 = \frac{k_B T}{6e_0} \left[\frac{r - (r_0 - w)}{L_D} \right]^2 \left[1 + \frac{2(r_0 - w)}{r} \right] \quad (6)$$

donde $\Delta\phi_0$ es la caída de potencial en la región de carga espacial w , k_B es la constante de Boltzmann, r_0 es el radio de la partícula, r es una distancia medida a partir del centro de la partícula, T es la temperatura absoluta, e_0 es la carga fundamental y, L_D es la longitud externa de Debye que depende no sólo de la densidad de dopantes N_D sino también de la constante dieléctrica del semiconductor ε , tal como se indica [1]

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2e_0^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (7)$$

donde ε_0 es la permitividad del vacío.

Dos casos límite pueden ser obtenidos de la Ecuación 6. Para partículas muy grandes (semiconductor másico), la caída de potencial dentro de cada una de estas es expresada por la siguiente ecuación, [1]

$$\Delta\phi_0 = \frac{k_B T}{2e_0} \left(\frac{w}{L_D} \right)^2 \quad (8)$$

mientras que para partículas muy pequeñas (semiconductor nanoparticulado) la expresión de la caída de potencial por partícula se convierte en [1]

$$\Delta\phi_0 = \frac{k_B T}{6e_0} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad (9)$$

donde se puede observar que la contribución de la carga espacial ya no es un parámetro significativo como en la Ecuación 8.

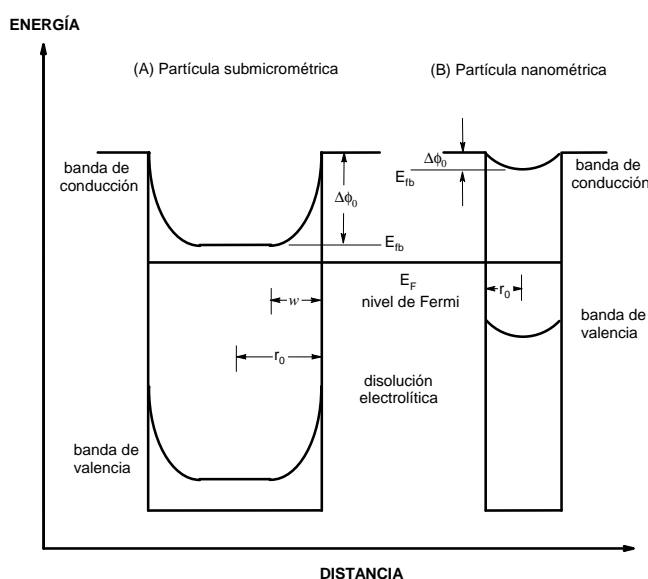


Figura 2. Formación de la región de carga espacial en partículas semiconductoras tipo “n” (A) de tamaño submicrométrico y, (B) de tamaño nanométrico, ambas en equilibrio con una disolución electrolítica que contiene un par redox con nivel de Fermi denominado E_F . La partícula pequeña prácticamente carece de acarreadores de carga, por lo tanto, su nivel de Fermi es localizado aproximadamente a la mitad del bandgap y el doblamiento de bandas es despreciable.

De acuerdo con los conceptos descritos [3], para un semiconductor tipo “n” el potencial de banda plana E_{fb} es definido como idéntico al valor del potencial de

banda de conducción cuando la caída de potencial en la región espacial es nula $\Delta\phi_0 = 0$, en otras palabras, cuando la región de doblamiento de bandas no existe (Figura 2).

1.3 Absorción de luz y separación de carga

Los semiconductores pueden absorber luz si los fotones con los que interactúan poseen una longitud de onda menor a la longitud de onda de umbral λ_g . Así, λ_g puede ser relacionada con la energía del bandgap del material mediante la expresión [1]

$$\lambda_g = \frac{1240eV \cdot nm}{(E_g/eV)} \quad (10)$$

Simultáneamente, dentro del semiconductor la extinción de luz sigue la ley exponencial [1]

$$I_\lambda = I_{0,\lambda} \exp(-\alpha_\lambda L) \quad (11)$$

donde L es la distancia de penetración de la luz y α es el recíproco de la longitud de absorción. Los parámetros I_0 e I son las intensidades luminosas antes y después de que la radiación se haya transmitido a través del material, respectivamente.

Cerca del umbral, el valor de α se incrementa como función de la energía $h\nu$ de los fotones. Frecuentemente, este fenómeno es descrito por la igualdad

$$\alpha h\nu = \text{const} (h\nu - E_g)^n \quad (12)$$

donde el exponente $n = 0.5$ implica una transición cuántica directa y $n = 2$ implica una transición indirecta. El tipo de transición que se presenta es determinada por la energía de vibración característica de la red cristalina E_p . La Figura 3 ejemplifica cada uno de los tipos de transición mencionados.

Avances recientes sobre la respuesta fotoelectroquímica de películas pasivas semiconductoras, indican que los valores energéticos de las bandas prohibidas E_g

en óxidos cristalinos puros pueden ser relacionados teóricamente a la diferencia de electronegatividades en la escala de Pauling para el catión metálico χ_M y el oxígeno χ_O , mediante las dos expresiones cuadráticas [7]

$$E_g (eV) = 1.35(\chi_M - \chi_O)^2 - 1.49 \quad (13)$$

$$E_g (eV) = 2.17(\chi_M - \chi_O)^2 - 2.71 \quad (14)$$

para óxidos de metal tipo d (13) y óxidos del metal tipo sp (14), donde χ_M depende del estado de oxidación del catión metálico.

Sin embargo, la absorción de luz es fuertemente dependiente del tamaño de partícula en semiconductores constituidos por nanopartículas. La cuantización de tales procesos tiene como consecuencia principal el aumento del bandgap a medida que el diámetro de partícula disminuye. De acuerdo con reportes publicados por Brus [8], la energía del primer estado excitado (equivalente al bandgap) de un clúster conformado por un número limitado de átomos del material semiconductor está aproximadamente dada por la expresión

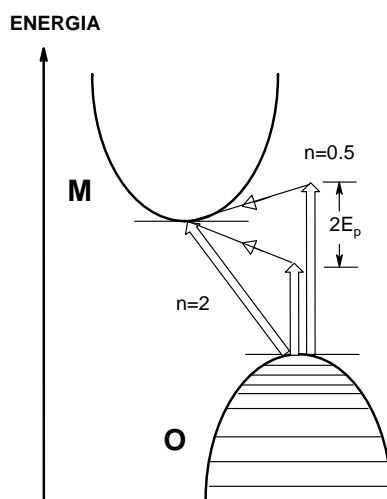


Figura 3. Diagramas de vector que muestran la estructura de banda para un óxido semiconductor tipo "n" con un bandgap E_g indirecto. En un óxido puro tipo sp con fórmula mínima MO_2 , el valor de E_g corresponde a la diferencia de energía entre los orbitales p llenos en el oxígeno (O) y los orbitales p vacíos del metal (M) [2,7].

$$E_g(r_0) = E_g(r_0 \rightarrow \infty) + \frac{h^2 \pi^2}{2r_0^2} \left[\frac{1}{m_{e^-}} + \frac{1}{m_{h^+}} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon r_0} \quad (15)$$

donde r_0 es el radio del clúster o partícula, mientras que m_{e^-} y m_{h^+} son las masas efectivas de los portadores de carga, electrones y huecos, característicos de cada material, respectivamente. El primer término de esta ecuación corresponde al bandgap del semiconductor másico, el segundo término corresponde a la suma de las energías de confinamiento para el electrón y el hueco, mientras que el último sumando corresponde a la energía de interacción coulombiana partícula-partícula.

Una inspección minuciosa de la Ecuación 15 sugiere que, mientras el término de confinamiento desplazaría el valor másico de bandgap hacia valores más pequeños a medida que el radio de partícula disminuye, el término coulombico lo desplazaría hacia valores mayores. Los resultados experimentales indican que el valor del bandgap de un semiconductor nanoparticulado siempre incrementa a medida que r_0 disminuye, indicando claramente que el efecto de cuantización tiene mayor ponderación [8].

Simultáneo a la absorción de luz, el proceso de separación de carga es el evento de mayor importancia en áreas de estudio como la fotocatalisis y la fotoluminiscencia, entre otras. Tal como se mencionó anteriormente, las interfases semiconductor másico-electrolito llegan a establecer un equilibrio termodinámico en ausencia de iluminación. Luego, el campo eléctrico local presente en la capa de carga espacial da lugar, en combinación con el proceso de absorción de fotones, a otro evento de separación de carga que produce pares electrón-hueco.

Para los materiales tipo "n", los electrones, que son los portadores de carga mayoritarios, son guiados hacia el interior del semiconductor a causa del campo eléctrico, dejando atrás huecos que provocan un exceso de carga positiva en otra zona de la superficie de las partículas.

En el caso de semiconductores nanoparticulados, la región de carga espacial es tan limitada que el campo eléctrico interior es muy débil como para promover la separación de cargas. Por lo tanto, la formación de estos pares electrón-hueco

ocurre principalmente vía difusión aleatoria de los electrones a través de las partículas. De esta manera, el parámetro que permite entender dicho evento es el *tiempo promedio de transito* τ_d que puede ser estimado a partir de la siguiente ecuación [1] donde D_n es el coeficiente de difusión de los electrones en el medio.

$$\tau_n = \frac{r_0^2}{\pi^2 D_n} \quad (16)$$

1.4 Electrodo semiconductores nanoparticulados

Con la finalidad de aprovechar las propiedades cuánticas de las partículas semiconductoras de tamaño nanométrico en procesos fotoconducidos, la síntesis de electrodos nanocristalinos a base de estos materiales ha sido la ruta más empleada y exitosa en los últimos años. Esto se debe en buena medida a que tales superficies poseen una alta porosidad (factor de rugosidad de $\sim 10^3$, porosidad del 50%, tamaño de poro nanométrico entre 2 y 20 nm) y gran estabilidad aún en condiciones químicas muy agresivas.

El dióxido de titanio TiO_2 es probablemente el óxido semiconductor más empleado como material para aplicaciones fotocatalíticas [9] y fotovoltaicas [10]. Por consiguiente, un esfuerzo importante de las investigaciones se ha dirigido a mejorar sus propiedades fotofísicas usando diferentes aproximaciones, tales como la modificación de las condiciones de su preparación [11], modificación superficial y optimización del tamaño de partícula y densidad de dopado [12].

1.5 Técnicas de preparación de electrodos nanoestructurados de TiO_2

La preparación de películas altamente porosas de TiO_2 ha sido descrita en detalle [13,14]. La ruta más sencilla de preparación (Figura 4) consiste en extender una pasta de TiO_2 nanoparticulado sobre un soporte de vidrio conductor y ópticamente transparente. Luego, las películas son sinterizadas en aire a 350-

450°C no solo para mejorar el contacto eléctrico entre partículas y el sustrato, sino también para proporcionar resistencia mecánica a las películas (Figura 5).

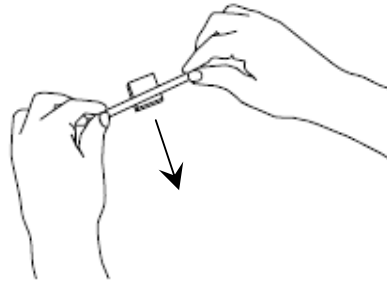


Figura 4. Depósito y distribución de una pasta de TiO_2 nanoparticulado sobre un sustrato conductor. El movimiento horizontal rápido (siguiendo el sentido de la flecha) de una varilla de vidrio formará una película uniforme. Tomada y modificada de [13].

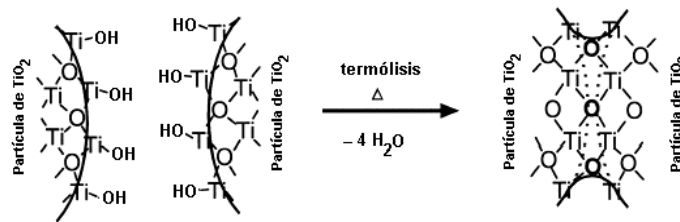


Figura 5. El sinterizado de partículas de óxidos semiconductores es llevado a cabo vía termólisis de los grupos presentes en su superficie. Particularmente para TiO_2 puro, los grupos superficiales son OH. Tomada y modificada de [14].

Otra ruta viable para la síntesis de estos electrodos consiste en distribuir homogéneamente sobre vidrios conductores, una disolución que contiene típicamente isopropóxido de titanio como precursor del TiO_2 . Esto se logra vía *dipcoating* o inmersión directa del sustrato en la disolución que contiene el alcoóxido de titanio. Posteriormente, las películas de óxido se sinterizan vía calentamiento en un horno de microondas que permita controlar la potencia de la radiación [15].

Otras metodologías muy populares y relacionadas a la anterior, son las técnicas de *spin coating* (depósito por giro) y de *spray pyrolysis* (depósito en aerosol y pirólisis) [16]. La primera ruta (Figura 6A) consiste básicamente en adicionar gota a gota una suspensión coloidal de TiO_2 nanoparticulado a un vidrio conductor cuando éste se encuentra girando. La película así formada se deja secar en ausencia de giro y se le proporciona tratamiento térmico por corto tiempo (pre-sinterizado) en función del número de capas deseadas (apilamiento).

Finalmente, se aplica un tratamiento térmico por un tiempo más largo (sinterizado) a la película que tendrá el grosor necesario. En cuanto al segundo protocolo (Figura 6B), la diferencia con el método anterior radica en que la suspensión coloidal es aplicada a la superficie del sustrato en forma de aerosol (*spray*), y el sinterizado se lleva a cabo en ausencia de oxígeno (*pyrolysis*). El procedimiento puede ser repetido varias veces hasta obtener el grosor de película adecuado (apilamiento).

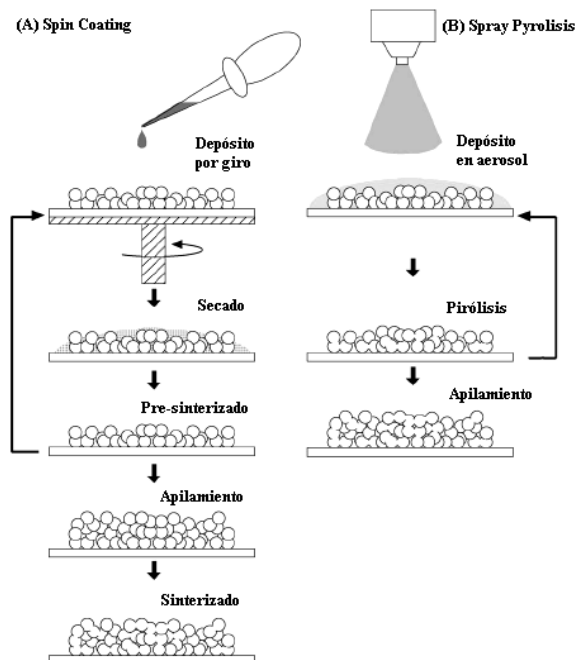


Figura 6. Procedimientos típicos de depósito de películas de TiO_2 sobre sustratos conductores (A) *spin coating* (depósito por giro) y, (B) *spray pyrolysis* (depósito en aerosol y pirólisis). Tomada y modificada de [16].

2. Fundamentos de conversión de energía por celdas fotovoltaicas

2.1 Irradiación solar y disponibilidad de energía solar

La intensidad de la radiación solar medida en la parte superior de la atmósfera terrestre es de aproximadamente 1353 kW/m^2 , un número conocido como la *constante solar* que, aunque llega a la Tierra emitida desde la fotosfera del Sol, luce como la distribución espectral de la emisión radiante de un cuerpo negro a una temperatura de 5800 K [23]. Bajo estas consideraciones, la irradiación solar es referida a un espectro AM (Ecuación 18) que caracteriza el ángulo de incidencia de la luz solar ϕ con respecto a la normal (zenit) de la superficie terrestre [24]

$$AM = \frac{1}{\cos \phi} \quad (18)$$

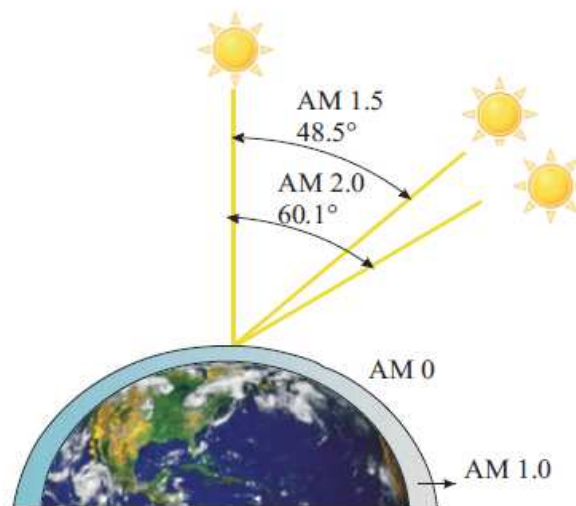


Figura 7. Ilustración esquemática del concepto AM (*air mass*).

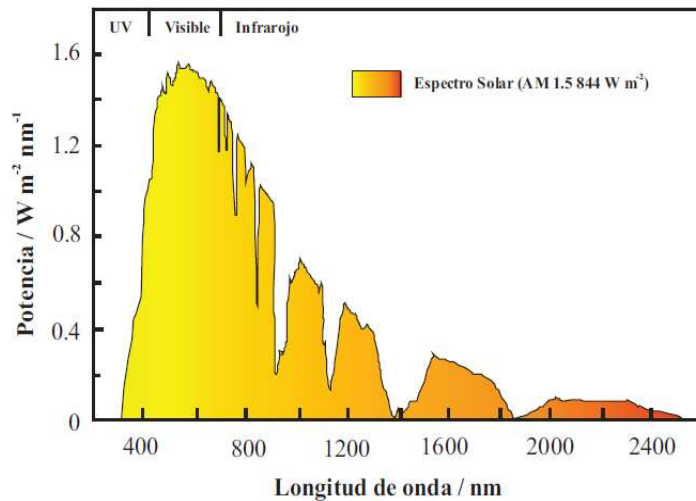


Figura 8. Espectro solar en condiciones AM1.5. Las irregularidades en el espectro se deben a la absorción de fotones con energía específica por las moléculas que constituyen el aire [24].

Al pasar a través de la atmósfera terrestre la radiación solar incidente o AM0 (Figura 8) es atenuada por la dispersión de aerosoles y partículas suspendidas, o bien por absorción de las moléculas que constituyen los gases de efecto invernadero (GEI), en particular O_2 , O_3 , vapor de H_2O y CO_2 .

Para una incidencia normal o AM1 ($\phi = 0^\circ$) la densidad de potencia solar es reducida a 925 W/m^2 mientras que para AM1.5 ($\phi = 45^\circ$), la densidad de potencia es de sólo 844 W/m^2 (Figura 9). Este tipo de irradiación es llamada *directa* porque contempla la radiación que proviene idealmente en línea recta desde el Sol, no obstante, en tecnología solar es común tomar en cuenta la irradiación *difusa* que incide en la superficie terrestre después de ser reflejada por las nubes y cualquier otra entidad del medio ambiente (Figura 10).

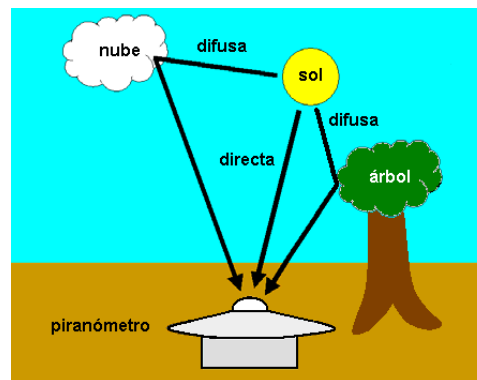


Figura 9. Concepto de irradiación solar global. El piranómetro es el instrumento típico para realizar mediciones en campo de la energía solar.

Así, la irradiación *global* es considerada como la suma de ambas contribuciones, la directa y la difusa, de tal forma que las condiciones de prueba para fotoceldas solares se han estandarizado con base en normas IEC y ASTM [24].

Norma ASTM E-892. El espectro de referencia estándar AM1.5 contempla una distribución de la irradiación espectral solar global (directa y difusa) incidente a nivel del mar por un sol colocado a 48° con respecto al zenit. Las condiciones atmosféricas para AM1.5 son: vapor de agua precipitable, 14.2 mm; ozono total, 3.4 mm; turbidimetría ($\ln\lambda = 0.5$ mm), 0.27.

Norma IEC 904-3. La distribución espectral estándar AM1.5 está caracterizada por una intensidad radiante de 1000 W/m^2 a 25°C .

2.2 Desempeño de celdas fotovoltaicas de conversión de energía solar

Una celda fotovoltaica PVC es un dispositivo que convierte luz incidente en energía eléctrica [25], por lo tanto, la generación de potencia eléctrica bajo iluminación es efectuada debido a la capacidad del dispositivo fotovoltaico para

producir un voltaje en una resistencia externa al mismo tiempo que fluye una corriente por el mismo circuito.

Esta potencia es caracterizada adecuadamente por una curva corriente-voltaje (j - E) de la fotocelda bajo una iluminación y temperatura bien definidas (Figura 10) [10].

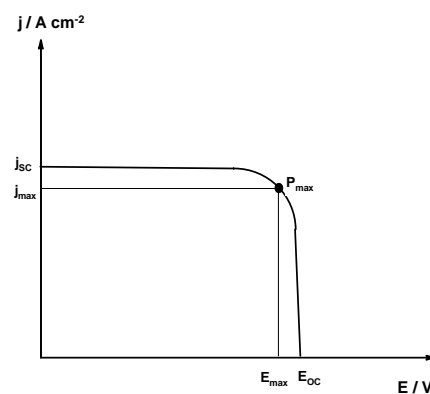


Figura 10. Forma idealizada de las curvas j - E para celdas fotovoltaicas (PVC) [10].

Cuando la fotocelda bajo iluminación es puesta en condiciones de corto circuito, la corriente máxima generada es llamada *corriente a corto circuito* (j_{sc}), mientras que en condiciones de circuito abierto bajo iluminación no fluye corriente alguna por el sistema y el potencial máximo generado es llamado *potencial a circuito abierto* (E_{oc}). El punto de la curva j - E caracterizado por el mayor producto (potencia) de corriente (j_{max}) y voltaje (E_{max}), es llamado *potencia máxima* (P_{max}).

Todas estas variables se condensan en otro parámetro que describe el desempeño de una PVC, el *factor de llenado* ff ,

$$ff = \frac{P_{max}}{E_{oc} \times j_{sc}} = \frac{E_{max} \times j_{max}}{E_{oc} \times j_{sc}} \quad (19)$$

Finalmente, la *eficiencia de conversión global* de la celda solar ξ es definida como la potencia máxima mostrada por el dispositivo P_{max} dividida por la potencia de la luz incidente sobre un área representativa de la celda P_{input} .

$$\xi = \frac{P_{\max}}{P_{\text{input}}} \quad (20)$$

2.3 Fundamentos teóricos del sensibilizado de celdas fotoelectroquímicas

Históricamente, la sensibilización con tintes se conoce desde hace más de un siglo cuando la fotografía fue inventada. El trabajo de Vogel en Berlín después de 1873 puede ser considerado el primer estudio científico de la sensibilización de semiconductores, donde emulsiones de halogenuro de plata fueron sensibilizadas con tintes para producir películas fotográficas en blanco y negro [26,27].

El uso de la sensibilización con tintes en celdas fotoelectroquímicas permaneció sin éxito contundente hasta su renovación a principio de los años 1990's en el Laboratorio de Fotónica e Interfases de la EPFL en Suiza [10,27,28].

Mediante la combinación de electrodos nanoestructurados y tintes de inyección de carga eficiente, Grätzel y colaboradores construyeron celdas solares con eficiencias de conversión global de energía excediendo el 7% en 1991 y del 10% en 1993 [10,24].

Estas nuevas fotoceldas fueron llamadas *celdas solares nanoestructuradas sensibilizadas* o *Celdas Grätzel* en honor a su inventor. No obstante, en este contexto cabe mencionar que el grupo de Grätzel no ha sido el único en reportar celdas de alto desempeño, otro ejemplo exitoso fue el de Tennakone y colaboradores quienes construyeron una celda solar sensibilizada con un 8% de eficiencia de conversión global en 1999 [29].

En contraste con todos los tipos convencionales de celdas solares, llamadas de unión sólido-sólido, la celda solar sensibilizada es una celda fotoelectroquímica de unión sólido-líquido, ya que utiliza un electrolito como fase de conducción iónica para efectuar el transporte de carga entre ánodo y cátodo. Debido a sus

altas eficiencias, el interés por esta tecnología fue creciendo rápidamente desde los años 1990's. Mientras que los poseedores de patentes fueron perfeccionando el concepto original hacia productos prácticos, numerosos grupos de investigación han estado explorando el reemplazo de los materiales originales por nuevos.

2.4 Principio de operación de una celda solar sensibilizada con tintes

En su configuración más simple (Figura 11), las celdas solares sensibilizadas (DSSC) están construidas con un electrodo de vidrio conductor transparente cubierto por una película nanocristalina de TiO_2 (nc- TiO_2), moléculas de tinte inmovilizadas en la superficie del nc- TiO_2 , un electrolito que contiene un par redox como el $\text{I}^- | \text{I}_3^-$ y un catalizador (típicamente Pt, PtO_x o grafito) depositado al contra-electrodo. Bajo iluminación, la celda produce voltaje y corriente a través de una resistencia eléctrica externa conectada a los electrodos.

En las interfases semiconductor-electrolito de las DSSC, la absorción de luz ocurre en las moléculas de tinte mientras que la separación de carga tiene lugar vía inyección de electrones desde el tinte al TiO_2 . Una capa sencilla de moléculas de tinte sin embargo, puede absorber menos del 1% de la luz incidente a los dispositivos [10].

La solución a este problema fue desarrollado por el grupo de Grätzel, al usar un electrodo de TiO_2 nanocristalino con la finalidad de incrementar el área superficial interna y permitir que una gran cantidad de tinte tuviera contacto simultáneo con el TiO_2 y con el electrolito (Figura 11).

Teniendo esta configuración, un electrodo de TiO_2 con un grosor típico de 10 μm , tamaño de partícula promedio (así como el de los poros) en el orden de 20 nm, tiene un área superficial interna cientos de veces más grande que el área geométrica (electrodo plano) de un electrodo tradicional [10].

La característica óptica esencial que adquiere un electrodo nanoporoso con base en un semiconductor de banda prohibida ancha como el TiO_2 , consiste en absorber luz con energía por debajo de los 400 nm, permitiendo que la mayor parte del espectro solar esté disponible para las moléculas de tinte.

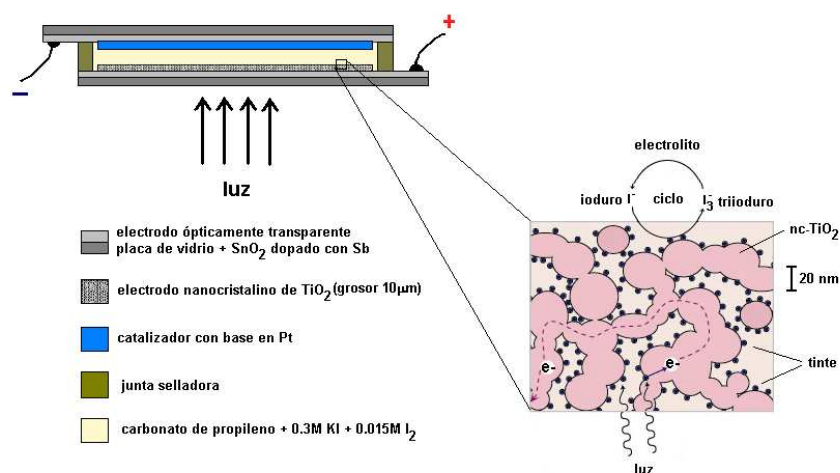


Figura 11. Representación esquemática de la estructura y componentes de una celda solar sensibilizada con tintes (DSSC).

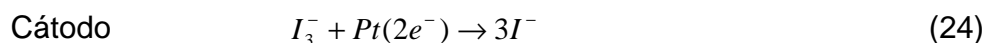
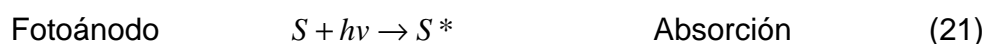
Las DSSC exhiben ciclos de trabajo regenerativo, el cual se esquematiza en la Figura 13, mostrando sus niveles de energía principales. Cada fotón que llega al dispositivo es absorbido por una molécula de tinte previamente confinada a la superficie semiconductor de forma que un electrón del estado basal molecular S es promovido al estado molecular excitado S^* (1).

El electrón excitado es inyectado a la banda de conducción de las partículas de TiO_2 dejando a la molécula de tinte en su estado oxidado S^+ (2). El electrón inyectado percola a través de la estructura nanoestructurada del semiconductor para alcanzar la superficie del electro ópticamente transparente (fotoánodo) y

finalmente pasar por la resistencia existente en el circuito externo hasta llegar al contra-electrodo (cátodo) (3).

Una vez allí, el electrón es transferido al ion triyoduro del electrolito para producir ion ioduro (4), y el ciclo es cerrado por reducción del estado oxidado del tinte gracias a la acción del ion ioduro presente en el electrolito (5).

El ciclo operacional puede ser sumariado en términos de ecuaciones químicas [30]:



Debido a la posición de los niveles de energía en el sistema (Figura 13), la celda es capaz de producir voltaje entre sus electrodos a través de la resistencia externa. El valor teórico máximo para el fotovoltaje en condiciones de circuito abierto es determinado por la diferencia de potencial entre el borde de la banda de conducción del TiO_2 y el potencial termodinámico estándar del par redox $I^- | I_3^-$ en el electrolito [31].

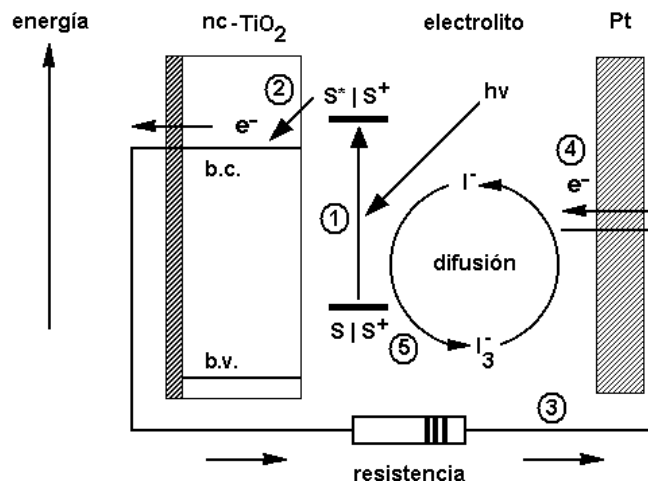


Figura 12. Principio de trabajo de una celda solar sensibilizada con tintes (DSSC). Los términos b.c. y b.v. indican las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Véase texto para una explicación detallada.

2.5 Celdas solares sensibilizadas con semiconductores binarios de bandgap pequeño.

Después de una década de intensa investigación enfocada al desarrollo de celdas fotovoltaicas tipo Grätzel, la parte crucial en el diseño de estos dispositivos sigue siendo el tinte [2]. Esto se debe a que sólo una cantidad limitada de cromóforos puede proporcionar rendimientos cuánticos de fotocorriente altos y una estabilidad razonable ante la fotodegradación. En contraste, el uso de semiconductores inorgánicos como sensibilizadores, implica varias ventajas en comparación con los tintes orgánicos: el bandgap y en consecuencia el intervalo de absorción de luz son ajustables vía el tamaño de partícula seleccionado, mientras que el tipo de absorción en su borde de banda favorece la captura de luz. Adicionalmente, la superficie del semiconductor empleado puede ser químicamente modificada para incrementar su fotoestabilidad.

En contraste con los tintes orgánicos [32], la fotofísica y fotoquímica de los sensibilizadores inorgánicos sigue siendo un tema de estudio, debido a que la mayoría de las investigaciones se llevan a cabo bajo un conocimiento basado en el empirismo. Por ejemplo, Weller y colaboradores [2] sensibilizaron a la luz visible películas de óxidos semiconductores de banda ancha tales como Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZnO, TiO_2 y SnO_2 , empleando para lograrlo nanopartículas de PbS, CdS, Ag_2S , Sb_2S_3 y Bi_2S_3 caracterizadas por poseer un bandgap pequeño (Figura 13). El parámetro IPCE en dicha figura significa eficiencia de foton incidente a corriente (por sus siglas en inglés *Incident-Photon-to-Current Efficiency*) y puede ser descrito por la Ecuación 26, donde j_{ph} es la densidad de fotocorriente (en $\mu A/cm^2$), λ es la longitud de onda de los fotones incidentes (en nm), e I_0 es la intensidad de iluminación monocromática (en W/m^2).

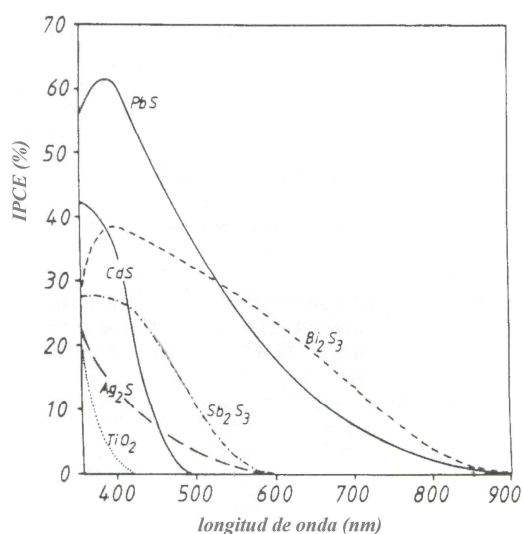
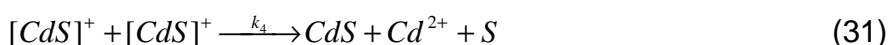


Figura 13. Espectro de fotocorriente estacionaria de electrodos de TiO_2 sensibilizados con varios sulfuros semiconductores. Tomado y modificado de [2].

$$IPCE(\%) = \frac{1240(V \cdot nm) \times j_{ph}}{\lambda \times I_0} \quad (26)$$

Sus resultados demostraron que la sensibilización de los óxidos de banda ancha con estos semiconductores es posible, mientras que la mejor fotoestabilidad fue exhibida por el sistema SnO₂/CdS. Henglein y colaboradores [33] demostraron que la fotoestabilidad de este último sistema es sustancialmente mayor que la del CdS libre, semiconductor sumamente lábil ante la corrosión fotoanódica causada por la generación de radicales de S[•] superficiales que atrapan huecos fotogenerados. De esta forma, la eficiencia de conversión de fotones a corriente (IPCE) alcanzada para el sistema SnO₂/CdS bajo iluminación monocromática (λ=460nm) fue del 54%, valor que puede ser considerado como significativo. El mecanismo propuesto en la literatura se muestra en las Ecuaciones 27-31 [33,34], donde se puede observar que la naturaleza química de los radicales de S[•] propuestos por el grupo de Heinglein corresponden a sitios [CdS]⁺.



Siguiendo esta misma línea de trabajo, Peter y colaboradores [35] lograron sensibilizar películas de TiO₂ nanoparticulado (40nm-diámetro) empleando puntos cuánticos de CdS (CdS-QD, donde las siglas QD significan en inglés *Quantum Dots*) con tamaños ajustados a 2.9 y 1.9nm en THF conteniendo ácido 3-mercaptopropiónico 75μM y 0.38M, respectivamente (3-MPA, por sus siglas en inglés *3-mercaptopropionic acid*). Sus resultados indican (Figura 14) que las

energías de banda prohibida para los sistemas $\text{TiO}_2/\text{CdS}(2.9\text{nm})$ y $\text{TiO}_2/\text{CdS}(1.9\text{nm})$ corresponden a 2.53 y 2.88eV, respectivamente, manteniendo buena concordancia con la tendencia predicha por la Ecuación 15.

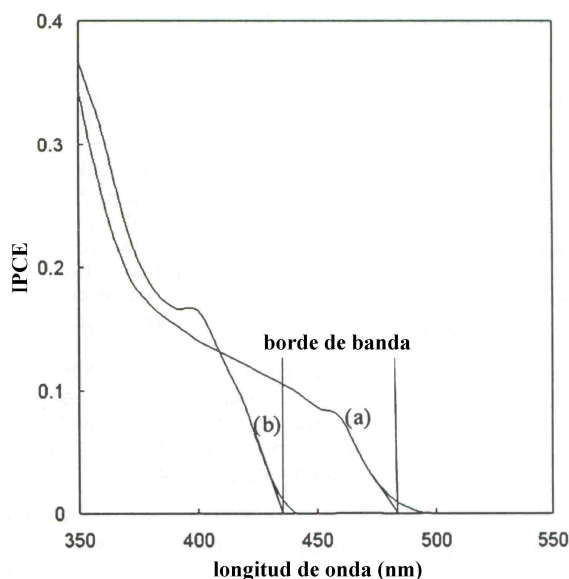


Figura 14. Espectro de fotocorriente estacionaria de electrodos de TiO_2 sensibilizados con puntos cuánticos de CdS cuyo tamaño fue ajustado en (a) 2.9 y (b) 1.9nm en THF conteniendo ácido 3-mercaptopropiónico 75 μM y 0.38M, respectivamente. Tomado y modificado de [35].

Por su similitud química con el CdS, la fotosensibilización de TiO_2 nanoparticulado también ha sido llevada a cabo mediante nanopartículas de PbS [36,37]. En este aspecto, Hoyer y Könenkamp [36] reportaron que los efectos del tamaño de partícula sobre la cuantización de la carga son clave para lograr el efecto deseado, ya que la posición de la banda de conducción del PbS másico ($\epsilon_g=0.41\text{eV}$) es energéticamente menor que la del TiO_2 (Figura 16A).

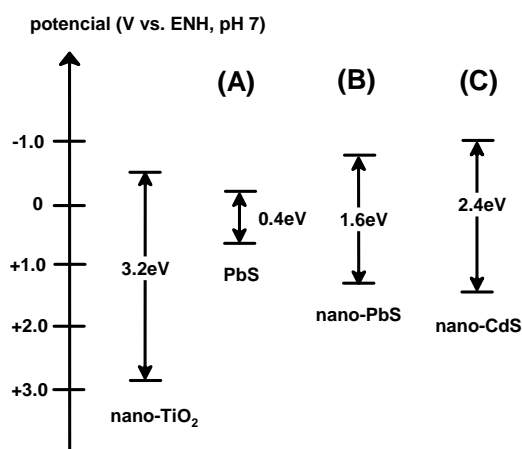


Figura 15. Posición relativa de las bandas de conducción y de valencia de TiO_2 , CdS y PbS. Tomado y modificado de [36,37].

Bajo esta óptica, estos investigadores modificaron películas de TiO_2 nanoestructurado con nanopartículas de PbS con energías de banda prohibida ajustadas en 1.60, 1.37 y 1.24 eV, valores que corresponden a tamaños de partícula de 4.0, 3.5 y 2.8 nm, respectivamente. Esta nueva situación promovió que la carga fotogenerada en el PbS fuera inyectada en el TiO_2 bajo una condición termodinámicamente favorable (Figura 16B). Investigaciones posteriores realizadas por los grupos de Micić y Nozik [38], reforzaron los resultados de Hoyer y Könenkamp cuando observaron el mismo fenómeno para electrodos de TiO_2 nanoparticulado modificados con InP másico ($\epsilon_g=1.35\text{eV}$) y nanométrico ($\epsilon_g=1.65\text{eV}$), alcanzando valores de IPCE(400nm) del 1.4% para el segundo caso.

Dado que la respuesta fotoelectroquímica del sistema TiO_2/PbS es comparable con la del sistema TiO_2/CdS , trabajos más recientes efectuados por Huang y colaboradores [37], demostraron que electrodos de TiO_2 modificados simultáneamente con nanopartículas de CdS y PbS ($\text{TiO}_2/\text{PbS}/\text{CdS}$) exhibieron procesos de sensibilizado más eficientes que los de TiO_2/PbS . En este sentido, los valores de IPCE(660nm) alcanzados por los fotoánodos de $\text{TiO}_2/\text{PbS}/\text{CdS}$ y

TiO₂/PbS fueron de 1.3 y 0.8%, respectivamente, sugiriendo que la fotoestabilidad del PbS es fuertemente mejorada en presencia del CdS.

Un proceso de sensibilización alternativo al anterior consiste en emplear sensibilizadores de naturaleza inorgánica y orgánica. Dicha investigación fue reportada por Kamat y colaboradores [39], quienes prepararon un electrodo ópticamente transparente (OTE, del inglés *Optically Transparent Electrode*) recubierto con capas sucesivas de nanoclústeres de SnO₂ (5nm-diámetro), CdS (10nm-diámetro) y el tinte sintético Ru^{II}(2,2'-bipiridina)₂-(4-(2,2'-bipirid-4-il)fenil difosfonato))((Ru(bpy)₂L)(PF₆)₂) (Figura 16). La respuesta fotoelectroquímica de estas superficies demostró que los electrones inyectados a partir del tinte de Ru(II) en el CdS son transferidos rápidamente hacia los nanoclústeres de SnO₂, mejorando sustancialmente la separación fotoactivada de carga en dispositivos fotovoltaicos (Figura 18).

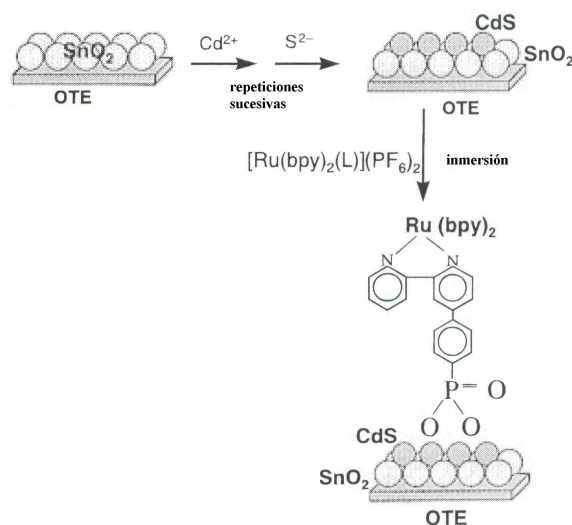


Figura 16. Esquema de la preparación de superficies de OTE recubiertas con SnO₂, CdS y un sensibilizador de Ru(II)-bipiridina. Tomado y modificado de [39].

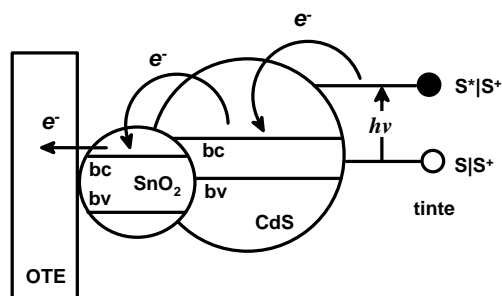


Figura 17. Esquema de la inyección de carga fotogenerada desde un sensibilizador de Ru(II)-bipiridina hacia un electrodo de tipo OTE/SnO₂/CdS. Tomado y modificado de [39].

2.6 AgI como sensibilizador de TiO₂

En virtud de que la fotocorrosión anódica de los sensibilizadores inorgánicos semiconductores sigue siendo una variable limitante para el desarrollo de electrodos que operen como fotoánodos en celdas solares fotovoltaicas, la investigación enfocada a la obtención de interfases generadas por el acoplamiento de semiconductores de bandgap ancho y pequeño cada vez más fotoestables está lejos de ser agotada.

El AgI por ejemplo (Anexo I) [40,41], constituye un semiconductor binario cuya banda prohibida (2.78eV para γ -AgI [40], 3.02 para β -AgI [41], ambos másicos) sugiere en primer lugar, que puede ser fotoactivado con luz visible mientras que por otro lado, su menor toxicidad comparada con la del silicio, por ejemplo [42], lo convierten en un material muy atractivo para la construcción de celdas solares fotovoltaicas. No obstante, la fotocorrosión de este material durante la operación de los dispositivos fotovoltaicos que lo contengan, es un fenómeno inherente a su naturaleza química. Sin embargo, su acoplamiento con semiconductores de bandgap ancho como el TiO₂ y ZrO₂ constituye una solución viable para esta problemática [43-45].

Qu y colaboradores reportaron recientemente la síntesis de un nanocomposito de tipo TiO₂/AgI con bandgap de 2.83eV (Figura 18) y su empleo

en la fotodegradación de bacterias patógenas en medio acuoso, demostrando que la fotoestabilidad del AgI en contacto directo con el TiO_2 es reforzada eficientemente como para que pueda ser empleado en el desarrollo de procesos aplicados [43]. Sin embargo, en dicha investigación no se llevaron a cabo estudios adicionales que profundizaran en el entendimiento del comportamiento fotoelectroquímico de la interfase TiO_2/AgI , lo que constituye una línea de exploración primordial si se desea utilizar al AgI en la construcción de dispositivos fotovoltaicos con rendimientos de conversión significativos.

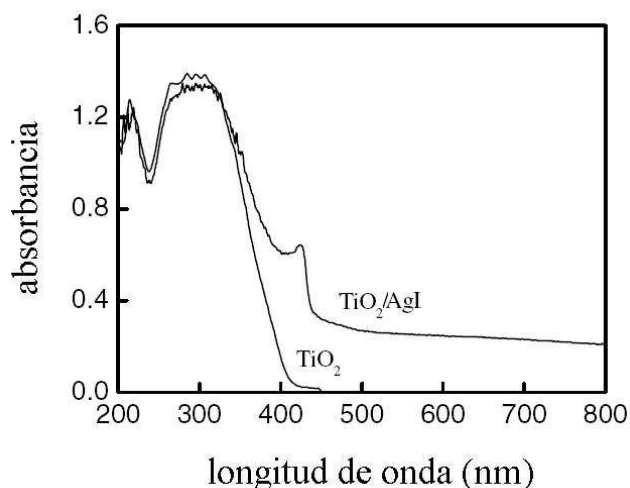


Figura 18. Espectro de absorción reportado para polvo nanoparticulado de TiO_2/AgI . Tomado y modificado de [43].

3. Motivación del proyecto

Con base en la discusión de las aplicaciones fotocatalíticas del compuesto de tipo $\text{TiO}_2 \bullet \text{AgI}$ en polvo, es factible proponer que la preparación de películas de este compuesto pudiera ser llevada a cabo si electrodos ópticamente transparentes son empleados como sustratos. Los electrodos así preparados podrían ser aplicados en la construcción de celdas solares Grätzel, si el AgI mostrará

propiedades de sensibilización del TiO_2 . A continuación se exponen el objetivo general, los objetivos particulares y la hipótesis que dan soporte a este proyecto de investigación.



Objetivos e hipótesis

OBETIVO GENERAL

Demostrar que la fotoactivación de electrodos nanoparticulados de TiO_2 contenidos en celdas solares fotovoltaicas de tipo Grätzel, es factible si se emplea al AgI como sensibilizador.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Sintetizar polvo nanoparticulado de TiO_2/AgI y AgI como material de comparación.
2. Construir películas semiconductoras nanoparticuladas aplicando el polvo de TiO_2/AgI sobre electrodos ópticamente transparentes (OTE) que funcionarán como sustratos colectores de carga fotogenerada.
3. Caracterizar las películas semiconductoras mediante microscopia de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) acoplada a un módulo de espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS o EDX, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés *X-Ray Diffraction*), voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés *Cyclic Voltammetry*) y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Ver Anexo II para detalle de las técnicas.
4. Ensamblar celdas solares fotovoltaicas de tipo Grätzel y caracterizar su comportamiento fotovoltaico.

HIPÓTESIS

Hipótesis 1

El AgI podría funcionar como sensibilizador de electrodos nanoparticulados de TiO₂ contenidos en celdas solares de tipo Grätzel, si la energía de los electrones fotogenerados en el AgI es mayor que la de la banda de conducción del TiO₂, mientras que los huecos generados simultáneamente en la banda de valencia del AgI son removidos por un agente reductor adicionado *ex profeso* al electrolito de la fotocelda.

Hipótesis 2

La inyección de electrones en el TiO₂ y la regeneración de huecos causada por el ión I⁻ del electrolito constituyen procesos que, durante el funcionamiento de las fotoceldas sensibilizadas con AgI pudieran competir con su propia fotodescomposición (Reacciones i-iii, adaptadas de las Reacciones 27-31, capítulo 1). De esta manera, se espera que la heterounión del AgI con el TiO₂ nanoparticulado podría reforzar la fotoestabilidad del primero de igual forma que el SnO₂ lo hace con el CdS (Figura 17, capítulo 1).



CAPÍTULO II



Síntesis y caracterización de electrodos nanoparticulados de TiO_2/AgI

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II 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 confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II 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 confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II 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 confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II 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 confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II 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 confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

2. Caracterización de los materiales de electrodo

2.1. Espectroscopia UV-Vis

La Figura 23 muestra los espectros de absorción obtenidos en modo de reflectancia difusa [49] para películas de TiO_2/AgI (Figura 23A) y TiO_2 (Figura 23B) confinadas en la superficie de OTE, empleando un espectrofotómetro UV-Vis USB2000+F0009 equipado con un sensor de luz reflejada/retrodispersada R400-7-UV/Vis ambos de marca Ocean Optics.

Una inspección de las Figuras 23B y 23A permite estimar los valores del bandgap de TiO_2 en 3.3eV (típicamente 3.2eV [9]) y de AgI en 2.84eV (2.78eV para γ -AgI [40], 3.02 para β -AgI [41], ambos másicos), respectivamente. Estos resultados sugieren en primera instancia que el AgI se encuentra formando un material composito con el TiO_2 , y por otro lado, que existe un efecto de confinamiento cuántico en el AgI [50].

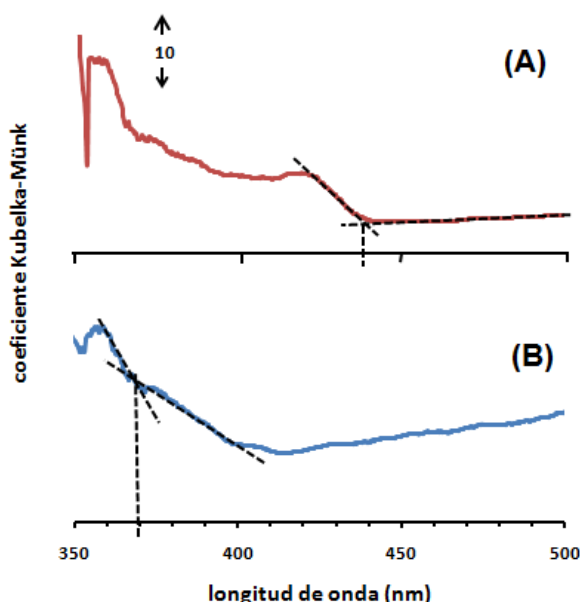


Figura 23. Espectros de absorción UV-Vis obtenidos en modo de reflectancia difusa para películas TiO_2/AgI (A) y TiO_2 (B). El espectro de OTE desnudo fue restado previamente.

De acuerdo con Penner y col. [51], este confinamiento cuántico pequeño puede ser igualmente aprovechado para estimar el tamaño de cristalito del AgI (τ_{AgI}) confinado en las películas de OTE/ TiO_2 /AgI al hacer uso de la Ecuación 43. Dicha ecuación resulta de introducir el efecto de confinamiento cuántico débil a la Ecuación 15 (reportada por Brus [8]) cuando se cumple la razón $r_0/a_B \gg 1$, donde r_0 y a_B son los radios de partícula y del excitón de Bohr, respectivamente; E_g y E corresponden a las bandas prohibidas del semiconductor másico y nanoparticulado, respectivamente; mientras que \hbar es la constante reducida de Plank ($=h/2\pi$) y M es la masa del excitón de Bohr $m_0^{-1}[m_e^{-1} + m_{h^+}^{-1}]$ donde m_0 ($=9.11 \times 10^{-31}$ kg) es la masa del electrón, $m_e = 0.22m_0$ y $m_{h^+} = 0.56m_0$.

$$E \cong E_g + \frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{\pi^2}{[r_0 - 1.28a_B]^2} \quad (43)$$

El resultado de este cálculo indicó un diámetro de cristalito $\tau_{AgI}(=2r_0)$ de 15.43 ± 0.53 nm, tomando en cuenta que la resolución del espectrofotómetro fue de 2nm y que se analizaron 4 muestras de OTE/ TiO_2 /AgI. De esta forma se puede inferir que el AgI contenido en las películas de OTE/ TiO_2 /AgI tiene naturaleza nanométrica.

2.2. Difracción de rayos X

La Figura 24 muestra una comparación entre los difractogramas obtenidos para los sistemas OTE (Figura 25A), OTE/ TiO_2 (Figura 24B), OTE/ TiO_2 /AgI (Figura 24C) y OTE/AgI (Figura 24D), todos sinterizados a 450°C. Una inspección comparativa de estos resultados revela que los planos cristalográficos correspondientes a β -AgI [52,53] (Figura 24D) y TiO_2 anatasa [54] (Figura 24B) pueden ser predominantemente reconocidos en el sistema OTE/ TiO_2 /AgI (Figura 24C) al ser remarcados con un (*) o con un (\blacklozenge), respectivamente.

De esta forma, la relación de Scherrer (Ecuación 44 [55]) puede utilizarse con la finalidad de estimar y comparar el tamaño de cristalito para AgI (τ_{AgI}) y TiO₂ (τ_{TiO_2}) en el sistema OTE/TiO₂/AgI (Figura 24C). Dicha ecuación fue alimentada con los parámetros cristalográficos correspondientes a los planos (002) de β -AgI y (110) de TiO₂ anatasa, respectivamente, tales como la longitud de onda de los rayos X incidentes en las muestras ($\lambda_x=1.5406\text{\AA}$ Cu K α), la amplitud de pico de difracción a la mitad de su intensidad (β) y el ángulo de Bragg (θ).

$$\tau = \frac{0.9\lambda_x}{\beta \cos\theta} \quad (44)$$

Como resultado de este cálculo, se encontró que mientras la fase de TiO₂ anatasa exhibió un tamaño de cristalito de τ_{TiO_2} de ~22nm, la fase (002) de β -AgI mostró un tamaño de τ_{AgI} de ~16nm, valores que concuerdan con el tamaño de partícula reportado por el fabricante del TiO₂ (sección 2.1 de este capítulo) y con el tamaño de cristalito estimado por espectroscopia UV-Vis (sección 2.2.1 de este capítulo), respectivamente.

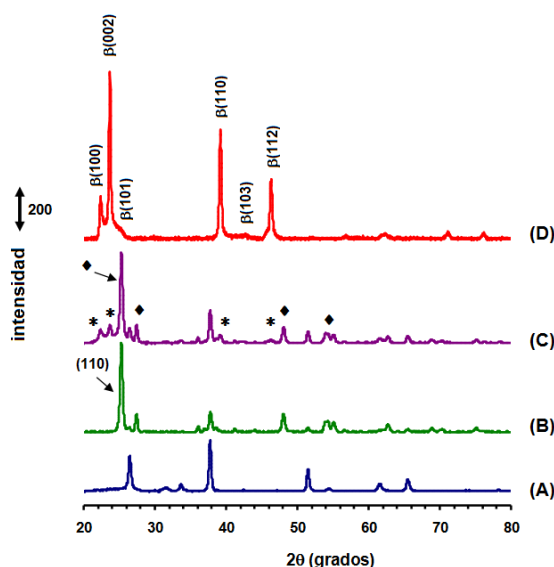


Figura 24. Difractogramas de rayos X de los sistemas OTE (A), OTE/ TiO_2 (B), OTE/ TiO_2/AgI (C) y AgI (D) sinterizados a 450°C. Los símbolos (*) y (♦) denotan los planos cristalográficos correspondientes a AgI y TiO_2 , respectivamente, en el sistema OTE/ TiO_2/AgI .

2.3. Microscopia electrónica de barrido

El estudio de la morfología y análisis elemental cualitativo de las películas de OTE/ TiO_2/AgI (Figura 25) fue llevada a cabo mediante microscopia de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*), utilizando un microscopio JSM 5400L marca JEOL acoplado a Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS o EDX, por sus siglas en inglés *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*). De esta manera, la Figura 25A muestra que la morfología superficial de la película de OTE/ TiO_2/AgI presenta estructuras granulares de tamaño variado. En este sentido, el microanálisis con EDX del mismo material (Figura 25B) demuestra la presencia de Ag y I propias del AgI en las películas, así como de Sn, Ti y O presentes en el OTE y el TiO_2 .

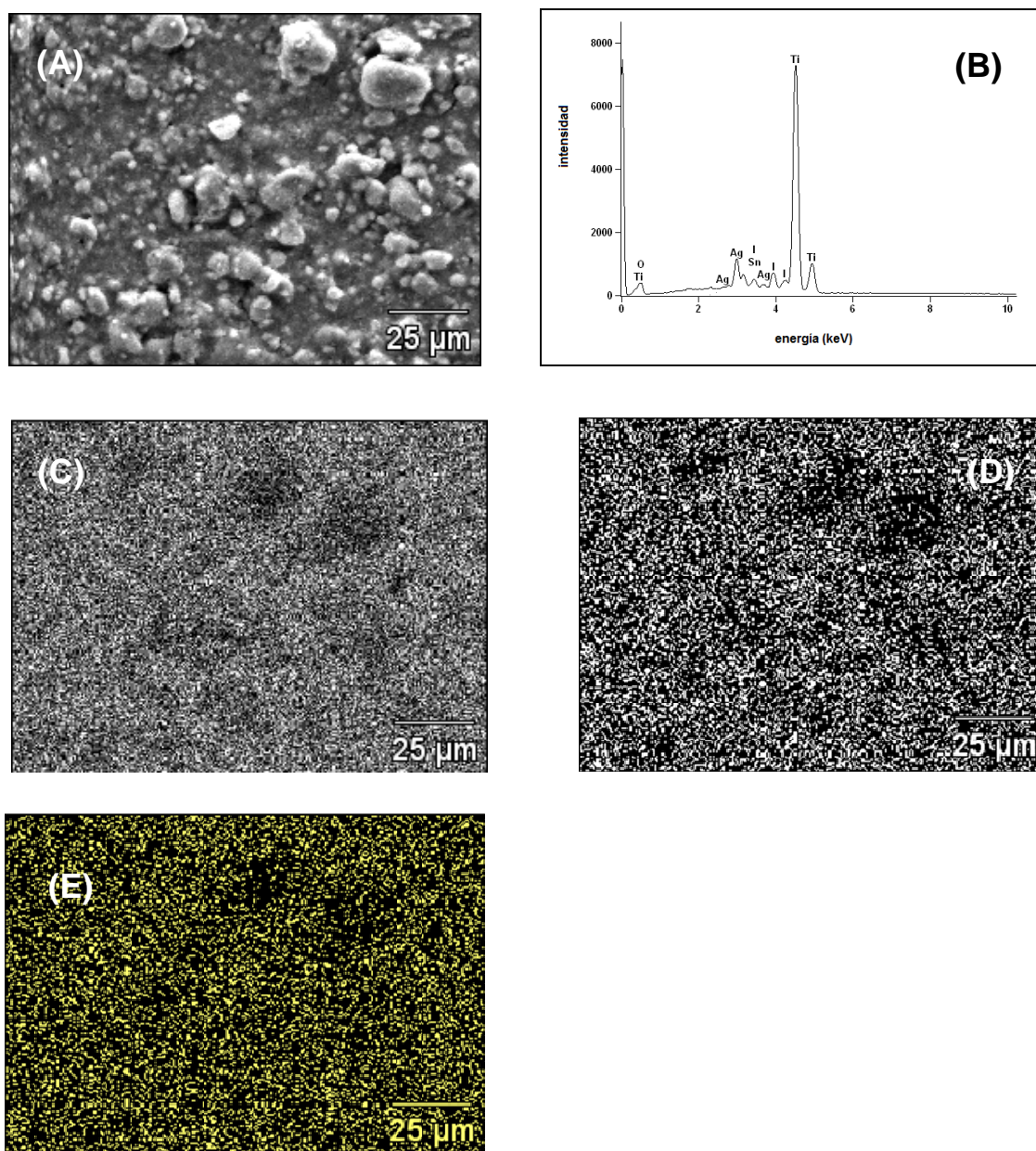


Figura 25. (A) Imágenes de SEM y (B) espectro EDX obtenidas para las películas de OTE/ TiO_2/AgI (voltaje de aceleración 20kV). (C), (D) y (E) corresponden a mapeos de energía dispersiva para Ti (4.5 keV), Ag (3.1 keV) y I (3.8 keV), respectivamente.

Una inspección de las Figuras 25(C-E) indican que las zonas del deposito con defectos granulares son poco conductoras de la corriente eléctrica, sugiriendo

que corresponden a restos de materia orgánica derivada de la descomposición térmica del DMSO usado durante el proceso de sinterizado de las películas. Por otro lado, una nueva inspección de estas figuras demuestra que el composito de $TiO_2 \bullet AgI$ se encuentra homogéneamente distribuido en la superficie de los OTE.

2.4. Reproducibilidad y estructura de las películas

Dos conjuntos de 5 películas cada una, la primera de TiO_2 y la otra de composito $TiO_2 \bullet AgI$, fueron depositadas sobre OTE según la técnica de blade. Acto seguido se les midió la masa de TiO_2 (Tabla I) o de $TiO_2 \bullet AgI$ (Tabla II) por unidad de área geométrica (S_{geom}) a cada tipo de película. El análisis comparativo de las Tablas I y II indica que mientras $S_{geom} = 1.95 \pm 0.40$ mg/cm² para TiO_2 en el sistema OTE/ TiO_2 , $S_{geom} = 1.90 \pm 0.63$ mg/cm² para $TiO_2 \bullet AgI$ en el sistema OTE/ TiO_2/AgI , respectivamente. Por lo tanto, debido a que el grosor de ambos tipos de recubrimientos es similar (~12µm), este resultado sugiere que la densidad de las películas de TiO_2/AgI es prácticamente el mismo que para las de TiO_2 puro.

Tabla I. Masa de TiO_2 depositada por unidad de área geométrica en el sistema OTE/ TiO_2 .

| Sistema OTE/ TiO_2 | S_{geom} (mg TiO_2/cm^2) |
|----------------------|-------------------------------|
| 1 | 1.75 |
| 2 | 2.60 |
| 3 | 1.68 |
| 4 | 1.64 |
| 5 | 2.12 |

Tabla II. Masa de $TiO_2 \bullet AgI$ depositada por unidad de área en el sistema OTE/ TiO_2/AgI .

| Sistema OTE/ TiO_2/AgI | S_{geom} (mg $TiO_2 \bullet AgI /cm^2$) |
|--------------------------|--|
| 1 | 1.14 |
| 2 | 1.54 |
| 3 | 1.84 |
| 4 | 2.85 |
| 5 | 2.24 |

Con base en los valores de las Tablas I y II, el factor de rugosidad ($\eta_{TiO_2/AgI}$) de las películas de TiO_2/AgI fue estimado en 1440 [56], luego de que la Ecuación 45 fue alimentada con los valores de las superficies específicas para las películas de TiO_2/AgI , normalizadas al área geométrica S_{geom} ($1.90 \pm 0.63 \text{ mg/cm}^2$) y al área real S_{real} . En el caso particular de S_{real} , este parámetro fue previamente estimado en 2821 mg/cm^2 con ayuda de la Ecuación 46 [55] donde la densidad del TiO_2 puro $\rho^{\circ}_{TiO_2}$ ($=3.895 \text{ g/cm}^3$) fue corregida por efecto de porosidad γ ($=0.58$) según la Ecuación 47 [54].

$$\eta_{TiO_2/AgI} = \frac{S_{real}}{S_{geom}} \quad (45)$$

$$S_{real} = \frac{6}{\tau_{TiO_2} \rho_{TiO_2}} \quad (46)$$

$$\rho_{TiO_2} = \rho^{\circ}_{TiO_2} (1 - \gamma) \quad (47)$$

La Figura 26 muestra entonces una representación idealizada del sistema OTE/ TiO_2/AgI , construido con base en la evidencia experimental hasta ahora discutida. En este sentido, se asume que las nanopartículas de TiO_2 que conforman la película se encuentran parcialmente cubiertas con cristalitas nanométricas de AgI .

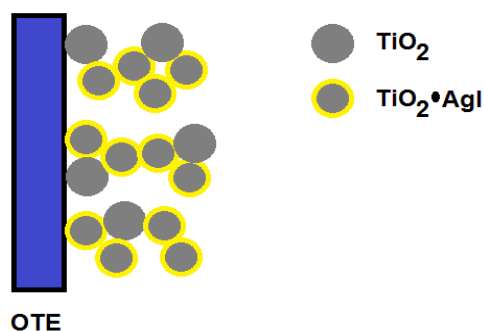


Figura 26. Representación esquemática del sistema OTE/ TiO_2/AgI .

2.5. Respuesta electroquímica de las películas

La Figura 27 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas para los sistemas OTE (Figura 27A), OTE/ TiO_2 (Figura 27B) y OTE/ TiO_2/AgI (Figura 27C) mediante un potenciostato EpsilonTM marca BASi. Dichas respuestas fueron evaluadas en una celda de 3 electrodos conteniendo carbonato de propileno + trifluorometano-sulfonimida de litio $LiN(F_3SO_2)_2$ 0.3M (99.95% Aldrich) a 25°C ($dE/dt=25mV/s$). Alambres de Ag y Pt fueron insertados como pseudo-referencia y contraelectrodo, respectivamente. No obstante, los potenciales interfaciales fueron referenciados al potencial termodinámico estándar del par ferrocinio|ferroceno (denotado como Fc^+/Fc). Una inspección de la Figura 27A en primera instancia, demuestra que la superficie de los OTE es electroinactiva en el intervalo de potencial explorado. Sin embargo, tanto las películas de OTE/ TiO_2 (Figura 27B) como las de OTE/ TiO_2/AgI (Figura 27C) son electroactivos en el mismo intervalo de potencial.

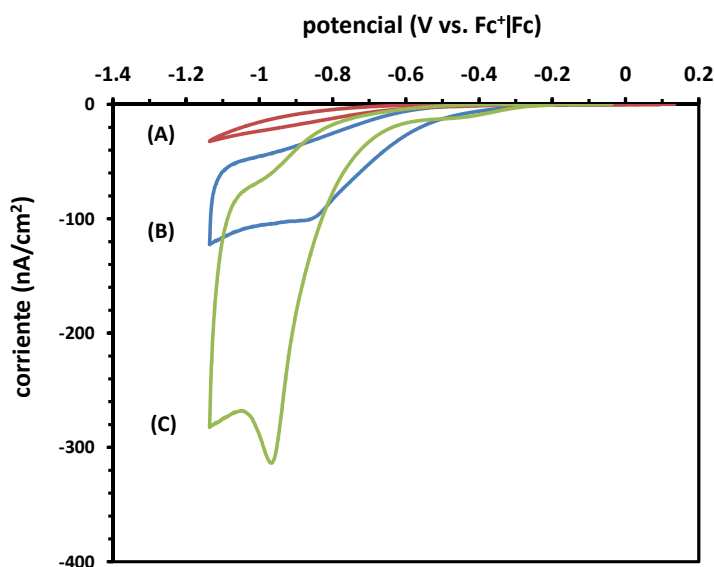


Figura 27. Respuesta voltamperométrica para los sistemas (A) OTE, (B) OTE/ TiO_2 y (C) OTE/ TiO_2/AgI carbonato de propileno + 0.3M $LiN(F_3SO_2)_2$ a 25°C ($dE/dt=25mV/s$). Las corrientes fueron normalizadas al área real.

En el caso del TiO_2 perteneciente al sistema OTE/ TiO_2 (Figura 27B), la Reacción (48) ha sido reportada en medio no acuoso y en presencia de iones Li^+ [57,58], justificando adecuadamente el pico de reducción observado hacia un $E^o = -0.82V$ vs. Fc^+/Fc . Por otro lado, el composito $TiO_2 \bullet AgI$ propio del sistema OTE/ TiO_2/AgI (Figura 27C) muestra un proceso de reducción hacia un $E^o = -0.93V$ vs. Fc^+/Fc , que presenta una corriente límite comparativamente mayor que para el sistema OTE/ TiO_2 . Este resultado sugiere que la carga eléctrica asociada a la reducción del sistema OTE/ TiO_2/AgI proviene de la reducción simultánea del TiO_2 (Reacción 48) y del AgI (Reacción 49) que conforman la película.



En consecuencia, la carga eléctrica asociada únicamente a la Reacción 49 ($Q_{AgI}=0.50\mu C/cm^2$) fue calculada restando la carga asociada al pico anódico del sistema OTE/ TiO_2 ($Q_{OTE/TiO_2}=0.53\mu C/cm^2$), de la carga total correspondiente al sistema OTE/ TiO_2/AgI ($Q_{OTE/TiO_2/AgI}=1.03\mu C/cm^2$). Posteriormente, el dato de Q_{AgI} fue alimentado en la Ley de Faraday (Ecuación 50, donde M_{AgI} es la masa molecular del AgI y F la constante de Faraday) con la finalidad de estimar la masa de AgI confinada por unidad de área real en la película de OTE/ TiO_2/AgI ($m_{AgI}=1.21ng/cm^2$).

$$m_{AgI} = \frac{Q_{AgI} M_{AgI}}{F} \quad (50)$$

Acto seguido, el valor obtenido de la Ecuación 50 fue insertado en la Ecuación 51 (donde $m_{TiO_2/AgI}=S_{geom}/\eta_{TiO_2/AgI}=1319ng/cm^2$) con la intención de determinar el porcentaje en masa de AgI contenido en el composito $TiO_2 \bullet AgI$. De esta manera se encontró que sólo el 0.092% en masa del composito $TiO_2 \bullet AgI$ corresponde a AgI , en concordancia con los resultados de la sección 2.4.

$$m_{AgI}(\%) = \frac{m_{AgI}}{m_{TiO_2/AgI}} \times 100 \quad (51)$$

3. Conclusiones preliminares

Composito de tipo TiO₂•AgI fue sintetizado en polvo vía precipitación de AgI en medio amoniacal y en presencia de TiO₂ nanoparticulado coloidal. Películas de este composito fueron posteriormente confinadas en la superficie de electrodos ópticamente transparentes empleando la metodología blade. Los electrodos así preparados mostraron respuesta electroquímica indicando que son eléctricamente conductores y pudieran ser empleados en la construcción de dispositivos fotovoltaicos.

CAPÍTULO III



**Construcción y evaluación de la respuesta
fotovoltaica de celdas Grätzel empleando
electrodos de TiO_2/AgI**

1. Construcción de celdas fotovoltaicas con base en electrodos de TiO_2/AgI

Las celdas fotovoltaicas conteniendo fotoánodos del tipo OTE/ TiO_2/AgI fueron ensambladas en un arreglo tipo sándwich (Figura 29) usando un empaque de $160\ \mu\text{m}$ de grosor y $6\ \text{mm}$ de diámetro interno, hecho en casa a partir de una hoja transparente (CG3700™ 3M, empleado para proyección de presentaciones) con la intención de evitar corto circuito prematuro [59]. Una disolución de carbonato de propileno (Aldrich, anhídrido, 99.7%) + $0.3\ \text{M}\ \text{LiI}$ (Aldrich, 99.9%) + $0.015\ \text{M}\ \text{I}_2$ (J.T. Baker, 100% resublimado) fue empleado como medio electrolítico contenido entre el fotoánodo y el contraelectrodo respectivo. Este último se construyó agregando a la superficie de un OTE una disolución $10\ \text{mM}$ de H_2PtCl_6 (Aldrich, 99.9%-Pt) en 2-propanol (J.T. Baker, 99.8%) a razón de $8.0\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$. Acto seguido, el disolvente se evaporó a temperatura ambiente para que finalmente el OTE así modificado fuera sinterizado en mufla a $380\ ^\circ\text{C}$ durante $30\ \text{min}$, proceso que da lugar a la generación de PtO_x en su superficie que participa como catalizador de la reducción del par triyoduro|ioduro ($\text{I}_3^-|\text{I}^-$, $E^\circ = 0.43\ \text{V}$ vs. $\text{Fc}^+|\text{Fc}$ [59]) adecuado para regenerar espontáneamente la forma oxidada del AgI fotoexcitado a su forma neutra. Las celdas solares sensibilizadas conteniendo fotoánodos del tipo OTE/ TiO_2 fueron ensambladas también con fines de comparación. El área geométrica efectiva de iluminación fue de $0.28\ \text{cm}^2$ en ambos casos.

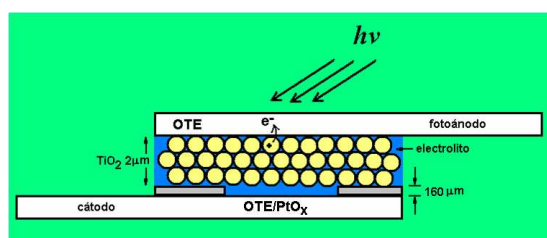


Figura 28. Esquematización de una celda Grätzel ensamblada. La iluminación se hace típicamente a través del fotoánodo.

1.2. Respuesta fotovoltaica de las fotoceldas

Curvas de descarga para las celdas fotovoltaicas construidas según la sección 3.1, fueron obtenidas a 25°C (Figura 30) me diante una resistencia variable de $52\text{k}\Omega$ bajo iluminación policromática simulada por una lámpara MR16 50W 12V marca GE, equipada con un reflector dicróico para dispersar la luz emitida (Figura 31). La potencia de la fuente de iluminación fue $P_{\text{input}} = 21\text{mW}/\text{cm}^2$ (aproximadamente 0.2 Sol) [59].

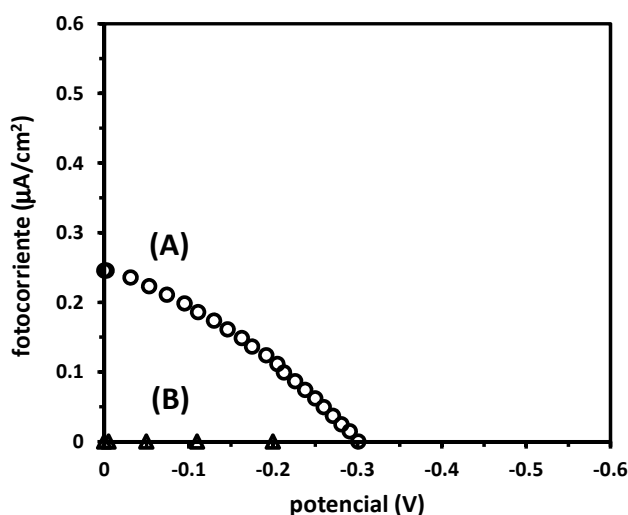


Figura 29. Curvas de descarga para fotoceldas ensambladas con electrodos de tipo (A) $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ y (B) OTE/TiO_2 . Las fotocorrientes fueron normalizadas al área real.

Una inspección de la Figura 30 indica claramente que mientras las fotoceldas ensambladas con electrodos de tipo $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ (Figura 30A) son fotoactivas ante la irradiación con luz visible, las fotoceldas construidas con electrodos de tipo OTE/TiO_2 (Figura 30A) no lo son. En este sentido, la eficiencia de conversión global (ξ) reportada en la Tabla III para las fotoceldas que contienen $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ (0.2028%) es significativamente mayor que para las que contienen

OTE/TiO_2 (0.0004%), demostrando que la carga fotogenerada en el AgI es inyectada en el TiO_2 vía un proceso favorecido termodinámicamente (Figura 32).

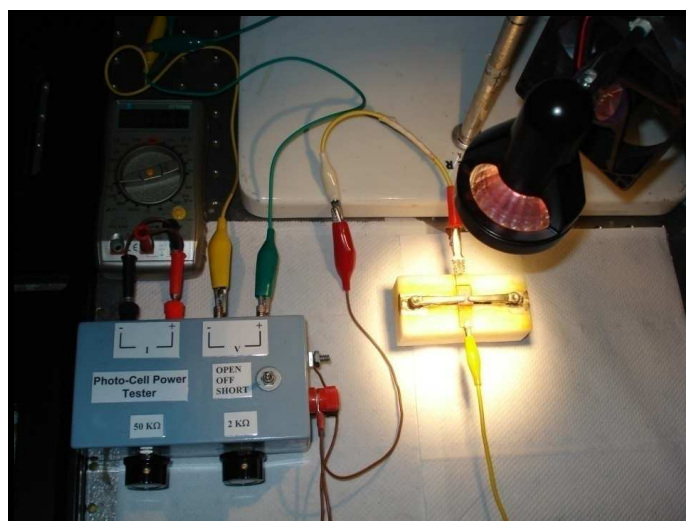


Figura 30. Lámpara para simulación de iluminación policromática y resistencia variable de 52 kΩ empleados para descargar las celdas fotovoltaicas estudiadas en este trabajo.

Una nueva revisión de la Tabla III indica sin embargo, que el potencial a circuito abierto E_{oc} para las fotoceldas que contienen electrodos de tipo $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$, no es muy diferente del de las fotoceldas ensambladas con electrodos de tipo OTE/TiO_2 . Esta situación sugiere que una fracción de carga recién fotoinyectada al TiO_2 (j_{in, TiO_2}) es secuestrada por el ión triioduro I_3^- contenido en el electrolito ($j_{sec, elect}$), tal y como lo indica la Ecuación 52 (donde m , k_B , T y e_0 son el factor de calidad de diodo, la constante de Boltzmann, la temperatura y la carga fundamental [60]).

$$E_{OC} = \frac{mk_B T}{e_0} \ln \frac{j_{in, \text{TiO}_2}}{j_{sec, elect}} \quad (52)$$

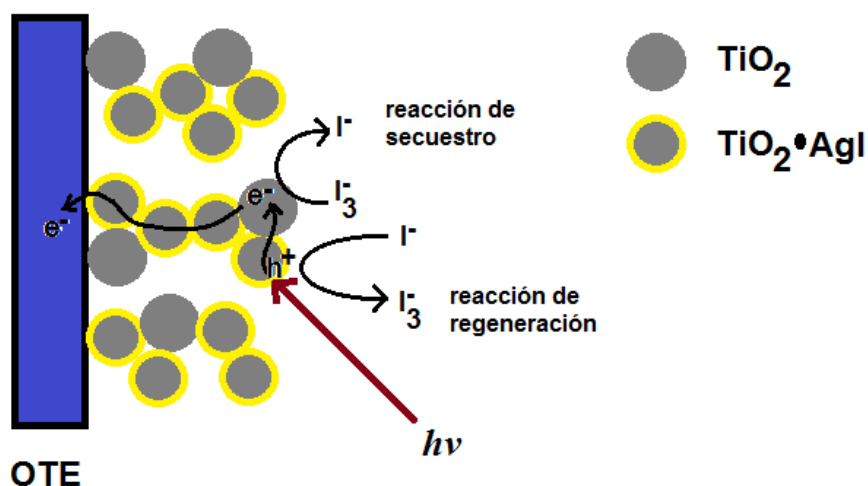


Figura 32. Efecto negativo de la reacción de secuestro de electrones fotogenerados (e^-) sobre la fotocorriente colectada en el circuito exterior. Se muestra la reacción de regeneración de los huecos (h^+) en el sensibilizador (AgI).

1.3. Inhibición de la reacción de secuestro de carga fotogenerada en los fotoánodos de TiO_2/AgI

Con la finalidad de inhibir el efecto negativo que la reacción de secuestro de carga en el electrolito tiene sobre la colección de fotocorriente en el circuito exterior (Figura 32), electrodos de tipo OTE/ TiO_2/AgI fueron químicamente modificados con ácido propiónico (PA, del inglés *propionic acid*). En este aspecto, se espera que los grupos carboxilo (COOH) del PA exhiban una afinidad química preferencial por la fracción de TiO_2 que en la película no está cubierta por $\text{AgI}(\theta_{\text{TiO}_2})$ [61].

La modificación de los fotoánodos se llevó a cabo sumergiéndolos en MeOH conteniendo 1mM de ácido propiónico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, J.T. Baker, 99%) durante 12h a 25°C . Una vez que este periodo termina, los electrodos fueron secuencialmente enjuagados con MeOH y agua, y posteriormente insertados en

una celda de 3 electrodos que contenía una disolución 0.1M Na₂SO₄ (J.T. Baker, 99.8%) + 1mM K₃Fe(CN)₆ (Merck, 99%) + 1mM K₄Fe(CN)₆ (J.T. Baker, 99.9%) a 25°C, que previamente fue deoxigenada burbujeando N₂ (Praxair, grado 4.8).

De esta manera, la fracción superficial de OTE/TiO₂/AgI recubierta con PA ($\theta_{PA} \approx \theta_{TiO_2}$) fue estimada mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), aplicada con un potenciostato IM6 marca Zahner. En este aspecto, un electrodo de Ag|AgCl (3M NaCl) y un alambre de Pt fueron utilizados como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. La frecuencia de la perturbación sinusoidal ($\Delta E_{ac}=10mV$) fue variada de 100kHz hasta 100mHz mientras que el potencial de circuito abierto del electrodo de trabajo E_{ocp} fue mantenido constante.

La Figura 34 muestra los espectros de EIS obtenidos para electrodos de OTE/TiO₂/AgI con (Figura 34B) y sin (Figura 34A) tratamiento de PA. Una comparación de ambas respuestas revela que el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) entre el par $Fe(CN)_6^{3-} | Fe(CN)_6^{4-}$ y la superficie de los electrodos, es mayor en el caso de las superficies tratadas con PA ($R_{ct,PA}=5362k\Omega \cdot cm^2$) que para las que no fueron modificadas ($R_{ct}^0=4369k\Omega \cdot cm^2$). De esta forma, la Ecuación 53 [62] permitió estimar θ_{PA} en ~0.18, sugiriendo que las partículas de la fracción de TiO₂ no recubierta por AgI en los electrodos de OTE/TiO₂/AgI es menor al 20%.

$$\theta_{PA} = \frac{R_{ct,PA} - R_{ct}^0}{R_{ct,PA}} \quad (53)$$

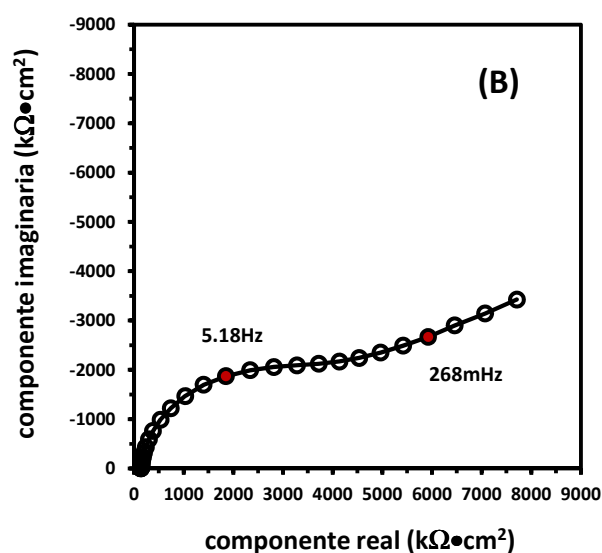
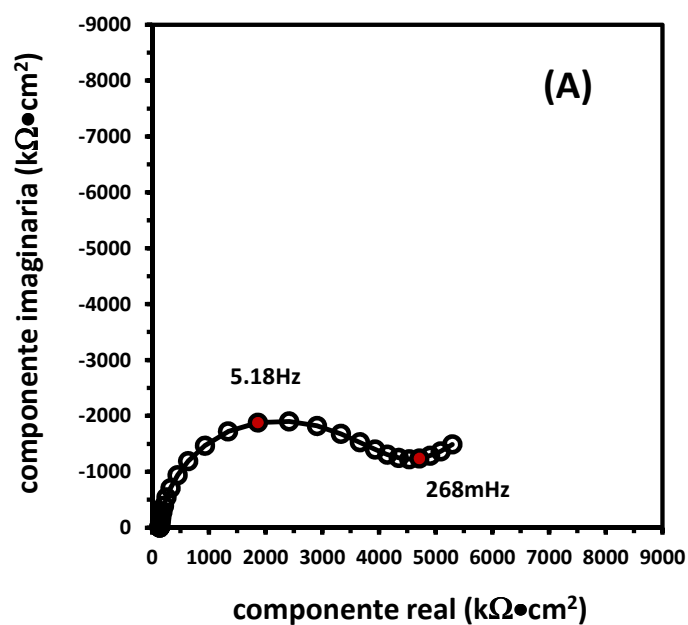


Figura 33. Espectros de Nyquist obtenidos a 25°C para electrodos de tipo $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ con (B) y sin (A) tratamiento de PA en $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 1\text{mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1\text{mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ a 25°C . Las componentes real e imaginaria fueron normalizadas al área del real.

Con la intención de explorar la respuesta fotovoltaica de los electrodos de $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ tratados con PA, nuevas celdas fotovoltaicas fueron ensambladas con estos electrodos. La Figura 35 muestra las curvas de descarga obtenidas para las celdas fotovoltaicas ensambladas con $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ tratado (Figura 35B) o no (Figura 35A) con PA (idéntica a la Figura 30A).

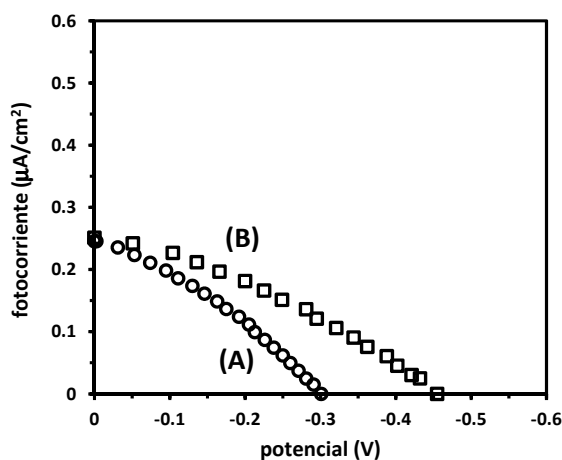


Figura 34. Curvas de descarga para fotoceldas ensambladas con electrodos de tipo $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ tratados (A) o no (B) con PA. Las fotocorrientes fueron normalizadas al área real corregida por $(1-\theta_{\text{PA}})$.

Tabla IV. Desempeño fotovoltaico de las fotoceldas ensambladas con electrodos de tipo $\text{OTE}/\text{TiO}_2/\text{AgI}$ tratadas o no con ácido propiónico (PA). Las fotocorrientes fueron normalizadas al área real.

| Tratamiento con PA | E_{oc} (V) | j_{sc} (nA/cm^2) | ff | ξ (%) |
|--------------------|--------------|--------------------------------------|------|-----------|
| No | -0.30 | 245 | 0.33 | 0.20 |
| Si | -0.45 | 206 | 0.36 | 0.26 |

La eficiencia de conversión global fue estimada mediante la Ecuación $\xi(\%)=P_{max}/(0.82 \times P_{input})$ que resulta de combinar las Ecuaciones 19 y 20 (Capítulo 1), donde P_{max} es la potencia máxima de salida de las fotoceldas y 0.82 corresponde a la corrección por transmitancia efectiva de la luz incidente que al atravesar el OTE. Por otro lado, E_{oc} , j_{sc} y ff son el potencial a circuito abierto, la fotocorriente a corto circuito y el factor de llenado de las fotoceldas, respectivamente.

Una inspección más detenida de la Figura 35 y de la información fotovoltaica compilada en la Tabla IV, revela que mientras E_{OC} incrementa significativamente después del tratamiento de PA practicado a los fotoánodos de OTE/TiO₂/Agl, las magnitudes de j_{sc} se mantienen prácticamente iguales. Este interesante resultado indica que la reacción de secuestro de carga recién fotogenerada no sólo ocurre en las zonas de TiO₂ exentas de AgI (18%), sino también en las que si lo están (82%).

Por lo tanto, aunque la reacción de secuestro de carga mostró un impacto negativo sobre la colección de fotocorriente en las fotoceldas estudiadas, la respuesta fotovoltaica global de estos dispositivos resultó ser significativamente alta, a pesar de que los procesos de fotocorrosión en el AgI son inherentes a la fotoexcitación de este semiconductor de badgap pequeño. Una explicación razonable a este fenómeno puede formularse asumiendo que los efectos de fotocorrosión en el AgI son inhibidos como resultado de su heterounión con el TiO₂ (semiconductor de bandgap amplio), tal como ha sido reportado para el CdS por ejemplo (sección 1.6.5., capítulo 1).

1.4. Efecto del TiO₂ en la fotoestabilización del AgI

Con la finalidad de averiguar el efecto que el TiO₂ tiene sobre la fotoestabilidad del AgI, películas de este semiconductor fueron construidas siguiendo la metodología blade, pero utilizando ahora un sustrato de titanio debido a que su adherencia sobre OTE fue muy limitada. La Figura 36 muestra la curva de descarga obtenida para una fotocelda ensamblada con un electrodo de tipo Ti/Agl.

Una inspección realizada a esta figura indica que aunque se observa un E_{OC} cercano a -0.4V, las magnitudes de fotocorriente son significativamente menores que las otorgadas por una fotocelda que contiene un fotoánodo de

O₂/TiO₂/Agl. Este resultado denota que la heterounión del AgI con el TiO₂, realmente refuerza la fotoestabilidad del primero.

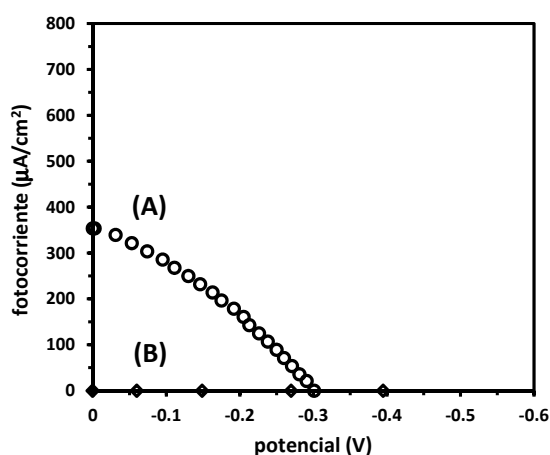


Figura 35. Curvas de descarga para celdas ensambladas con electrodos tipo (A) OTE/TiO₂/Agl y (B) Ti/Agl. Las fotocorrientes fueron normalizadas en este caso al área geométrica.

2. Conclusiones preliminares

Fueron construidas celdas fotovoltaicas con base en electrodos nanoparticulados de TiO₂ sensibilizados con AgI. Los resultados indican que el proceso de fotocorrosión del AgI se inhibe cuando este semiconductor de badgap pequeño forma una heterounión con el TiO₂, que tiene un bandgap mucho más amplio. En consecuencia, las eficiencias de conversión global de las fotoceldas que contienen fotoánodos de tipo OTE/TiO₂/Agl son significativamente mayores que las de aquellos dispositivos que contienen fotoánodos de tipo Ti/Agl. Asimismo, se observó que el proceso de secuestro de carga en el electrolito es significativamente mayor en la fracción de TiO₂ recubierta por el AgI, indicando que este evento es el responsable mayoritario de la pérdida en eficiencia de conversión global de los dispositivos construidos.



**Conclusiones generales y
perspectivas a futuro**

1. Conclusiones generales

En este trabajo de investigación se demostró que la fotoactivación o sensibilización de electrodos nanoparticulados de TiO_2 iluminados con luz visible, es posible empleando AgI. De esta manera, los electrodos de TiO_2 así modificados fueron empleados como fotoánodos de celdas solares tipo Grätzel, observándose una respuesta fotovoltaica significativa que permitió alcanzar el objetivo general de este proyecto.

En concordancia con las hipótesis planteadas, se encontró que la sensibilización de los fotoánodos de TiO_2 con AgI se debió a que la inyección de electrones en la banda de conducción del TiO_2 por un lado, y la regeneración de la forma oxidada del AgI por otro, son procesos termodinámicamente favorables y cinéticamente competitivos con las reacciones que dan lugar a la fotocorrosión del AgI.

Las eficiencias de conversión experimentales fueron relativamente bajas debido a que una fracción importante de carga fotogenerada en el AgI, es secuestrada por los iones triioduro contenidos en el electrolito de las fotoceldas. Asimismo, se observó que la heterounión del AgI con el TiO_2 permite inhibir de forma importante los efectos de fotocorrosión en el AgI.

2. Perspectivas a futuro

A partir de los estudios y discusiones presentados en este trabajo de investigación las perspectivas de trabajo futuro se presentan a continuación.

Se demostró que las celdas solares sensibilizadas con AgI constituyen un dispositivo capaz de transformar la radiación solar en electricidad. No obstante, el aumento de sus eficiencias de fotoconversión es aún un reto a vencer.

Una solución viable para alcanzar esta meta, consiste en inhibir el secuestro de carga por los iones triioduro contenidos en el electrolito de nuestro dispositivo. Con tal efecto se podría construir una barrera cinética, de naturaleza orgánica o inorgánica, que recubra selectivamente las áreas de AgI que estén en contacto íntimo con el electrolito. Asimismo, es necesario encontrar metodologías que favorezcan mejores condiciones favorables de depósito para las películas de TiO_2/AgI sobre los electrodos ópticamente transparentes.

ANEXOS



**Ioduro de plata (AgI) y
Técnicas experimentales empleadas**

1. Ioduro de plata (AgI)

Existen varias formas polimórficas de AgI como función de su temperatura y las condiciones experimentales de obtención. Bajo condiciones atmosféricas normales, el AgI presenta dos formas polimórficas. Un tipo wurtzita hexagonal conocida como estructura β -AgI y otro de tipo blenda de zinc cúbica conocida como estructura α -AgI. Por otro lado, bajo presión hidrostática el AgI muestra varios cambios de fase, por ejemplo, la estructura conocida como α -AgI cúbica se modifica a tetragonal romboédrica dependiendo de la magnitud de la presión. Para las películas amorfas se ha observado que poseen una absorción óptica extraordinariamente grande, en comparación con las películas cristalinas. Asimismo, es aceptado que en presencia de un exceso de iones Ag^+ predomina la fase α -AgI, mientras que un gran exceso de iones I^- produce invariablemente la fase β -AgI.

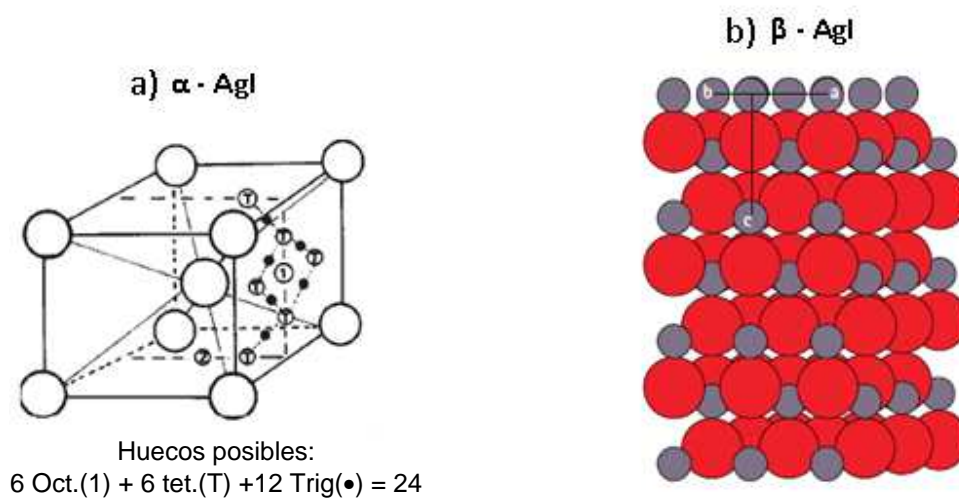


Figura A-1. Estructuras cristalinas del AgI: a) β -AgI y b) α -AgI.

2. Técnicas empleadas.

La caracterización de un material se refiere al establecimiento de sus propiedades a partir de estudios físicos, químicos y estructurales. Existen para ello distintas técnicas de caracterización, que se eligen de acuerdo al interés que despierte dicho material. Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones. En el presente trabajo, se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para analizar las propiedades de las celdas tipo Grätzel y sus componentes. A continuación se describen de manera breve los principios básicos de las mismas.

3. TÉCNICAS ÓPTICAS

3.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción es un fenómeno característico del movimiento ondulatorio que consiste en su dispersión cuando una perturbación ondulatoria interacciona con la materia altamente ordenado (un cristal por ejemplo). Este fenómeno ocurre con todo tipo de ondas, desde las sonoras hasta las electromagnéticas como la luz, que incluye por supuesto a los rayos X.

La Difracción de Rayos X (XRD) es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina [63]. La técnica de XRD se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones en el espacio. El dispositivo que produce éste fenómeno se llama rejilla de difracción.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da una interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2dsen\theta \quad (54)$$

donde n es un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X incidentes en la muestra, d la distancia entre los planos de la red cristalina y θ el ángulo de Bragg, que se forma entre los rayos y los planos de dispersión (Figura A-2).

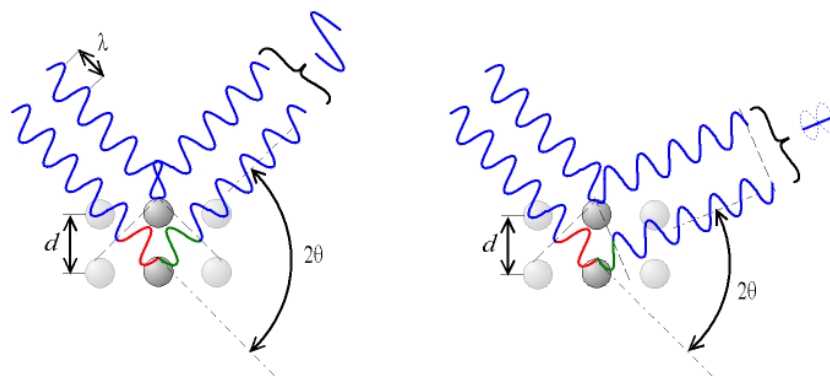


Figura A-2. Esquema de los elementos de la Ley de Bragg. El cambio de fase de las ondas puede producir interferencia constructiva (izquierda) o interferencia destructiva (derecha). El parámetro 2θ se conoce como ángulo de Bragg.

Esta técnica es muy utilizada dentro de la comunidad científica para elucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas. Su mayor inconveniente es la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable en disoluciones, sistemas biológicos *in vivo*, sistemas amorfos o gases.

4. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

4.1. Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es una técnica que reviste gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas y estudio de

intermediarios de reacción. Esta técnica se basa en la aplicación de un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como se muestra en la Figura A-3. Este programa de potencial se inicia en el valor inicial E_i hasta un valor de inversión denominado E_f .

En este tipo de perturbación, a la pendiente de la variación de potencial con respecto al tiempo se conoce como velocidad de barrido (dE/dt). Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final de barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería más adecuado mencionar que existen tres valores de potencial importantes. Estos son el potencial de circuito abierto o corriente nula E_{OC} , el potencial de corte anódico E_a y el potencial de corte catódico E_c . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.

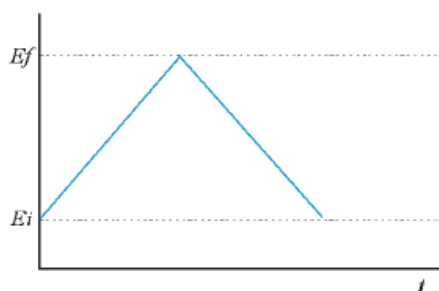


Figura A-3. Representación gráfica de la perturbación impuesta en la técnica de voltamperometría cíclica.

Para un sistema reversible donde los electrones se transfieren rápidamente, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la Figura A-4. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico ($R \rightarrow O$), se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta progresivamente hasta alcanzar un valor máximo llamado pico de corriente. Dado que la especie que reacciona es

consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.

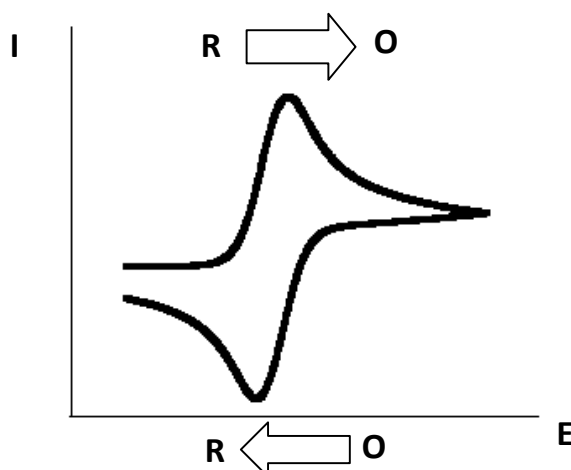


Figura A-4. Representación de un voltamperograma cíclico para un sistema redox reversible. La *R* representa a una especie reducida y la *O* a una especie oxidada.

Una vez alcanzado que el valor de potencial de corte anódico es alcanzado, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción ($O \rightarrow R$). El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido-reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico i_{pa} y corriente de pico catódico i_{pc} .

Si un proceso de transferencia es muy rápido, la separación de los potenciales de pico anódico E_{pa} y potencial de pico catódico E_{pc} deben cumplir con la relación 55, a partir de la cual se esperaría que a 25 °C la separación de picos debería ser cercana a 60 mV/n. En consecuencia, el incremento en la separación de picos se traduciría en un proceso de transferencia electrónico cada vez más lento.

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (55)$$

4.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La técnica de EIS ha sido empleada para el estudio de sistemas electroquímicos dado que estudia los fenómenos interfaciales en busca de una relación entre la corriente y el potencial. Una perturbación en la corriente en el potencial del electrodo del trabajo es impuesto, y la respuesta del sistema a estas perturbaciones es observada. En EIS se utiliza un potencial sinusoidal de pequeña amplitud $|\Delta E|_{ac}$ superpuesto a un potencial de polarización constante E_{dc} (Ecuación 56),

$$E(t) = E_{dc} + |\Delta E|_{ac} \text{Sen}(\omega t) \quad (56)$$

donde E_{dc} corresponde al potencial impuesto al electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia apropiado, $|\Delta E|_{ac}$ es la amplitud de onda sinusoidal y ω es la frecuencia de la señal en rad/s.

Los sistemas electroquímicos generalmente presentan una un componente imaginario en su impedancia (Z) debido a su complejidad por lo pueden ser tratados con un conjunto de impedancias ordenadas en serie o paralelo. En este contexto, la impedancia de los experimentos de EIS es la impedancia de toda la celda electroquímica, y no únicamente la del trabajo del electrodo de trabajo.

Dada la complejidad de los sistemas reales, los datos de impedancia son analizados de acuerdo a modelos simplificados. Estos modelos son definidos de acuerdo a la comprensión del fenómeno electroquímico del sistema y de los procesos que contribuyen a la repuesta del sistema proyectándolos mediante un circuito equivalente (un circuito de Randles) en términos de componentes eléctricos, denominados resistores y capacitores [64].

Para el análisis de datos, la impedancia puede ser graficada en una gran variedad de formas. Una manera muy común es a través de los diagramas Nyquist

(Figura A-5), en el eje de las abscisas se reporta la parte real de la impedancia, mientras que la parte imaginaria se encuentra en el eje de las ordenadas. En el espectro de impedancia, el cual incluye un semicírculo en altas frecuencias, correspondiente al proceso de transferencia de electrones y la parte lineal perteneciente a bajas frecuencias que es resultante del proceso de difusión del proceso electroquímico. El diámetro del semicírculo representa la resistencia a la transferencia de carga, siendo un indicador de la velocidad en la cual los procesos de oxidación o reducción que se llevan a cabo en la superficie del electrodo [64].

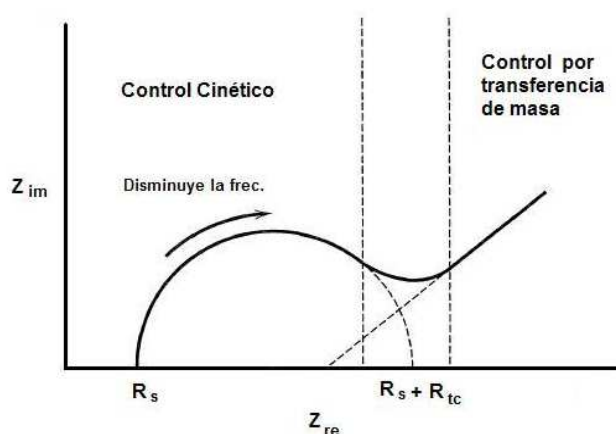


Figura A-5. Diagrama de Nyquist donde R_s (resistencia del electrolito) y R_{tc} (Resistencia a la transferencia de carga).

5. TÉCNICAS DE IMAGEN

5.1. Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

La Microscopia de Barrido Electrónico (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es usada principalmente para estudios topográficos de superficie donde la superficie de la muestra es examinada en tres dimensiones con alta resolución y alta magnificación, tanto en materiales

orgánicos como inorgánicos [65]. La resolución y la profundidad del campo por otro lado, presentan órdenes de magnitud mayores a los de un microscopio óptico.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado, registrar el resultado de esta interacción [64]. Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, varios fenómenos como la reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, emisión de electrones secundarios y rayos X tienen lugar (Figura A-6).

Por otro lado, las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retro-dispersados tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5-30 keV. En este contexto, un mayor poder de penetración se obtiene cuando se aplica un mayor voltaje al haz, obteniéndose de esta manera la información de un área mayor de la muestra. En cuanto a la resolución, esta depende de distintos factores como el tamaño de haz de electrones, la cantidad de electrones secundarios o retro-dispersados y de la relación señal/ruido.

En cuanto a la señal de electrones retro-dispersados, su principal utilidad reside en que su emisión depende fuertemente del número atómico de los elementos contenidos en la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se muestran con distinta intensidad aunque no exista diferencia topográfica entre ellas. Las zonas con elementos de menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen elementos con mayor número atómico.

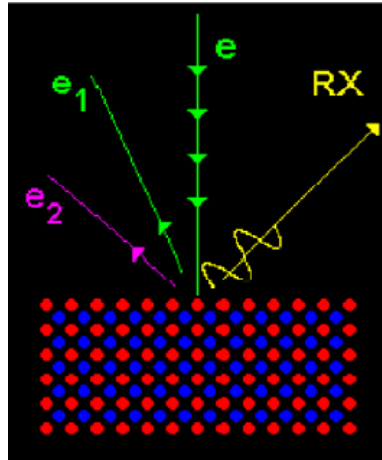


Figura A-6. Señales emitidas por un material bombardeado con un haz de electrones e , donde e_1 son los electrones del haz primario o reflejados en la muestra y e_2 son los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción de bombardeo del haz primario.

6. Perfilometría

Es una técnica que permite medir espesores de películas así como la rugosidad. Los cambios más comunes son de 200 \AA a 65 \mu m . La perfilometría puede considerarse como una medición a pequeña escala de las variaciones en la altura de una superficie física, la resolución horizontal depende del radio de la punta (Figura A-7). En esta técnica, un sensor electromagnético detecta el movimiento vertical de la punta una vez se desplaza horizontalmente a través de la muestra.



Figura A-7. Esquema de funcionamiento de un perfilómetro.

REFERENCIAS



REFERENCIAS

- [1] A. Hagfeldt y M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
- [2] R. Vogel, P. Hoyer y H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **98** (1994) 3183.
- [3] A.J. Bard, R. Memming y B. Miller, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 569.
- [4] D.N. Furlong, D.E. Yates y T.W. Healy, en “*Electrodes of Conductive Metallic Oxides*” vol. 11 Part B (editadopor S. Trasatti), Amsterdam (1981) p. 394.
- [5] Y. Xu y M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* **85** (2000) 543.
- [6] W.J. Albery y P.N. Bartlett, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 315.
- [7] S. Piazza, M. Santamarina, C. Sunseri y F. Di Quarto, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1105.
- [8] L.E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **80** (1984) 4403.
- [9] A. Fujishima, T.N. Rao y D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **1** (2000) 1.
- [10] B. O’Regan y M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
- [11] A. Zaban, S.T. Aruna, S. Tirosh, B.A. Gregg y Y. Mastai, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 4130.
- [12] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahmann, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
- [13] G.P. Smestad y M. Grätzel, *J. Chem. Educ.* **75** (1998) 752.
- [14] S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami y Y. Kera, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **61** (2000) 427.
- [15] E. Vigil, L. Saadoun, J.A. Ayllón, X. Doménech, I. Zumeta y R. Rodríguez-Clemente, *Thin Solid Films* **365** (2000) 12.
- [16] M. Okuya, K. Nakade, D. Osa, T. Nakano, G.R.A. Kumara y S. Kaneko, *J. Photochem. Photobiol. A* **164** (2004) 167.
- [17] A. Wahl y J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7820.
- [18] J. H. Yum, S.-S.Kim, D.Y. Kim y Y.E. Sung, *J. Photochem.Photobiol.A* **173** (2005) 1.
- [19] S.-S. Kim, J.-H. Yum y Y.-E. Sung, *J. Photochem.Photobiol.A* **171** (2005) 269.
- [20] O. van der Biest, S. Put, G. Anné y J. Vleugels, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 779.
- [21] J. Will, M.K.M. Hruschka, L. Gubler y L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 328.
- [22] H.C. Hamaker, *Trans. Faraday Soc.* (1940) 279.
- [23] C.H. Seaman, *Solar Energy* **29** (1982) 291.
- [24] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, R. Rodicio, E. Humpry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos y M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6382.
- [25] S. Licht en “*Encyclopedia of Electrochemistry*” Vol. 6 (editadopor A.J. Bard y M. Stratmann, S. Licht), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 317.
- [26] W. West en “Proceedings of the Vogel Centennial Symposium” *Photogr.Sci. Eng.* **18** (1974) 35.
- [27] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 269.

- [28] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski y M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1216.
- [29] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda y V.P.S. Perera, *Chem. Commun.* (1999) 15.
- [30] D. Matthews, P. Infelta y M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44** (1996) 119.
- [31] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemoles y I. Riess, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2053.
- [32] F.-T. Kong, S.-Y. Dai, K.-J. Wang, *Adv. Optoelectronics* **13** (2007) 75384.
- [33] L.M. Peter and D. Vanmaekelbergh en “*Advances in Electrochemical Sciences and Engineering*”, R.C. Alkire and D.M. Kolb (Eds), Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, p. 116
- [34] D.J. Fermín, E.A. Ponomarev y L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **473** (1999) 192.
- [35] L.M. Peter, D.J. Riley, E.J. Tull y K.G.U. Wijayantha, *Chem. Commun.* (2002) 1030.
- [36] P. Hoyer y R. Könenkamp, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 349.
- [37] S.-m. Yang, C.-h. Huang, J. Zhai, Z.-s. Wang y L. Jiang, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1459.
- [38] A. Zaban, O.I. Mičić, B.A. Gregg y A.J. Nozik, *Langmuir* **14** (1998) 3153.
- [39] C. Nasr, R.H. Hotchandani, W.Y. Kim, R.H. Schmehl, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **107** (1997) 7480.
- [40] P.S. Kumar, P.B. Dayal y C.S. Sunandana, *Thin Solid Films* **357** (1999) 111.
- [41] P.J. Rodney, “*The photophysics of ionic semiconductors at low temperatures: silver bromide, silver iodide, and cuprous oxide*”, PhD dissertation, University of Rochester, New York, 1998, Ch. 1y5.
- [42] Toxicidad Si
 CAS# 63148-62-9
 Oral, rata: LD50 = 24 mg/kg
 Toxicidad Agl (100%)
 CAS# 7783-96-2
 Oral, rata: LD50: 2820 mg/kg
- [43] F. Fujishiro y S. Mochizuki, *Solid State Ionics* **180** (2009) 497.
- [44] F. Fujishiro y S. Mochizuki, *J. Luminescence* **112** (2005) 71.
- [45] C. Hu, J. Guo, J. Qu y X. Hu, *Langmuir* **23** (2007) 4982.
- [46] Y. Xu y M. Schoonen, *American Mineralogist* **85** (2000) 543.
- [47] D.A. Skoog, D.M. West, F. J. Holler y S.R. Crouch, *Química Analítica*, 7a. edición, McGraw-Hill, México D.F., 2003, Apéndice 1.
- [48] A. Ringbom, “*Formación de complejos en química analítica*”, Alhambra, Madrid, 1979, p. 351.
- [49] A. Escobedo-Morales, E. Sánchez-Mora y U. Pal, *Rev. Mex. Fis. S.* **53** (2007) 18.
- [50] J.M. Nedeljkovic, R.C. Patel, P. Kaufman, C. Joyce-Pruden y N. O’Leary *J. Chem. Educ.*, **70**, (1995) 50.
- [51] G.S. Hsiao, M.G. Anderson, S. Gorer, D. Harris, R.M. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1993) 342.
- [52] S. Chen, T. Ida y K. Kimura, *Chem. Commun.* (1997) 2301.

- [53] Z. Zheng, A.R. Liu, S.M. Wang, B.J. Huang, X.M. Ma, H.X. Zhao, D.P. Li y L.Z. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **43** (2008) 2491.
- [54] J. Manríquez y L.A. Godínez, *Thin Solid Films* **515** (2007) 3402.
- [55] A. Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki y M. Saunders, *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007) 2341.
- [56] M. Grätzel, *Curr. Opin. Colloid In.* **4** (1999) 314.
- [57] P. Ktril, D. Fattakhova, L. Kavan, S. Burnside y M. Grätzel, *Solid State Ionics* **135** (2000) 101.
- [58] K.H. Reiman, K.M. Brace, T.J. Gordon-Smith, I. Nandharkumar, G.S. Attard, J.R. Owen, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 517.
- [59] U. López-García, O.A. Castellanos, L.A. Godínez y J. Manríquez, *J. Electrochem.Soc.* **158** (2011) F100.
- [60] D. Zhang, S.M. Lanier, J.A. Downing, J.L. Avent, J. Lum y L. McHale, *J. Photochem. Photobiol. A* **195** (2008) 72.
- [61] H. Park, E. Bae, J.-J. Lee, J. Park y W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 8740.
- [62] 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.* **120** (1998) 4492.
- [63] D.R. Askeland, *“La Ciencia e Ingeniería de los Materiales”*, Grupo editorial Iberoamericana, México DF, 1987, p.49.
- [64] L. Reimer, *“Scanning electron microscopy”*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [65] J. Ojeda, *“Métodos de Microscopia Electrónica de Barrido”*, Gráficas Calima, Santander, 1997, p.23