

**“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS
FOTOCAPACITIVOS Y FOTOVOLTAICOS CON BASE
EN MATERIALES DENDRÍTICOS Y
METALOMACROCOMPLEJOS DE TERPIRIDINA
RUTENIO (II)”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. EN EQ. JUAN MANRÍQUEZ ROCHA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

ENERO, 2007

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en EQ. Juan Manríquez Rocha

DIRIGIDA POR

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong

Presidente

Firma

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar

Secretario

Firma

Dr. René Antaño López

Vocal

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Vocal

Firma

Dra. Margarita Miranda Hernández

Vocal

Firma

Dr. Gerardo Torres Delgado

Vocal

Firma

RESUMEN

La química sistémica se ocupa del diseño y fabricación de sistemas que comprenden unidades individuales en interacción unas con otras y, debido a que el comportamiento de cada una de las unidades depende de las interrelaciones con otras similares, el funcionamiento del sistema entero puede ser deducido desde su descripción más fundamental. En consecuencia, siempre que se busque la fabricación de un sistema, la aplicación de esta aproximación a los problemas químicos es inevitable.

De acuerdo con la filosofía sistémica, para lograr la obtención de un sistema, el primer paso consiste en sintetizar una unidad molecular que, en un segundo paso será incluida en alguna fase condensada. Posteriormente, deberá demostrarse la existencia de una propiedad fisicoquímica relevante exhibida por las unidades recién confinadas a la materia condensada, justificando de este modo que un dispositivo sea ensamblado. Por lo tanto, la interconexión de dispositivos conducirá a la creación de un circuito que, en términos moleculares, se conoce como sistema.

Teniendo como marco teórico los conceptos fundamentales de la química sistémica, el presente trabajo de investigación muestra las aplicaciones encontradas para varios materiales con dimensiones nanométricas al diseño y construcción de celdas fotoelectroquímicas. Por un lado, se estudiaron materiales dendríticos de tipo poliamidoamina con tamaño creciente y por otro, tres familias de nuevos metalomacrocomplejos de terpiridina-Fe(II), terpiridina-Ru(II) y terpiridina-Zn(II). Asimismo, en este trabajo se muestran las metodologías sistemáticas que se lograron establecer en nuestro grupo de investigación, para el estudio adecuado de la energética y la cinética de transferencia electrónica en dispositivos con propiedades fotoelectroquímicas.

En el capítulo 1 se muestran los resultados de la caracterización de películas de TiO₂ nanoestructuradas previamente preparadas por depósito electroforético, paso que permitió la preparación de fotoánodos usados durante el ensamblado de dispositivos fotocapacitivos y fotovoltaicos. En el capítulo 2, se demostró que los dendrímeros de tipo poliamidoamina pueden ser empleados en la construcción de barreras cinéticas que retarden los eventos de recombinación electrónica en electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO₂, los cuales actuaron como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas de almacenaje directo de energía solar o fotocapacitores. Finalmente, en el capítulo 3 se reportan los estudios llevados a cabo con las tres nuevas familias de metalomacrocomplejos de terpiridina-Fe^{II}, terpiridina-Ru^{II} y terpiridina-Zn^{II}, demostrando que es factible su empleo como sensibilizadores de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en electricidad.

ABSTRACT

Systemic chemistry is focused into the design and construction of systems formed by individual units under mutual interaction, and due to the behavior of each unit depends from the relationships with the others, the performance of the entire system can be deduced using the most fundamental description. Therefore, when we want to create a system, the application of this approach to the chemical problems it is unavoidable.

According to the systemic philosophy, in order to achieve the creation of a system, the first step must take into account the synthesis of a molecular unit that, in a second step, it would be included into a condensed phase. Then, if it is demonstrated that the previously confined units really show an important physical chemical property, the assembling of a device would be justified. As main consequence, the interconnection between several devices would drive towards the creation of a circuit that, under molecular concepts, it is known as a system.

Assuming to the basics of the systemic chemistry as theoretical frame, this research work shows the discovered applications for several materials characterized by their nanometric dimensions, into the design and construction of photoelectrochemical cells. By one side, a series of dendritic materials based on polyamidoamine, and on the other hand three new families of metalomacrocomplexes based on terpyridine-Fe(II), terpyridine-Ru(II) and terpyridine-Zn(II) were studied. As well as, in this work we show the sistematic methodologies installed in our research group, in order to do properly studies about the energetics and kinetics of the electron transfer into photoelectrochemical devices.

In chapter 1, we show the results about the characterization of nanostructured TiO₂ films previously prepared by means electrophoretic deposition, this step allowed the preparation of the photoanodes for assembling photocapacitors and photovoltaic cells. In chapter 2, we demonstrated that the polyamidoamine dendrimers can be employed into the construction of "kinetic walls" against the electronic recombination in nanostructured TiO₂ electrodes, which will act as photoanodes in direct solar energy storage photoelectrochemical cells or photocapacitors. In chapter 3, we describe the studies carried out with the three new families of metalomacrocomplexes based on terpyridine-Fe(II), terpyridine-Ru(II) and terpyridine-Zn(II) in order to evaluate their use as sensitizers of photoelectrochemical cells for the solar energy conversion into electricity.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del
Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar**

“Se han concedido muchos Premios Nóbel por mostrar que el Universo no es tan simple como podríamos haberlo pensado”

Stephen Hawking

**A mis padres (Heladia y J. Isabel), a mis hermanos (Ely y Willy),
a mi abue Esperanza (†), a Erika y su familia, así como
a cada una de las personas que
han creído en mi trabajo**

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y sus integrantes, por darme la oportunidad única de crecer en y por la electroquímica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero al otorgarme una beca de estudios doctorales.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ), por el apoyo financiero para la asistencia a congresos.

A la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ), por las estupendas oportunidades de aprender y compartir nuevas experiencias en la investigación.

To Department of Polymer Science and Maurice Morton Institute of Polymer Science at University of Akron (Akron, OH, USA), specially Professors George R. Newkome and Charles N. Moorefield and their team of research (Seok-Ho, Carol, Pingshan, Hima, Sinan, Aron, TJ and IBO), for the teaching and all the shared moments during our visit to your beautiful laboratory. I really hope to come back soon to Akron and enjoy once again the amazing Cuyahoga Valley National Park.

To Peace Corp., specially Prof. Thomas W. Chapman for all the important suggestions and comments about our papers.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Guanajuato y sus integrantes, por haber moldeado en sus aulas y laboratorios no solamente mi ser universal, sino también lo que profesionalmente soy antes que todo, un químico.

Al Instituto de Investigaciones Científicas de la Universidad de Guanajuato y sus integrantes, por darme la oportunidad de ingresar al maravilloso mundo de la investigación.

A mis compañeros de grupo, por la enorme satisfacción de mejorar como ser humano y profesionalista al permitirme convivir con ustedes.

Al Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar por creer en mi trabajo otorgándome la oportunidad de crecer profesionalmente en su grupo y líneas de investigación.

CONTENIDO

Introducción general y justificación	1
Introducción general: Química Sistemica	3
Justificación	5
Hipótesis	5
Objetivos generales	5
Objetivos particulares	5
Capítulo 1	
Fundamentos teóricos generales y caracterización de las propiedades de películas nanocristalinas de TiO₂ dopadas con Ti(III) obtenidas por depósito electroforético	7
1. Bases teóricas de las propiedades de los materiales semiconductores	9
1.1 Semiconductores másicos y nanoparticulados	9
1.1.1 Bordes de banda prohibida y potencial de banda plana	9
1.1.2 Región de carga espacial y doblamiento de bandas	10
1.1.3 Absorción de luz y separación de carga	12
1.2. Electroodos semiconductores nanoparticulados	14
1.2.1 Técnicas de preparación de electrodos nanoestructurados de TiO ₂	15
1.2.2 Interfases generadas por electrodos nanoestructurados de TiO ₂ y electrolito	18
1.2.3 Energética de electrodos nanoestructurados de TiO ₂ permeados por electrolito	19
1.2.4 Separación de carga vía absorción de luz en electrodos nanoparticulados de TiO ₂	23
2. Ajuste de las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas nanocristalinas de TiO ₂ dopadas con Ti(III) controlando el tiempo de depósito electroforético	27
2.1 Introducción	27
2.2 Metodología experimental	28
2.3 Resultados y discusión	31
2.3.1 Microscopia de barrido electrónico, perfilometría y voltamperometría cíclica	31
2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica	34
2.3.3 Difracción de rayos X	39
2.3.4 Espectroscopia de fotocorriente	43
2.3.5 Análisis de Mott-Schottky	45
3. Conclusiones	50
4. Perspectivas a futuro	50

Capítulo 2

Diseño y construcción de fotocapacitores para almacenamiento directo de energía solar empleando electrodos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Ti(III) y modificados con dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM)

53

1. Conceptos básicos de celdas fotoelectroquímicas de almacenamiento y conversión de energía solar	55
1.1 Celdas solares fotoelectroquímicas	55
1.1.1 Conversión fotoelectroquímica regenerativa	55
1.1.2 Modos de almacenamiento fotoelectroquímico	56
1.1.2.1 Configuración de dos electrodos	56
1.1.2.2 Configuración de tres electrodos	57
1.1.3 Fotocapacitancia en electrodos nanoestructurados de TiO ₂	58
1.1.4 Nivel de Fermi de los estados superficiales en TiO ₂ nanoparticulado y recombinación electrónica	62
1.1.5 Uso de barreras cinéticas como inhibidores de la recombinación	64
1.1.6 Circuito equivalente para el estudio de la difusión y reacción bajo corriente de recombinación cuasi-estacionaria en electrodos nanoparticulados	67
1.1.7 Fundamentos de conversión de energía por celdas fotovoltaicas	71
1.1.7.1 Irradiación solar y disponibilidad de energía solar	71
1.1.7.2 Desempeño de celdas fotovoltaicas de conversión de energía solar	72
1.1.7.3 Desempeño de capacitores electroquímicos	73
2. Construcción y evaluación de fotocapacitores para almacenamiento directo de energía solar empleando electrodos de TiO ₂ dopados con Ti(III) y modificados con dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM)	75
2.1 Metodología experimental	78
2.2 Resultados y discusión	83
2.2.1 Análisis de Mott-Schottky	83
2.2.2 Energética de celdas fotoelectroquímicas para almacenamiento de energía	84
2.2.3 Funcionalización superficial de películas de TiO ₂ con materiales dendríticos	87
2.2.4 Eficiencias de almacenaje y conversión de los dispositivos fotocapacitivos	88
2.2.5 Recombinación electrónica y tiempo de respuesta de los fotocapacitores	90
2.2.6 Estimación del recubrimiento dendrítico sobre TiO ₂ polisiloxilanzado	96
2.2.7 Diagramas de Ragone y nivel de almacenaje energético de los fotocapacitores	97
3. Conclusiones	99
4. Perspectivas a futuro	99

Capítulo 3

Diseño y construcción de celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas con metalomacrocomplejos de terpiridina-Ru(II) para la conversión de energía solar en electricidad

	101
1. Fundamentos teóricos del sensibilizado de celdas fotoelectroquímicas	103
1.1 Principio de operación de una celda solar sensibilizada con tintes	103
1.2 Problemática actual de las celdas solares sensibilizadas	105
1.2.1 Transporte de carga a través del semiconductor nanoparticulado vs. recombinación electrónica	107
1.2.2 Transporte de carga iónica en el electrolito	109
1.3 Sensibilización usando complejos de terpiridina y bipyridina con Ru(II)	111
2. Síntesis y propiedades fotovoltaicas de la 5,10,15,20-tetrakis[4'-(terpiridinil)fenil]porfirina y sus complejos de Ru(II)	114
2.1 Introducción	114
2.2 Metodología experimental	115
2.3 Resultados y discusión	117
2.3.1 Respuesta electroquímica	117
2.3.2 Espectros de absorción UV-Vis	119
2.3.3 Respuesta fotoelectroquímica y desempeño fotovoltaico	121
2.3.4 Tiempo de vida del electrón y recombinación electrónica	125
2.4 Conclusiones	128
3. Diseño, autoensamblado y propiedades fotovoltaicas de la familia de metalomacrocielos pentaméricos $[M_5(N\text{-hexil}[1,2\text{-bis}(2,2':6',2'')\text{-terpiridin-4-il]carbazol})_5][M= Fe^{II}, Ru^{II} \text{ y } Zn^{II}]$	129
3.1 Introducción	129
3.2 Metodología experimental	129
3.3 Resultados y discusión	131
3.3.1 Respuesta electroquímica	131
3.3.2 Espectros de absorción UV-Vis	133
3.3.3 Respuesta fotoelectroquímica y desempeño fotovoltaico	134
3.4 Conclusiones	136
4. Propiedades fotovoltaicas de la familia de metalomacrocielos hexaméricos $[X\text{-bis}(\text{terpiridinil})_6Ru^{II}]_6$	137
4.1 Introducción	137
4.2 Metodología experimental	138
4.3 Resultados y discusión	139
4.3.1 Respuesta electroquímica	139
4.3.2 Espectros de absorción UV-Vis	140
4.3.3 Respuesta fotoelectroquímica y desempeño fotovoltaico	141
4.3.4 Tiempo de vida del electrón y recombinación electrónica	146
4.4 Conclusiones	147
5. Perspectivas a futuro	148
Conclusiones generales	149
Técnicas electroquímicas experimentales a.c.	153
1.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	155
1.2 Análisis de Mott-Schottky (MS)	155
Referencias	157

ABREVIATURAS

a.c.	alternating current (corriente alterna)
AM	Air-mass (aire-masa)
APS	3-aminopropil-trietoxisilano
ATO	Antimony tin oxide (óxido de estaño antimonio)
CPE	Constant phase element (elemento de fase constante)
CV	Cyclic voltammetry (voltamperometría cíclica)
d.c.	direct current (corriente directa)
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
DOS	Distribution of occupied states (distribución de estados ocupados en el electrolito)
DSSC	Dye-sensitized solar cells (celdas solares sensibilizadas con tintes)
EC	Carbonate de etileno
EDC	1-(3-dimethylamino)-propyl-3-ethylcarbodiimide
EE	Electrolyte-electrode
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy (espectroscopia de impedancia electroquímica)
ENH	Electrode normal de hidrógeno
EPD	Electrophoretic deposition (depósito electroforético)
EPR	Electron paramagnetic resonance (resonancia paramagnética electrónica)
FT-IR	Fourier transform infrared (espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier)
HF	High frequencies
HPLC	High performance liquid chromatography (cromatografía líquida de alto rendimiento)
IMVS	Intensity-modulated photocurrent spectroscopy (espectroscopia de fotocorriente con intensidad modulada)
IPCE	Incident-photon-to-current-conversion-efficiency (eficiencia de conversión del fotón incidente a corriente)
LCT	Intra-ligand charge transfer (transferencia de carga intra-ligando)
MLCT	Metal-to-ligand charge transfer (transferencia de carga de metal a ligando)
MS	Mott-Schottky
OC	Open circuit (circuito abierto)
OCPD	Open circuit photovoltage decay (decaimiento de fotovoltaje a potencial abierto)
OCV	Open circuit voltage (fotovoltaje a circuito abierto)
OTE	Optically transparent electrode (electrodo ópticamente transparente)
PAMAM	Poly(amidoamina)
PC	Carbonate de propileno

PEC	Photoelectrochemical cell (celda fotoelectroquímica)
PECS	Photoelectrochemical storage cell (celda fotoelectroquímica de almacenado)
PS	Photocurrent spectroscopy (espectroscopia de fotocorriente)
PVC	Photovoltaic cell
REF	Referencia
SCE	Saturate calomel electrode (electrodo de calomel saturado)
SEM	Scanning electrode microscopy (microscopia de barrido electrónico)
SE	Substrato-Electrodo
SS	Surface states (estados superficiales)
TAS	Transient absorption spectroscopy (espectroscopia de transitorios de absorción)
UV-Vis	Ultravioleta-visible
XRD	X-ray diffraction (difracción de rayos X)

PUBLICACIONES

2003

QCM Study of the Aggregation of Starburst PAMAM Dendrimers on the Surface of Bare and Thiol-Modified Gold Electrodes

J. Manríquez, E. Juaristi, O. Muñoz-Muñiz, Luis A. Godínez, *Langmuir* **2003**, *19*, 7315-7323.

Dendrimer Modified Thiolated Gold Surfaces as Sensor Devices for Halogenated Alkyl-Carboxylic Acids in Aqueous Medium. A Promising New Type of Surfaces for Electroanalytical Applications

J. Ledesma-García, J. Manríquez, S. Gutiérrez-Granados, Luis A. Godínez, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 659-665.

2005

Ni(II) 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane Electrocatalytic Films Prepared on Top of Surface Anchored PAMAM Dendrimers Layers. A New Type of Electrocatalytic Material for the Electrochemical oxidation of Methanol

Miguel A. González-Fuentes, J. Manríquez, S. Gutiérrez-Granados, A. Alatorre-Ordaz, Luis A. Godínez, *Chem. Commun.* **2005**, 898-900.

Preparation, Characterization and Electrocatalytic Activity of Surface Anchored, Prussian Blue Containing Starburst PAMAM Dendrimers on Gold Electrodes

E. Bustos, J. Manríquez, G. Orozco, Luis A. Godínez, *Langmuir* **2005**, *21*, 3013-3021.

Preparation, Characterization and Photoelectrochemical Study of Mixed C₆₀-Starbursts PAMAM G0.0 Dendrimer Films Anchored on the Surface of nanocrystalline TiO₂ Semiconductor Electrodes

Erika Bustos, Juan Manríquez, Luis Echegoyen, Luis A. Godínez, *Chem. Commun.* **2005**, 1613-1615.

Design, Self-Assembly, and Photophysical Properties of Pentameric Metallomacrocycles: [M₅(N-hexyl[1,2-bis(2,2':6',2'')-terpyridin-4-yl])carbazole]₅][M=Fe(II), Ru(II), Zn(II)]

Seok-Ho Hwang, Pingshan Wang, Charles N. Moorefield, Luis A. Godínez, Juan Manríquez, Erika Bustos, George R. Newkome, *Chem. Commun.* **2005**, 4672-4674.

2006

Sensitized Solar Cells based on Hexagonal Dyes of Terpyridine-Ru(II): Effect of the Electropolymerization of Dyes during their Performance in Solar Cells

Juan Manríquez, Seok-Ho Hwang, Tae Joon Cho, Charles N. Moorefield, George R. Newkome and Luis A. Godínez, *ECS Trans.* **2006**, *3*, 1-5.

Tuning the Structural, Electrical and Optical Properties of Ti(III)-Doped Nanocrystalline TiO₂ Films by Electrophoretic Deposition Time

J. Manríquez, Luis A. Godínez, *Thin Solid Films* **2006**, in press.

Solar Energy Conversion into Electricity Using Multilayer Films of Dendrimer-Assembled C₆₀ Materials on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes

Erika Bustos Bustos, Juan Manríquez Rocha, Luis Echegoyen, Thomas W. Chapman, Luis A. Godínez, *J. Mex. Chem. Soc.* **2006**, accepted.

Electrophoretic Fabrication of a Nano-structured TiO₂-Carbon Photocatalyst for Oxidative Waste Water Treatment

J.M. Peralta-Hernández, J. Manríquez, Y. Meas-Vong, Francisco J. Rodríguez, Thomas W. Chapman, Manuel I. Maldonado, Luis A. Godínez, *J. Hazard. Mater.* **2006**, accepted.

5,10,15,20-Tetrakis[4'-(terpyridinyl)phenyl]porphyrin and its Ru^{II} Complexes: Synthesis, Photovoltaic Properties, and Self-Assembled Morphology

Tae Joon Cho, Carol D. Shreiner, Seok-Ho Hwang, Charles N. Moorefield, Brandy Courneya, Luis A. Godínez, Juan Manríquez, Kwang-Un Jeong, Stephen Z.D. Cheng, George R. Newkome, **2006**, in preparation.

Synthesis of Water-Soluble hexameric Metallomacrocyclic and its Oxidized Single-Wall Carbon Nanotube Composite

Pinshan Wang, Charles N. Moorefield, Sinan Li, Juan Manríquez, Carol D. Shreiner, Erika Bustos, Aaron L. Hartley, Luis A. Godínez, George R. Newkome, **2006**, in preparation.

Introducción general y justificación

“La Transdisciplinariedad es base fundamental para la Sistémica y la Cibernética, como actitud de búsqueda de la comprensión de la complejidad, aplicada a las entidades y fenómenos que abarcan e integran múltiples aspectos interconectados en el espacio e interactuantes en el tiempo, en niveles que van de lo nano- y microscópico, a lo macro- y megascópico”

Charles François

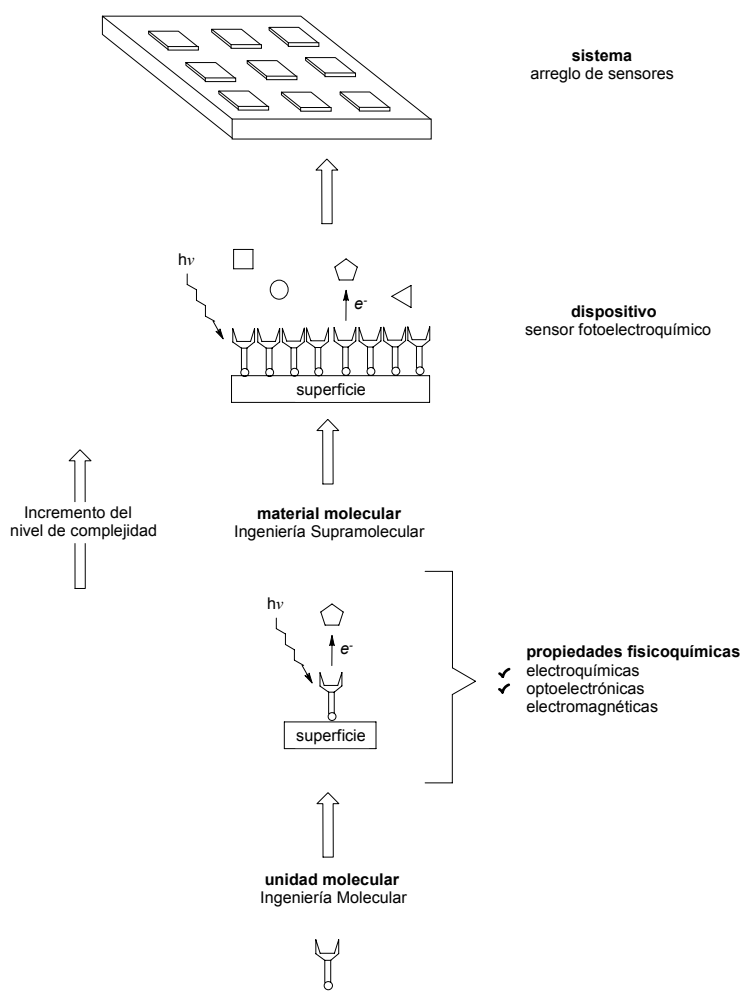
“Lo que necesitamos no son grupos interdisciplinarios, sino conceptos transdisciplinarios, o sea conceptos que sirvan para unificar el conocimiento por ser aplicables en áreas que superan las trincheras que tradicionalmente delimitan las fronteras académicas”

Peter Checkland, sistemista inglés

Introducción general: Química Sistémica

La *química sistémica* se ocupa del diseño y fabricación de sistemas que comprenden unidades individuales en interacción unas con otras y, debido a que el comportamiento de cada una de las unidades depende de las numerosas interrelaciones con otras similares, el funcionamiento del sistema entero puede ser deducido desde su descripción más fundamental.^{1,2} En este aspecto, de acuerdo con L. van Bertalanffy, “el concepto *sistémico* se aplica al estudio de sistemas sociales, económicos y políticos, tratando el problema como un ensamble de unidades en mutua interrelación”. En consecuencia, siempre que se busque la fabricación de un sistema, la aplicación de esta aproximación a los problemas químicos es inevitable.

Para lograr la obtención de un sistema, hay un largo camino por recorrer y mucho trabajo por realizar (Esquema 1): por simplicidad, el primer paso es (a) *sintetizar una unidad molecular*, el segundo paso consiste en (b) *incluir dicha unidad en alguna fase condensada*, después (c) se *demuestra la existencia de una propiedad fisicoquímica relevante*, para luego (d) *crear un dispositivo* que, mediante (e) la *interconexión de dispositivos*, conduzca a un circuito o, en términos moleculares, a un *sistema*.



Esquema 1. Secuencia de pasos para la obtención de un sistema químico partiendo de una unidad molecular.

En el primer paso, *la ingeniería molecular* es hasta ahora el área mejor dominada, ya que actualmente es posible diseñar y sintetizar casi cualquier molécula con propiedades fisicoquímicas bien determinadas: como polaridad, polarizabilidad, hiperpolarizabilidad, potencial redox, etc. Además, muchas decisiones pueden tomarse en cualquier momento durante la síntesis, aunque sólo algunas de ellas fueron elegidas bajo una base puramente racional. En consecuencia, el químico no sólo está obligado a saber *por qué* se presentan dichas propiedades sino también debe saber *cómo* ocurren.

El segundo paso es más difícil. Fundamentalmente consiste en contestar la pregunta: ¿es posible diseñar unidades moleculares de tal forma que mediante su ensamblado pueda obtenerse una fase condensada de estructura predecible? Este es el campo de la *Ingeniería Supramolecular* (del latín *supra* que significa “arriba” o “más allá”). La química supramolecular o química de las supermoléculas fue definida en 1981 por J.-M. Lehn como la química de las unidades moleculares cóncavas, las cuales pueden enlazar substratos moleculares siguiendo el *principio de llave-cerradura*, actualmente conocido como *principio de reconocimiento molecular*, propuesto por E. Fischer en 1894. Hasta ese momento solo las reacciones tipo enzima-substrato fueron propuestas como ejemplos de la química supramolecular, mientras que la palabra “supermolécula” fue realmente propuesta en 1937 por K.L. Wolf y colaboradores para describir asociaciones de moléculas.³

Particularmente, para resolver un problema dado, la ingeniería supramolecular requiere de una multitud creciente de campos científicos: geometría básica, fisicoquímica, química molecular, cristalogénesis, etc. Sin embargo, algunas pautas pueden ser usadas como guía. El *Principio de Afinidades Selectivas* es uno de ellos; siendo ésta, otra declaración del bien conocido lema “similar con similar se une”.

Una vez que se han obtenido materiales moleculares el siguiente nivel consiste en demostrar que la fase condensada posee alguna propiedad mecánica, óptica, eléctrica o magnética. Incluso, la combinación de dos o más de estas *propiedades físicas* puede ser predicha (electro-óptica, piezo-eléctrica, etc.). Las propiedades que se esperan del nuevo material puede ser estipuladas aproximadamente utilizando el *principio de Curie*,¹ publicado en 1894, y que sigue siendo una herramienta confiable para alcanzar dicho objetivo: “Así que ciertas causas producen ciertos efectos, los elementos de simetría deben causar”

La noción de material está implícitamente relacionada a usos prácticos. Así, luego de que se caracterizó la propiedad física, se debe pensar en la fabricación de *dispositivos*, momento en el cual se alcanza la frontera entre ciencia y tecnología. Los dispositivos pueden ser clasificados dependiendo de la naturaleza de las especies activas que empleen para su funcionamiento: electrónicos (electrón), opto-electrónicos (fotón), e iono-electrónicos (ion).

Como objetivo final, más allá de los dispositivos, se puede llegar a la obtención de *sistemas* (del griego *sustêma*, que significa “ensamble” o “conjunto”). Un sistema es un ensamble de elementos, unos relacionados con otros, para formar una entidad sencilla. En otras palabras, el sistema está constituido por moléculas conectadas o ensambles moleculares que, aunque individualmente poseen propiedades comunes, la característica distintiva de un nuevo sistema es que éste debe mostrar propiedades novedosas imposibles de encontrar en el nivel inmediato anterior.

Justificación

Teniendo como marco teórico los conceptos fundamentales de la Química Sistemática anteriormente descritos, el presente trabajo de investigación surgió como respuesta a la necesidad de construir celdas fotoelectroquímicas con base en compuestos de dimensiones nanométricas. Particularmente, nuestro interés se centró en materiales dendríticos y metalomacrocomplejos de terpiridina-Fe(II), -Ru(II) y -Zn(II).

Hipótesis

Los materiales con dimensiones nanométricas como los dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) y metalomacrocomplejos de terpiridina-Fe(II), -Ru(II) y -Zn(II), pudieran maximizar las propiedades de celdas fotoelectroquímicas de conversión y/o almacenamiento de energía solar.

Objetivos generales

En primera instancia, estudiar las propiedades de materiales dendríticos de tipo poliamidoamina (PAMAM) con tamaño creciente como películas que retarden la velocidad de recombinación electrónica en fotoceldas de almacenamiento de energía solar y, en segunda instancia, estudiar las propiedades electro- y fotoelectroquímicas de tres nuevas familias de metalomacrocomplejos de terpiridina-Fe(II), -Ru(II) y -Zn(II) como sensibilizadores en fotoceldas de conversión de energía solar en electricidad. Ambos objetivos bajo la premisa de que los materiales aquí propuestos presentan una menor toxicidad que la del silicio empleado para la creación de dispositivos fotovoltaicos tradicionales.¹³

Objetivos Particulares

Capítulo 1: llevar a cabo la caracterización de las propiedades eléctricas y ópticas de películas de TiO₂ nanoestructuradas, previamente preparadas por depósito electroforético sobre electrodos ópticamente transparentes. Este paso inicial es necesario para dar lugar a la creación de fotoánodos que se pretenden usar en el ensamblado de dispositivos fotocapacitivos y/o fotovoltaicos.

Capítulo 2: demostrar que los dendrímeros de tipo poliamidoamina pueden ser empleados en la construcción de barreras cinéticas que retarden los eventos de recombinación electrónica en electrodos nanocristalinos de TiO₂ altamente dopados con Ti(III), los cuales actuarán como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas de almacenaje directo de energía solar o fotocapacitores.

Capítulo 3: estudiar las propiedades electro- y fotoelectroquímicas de tres nuevas familias de metalomacrocomplejos de terpiridina-Fe^{II}, -Ru^{II} y -Zn^{II}, con la finalidad de averiguar si es posible su empleo como sensibilizadores en celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en electricidad.

Finalmente, este trabajo también pretende alcanzar el establecimiento en nuestro grupo de investigación de metodologías sistemáticas que permitan estudiar adecuadamente la energética y la cinética de la transferencia electrónica en dispositivos con propiedades fotoelectroquímicas.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos generales y caracterización de las propiedades de películas nanocristalinas de TiO₂ dopadas con Ti(III) obtenidas por depósito electroforético

“En teoría, no existe diferencia entre *Teoría* y *Práctica*; en la práctica sí la hay”

Jan L.A. van de Sneptscheuts

1. Bases teóricas de las propiedades de los materiales semiconductores

A continuación, se expone una revisión de los conceptos teóricos que explican el comportamiento de los materiales semiconductores másicos y nanoparticulados.

1.1 Semiconductores másicos y nanoparticulados

1.1.1 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 fotoprocesos que pudieran ser llevados a cabo con los portadores de carga.⁴ En la literatura, es frecuente encontrar diagramas energéticos referidos a la composición química del medio electrolítico para diversos materiales semiconductores másicos (Figura 1).⁵

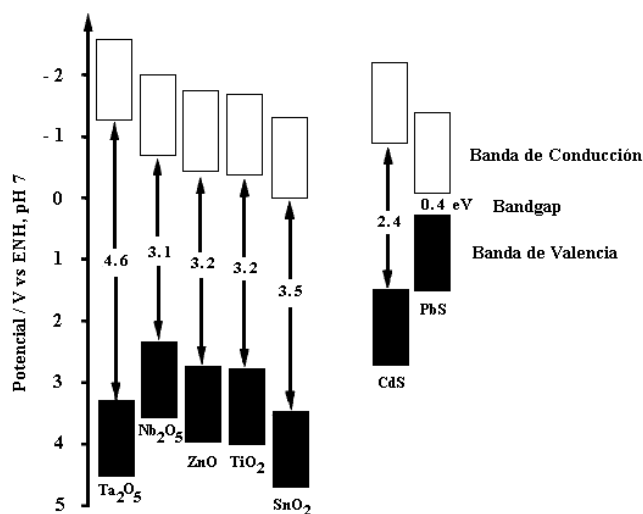


Figura 1. Posiciones de las bandas de conducción y de valencia (vs. ENH, *pH* 7) para Ta₂O₅, Nb₂O₅, ZnO, TiO₂, SnO₂, CdS y PbS (calculado). Las energías de *bandgap* son incluidas.⁵

El nivel de dopado N_D del semiconductor 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.⁶

Otro parámetro termodinámico que tiene gran influencia sobre la posición de los potenciales de banda plana en interfaces 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 ,⁷



donde pH_{zcp} es el *punto isoeléctrico* que a su vez está definido por⁷

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

En semiconductores de óxido metálico, E_{fb} varía con el pH describiendo una relación de tipo Nernst expresada como sigue⁸

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

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 isoeléctrico (cuando $V_H=0$).

1.1.2 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 (submicrométricas), 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.⁴

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,⁹ con base en una linealización 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 relación⁴

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

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 indica⁴

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{2e_0^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (7)$$

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 éstas es expresada por⁴

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

mientras que, para partículas extremadamente pequeñas (semiconductor nanoparticulado) la expresión de la caída de potencial por partícula se convierte en⁴

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

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

De acuerdo con los conceptos descritos,⁶ 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).

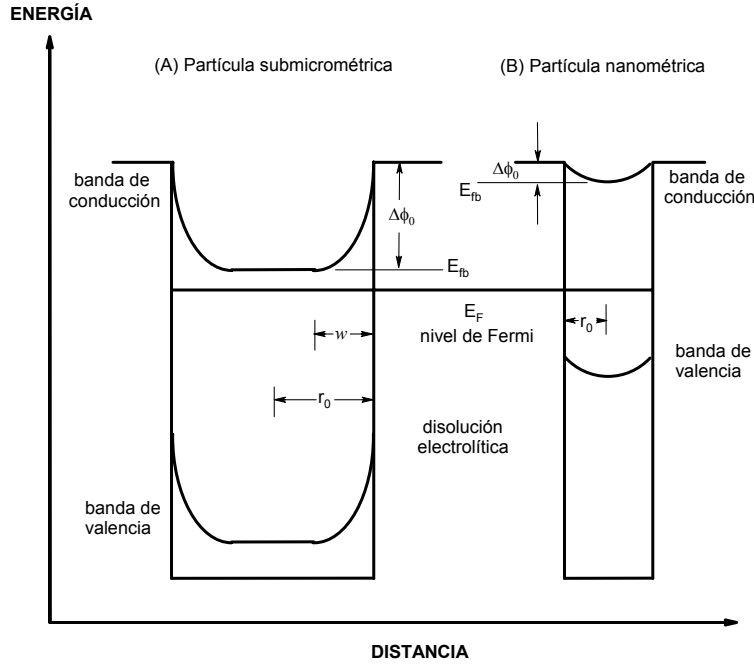


Figura 2. Formación de la región de carga espacial en partículas semiconductoras tipo “n” (A) de tamaño submicrométrico y, (B) de tamaño nanométrico, ambas en equilibrio con una disolución electrolítica que contiene un par redox con nivel de Fermi denominado E_F . La partícula pequeña prácticamente carece 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.

1.1.3 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 expresión⁴

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

Simultáneamente, dentro del semiconductor la extinción de luz sigue la ley exponencial⁴

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

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 la expresión cuadrática¹⁰

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

para óxidos de metal tipo d , y

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

para óxidos del metal tipo sp , respectivamente, donde χ_M depende del estado de oxidación del catión metálico.

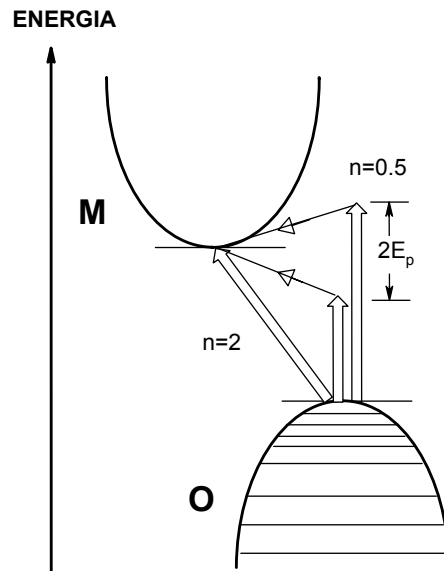


Figura 3. Diagramas de vector que muestran la estructura de banda para un óxido semiconductor tipo “ n ” con un bandgap E_g indirecto. En un óxido puro tipo sp con fórmula mínima MO_2 , el valor de E_g corresponde a la diferencia de energía entre los orbitales p llenos en el oxígeno (O) y los orbitales p vacíos del metal (M), mientras que E_p es la contribución de las vibraciones a la energía de transición.^{5,10}

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,¹¹ la

energía del primer estado excitado (equivalente al bandgap) de un cluster conformado por un número limitado de átomos del material semiconductor está aproximadamente dada por la expresión

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

donde r_0 es el radio del cluster o partícula, mientras que $m_{e^-}^{ef}$ y $m_{h^+}^{ef}$ 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 sumando coulombico lo desplazaría hacia valores mayores. Los resultados experimentales indican que el valor del bandgap másico siempre incrementa a medida que r_0 disminuye, indicando claramente que el efecto de cuantización tiene mayor ponderación.¹¹

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 en la sección 1.1.2, las interfaces 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 ecuación⁴

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

donde D_n es el coeficiente de difusión de los electrones.

1.2 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 2-20nm) y gran estabilidad aún en condiciones muy agresivas.

El dióxido de titanio TiO_2 es probablemente el óxido semiconductor más empleado como material para aplicaciones fotocatalíticas¹² y fotovoltaicas.¹³ 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,¹⁴ modificación superficial y optimización del tamaño de partícula y densidad de dopado.¹⁵

1.2.1 Técnicas de preparación de electrodos nanoestructurados de TiO_2

La preparación de películas altamente porosas de TiO_2 ha sido descrita en detalle.^{16,17} 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 OTE. Luego, las películas son sinterizadas en aire a 350-450 °C no solo para mejorar el contacto eléctrico entre partículas y el substrato, sino también para proporcionar resistencia mecánica a las películas (Figura 5).

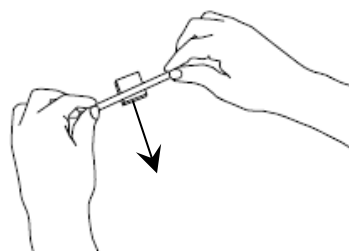


Figura 4. Depósito y distribución de una pasta de TiO_2 nanoparticulado sobre un substrato conductor. El movimiento horizontal rápido (siguiendo el sentido de la flecha) de una varilla de vidrio formará una película uniforme.¹⁶

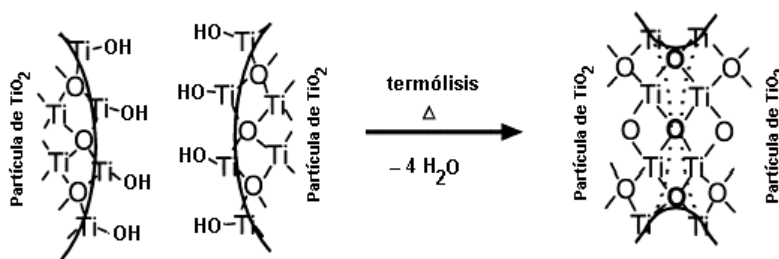


Figura 5. El sinterizado de partículas de óxidos semiconductores es llevado a cabo vía termólisis de los grupos presentes en su superficie. Particularmente, para TiO_2 puro los grupos superficiales son OH.¹⁷

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 *dip coating* o inmersión directa del substrato en la disolución que contiene el alcohóxido de titanio.

Posteriormente, las películas de óxido se sinterizan vía calentamiento en un horno de microondas que permita controlar la potencia de la radiación.¹⁸

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).¹⁹ La primera ruta (Figura 6A) consiste básicamente en adicionar gota a gota una suspensión coloidal de TiO₂ 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).

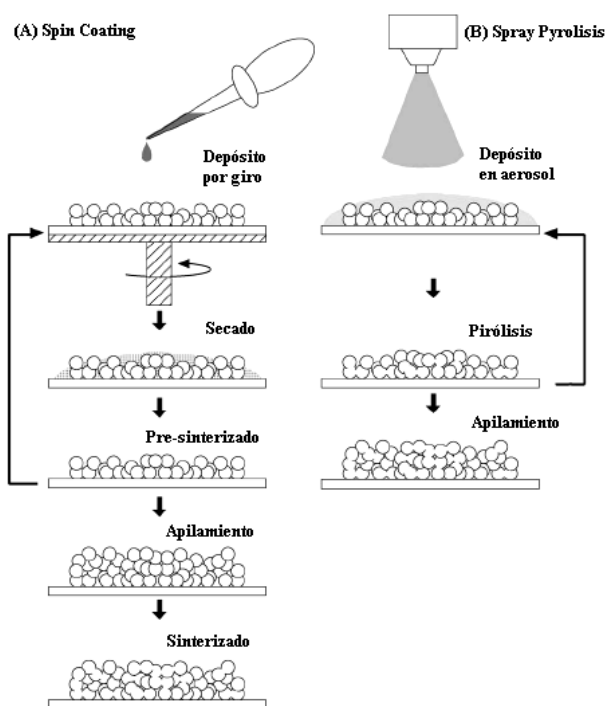


Figura 6. Procedimientos típicos de depósito de películas de TiO₂ sobre sustratos conductores (A) *spin coating* (depósito por giro) y, (B) *spray pyrolysis* (depósito en aerosol y pirólisis).¹⁹

Recientemente, los principios de la teoría del movimiento electroforético de partículas coloidales en suspensión han sido aplicados al depósito de nanopartículas de TiO₂ sobre sustratos conductores.²⁰⁻²² En comparación con las metodologías anteriores, las ventajas que presenta esta ruta son relevantes, ya que el método de *depósito electroforético* (EPD) permite controlar no sólo parámetros estructurales como grosor, porosidad y área superficial, sino también la composición de la película, en virtud de que partículas de dos o más tipos de materiales semiconductores pueden depositarse simultáneamente en el mismo sustrato.²²

En general, los componentes básicos de una *celda electroforética*^{23,24} (Figura 7) para depositar óxidos semiconductores son (a) suspensión coloidal del semiconductor en un disolvente adecuado, (b) electrodo o superficie conductora donde se llevará a cabo el depósito, (c) contra-electrodo y, (d) fuente de poder que permita mantener la celda bajo un potencial (régimen potencioestático) o una corriente constantes (régimen galvanostático). Dos de las condiciones más importantes para que una celda funcione adecuadamente involucran, en primera instancia, que la corriente faradaica que circula a través del sistema sea despreciable con la intención de evitar que el medio o los electrodos reaccionen, como consecuencia de una cinética de transferencia electrónica relativamente rápida. En segundo lugar y en caso de necesitarse, que la concentración de electrolitos sea lo suficientemente baja como para promover que el transporte de masa a través de la suspensión sea llevada a cabo vía migración de las partículas coloidales.

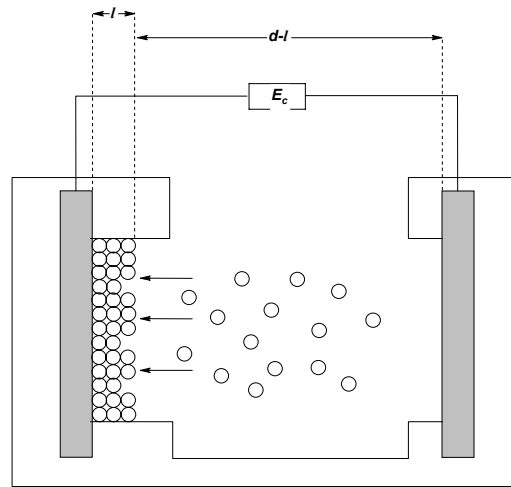


Figura 7. Diagrama esquemático de la construcción de una celda para llevar a cabo el crecimiento de películas semiconductoras mediante depósito electroforético (EPD) en régimen potencioestático. El parámetro d representa la distancia de separación entre electrodos, mientras que l es el grosor de la película en crecimiento como función del tiempo de depósito y E_C es el potencial de celda.^{23,24}

El crecimiento de las películas en modo potencioestático es comúnmente modelado teniendo como base la relación empírica de Hamaker,²⁵ que expresa el cambio instantáneo en masa de la película dm/dt (kg/s) como función de la intensidad del campo eléctrico κ (V/m),^{23,24}

$$\frac{dm}{dt} = \varphi \mu \kappa C A \quad (17)$$

donde μ ($m^2/V \cdot s$) es la movilidad electroforética de las partículas coloidales, C (kg/m^3) es la carga de sólidos o de partículas en suspensión y, A (m^2) es el área del electrodo a recubrir. Por otro lado, φ es el factor que toma en cuenta que no todas las partículas que alcanzan la superficie del electrodo pueden ser incorporadas en la película.

1.2.2 Interfases generadas por electrodos nanoestructurados de TiO_2 y electrolito

Los electrodos semiconductores fueron concebidos con la finalidad de aprovechar las propiedades fisicoquímicas y ópticas que exhiben los materiales semiconductores en reacciones foto- y electroquímicas. Recientemente, Kozuka y colaboradores²⁶ reportaron los efectos que tiene el proceso de sinterizado practicado durante la construcción de electrodos semiconductores sobre la energética de estos materiales en función del tamaño de partícula. El efecto principal consiste en modificar no sólo la distribución de la región de carga espacial, sino también la fracción superficial disponible para llevar a cabo reacciones fotoinducidas. En la Figura 8 se muestra el esquema de bandas para electrodos semiconductores formados por depósito de películas de TiO_2 . Dichas películas pueden estar conformadas por partículas submicrométricas o nanométricas, sinterizadas o no, pero considerando que ambos tipos de superficies están sumergidas en un medio electrolítico.

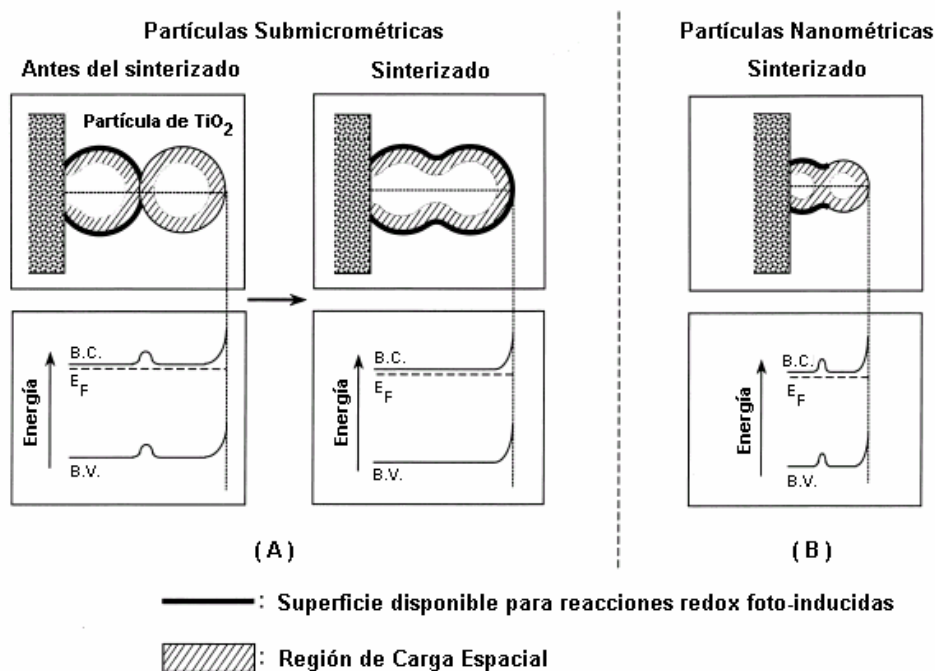


Figura 8. Esquema de la estructura de bandas para superficies semiconductoras de TiO_2 . (A) Electrodo compuesto por partículas de tamaño submicrométrico y, (B) Electrodo compuesto por partículas de tamaño nanométrico. Las líneas gruesas representan la superficie efectiva donde se llevarían a cabo reacciones redox foto-inducidas, mientras que las zonas sombreadas representan las regiones de carga espacial en cada caso.²⁶ Los términos *B.C.* y *B.V.* significan banda de conducción y de valencia, respectivamente, mientras que E_F indica el nivel de Fermi de las interfases.

Mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) de películas nanoestructuradas de TiO_2 se ha observado²³ que la formación de "cuellos" entre partículas no es muy clara antes del sinterizado, por lo que se ha sugerido que este evento tiene lugar después del sinterizado. Cuando el área de contacto entre las partículas semiconductoras es muy limitada, tal como se muestra en la Figura 8A (partículas submicrométricas *antes del sinterizado*) y Figura 8B (partículas nanométricas sinterizadas), una *barrera energética* es formada en la zona de contacto debido a que el espesor de la región de carga espacial es más grande que la de dicha zona de contacto. Bajo las condiciones del primer caso, los electrones fotogenerados

no pueden ser fácilmente transportados a través de las partículas de TiO₂, de tal forma que la fotocorriente producida en una reacción redox foto-inducida es relativamente baja en virtud de que la superficie disponible para que este fenómeno tenga lugar no es lo suficientemente amplia. En contraste, cuando el sinterizado procede y el área de contacto es incrementada (Figura 8A, partículas submicrométricas *sinterizadas*), la barrera de energía disminuye y los electrones fotogenerados pueden ser más fácilmente transferidos a través de las partículas.

En general, podemos decir que para el caso de películas constituidas por partículas que muestren un área de contacto muy pequeña con respecto a aquella ocupada por la región de carga espacial, se formará una barrera energética que promoverá un transporte electrónico vía difusión a través de las películas inmediatamente después de que los procesos de separación de carga tengan lugar. En comparación, para películas constituidas por partículas que muestren un área de contacto muy grande con respecto al que ocupa la zona de carga espacial, la barrera energética desaparece y el campo eléctrico local que se forma durante eventos de separación de carga, se encargará del transporte electrónico (este tópico se tratará en la sección 1.2.4).

1.2.3 Energética de electrodos nanoestructurados de TiO₂ permeados por electrolito

En una interfase semiconductor-electrolito típica (a la cual llamaremos *bifásica*, asumiendo que el sustrato conductor está perfectamente cubierto por el material semiconductor, evitando así el contacto con el electrolito), la carga difusa formada en la zona de doblamiento de bandas y la contra-carga reunida en el plano de Helmholtz (considerando que la concentración de electrolito en el bulto de la disolución es relativamente alta, impidiendo así que se forme una capa de carga difusa o de Gouy-Chapman) pueden ser concebidas como dos capacitores conectados en serie,²⁷

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (18)$$

donde C es la capacitancia diferencial de la interfase semiconductor-electrolito, C_{SC} es la capacitancia diferencial asociada a la región de carga espacial, y C_H representa la capacitancia diferencial asociada al plano de Helmholtz.

Las mediciones de capacitancia diferencial son muy importantes para la caracterización energética de una interfase semiconductor-electrolito, debido a que permiten estimar el valor del *potencial de banda plana* como función de la composición del medio electrolítico con el que tiene contacto el semiconductor.²⁸ En este aspecto, la expresión matemática que describe la relación entre las capacitancias diferenciales C_{SC} y C_H con el potencial de banda plana E_{FB} y el potencial aplicado a la interfase E , es la *ecuación de Mott-Schottky* que fue derivada mediante la combinación de las ecuaciones de Poisson y Boltzmann resultando en la expresión²⁷

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e_0 N_D} \right) (E - E_{fb}) + \frac{1}{C_H^2} \quad (19)$$

para un semiconductor tipo “n”, donde ε es la constante dieléctrica del semiconductor, ε_0 la permitividad del vacío, e_0 la carga fundamental y, N_D la densidad de portadores de carga mayoritarios. Esta ecuación funciona de forma aceptable aún para densidades de portadores relativamente altas ($N_D \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), ya que valores mucho más grandes *degeneran* el material ($N_D > N_C$ en ecuación 1) rebasando los límites de conducción típicos para un semiconductor.⁶ En otras palabras, las suposiciones teóricas asumidas para el caso de una unión de tipo conductor-semiconductor o *barrera de Schottky* ($10^{17} \leq N_D \leq 10^{21}$ típicamente) bajo las cuales se obtuvo la ecuación 19 son rebasadas.²⁹

Una situación límite puede lograrse si se considera que $C_{SC}^{-1} \gg C_H^{-1}$ en virtud de que $C_H \gg C_{SC}$. De esta manera, la ecuación 19 se simplifica considerando que la capacitancia total en la interfase bajo estudio, es predominantemente generada por la región de carga espacial,²⁸

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e_0 N_D} \right) (E - E_{fb}) \quad (20)$$

no obstante se ha encontrado que esta expresión es válida sólo para películas semiconductoras muy compactas, planas y con una densidad de portadores entre $10^{18} \leq N_D \leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, donde la contribución de la capacitancia de Helmholtz es mínima.³⁰

La situación es distinta para los electrodos semiconductores nanoparticulados altamente porosos, en los que se ha observado que el substrato conductor y ópticamente transparente OTE no es completamente recubierto por el material semiconductor.²⁷ En consecuencia, el electrolito puede permear hasta el substrato y tener contacto con éste dando lugar a una interfase *trifásica* donde las fases, OTE, semiconductor nanoparticulado y electrolito, generan dos tipos de unión: *OTE-electrolito* y *nanopartículas-electrolito*.

El estudio de la capacitancia y distribución de potencial en electrodos nanoporosos de TiO_2 ha sido abordada por muchos grupos de investigación, sin embargo, Bisquert y colaboradores han desarrollado un modelo bastante adecuado para entender el comportamiento de este tipo de interfases.²⁷ La relevancia del *Modelo de Bisquert* radica en que realmente toma en cuenta la naturaleza altamente porosa de tales interfases bajo las siguientes suposiciones:

- (a) En un electrodo nanoporoso, el substrato conductor se encuentra simultáneamente en contacto con el electrolito y las nanopartículas de TiO_2 .
- (b) A excepción de las nanopartículas de TiO_2 más cercanas al substrato, el resto de la capa porosa del semiconductor se considera un dieléctrico.
- (c) Existen dos rutas principales que contribuyen a la capacitancia total C de la interfase (*i* ó *ii* en la Figura 9).

Entonces, si se combinan las dos rutas capacitivas considerando que f es la fracción superficial de OTE realmente recubierta por las nanopartículas de TiO_2 , la capacitancia total será descrita por la ecuación

$$C = (1 - f)C_i + fC_{ii} \quad (21)$$

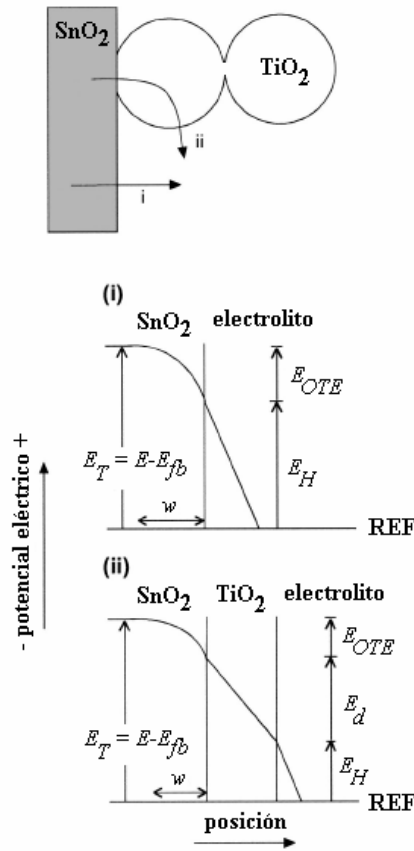


Figura 9. Esquema de las fases en contacto en un electrodo nanoparticulado de TiO_2 : película de SnO_2 , nanopartículas de TiO_2 y disolución electrolítica. Los dos diagramas de abajo muestran la distribución de potencial en las rutas *i* (SnO_2 /electrolito) y *ii* (SnO_2 / TiO_2 /electrolito). La distribución de potencial para el sustrato de SnO_2 es E_{OTE} , para el plano de Helmholtz es E_H , y para la película de TiO_2 es E_d . Por otro lado, REF indica la posición del potencial para el electrodo de referencia. *Nota:* La representación energética está invertida con respecto al doblamiento real de bandas.

De esta forma, de acuerdo con Bisquert y colaboradores la capacitancia C_i de la unión OTE-electrolito o ruta *i*, se encuentra definida por la ecuación 19 rescrita de la siguiente manera

$$\frac{1}{C_i^2} = \left(\frac{2}{\varepsilon_{OTE} \varepsilon_0 e_0 N_D} \right) (E - E_{fb}) + \frac{1}{C_H^2} \quad (22)$$

donde ε_{OTE} es la constante dieléctrica del SnO_2 ($\varepsilon_{OTE} = 9$),²⁷ mientras que la capacitancia C_{ii} de la unión TiO_2 -electrolito o ruta *ii*, queda descrita por la relación

$$\frac{1}{C_{ii}^2} = \left(\frac{2}{\varepsilon_{OTE} \varepsilon_0 e_0 N_D} \right) (E - E_{fb}) + \left(\frac{1}{C_d} + \frac{1}{gC_H} \right)^2 \quad (23)$$

donde $g(E) \geq 1$ representa la contribución de la fase de TiO_2 a la capacitancia de Helmholtz y $C_d = \varepsilon_{\text{TiO}_2} \varepsilon_0 (l-d)^{-1}$ es la capacitancia de la película de TiO_2 con grosor l y constante dieléctrica $\varepsilon_{\text{TiO}_2}$. El parámetro d representa el grosor de la región de carga espacial formada en las partículas de TiO_2 directamente en contacto con el OTE (normalmente se desprecia en el modelo porque $l \gg d$).²⁷

Por lo tanto, asumiendo que en un electrodo semiconductor nanoporoso C_{ij} es despreciable en virtud de que $C_d \ll C_H$ (C_H aumenta en función del número de contraciones necesarios para neutralizar el exceso de carga aportada por la densidad de dopantes en el OTE), Bisquert y colaboradores lograron obtener la siguiente expresión de Mott-Schottky corregida que describe la capacitancia y la distribución de potencial en una interfase semiconductor altamente porosa (Figura 10) cuando la ecuación 22 se alimenta en la ecuación 21

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{(1-f)^2 \varepsilon_{\text{OTE}} \varepsilon_0 e_0 N_D} (E - E_{fb}) + \frac{1}{(1-f)^2 C_H^2} \quad (24)$$

donde $0 \leq f < 1$. La importancia de esta ecuación es evidente cuando, en el caso particular de que $f = 0$ (la película de TiO_2 no existe), la ecuación 24 se reduce a la ecuación 22 para el caso simple de una interfase OTE-electrolito (ruta *i*). Además, cuando ambas ecuaciones 22 y 24 son graficadas como *diagramas de Mott-Schottky* (Figura 10), se puede observar que se interceptan en el potencial de banda plana aparente correspondiente al sustrato. En consecuencia, el modelo de Bisquert predice que en electrodos nanoporosos semiconductores permeados por electrolito, la energética de la interfase será controlada por el sustrato (Figura 11).

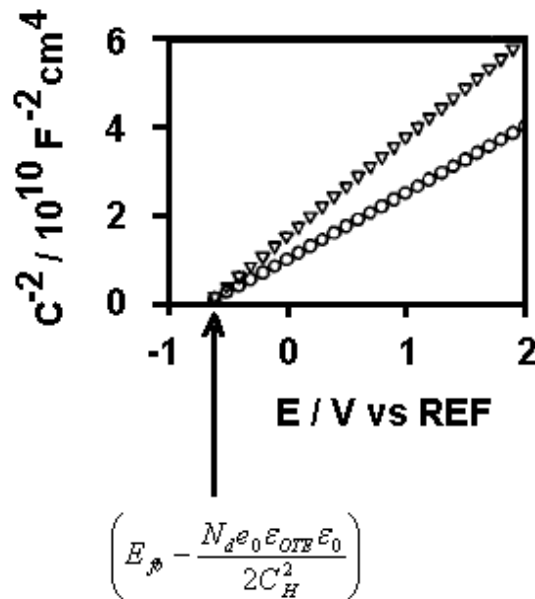


Figura 10. Diagramas de Mott-Schottky idealizados para la ecuación 22 (∇) y la ecuación 24 (O). Es importante notar que ambas ecuaciones interceptan al eje de potencial, E , en el potencial de banda plana característico del OTE.

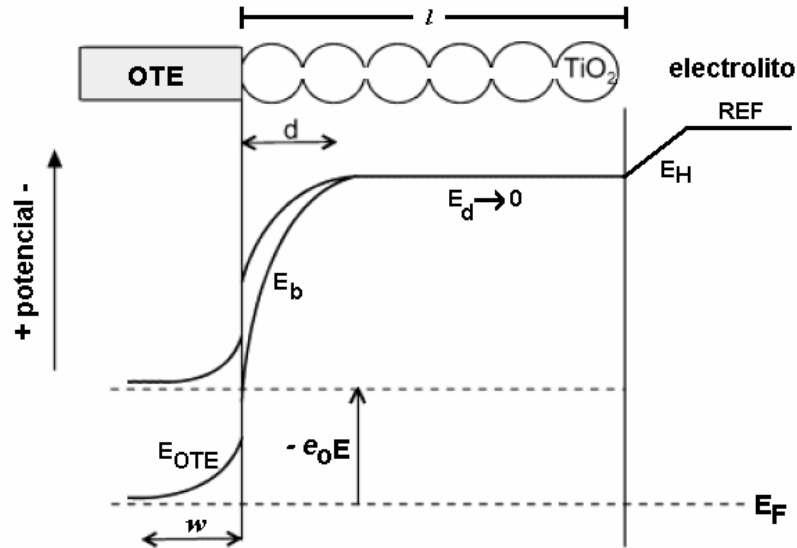


Figura 11. Distribución energética de la interfase electrodo nanoporoso de TiO_2 permeado con electrolito. Es importante notar que la variación del potencial interfacial E , permite desplazar la posición inicial del nivel de Fermi E_F de la interfase en un valor de energía con magnitud e_0E .

1.2.4 Separación de carga vía absorción de luz en electrodos nanoparticulados de TiO_2

En la sección 1.1.3 se mencionó que los eventos de separación de carga, llevados a cabo inmediatamente después de la formación de pares electrón-hueco vía iluminación de semiconductores másicos (conformados por partículas de tamaño submicrométrico o mayor), es facilitada por el campo eléctrico que se crea en la región de carga espacial $\Delta\phi_0/w$. En primera instancia, tales conceptos pueden extrapolarse al estudio de películas construidas con partículas semiconductoras de tamaño submicrométrico, cuyo sinterizado promueve áreas de contacto partícula-partícula más grandes que la que ocupa la región de carga espacial w (ver Figura 8A). De esta forma, el doblamiento de bandas sólo existirá en la superficie de las partículas directamente en contacto con el electrolito. Tal situación es esquematizada en la Figura 12 para un electrodo semiconductor tipo “n” donde los portadores de carga mayoritarios son los electrones. Entonces, si la densidad de electrones fotogenerados es despreciable con respecto a la densidad de electrones en ausencia de iluminación, la recombinación responde a una cinética de primer orden con respecto a la concentración de huecos (h^+ o portadores de carga minoritarios) los cuales son transportados por difusión de acuerdo con la expresión

$$L_{h^+} = \sqrt{D_{h^+} \tau_{h^+}} = \sqrt{k_B T \mu_{h^+} \tau_{h^+}} \quad (25)$$

donde L_{h^+} , D_{h^+} , μ_{h^+} y τ_{h^+} corresponden a la distancia de difusión, coeficiente de difusión, movilidad y tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios, respectivamente.³¹

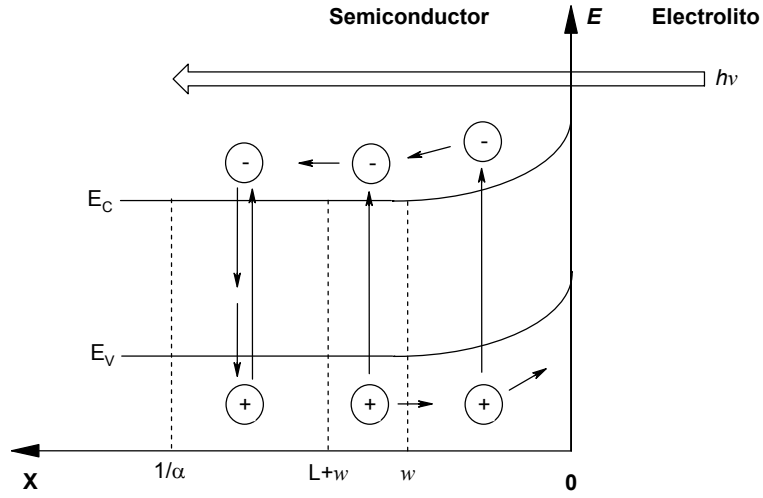


Figura 12. Electrodo semiconductor tipo “n” bajo condiciones de iluminación desde el lado del electrolito (EE), donde E_C y E_V corresponden a los potenciales de las bandas de conducción y valencia, respectivamente, y E es el potencial aplicado a la interfase. La profundidad en la película semiconductor es denotada por x , no obstante, la luz penetra sólo hasta una distancia igual a $1/\alpha$. Los huecos fotogenerados en la capa de doblamiento de bandas w y en la capa de difusión L alcanzan la superficie y pueden contribuir a la fotocorriente, mientras que los huecos generados más allá de $L+w$ se pierden por recombinación.³¹

En ausencia de recombinación electrónica, la teoría de Gärtner-Butler³² (que es una extensión de la Teoría de Gärtner³³) ha sido ampliamente usada para el estudio del transporte de portadores de carga minoritarios en interfases semiconductor-electrolito o barreras de Schottky. De esta manera, considerando que la iluminación del semiconductor se lleva a cabo a través del electrolito (EE) empleando luz monocromática de intensidad I_0 , la ecuación de Gärtner-Butler para la fotocorriente J_{EE} está dada como sigue^{31,34}

$$J_{EE}(\lambda) = e_0 I_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha_\lambda w}}{1 + \alpha_\lambda L} \right) \quad (26)$$

En este contexto, Lindquist y colaboradores³⁴ demostraron que la siguiente expresión matemática permite relacionar la eficiencia cuántica de conversión Φ_{EE} para una iluminación a través del electrolito, con la eficiencia cuántica de conversión máxima $\Phi_{SE,max}$ correspondiente a una iluminación a través de un substrato transparente (SE)

$$\Phi_{EE} = \frac{w}{l} \Phi_{SE,max} \quad (27)$$

donde l es el grosor de la película semiconductor.

La situación es completamente distinta para electrodos conformados por nanopartículas semiconductoras. Tal como se discutió en la sección 1.2.2, la característica más importante de estas superficies consiste en que el área de contacto partícula-partícula es mucho menor que el tamaño de la región de carga espacial, generándose una barrera energética entre cada partícula e impidiendo que el campo

eléctrico local sea suficiente para promover la separación de carga. En consecuencia, en la sección 1.1.3 se mencionó que el evento de separación de carga en semiconductores nanoparticulados se lleva a cabo por difusión en el interior de cada partícula de acuerdo con la ecuación 16.

Es este aspecto, Vanmaekelbergh y de Jongh^{31,35} demostraron que la fuerza motriz responsable del transporte de electrones (portadores mayoritarios en un semiconductor tipo “n”) es un gradiente de electrones a través de la película nanoporosa que se puede traducir como un gradiente del nivel de Fermi (Figura 13). Entonces, si se consideran electrodos nanoparticulados de TiO₂ iluminados con luz monocromática y bajo condiciones de equilibrio cuasi-estacionario (el sistema no es afectado por el tiempo), estos investigadores lograron deducir la expresión matemática para la fuerza motriz de la difusión electrónica

$$-\left[\frac{1}{e_0} \frac{dE_{F,n}(x)}{dx} \right]_{\lambda} = \frac{k_B T}{e_0} \left[\frac{(I_0/D_n)(1 - e^{-\alpha_{\lambda} x})}{n(l) + (I_0/\alpha_{\lambda} D_n)(\alpha_{\lambda}(l-x) + e^{-\alpha_{\lambda} l} - e^{-\alpha_{\lambda} x})} \right] \left(1 + \frac{e_0^2 s}{C_H} \right) \quad (28)$$

donde D_n es el coeficiente de difusión de los electrones, n es la concentración de electrones libres entre la frontera de la matriz nanoporosa y el sustrato y, $E_{F,n}$ es el *cuasi-nivel de Fermi* de la interfase (nivel de Fermi que se mide tomando como referencia el potencial termodinámico estándar de un par redox contenido en el medio electrolítico).

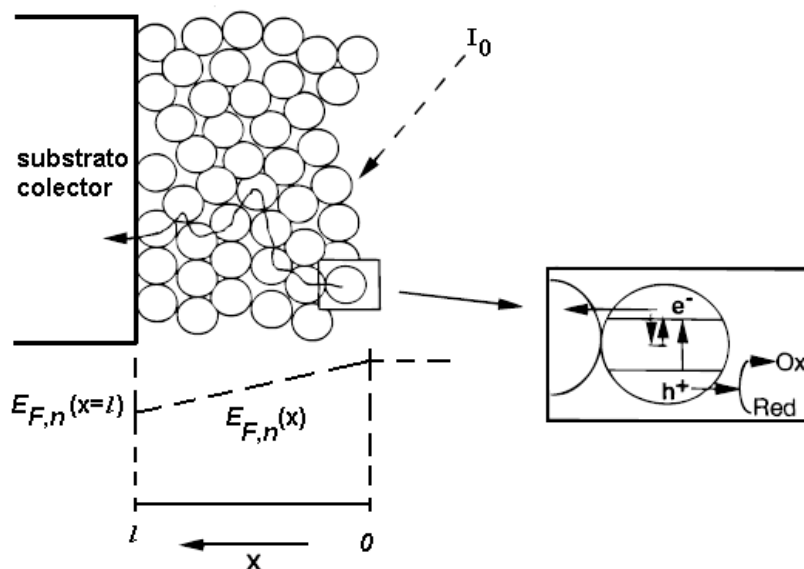


Figura 13. Esquema de un electrodo semiconductor nanoparticulado permeado por electrolito e iluminado a través del electrolito (EE) con una fuente luminosa monocromática de intensidad I_0 . $E_{F,n}(x)$ indica el valor adoptado por el cuasi-nivel de Fermi a medida que la profundidad en la película aumenta, mientras que $E_{F,n}(x=l)$ es el nivel de Fermi cuando la profundidad es máxima.

Una inspección detenida de la ecuación 28, permite observar que la fuerza motriz de la difusión electrónica no depende de la intensidad de la luz que incide sobre el electrodo (I_0). Por otro lado, el término $\left[1 + \left(\frac{e_0^2 s}{C_H} \right) \right]$ contenido en esta ecuación toma

en cuenta el efecto de secuestro de electrones fotogenerados en los estados superficiales que contienen las nanopartículas semiconductoras, donde “s” representa la densidad de estados superficiales por unidad de energía, que para este modelo, se considera poco dependiente de la energía de bandgap.

Por lo tanto, en contraste con la ecuación 26, el flujo neto de electrones libres o fotocorriente que circula por un electrodo semiconductor nanoparticulado $J_n(x, \lambda)$, iluminado con luz monocromática a través del electrolito (EE) y en equilibrio cuasi-estacionario está definido por la ecuación

$$J_n(x, \lambda) = \mu_n n(x) \left[-\frac{1}{e_0} \frac{dE_{F,n}(x)}{dx} \right]_{\lambda} \quad (29)$$

donde μ_n y $n(x)$ son la movilidad y la concentración, respectivamente, de los electrones libres que atraviesan la película.

Con base en lo anterior, Lindquist y colaboradores³⁴ derivaron expresiones que describen la forma de los *espectros de acción* (gráficos de la eficiencia cuántica de conversión de fotones a fotocorriente Φ vs. longitud de onda de los fotones λ) de un semiconductor bajo iluminación a través del electrolito (EE) o del sustrato (SE). Dicha deducción fue hecha para los portadores de carga mayoritarios (los electrones en semiconductores tipo “n”), aunque la corriente será tomada como positiva. Las siguientes consideraciones fueron tomadas en cuenta:

- (a) El transporte electrónico en el semiconductor tiene lugar vía difusión.
- (b) La longitud de difusión de los electrones en el semiconductor es constante a través de películas nanoporosas, es decir, los procesos de recombinación electrónica son asumidos con una cinética de primer orden.

De esta manera, para un electrodo nanoparticulado iluminado a través del sustrato, la eficiencia cuántica de conversión Φ_{SE} está dada por

$$\Phi_{SE}(\lambda) = \frac{J_{SE}^0}{e_0 I_0} = \frac{[-L\alpha_{\lambda} \cosh(l/L) + \sinh(l/L) + L\alpha_{\lambda} e^{-\alpha_{\lambda} l}]}{(1 - L^2 \alpha_{\lambda}^2) \cosh(l/L)} L\alpha_{\lambda} \quad (30)$$

donde J_{SE}^0 es la densidad de fotocorriente colectada en el circuito externo.

En comparación, la expresión de eficiencia cuántica de conversión Φ_{EE} para electrodos nanoparticulados iluminados a través del electrolito está dada por

$$\Phi_{EE} = \frac{J_{EE}^0}{e_0 I_0} = \frac{[L\alpha_{\lambda} \cosh(l/L) + \sinh(l/L) - L\alpha_{\lambda} e^{\alpha_{\lambda} l}]}{(1 - L^2 \alpha_{\lambda}^2) \cosh(l/L)} L\alpha_{\lambda} e^{-\alpha_{\lambda} l} \quad (31)$$

donde J_{SE}^0 es la densidad de fotocorriente colectada.

Así, la Figura 14 muestra dos espectros de acción para la respuesta fotoelectroquímica a la iluminación, a través del electrolito (Φ_{EE}) y del sustrato (Φ_{SE}), de un electrodo nanoporoso de TiO_2 sumergido en un medio electrolítico. El coeficiente

de absorción como función de la longitud de onda pudo ser aproximado mediante la relación $\ln \alpha(\mu m^{-1}) = 29 - 85\lambda(\mu m)$.

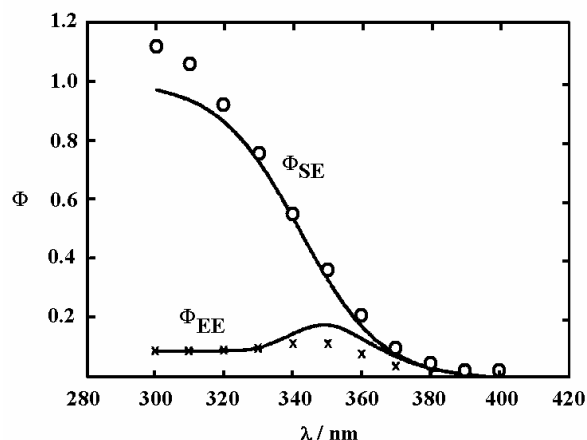


Figura 14. Espectros de acción experimentales para electrodos nanoparticulados de TiO_2 ($l=2.5\mu m$, $L=0.8\mu m$) cuando son iluminados (O) a través del substrato SE o (x) a través del electrolito EE. Las líneas sólidas (—) indican el ajuste de las ecuaciones 30 y 31 a las curvas experimentales Φ_{SE} y Φ_{EE} , respectivamente.³⁴

En las siguientes secciones se muestran los resultados sobre la caracterización de películas nanocristalinas de TiO_2 obtenidas mediante depósito electroforético.

2. Ajuste de las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas nanocristalinas de TiO_2 dopadas con Ti(III) controlando el tiempo de depósito electroforético

2.1 introducción

En virtud de que el TiO_2 es un semiconductor de bandgap ancho (3.1-3.2 eV), todas las aplicaciones que implican su excitación con fotones deben llevarse a cabo irradiando su superficie con luz UV, de tal forma que los procesos de absorción de luz a longitudes de onda más largas (en la región visible, por ejemplo) se efectúan mediante sensibilización con tintes,¹³ acoplamiento con semiconductores de bandgap pequeño,³⁶ o bien mediante el “entallamiento” del bandgap.³⁷ En el caso de las dos primeras aproximaciones (acoplamiento con sensibilizadores o semiconductores de *bandgap* pequeño) han sido identificados problemas de estabilidad en medios agresivos por lo que el “entallamiento” del bandgap, parece ser la opción más conveniente para la promoción de estabilidad de este material en aplicaciones fotocatalíticas y fotovoltaicas.

De esta manera, la energía del bandgap de TiO_2 puede ser controlada dopando el material semiconductor con especies tales como Nd^{3+} , Fe^{3+} , V o Ti^{3+} generando nuevos niveles energéticos justo debajo de la banda de conducción.³⁷⁻⁴⁰ En el caso particular del dopado con Ti(III), las películas de TiO_2 contienen vacantes de oxígeno V_O , $Ti^{III}-V_O-Ti^{III}$, o dopantes intersticiales Ti^{III} , $Ti^{III}-(Ti^{III})-Ti^{IV}$, que pueden ser generados por tratamiento térmico^{41,26} o por reducción electroquímica,^{29,42} respectivamente. Mientras que el primer tipo de especies dopantes dona 1-2 electrones por sitio

alcanzando niveles de dopado cercanos a 10^{19} cm^{-3} , el segundo tipo dona 2 electrones por sitio haciendo posible obtener densidades de dopado más altas.

Entre los métodos que han sido reportados para la preparación de películas nanoporosas de TiO_2 (sección 1.2.1), el depósito electroforético (EPD) de nanopartículas de TiO_2 sobre electrodos ópticamente transparentes OTE sobresale por su capacidad de auto-dopaje.²⁰ Por ejemplo, Meyer y colaboradores⁴² estudiaron los efectos del dopado sobre las propiedades eléctricas y ópticas en películas nanocrystalinas de TiO_2 y detectaron la presencia de especies de Ti(III) mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR). Estos autores también observaron que la reducción electroquímica de las películas resultaba en un intenso color azul oscuro, y que ha sido ampliamente reportado para materiales de titania sometidos a reducción por calentamiento,²⁶ irradiación,¹² o tratamiento electroquímico.²⁹

A pesar de que las capas de TiO_2 sobre sustratos conductores han sido tradicionalmente consideradas como superficies pasivas¹⁰ o capacitivas,^{43,44} reportes recientes de Bisquert y colaboradores demuestran que la humedad⁴⁵ y/o la permeación de un electrolito acuoso⁴⁶ tienen un gran efecto sobre la conductividad eléctrica del TiO_2 nanoporoso. Con base en mediciones realizadas con espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), observaron que la conductividad de las películas de este óxido podría ser explicada si se considera que los iones H^+ pueden percolar a través de la estructura porosa del semiconductor describiendo “saltos” entre sitios activos localizados en las paredes internas de los poros.

A pesar de estos importantes avances, existen muy pocos estudios enfocados a la caracterización de las propiedades eléctricas y ópticas de películas de TiO_2 nanoestructuradas preparadas por EPD. Por lo tanto, en este capítulo presentamos un estudio de los efectos que el tiempo de depósito electroforético tiene sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas en películas de TiO_2 crecidas por EPD sobre OTE's con base en una capa de SnO_2 dopado con Sb (ATO).

2.2 Metodología experimental

Películas porosas de TiO_2 nanoestructurado fueron preparadas modificando el método previamente reportado por Wahl y Augustynski.²⁰ La metodología consistió en aplicar una diferencia de 4 V entre una placa de acero inoxidable (ánodo) y un electrodo ópticamente transparente (cátodo, película de SnO_2 dopada con Sb depositada sobre una placa de vidrio, TEC 15 Hartford Glass, USA), sumergidos en 10 mL de una suspensión coloidal (0.5 g de polvo de TiO_2 P25 Degussa en 2-propanol al 5 % v/v, J.T. Baker 99.97 %, en agua deionizada, $\rho \geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, previamente sonicada por 15 min) durante 40, 60, 80, 100, y 120 s a 298 K. La distancia entre electrodos fue de 2 cm (Figura 15).

Con base en reportes previos de O'Regan y Grätzel,¹³ las películas frescas obtenidas a cada tiempo de depósito fueron extraídas de la celda electroforética, sinterizadas en aire a 450 °C por 30 min y posteriormente caracterizadas mediante microscopia de barrido electrónico (SEM), perfilometría, difracción de rayos X (XRD), voltamperometría cíclica (CV), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopia de fotocorriente (PS).

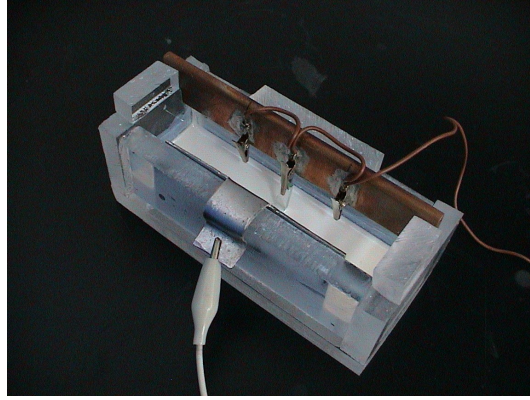


Figura 15. Detalle de la celda electroforética de manufactura casera empleada para la construcción de electrodos nanoestructurados de TiO_2 . Las paredes fueron hechas en acrílico, el ánodo es una placa de acero inoxidable mientras que el sustrato del cátodo fue un OTE sumergido en una suspensión coloidal de TiO_2 que se observa en el fondo de la celda.

La porosidad de las películas γ fue estimada mediante la relación reportada por Cherian y Wamser⁴⁷

$$\gamma(\%) = \left(1 - \frac{d}{d_{\text{TiO}_2}} \right) \times 100 \quad (32)$$

donde $d = \frac{m}{l \cdot A_g}$ corresponde a la densidad aparente de la película expresada en términos de la masa de óxido depositada m , el área geométrica A_g , el grosor de la película l y, $d_{\text{TiO}_2} = 3.895 \text{ g/cm}^3$ que corresponde a la densidad de TiO_2 fase anatasa puro y compacto.³⁶ Por otro lado, el tamaño de poro δ fue calculado usando la ecuación $\delta = \frac{2V_p}{\eta \cdot A_g}$ reportada por Cachet y Wiart,⁴⁸ donde $V_p = \frac{m \cdot \gamma}{l}$ es el volumen de poro y η corresponde al factor de rugosidad.

El factor de rugosidad de las películas η fue calculado a partir de las áreas geométrica A_g y electroactiva A , usando la relación

$$\eta = \frac{A}{A_g} \quad (33)$$

que considera el área electroactiva estimada como la razón $A = \frac{Q_H}{Q_H^*}$, donde Q_H corresponde a la carga asociada al hidrógeno atómico H electroadsorbido en la superficie de TiO_2 medida con experimentos de CV²⁹ en H_2SO_4 0.5 M acuoso (Figura 16). Por otro lado, Q_H^* es la carga teóricamente relacionada con la cantidad máxima de H adsorbido en una superficie de TiO_2 anatasa ideal. Dicho parámetro fue calculado considerando que el recubrimiento superficial de H puede ser definido como

$$\Gamma_H^* = \frac{1}{A^* N_A} \quad (34)$$

donde N_A es el número de Avogadro y A^* es el área aparente por unidad de sitio activo (estimado aproximadamente a partir de datos cristalográficos³⁶ como 0.0731 nm^2). Es interesante notar que usando la constante de Faraday, el parámetro Γ_H^* puede ser convertido en Q_H^* resultando en una capacitancia específica de $Q_H^* = 219 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ que es muy similar a valores previamente reportados ($150\text{-}300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$).⁴¹

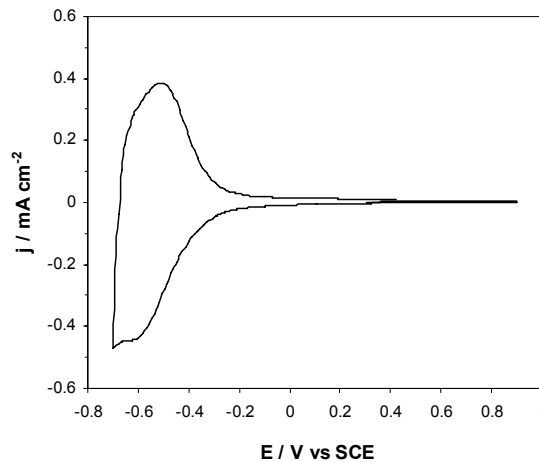


Figura 16. Voltamperograma cíclico para la electroadsorción de H en películas de TiO_2 obtenidas mediante EPD (40 s de depósito) en H_2SO_4 0.5 M acuoso a 298 K ($dE/dt=100 \text{ mV/s}$). El pico de adsorción de H aparece hacia -0.6 V vs. SCE.

Las imágenes de SEM fueron obtenidas empleando un microscopio JEOL JSM-5400L con un acelerador de voltaje de 25 kV. La caracterización estructural de las películas fue llevada a cabo por XRD usando un difractómetro Bruker-AXS D8 equipado con un tubo de Cu para la generación de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). La intensidad de dispersión fue medida entre $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ a una velocidad de barrido de $d(2\theta)/dt=4.8^\circ/\text{min}$ en incrementos de 0.04° . Las mediciones provenientes de la salida digital del detector de rayos X y del goniómetro fueron enviadas a una computadora para su análisis. La posición de los picos fue comparada con el contenido de la base de datos del programa así como con información previamente reportada con la finalidad de identificar las fases cristalinas. Los patrones de difracción de rayos X fueron usados para la estimación de la fracción en masa de fase rutilo y el tamaño de partícula en las películas recién preparadas.

Por otro lado, las respuestas de CV así como las de EIS fueron medidas usando un potenciostato-galvanostato IM6 BAS-Zahner. El tratamiento y ajuste de los datos fue llevado a cabo empleando los programas Thales 3.0 y MINSQ. Las disoluciones electrolíticas empleadas para los experimentos de CV y EIS consistieron en H_2SO_4 0.5 M (J.T.Baker, grado analítico), KF 0.5 M (Mallinckrodt, 99.98 %) o carbonato de propileno (PC, Aldrich) + 20 % en masa de carbonato de etileno (EC, Aldrich) + 0.1 M KClO_4 (J.T. Baker, >99 %). La celda electroquímica fue ensamblada usando un alambre de Au como contra-electrodo así como un electrodo de calomel saturado con

KCl (SCE) o un alambre de Ag como electrodos de referencia o pseudoreferencia, respectivamente. Todas las disoluciones fueron deoxigenadas antes de los experimentos electroquímicos burbujeando N_2 (Praxair, grado 3.8) durante 20 min.

El grosor de cada una de las películas fue determinada mediante perfilometría usando un perfilómetro Stylus Dektak 6M y los experimentos de PS fueron llevados a cabo empleando una celda de cuarzo irradiada con una lámpara de Xe de 100 W modelo 6257, y un monocromador modelo 77250 (ambos de Thermo Oriol). Este arreglo fue calibrado usando una Termopila 17043 marca Eppley.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Microscopia de barrido electrónico, perfilometría y voltamperometría cíclica

Las películas de TiO_2 preparadas (Figura 17) mediante EPD a diferentes tiempos de depósito (40, 60, 80, 100 y 120 s) siguiendo la metodología experimental descrita en la sección 2.2, fueron empleadas para estudiar su morfología mediante comparación de imágenes obtenidas con SEM (Figura 18). En la Figura 17 puede observarse que los depósitos formados son homogéneos.

En este contexto, la Figura 18 muestra un conjunto representativo de imágenes obtenidas con SEM de las películas de TiO_2 (Figuras 18B-18F), donde se puede observar la naturaleza altamente porosa de éstas cuando se les compara con la imagen del sustrato (Figura 18A). Una inspección minuciosa de las imágenes que aparecen en la Figura 18 también revela que la morfología de las películas no depende significativamente del tiempo de electroforesis.



Figura 17. Película de TiO_2 obtenida por EPD durante 40 s de tiempo de depósito sobre un OTE a 298 K.

En contraste, otros parámetros de las películas bajo estudio son fuertemente dependientes del tiempo de depósito t . La Figura 19A por ejemplo, muestra que el grosor de las películas l incrementa como función de esta variable siguiendo un comportamiento sigmoideal desde 2 hasta 40 μm . Curiosamente, otras propiedades estructurales como la porosidad γ (Figura 19B) y el tamaño de poro δ (Figura 19C) también fueron encontrados dependientes del tiempo de electroforesis mostrando un

comportamiento sigmoidal muy parecido al del grosor. Además, una inspección de los datos presentados en la Figura 19C revela que sólo aquellas películas crecidas mediante EPD durante tiempos de depósito más cortos que 80 s, pueden ser consideradas como capas con estructura mesoporosa (definidas como aquellas con tamaño de poro entre 2-20 nm).^{7,49}

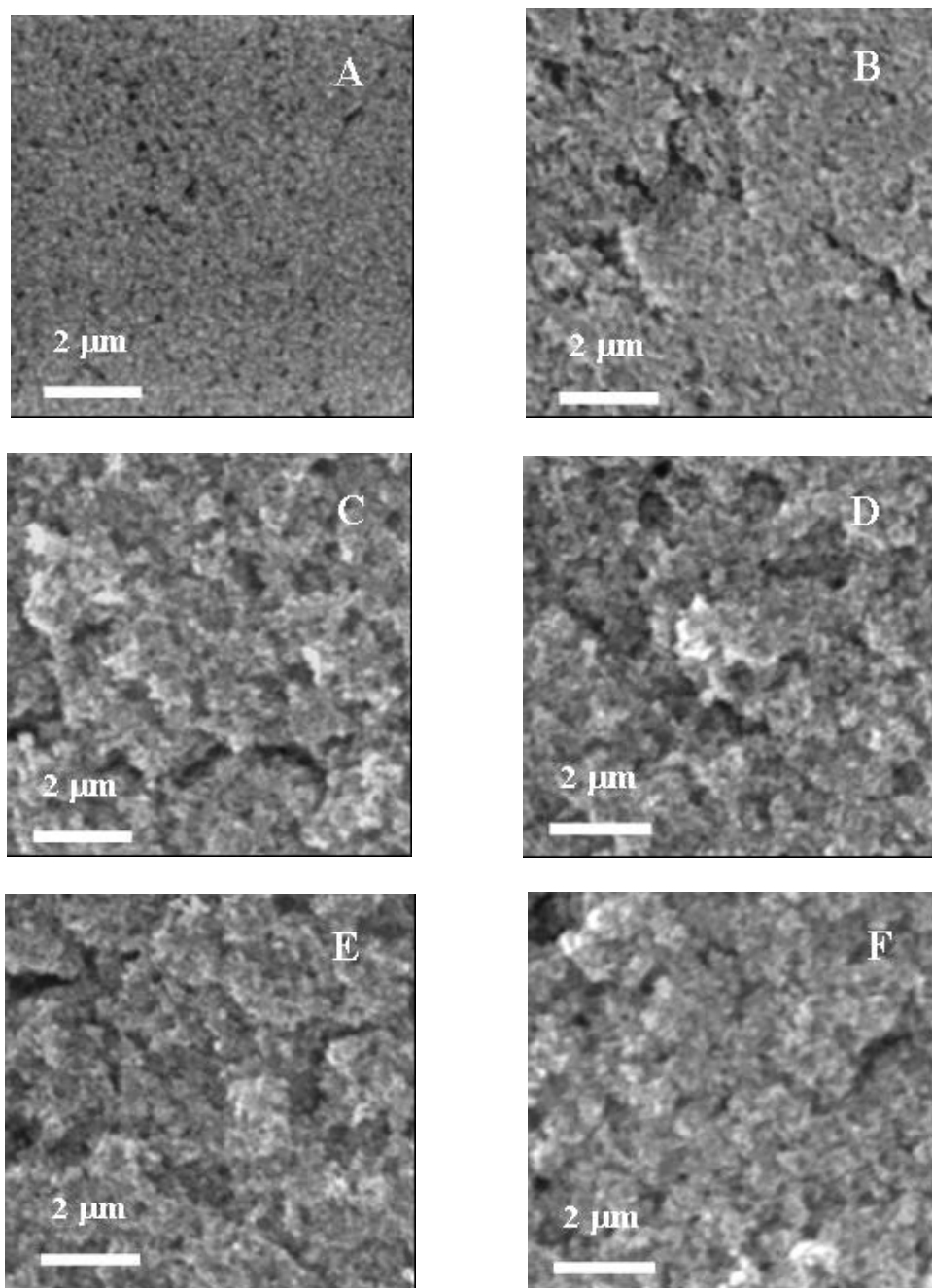


Figura 18. Imágenes de SEM para (A) OTE, y películas de TiO_2 preparadas por EPD durante tiempo de depósito de (B) 40, (C) 60, (D) 80, (E) 100, y (F) 120 s a 298 K.

Por otro lado, el factor de rugosidad η para cada uno de los electrodos semiconductores fue determinado a partir de experimentos de CV (sección 2.2) usando la reacción de electroadsorción de H que tiene lugar en la superficie de películas de

TiO₂ nanoestructurado.²⁹ El tratamiento de estos datos revela que los valores para η cuando $t=60$ s es casi de 600 y que para 80 s o tiempos más largos es cercano a 1000 (Figura 19D). Adicionalmente a la forma sigmoideal observada por los parámetros presentados en las Figuras 19A-19C, es importante notar que los factores de rugosidad mostrados en la Figura 19D para $t>60$ s son del mismo orden de magnitud que los valores previamente reportados para películas de TiO₂ preparadas por otros métodos.⁴⁹

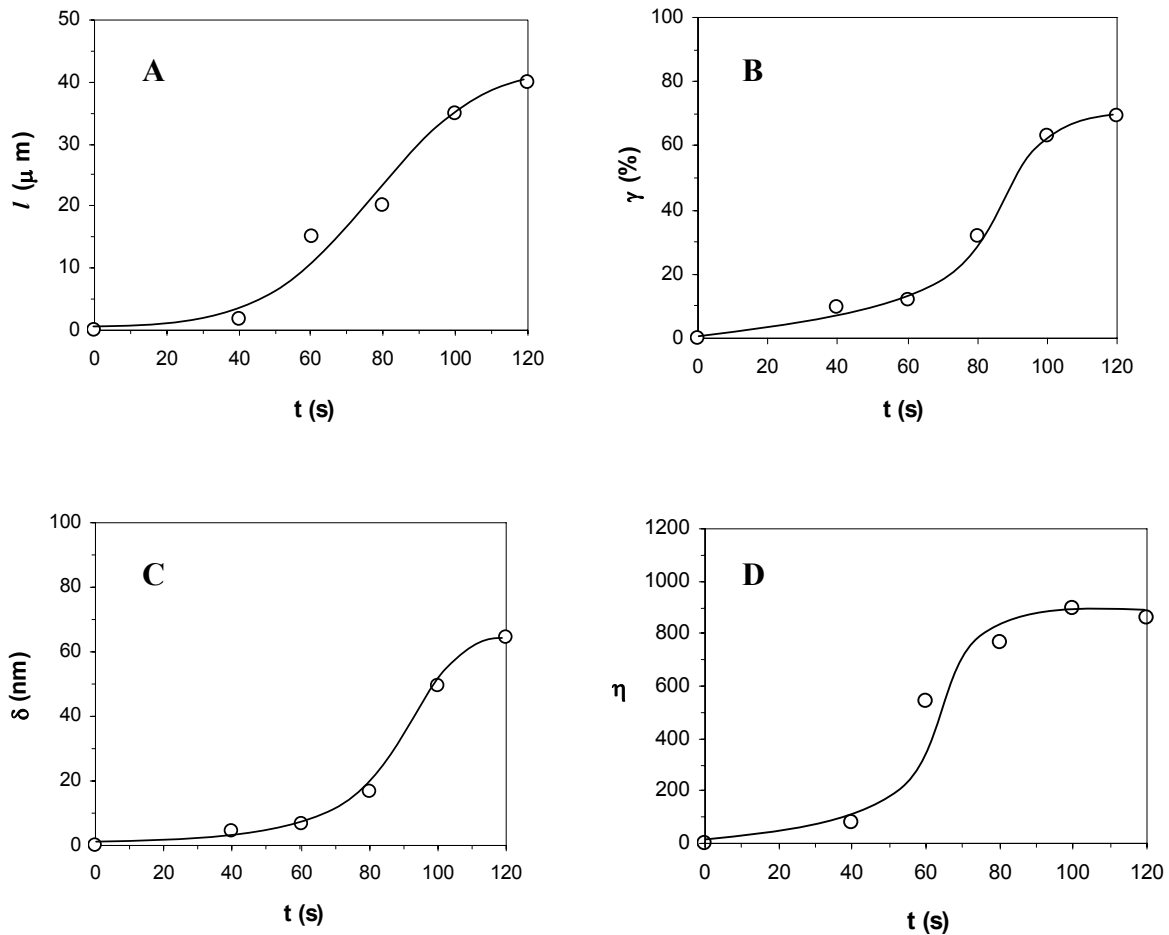
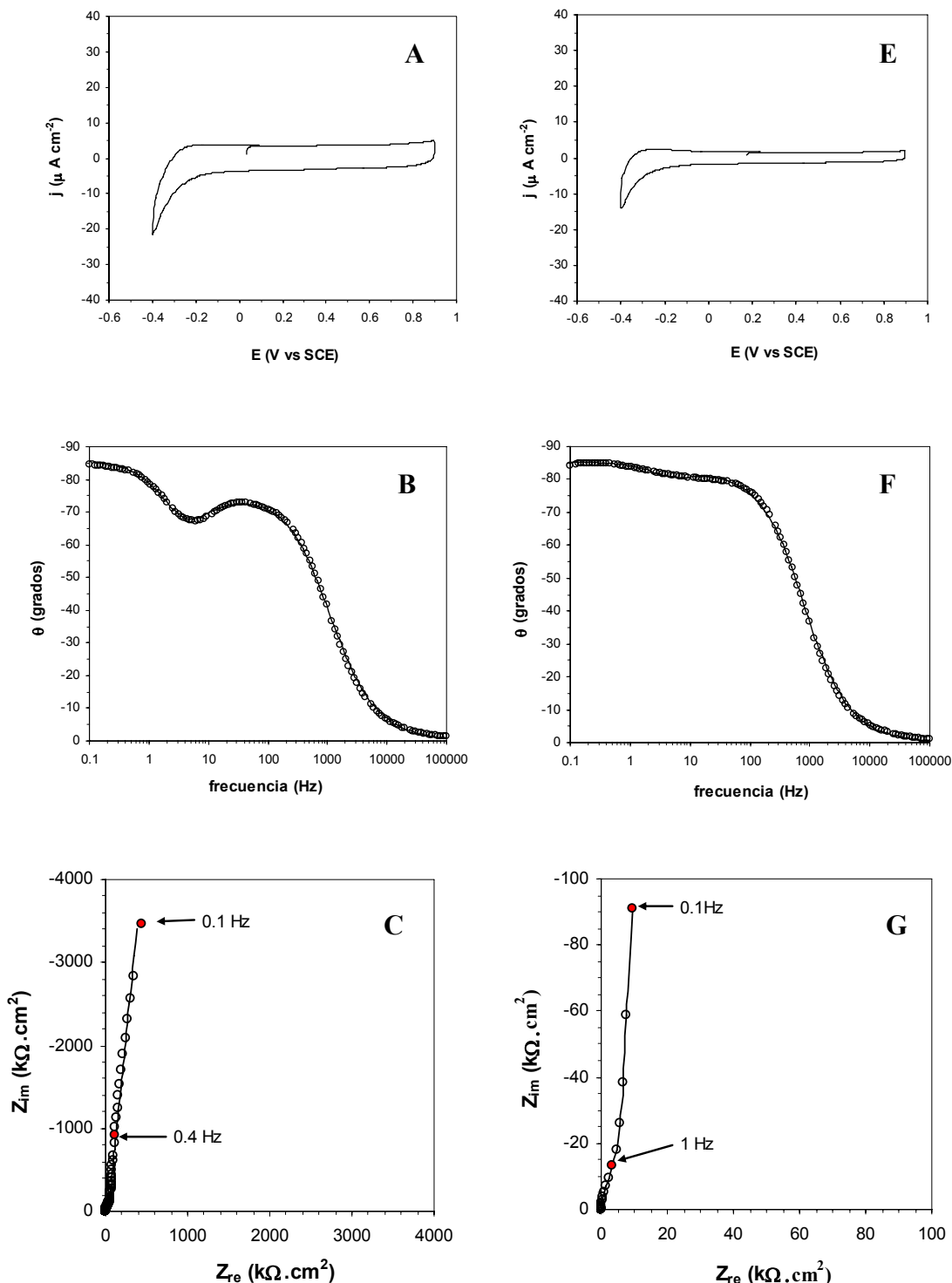


Figure 19. (A) Grosor, (B) porosidad, (C) tamaño de poro, y (D) factor de rugosidad de películas de TiO₂ como función del tiempo de electroforesis t .

Complementariamente, las películas de TiO₂ muestran una conductividad electrónica aceptable cuando son sumergidas en disoluciones electrolíticas acuosas por lo que, siguiendo el procedimiento reportado por Bisquert y colaboradores,^{46,50} se decidió llevar a cabo experimentos de EIS para estudiar las propiedades de conducción eléctrica en películas de TiO₂ formadas por EPD como función del tiempo de electroforesis t .

2.3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Espectros de EIS para las películas de TiO_2 crecidas por EPD (Figuras 20B a 20D) fueron obtenidos en KF 0.5 M acuoso en la región de potencial no faradaica, previamente identificada a partir de las respuestas en CV (Figura 20A). El análisis mediante CV y EIS para las capas preparadas a varios tiempos de depósito mostraron una forma similar que, tal como se esperaba, fueron claramente diferentes de las respuestas de CV (Figura 20E) y de EIS (Figuras 20F a 20H) obtenidas para el OTE.



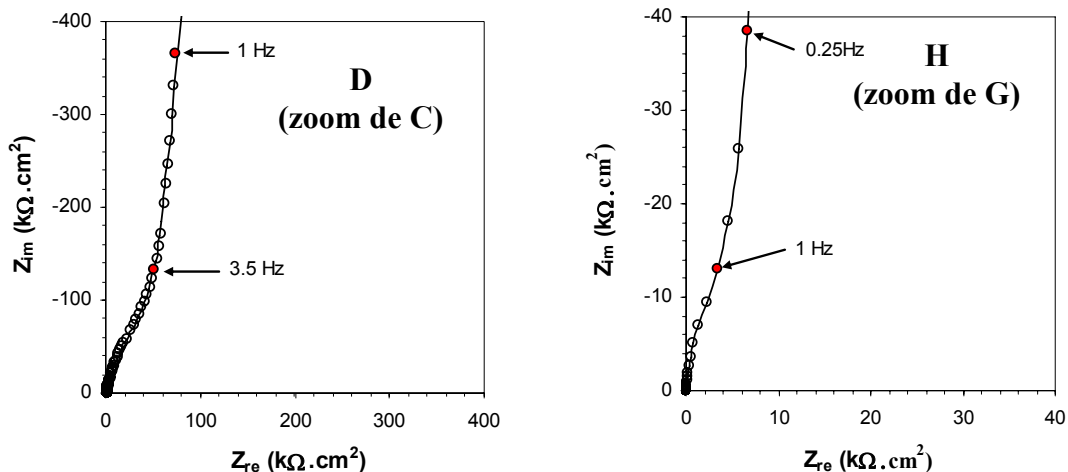
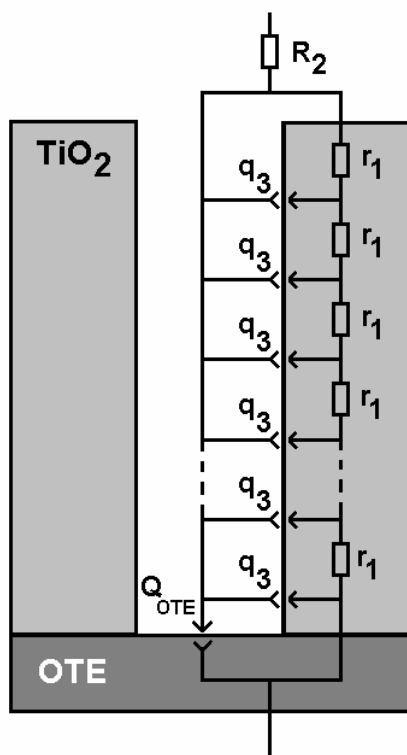


Figura 20. Respuestas de CV ((A) y (E)) y de EIS ((B) a (H)) para un OTE ((E) a (H)) y para películas de TiO_2 ((A) a (D)) preparadas por EPD (80 s) en KF 0.5 M a 298 K. Para los experimentos de CV se usó $dE/dt=100$ mV/s, mientras que los espectros de EIS fueron obtenidos a 0.1 V vs. SCE aplicando una perturbación alternante de 5 mV. (O) Corresponde a los puntos experimentales y (—) es la línea de ajuste al circuito equivalente que aparece en el Esquema 2.



Esquema 2. Circuito equivalente propuesto para el ajuste computacional a los espectros de impedancia obtenidos para las películas de TiO_2 (Figuras 20B a 20D). El circuito de ajuste en el caso de los espectros de EIS obtenidos para el OTE (Figuras 20F a 20H) tomó en cuenta solamente un circuito que contiene los elementos R_2 y Q_{OTE} conectados en serie.

Una inspección cuidadosa de los espectros de impedancia obtenidos para las películas de TiO_2 (Figuras 20B a 20D) preparadas a diferentes tiempos de electroforésis, permiten identificar un elemento capacitivo a frecuencias altas así como un *elemento de difusión anómala* a bajas frecuencias. Un pequeño elemento de difusión fue también observado para el OTE limpio (Figuras 20F a 20H), no obstante, en virtud de que las películas conductoras a base de SnO_2 dopado con Sb son mucho más delgadas que las de TiO_2 obtenidas por EPD, la comparación de las Figuras 20B y 20F sugiere que el fenómeno de difusión anómala es específicamente relacionado a la presencia de las capas de TiO_2 en la superficie del OTE. Tal como fue mencionado, esta característica de los espectros de EIS ha sido extensamente estudiada por Bisquet y colaboradores,⁴⁵ quienes han explicado el efecto de conducción de las películas de TiO_2 mediante un *mecanismo de salto de iones H^+* con base en una trayectoria de percolación (Figura 21). En esta Figura, el parámetro a delimita la fracción de los poros donde puede ocurrir la electroreducción de los átomos de Ti^{4+} , cuya longitud es función del potencial aplicado. Si el potencial interfacial es pequeño, entonces $a \ll (l-a)$ de acuerdo con el *modelo de Bisquet* (Figura 11, sección 1.2.3). Este razonamiento sugiere que tal reacción consumirá iones H^+ solamente en el fondo de los poros, dando lugar a la generación de un gradiente iónico $\nabla H^+(x,t)$ que funcionará como la fuerza motriz para que el transporte de los iones H^+ se lleve a cabo vía percolación o difusión anómala, desde el bulto del electrolito hacia el interior de la película (flecha sólida). Este proceso difusivo alcanza un estado de equilibrio cuasi-estacionario ($\nabla H^+(x)$) cuando el potencial aplicado a la interfase supera el valor de la *energía de activación* necesario para comenzar la reacción. En un voltamperograma (Figura 16) este estado se alcanza en el potencial de pico de reducción.

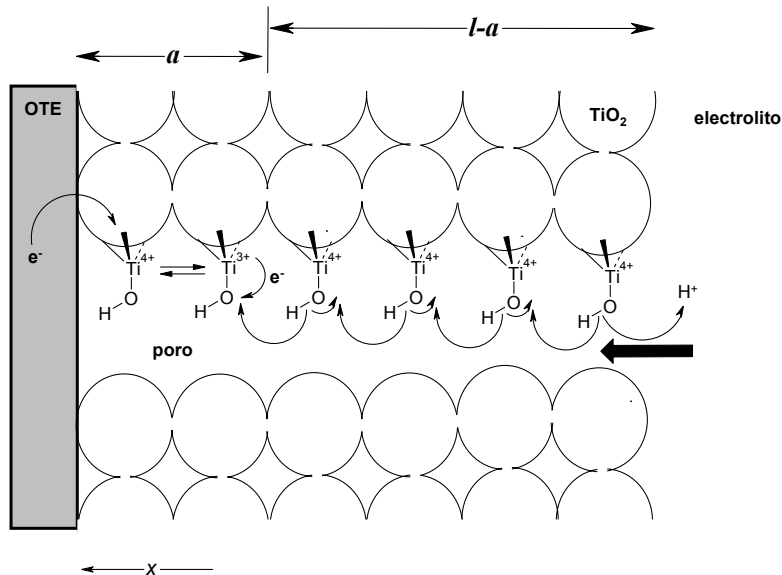


Figura 21. Propuesta del mecanismo de percolación de iones H^+ a través de los poros de una película de TiO_2 nanoparticulada con grosor l bajo la acción de un potencial interfacial de reducción E . Nota: Explicación en el texto.

La implicación de la percolación de iones H^+ como evento responsable de la conductividad eléctrica a través de las películas de TiO_2 sumergidas en un medio prótico, puede comprobarse cuando el elemento de difusión anómala observado en la

zona de bajas frecuencias de los espectros de EIS (Figura 22A) desaparece al obtener los mismos espectros en un medio aprótico (Figura 22B).

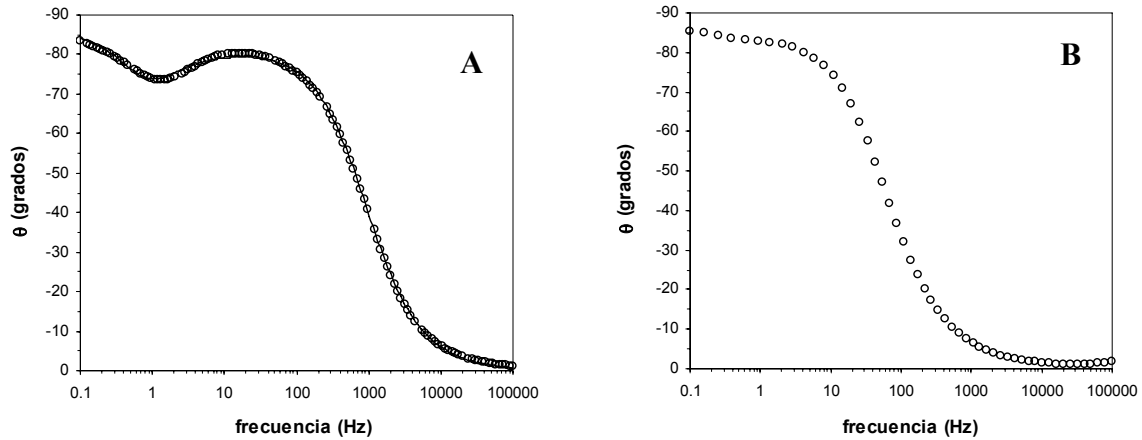


Figura 22. Espectros de impedancia para películas de TiO_2 preparadas por EPD (60 s) sumergidas en (A) KF 0.5 M acuoso y (B) carbonato de propileno + 20 % masa de carbonato de etileno + KClO_4 0.1 M. Los espectros fueron obtenidos a 0.1 y 0.15 V vs. SCE para (A) y (B), respectivamente, bajo una perturbación alternante de 5 mV a 298 K. La línea sólida (—) en (A) corresponde al ajuste computacional de los datos experimentales al modelo presentado en el Esquema 2.

De acuerdo con el modelo de Bisquert y colaboradores, se decidió ajustar los datos experimentales al circuito equivalente mostrado en el Esquema 2, donde R_2 representa la caída óhmica a través del seno de la disolución y Q_{OTE} es un elemento de fase constante CPE que describe la capacitancia relacionada a la interfase OTE-electrolito en aquellas regiones donde el sustrato no fue cubierto por el TiO_2 . La impedancia del elemento capacitivo puede ser escrita como

$$Z_{OTE} = \frac{1}{Q_{OTE}} (j\omega)^{-\alpha} \quad (35)$$

mientras que la impedancia del elemento de difusión (expresado como una línea de transmisión) puede ser descrita usando la siguiente ecuación

$$Z = R_1 (j\omega/\omega_L)^{-\beta/2} \coth(j\omega/\omega_L)^{\beta/2} \quad (36)$$

donde la resistencia al transporte de electrones a través de la película R_1 es definida como $R_1 = l \times r_1$, y la distribución de capacitancia a lo largo de la película Q_3 puede ser descrita por el producto $Q_3 = l \times q_3$. Ambos parámetros, R_1 y Q_3 , pueden ser acoplados entre sí por la constante de tiempo ω_L que tiene la forma $\omega_L = (R_1 \times Q_3)^{-1/\beta}$.

Por lo tanto, el ajuste computacional del modelo descrito en las ecuaciones anteriores a los espectros de EIS experimentales de las películas de TiO_2 preparadas por EPD a diferentes tiempos de depósito, fue llevado a cabo y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros resultantes del ajuste del circuito equivalente mostrado en el Esquema 2 a los espectros de EIS obtenidos (Figuras 20B a 20D) para películas de TiO₂ crecidas por EPD a diferentes tiempos de depósito.

t/s	R_2/Ω	$R_1/k\Omega$	$\omega_L / \text{rad s}^{\alpha-1}$	$Q_{OTE} / 10^{-6} \text{ F s}^{\alpha-1}$	α	β
40	54.31 ± 0.98	1.78 ± 0.40	4.80 ± 0.18	5.15 ± 0.11	0.929 ± 0.003	0.950 ± 0.003
60	60.30 ± 0.95	1.68 ± 0.70	1.83 ± 0.17	2.82 ± 0.04	0.939 ± 0.001	0.933 ± 0.003
80	53.40 ± 0.55	1.91 ± 0.29	1.76 ± 0.08	2.80 ± 0.04	0.923 ± 0.003	0.954 ± 0.004
100	52.16 ± 0.83	2.34 ± 0.09	1.64 ± 0.60	3.95 ± 0.06	0.946 ± 0.002	0.882 ± 0.004
120	55.25 ± 1.48	4.93 ± 0.98	1.97 ± 0.25	4.10 ± 0.13	0.958 ± 0.004	0.955 ± 0.004

A continuación, usando los valores de R_1 mostrados en la Tabla 1, la conductividad electrónica σ a través de las películas de TiO₂ puede ser estimada mediante la siguiente relación

$$\sigma = \frac{l}{R_1 A_g (1 - \gamma)} \quad (37)$$

de tal forma que los valores de conductividad electrónica pueden ser graficados como función del grosor de las películas (Figura 23A).

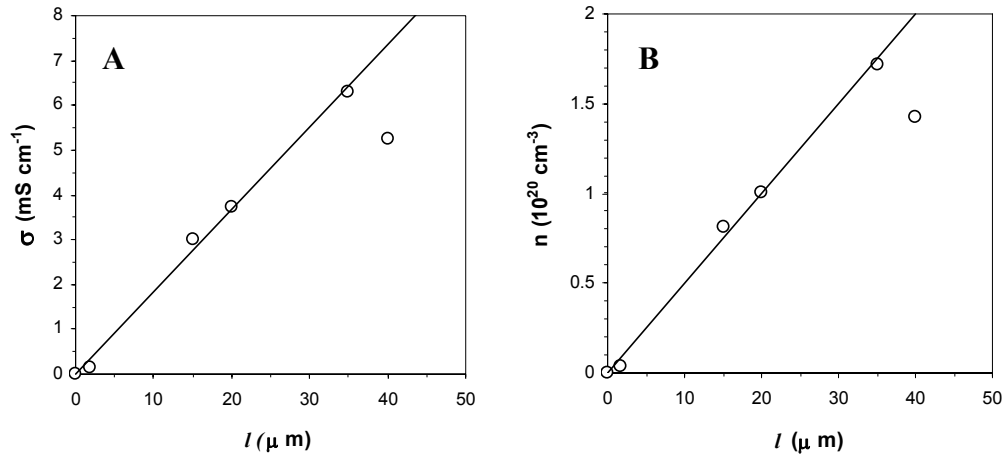


Figura 23. (A) Conductividad eléctrica y, (B) densidad de portadores de carga como función del grosor l de las películas de TiO₂ crecidas por EPD.

Posteriormente, los valores de conductividad electrónica pudieron ser empleados para estimar la densidad de portadores carga n en cada una de las capas de óxido como función de su grosor (Figura 23B) a través de la ecuación

$$\sigma = ne_0 \mu_n \quad (38)$$

donde μ es la movilidad promedio del electrón que, para películas de TiO₂ permeadas por electrolito, ha sido estimada en $2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.⁴⁶

Con base en la ecuación anterior, las gráficas presentadas en la Figura 23 muestran que la conductividad y la densidad de portadores de carga en las películas incrementa linealmente hasta un grosor de 35 μm ($t=100$ s), sugiriendo que las capas semiconductoras están siendo dopadas durante el proceso de construcción alcanzando niveles de dopado de alrededor de 10^{20} cm^{-3} .²⁹ Sin embargo, la naturaleza del dopado de las películas de TiO₂ durante el proceso de preparación puede ser diferente. Por ejemplo, *dopantes intersticiales* (Ti^{III}) son representados como Ti^{III}-(Ti^{III})-Ti^{IV} y pueden ser promovidos vía reducción electroquímica del TiO₂ durante el EPD,^{29,42} o bien, *vacancias de oxígeno* (V_O) comúnmente descritas como Ti^{III}-V_O-Ti^{III} pueden ser térmicamente promovidas durante el tratamiento de sinterizado.^{14,26}

En este contexto, Zaban y colaboradores¹⁴ reportaron recientemente que las películas de TiO₂ anatasa pueden ser térmicamente convertidas en superficies de TiO₂ rutilo, vía el incremento de vacantes de oxígeno resultando en átomos de Ti^{III} que a su vez promueven distorsiones en la red cristalina del semiconductor nanoparticulado. Esta transformación de fase ocurre a temperaturas mayores de 700°C, alcanzando eficiencias de conversión del 100%. Por otro lado, Shah y colaboradores⁵¹ descubrieron que la estabilidad térmica de nanopartículas de TiO₂ es baja para películas con tamaño de partícula relativamente pequeño (~12nm) mientras que la estabilidad es mayor en el caso de partículas más grandes (~23nm).

Dado que el sinterizado de nuestras películas de TiO₂ fue llevado a cabo a 450°C, donde la transformación térmica anatasa-rutilo no debería ser importante,¹⁴ la reducción electroquímica parece ser la ruta más probable para promover el dopado de las películas bajo estudio. Para probar esta hipótesis, fueron realizados experimentos de XRD con las películas de TiO₂ crecidas a diferentes tiempos de depósito y así averiguar la naturaleza de los dopantes generados.

2.3.3 Difracción de rayos X

Las Figuras 24A y 24B muestran los difractogramas para el polvo P25 de TiO₂, OTE y películas de TiO₂ crecidas por EPD, antes y después de recibir tratamiento de sinterizado.

Siguiendo el método reportado por Shah y colaboradores,⁵² la fracción en masa de rutilo X_R en las películas de TiO₂ preparadas por EPD fue determinada, antes y después del sinterizado, con base en la relación que existe entre las intensidades integradas de los picos de fase anatasa en (101), I_A , y de rutilo en (110), I_R , descrita por la ecuación de Spurr

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.79(I_A/I_R)} \quad (39)$$

Por otro lado, el tamaño de partícula τ fue calculado alimentando los datos de XRD en la ecuación de Scherrer

$$\tau = \frac{0.9\lambda_X}{\beta \cos\theta} \quad (40)$$

donde λ_X corresponde a la longitud de onda de los rayos X, β es la amplitud de pico y θ es el ángulo de Bragg. Dado que anatasa es la fase cristalina predominante en las películas bajo estudio, la posición de pico 2θ de la anatasa (101) fue empleada para llevar a cabo estos cálculos.

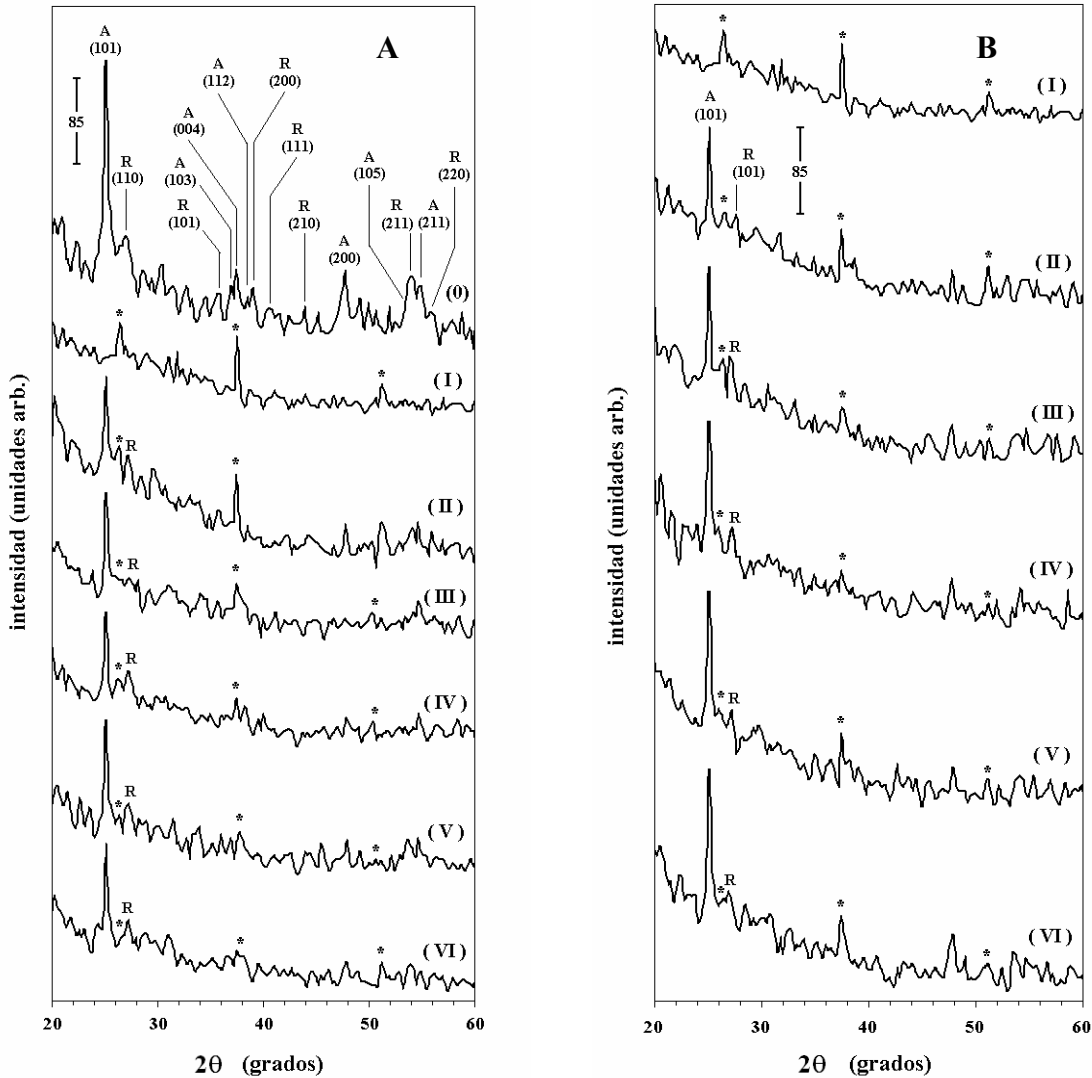


Figura 24. Difractogramas de rayos X para polvo P25 de TiO_2 , OTE y películas de TiO_2 preparadas por EPD a diferentes tiempos de depósito antes (A) y después (B) del tratamiento de sinterizado. Los picos marcados con el símbolo *, A y R corresponden a los picos principales de OTE, y de las fases anatasa y rutilo, respectivamente, (0) es relacionado al polvo P25, (I) al OTE y (II a VI) a los siguientes tiempos de EPD : 40, 60, 80, 100 y 120 s.

Los resultados del análisis efectuado a los datos de XRD son mostrados en la Tabla 2 donde se puede apreciar que, como se esperaba, la fracción de rutilo X_R no cambia apreciablemente con el tiempo de depósito durante el proceso de EPD ni después del sinterizado. Esta observación sugiere que, tal como se especulaba, la temperatura relativamente baja empleada para efectuar el sinterizado debe de prevenir una importante contribución de la transformación de fase y por lo tanto, confirma que la reducción electroquímica de las nanopartículas de TiO_2 debe ser el mecanismo principal para que el evento de dopado tenga lugar durante el paso de EPD.

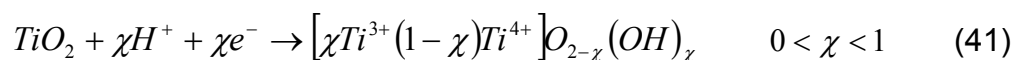
Tabla 2. Fracción en masa de la fase rutilo X_R y del tamaño de partícula τ para películas de TiO_2 preparadas por EPD a diferentes tiempos de depósito electroforético t , antes y después del sinterizado.

t/s	Antes del sinterizado		Después del sinterizado	
	X_R	τ^b / nm	X_R	τ / nm
P25 ^a	0.25	23		
40	0.26	26	0.26	29
60	0.28	30	0.28	37
80	0.31	38	0.31	41
100	0.30	32	0.28	38
120	0.27	28	0.26	36

^a Los valores típicos para la fracción en masa de rutilo, así como del tamaño de partícula son 25% y 24-29nm, respectivamente.⁵³⁻⁵⁵

^b El tamaño típico para nanopartículas de TiO_2 ha sido reportado en un intervalo de 20-50nm.⁵⁵

En contraste, los resultados del análisis por XRD de las películas de TiO_2 crecidas mediante EPD muestran que realmente se observan cambios en cuanto al tamaño de partícula como función del tiempo de depósito. De esta manera, puede ser observado en los datos de la Tabla 2 que el tamaño de partícula crece ligeramente hasta 100 s. Este comportamiento es consistente con trabajos previos⁴⁰ que predicen no sólo distorsiones en la red cristalina, sino también un modesto incremento en el tamaño de partícula debido a la intercalación de especies dopantes más grandes que Ti^{III} vía reducción electroquímica de las películas de TiO_2 durante el proceso de EPD (ver ecuación 41).



En este sentido, información adicional sobre la composición de las películas pudo ser obtenida relacionando la densidad de portadores de carga n (ver Figura 23B) con el grado de reducción del TiO_2 χ presentado en la ecuación 41. De acuerdo con los reportes de Gautron y colaboradores⁵⁶ y de Subbarao y colaboradores⁵⁷ la relación empírica mostrada en la ecuación 42 pudo ser obtenida y empleada para estimar el grado de reducción χ y la razón molar porcentual ($\text{Ti}^{\text{III}}:\text{Ti}^{\text{IV}}$) en las películas formadas por EPD como función del tiempo de depósito t (ver Tabla 3).

$$\chi/10^{-3} = (2.92 \pm 0.04) \times (n/10^{20} \text{ cm}^{-3}) + (0.23 \pm 0.01) \quad (42)$$

Tabla 3. Grado de reducción χ y razón molar porcentual $\text{Ti}^{\text{III}}:\text{Ti}^{\text{IV}}$ para las películas de TiO_2 preparadas por EPD como función del tiempo de electroforésis t .

t / s	$\chi / 10^{-3}$	razón molar ^a ($\text{Ti}^{\text{III}}:\text{Ti}^{\text{IV}}$)
40	0.35	0.04 : 99.96
60	2.61	0.26 : 99.74
80	3.17	0.32 : 99.68
100	5.24	0.53 : 99.47
120	4.40	0.44 : 99.56

$$^a \text{donde } \text{Ti}^{\text{III}} (\%) = \left(\frac{\chi}{1-\chi} \right) 100$$

Curiosamente, los valores para la razón molar porcentual $\text{Ti}^{\text{III}}:\text{Ti}^{\text{IV}}$ mostrados en la Tabla 3, son similares a aquellos encontrados en otros reportes sobre películas nanoestructuradas de TiO_2 altamente dopadas con átomos de Nd^{3+} ,^{37,58} Fe^{3+} ,³⁸ Ti^{3+} ,⁵⁹ V ,^{39,60} y Co .^{61,62} Por otro lado, estos datos revelan que durante el EPD no son alcanzados niveles de reducción muy altos ($\chi > 0.1$), previniendo que en las películas lleguen a formarse fases de Magnelli ($\text{Ti}_\chi\text{O}_{2\chi-1}$; $1 < \chi < 9$) las cuales son degeneradas.⁴¹

La incorporación de iones dopantes en la estructura cristalina del TiO_2 usualmente resulta en desplazamientos rojos de los valores de bandgap observados para el semiconductor puro, los cuales son característicos de niveles de dopado altos. En particular, para el caso de dopaje de nanopartículas de TiO_2 con Nd^{3+} , un desplazamiento típico de 0.10-0.55 eV corresponde a un cambio en la razón porcentual $\text{Nd}:\text{Ti}$ de 0.6:99.4 a 1.5:98.5. Por lo tanto, dado que la razón molar porcentual de $\text{Ti}^{\text{III}}:\text{Ti}^{\text{IV}}$ para las películas de TiO_2 son más altas que 0.04:99.96, se espera que el bandgap típico de estas superficies (3.22 eV)³⁷ sufra un desplazamiento rojo comprendido entre 0.1-0.55 eV. Con la finalidad de verificar esta aseveración, experimentos de espectroscopia de fotocorriente PS fueron llevados a cabo para determinar los valores de bandgap de las películas como función del tiempo de depósito t .

2.3.4 Espectroscopia de fotocorriente

Espectros de acción para las películas de TiO₂ formadas por EPD a diferentes tiempos de depósito fueron obtenidos en KF 0.5 M acuoso. La eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente IPCE fue calculada empleando la ecuación,⁶³

$$IPCE(\lambda)\% = \frac{1240(V \cdot nm) \times j_{ph}}{\lambda \times I_0} \quad (43)$$

donde j_{ph} corresponde a la densidad de fotocorriente ($\mu A/cm^2$), λ es la longitud de onda de los fotones incidentes (nm), e I_0 es la intensidad de la iluminación a cada longitud de onda (W/m^2). Las curvas resultantes IPCE vs. λ son presentadas en la Figura 25A, mostrando claramente que las películas comienzan a absorber luz en el intervalo comprendido entre 440-450 nm (2.8-2.7 eV), que son energías características de la excitación de sitios dopantes del tipo Ti^{III}-H₂O,^{26,42} apoyando el hecho de que los materiales están efectivamente siendo dopados durante el proceso de EPD.

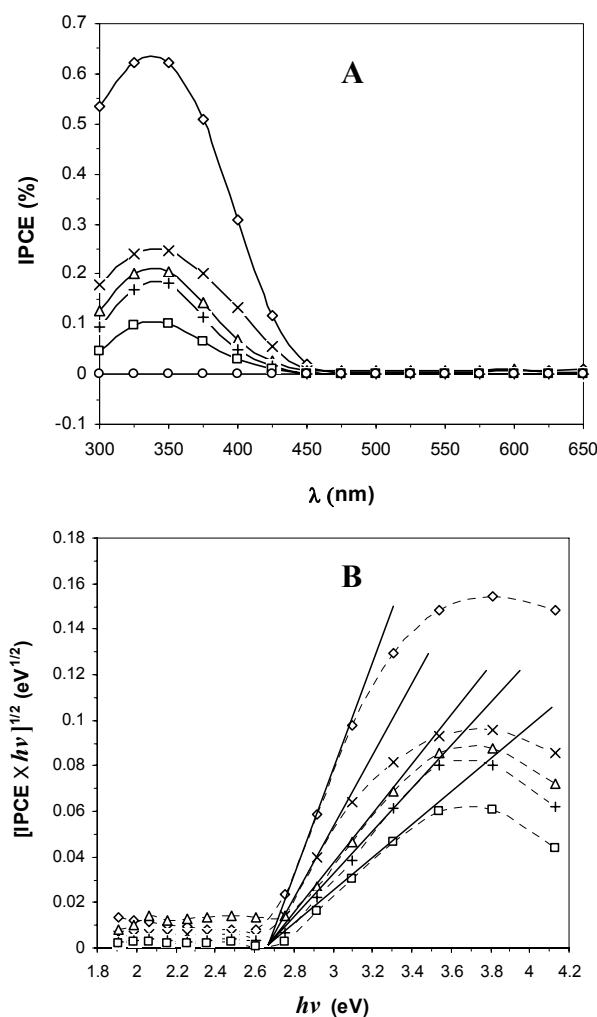


Figura 25. (A) espectros de acción y (B) curvas $(IPCE \times hv)^{1/2}$ vs. hv para películas de TiO₂ preparadas por EPD durante tiempos de depósito de (\diamond) 40, (\times) 60, (Δ) 80, ($+$) 100, y (\square) 120 s a 298 K. (O) Es el espectro de acción para el OTE bajo las mismas condiciones.

En consistencia con el criterio sugerido por Södergren y colaboradores,^{20,34} el cual indica que la longitud de onda de máxima absorción en un espectro de acción se alcanzará cuando

$$\alpha = l^{-1} \quad (44)$$

la Figura 25A muestra que la posición de la señal de máxima absorción no depende del tiempo de depósito en virtud del siguiente planteamiento. Asumiendo que la relación logarítmica $\ln(\alpha/\mu\text{m}^{-1}) = 29 - 85(\lambda/\mu\text{m})$ es aplicable a nuestro sistema,³⁴ la ecuación 44 predice que el máximo de absorción se mantendrá fijo cuando el grosor de las películas l sea mayor que $2.1 \mu\text{m}$ ($\alpha = 0.47 \mu\text{m}^{-1}$). Por lo tanto, dado que la Figura 19A muestra que los grosores alcanzados por las películas de TiO_2 preparadas por EPD se hallan entre 2 y $40 \mu\text{m}$, los máximos de absorción constantes que se observan en la Figura 25A son consistentes con el razonamiento que se acaba de discutir.

Por otro lado, de acuerdo con reportes de Di Cuarto y colaboradores,⁶⁴ así como de Fernández y colaboradores,⁶⁵ la relación de proporcionalidad 44 puede ser usada para generar curvas a partir de las cuales los valores de bandgap ε_g para las superficies de TiO_2 estudiadas, pueden ser determinados como función del tiempo de depósito.

$$(IPCE \times hv)^{1/2} \propto (hv - \varepsilon_g) \quad (44)$$

Tal como se observa en la Tabla 4, los valores de bandgap estimados a partir de las curvas presentadas en la Figura 25B para las películas de TiO_2 bajo estudio, muestran un desplazamiento rojo promedio de ~ 0.54 eV con respecto al bandgap del TiO_2 puro (3.22 eV).³⁷ Esta observación no sólo es consistente con una alta densidad de dopado de las superficies estudiadas a causa de especies de Ti^{III} , sino que también este valor de bandgap es muy similar al reportado para películas de TiO_2 altamente dopadas por Nd^{3+} .³⁷

Tabla 4. Valores de bandgap ε_g estimados para las películas de TiO_2 preparadas por EPD como función del tiempo de electrodeposición t .

t / s	$\varepsilon_g / \text{eV}$
40	2.65
60	2.68
80	2.68
100	2.69
120	2.70

2.3.5 Análisis de Mott-Schottky

Con la finalidad de averiguar si el EPD pudiera modificar las características energéticas de la interfase formada entre el OTE, la capa de TiO₂ y la disolución electrolítica contenida en los poros, fueron obtenidas curvas de Mott-Schottky (MS) para las capas de TiO₂ mediante experimentos de EIS a una frecuencia constante en medio acuoso. Las curvas resultantes son presentadas en la Figura 27 y es importante hacer notar que, dado que las películas de TiO₂ son materiales porosos y altamente dopados, la ecuación clásica de Mott-Schottky (ver sección 1.2.3) no puede ser empleada para el tratamiento de los datos. Una ecuación modificada que recientemente fue reportada puede ser usada en cambio,²⁷ en la cual el contacto trifásico entre el OTE, la capa porosa de TiO₂, y el electrolito sean considerados. Empleando este modelo, la capacitancia total C es función del área expuesta del OTE al electrolito ($1-f$) asumiendo que sólo una fracción f del sustrato es cubierta por TiO₂ nanoparticulado.

La curva de MS para los electrodos cubiertos con una capa porosa de TiO₂ es descrita por la ecuación 24 previamente presentada en la sección 1.2.3

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{(1-f)^2 \epsilon_{OTE} \epsilon_0 e_0 N_D} (E - E_{fb}) + \frac{1}{(1-f)^2 C_H^2} \quad (24)$$

y que expresa la relación entre el recíproco del cuadrado de la capacitancia diferencial de la interfase semiconductor-electrolito ($1/C^2$) como función del potencial interfacial E . Los parámetros que considera la ecuación anterior (sección 1.2.3) son, N_D que corresponde a la densidad de portadores de carga en el OTE, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ_{OTE} es la constante dieléctrica del OTE ($\epsilon_{OTE}=9$),²⁷ y C_H es la capacitancia de Helmholtz (usualmente entre 10-20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$).⁶⁸

Particularmente en el caso de electrodos semiconductores compactos y poco rugosos, la determinación de la capacitancia diferencial como función del potencial interfacial $C=C(E)$ se lleva a cabo rutinariamente mediante la técnicas de EIS. A altas frecuencias (HF), el valor de la capacitancia puede determinarse aceptablemente empleando la siguiente aproximación⁶⁷

$$Z_{im} = \frac{1}{2\pi \cdot HF \cdot C} \quad (45)$$

que relaciona la componente imaginaria de la impedancia total Z_{im} con la capacitancia diferencial como función del potencial $C(E)$.

La situación es diferente para el caso de electrodos semiconductores altamente porosos, que son caracterizados por poseer una gran cantidad de heterogeneidades a lo largo de toda su superficie. En este aspecto, Kerner y Pajkossy han estudiado formalmente el origen de la dispersión de los valores de capacitancia en electrodos altamente rugosos.⁶⁸⁻⁷⁰ Sus resultados con electrodos policristalinos sólidos indican que la impedancia interfacial, en ausencia de reacciones Faradaicas, no es puramente capacitiva y que la desviación del comportamiento capacitivo ideal es usualmente más perceptible en electrodos rugosos que en lisos. Asimismo, sus resultados mostraron que la dependencia de la capacitancia con la frecuencia en electrodos sólidos se debe

a heterogeneidades a escala atómica en lugar de aspectos meramente geométricos como la rugosidad.⁷⁰ Típicamente, la caracterización de esta dispersión se hace en forma empírica suponiendo que el comportamiento de la interfase se aproxima a la de un elemento de fase constante (CPE) de acuerdo a la expresión

$$C(\omega) \propto (j\omega)^{\alpha-1} \quad (46)$$

donde j es la unidad imaginaria y $0 \leq \alpha \leq 1$. Una inspección cuidadosa de la ecuación anterior revela que la dispersión de la capacitancia se minimiza cuando $\alpha \rightarrow 1$.

En función de lo anterior, la proporción 46 puede ser rescrita en su forma logarítmica

$$\log C = (\alpha - 1)\log(HF) + \log k(2\pi)^{\alpha-1} \quad (47)$$

donde $HF = \omega_{HF}/2\pi$ representa las frecuencias en la región alta y k es la constante insertada a la proporción 46 al convertirla en una igualdad. De esta manera, la localización de la zona donde $(\alpha-1) \rightarrow 0$ en un gráfico de tipo $\log C(f)$ vs. $\log frecuencia$ (Figura 26), se propone como una metodología aproximada para determinar un intervalo de frecuencias en las que los diagramas de MS, para las películas de TiO₂ crecidas por EPD a diferentes tiempos de depósito, pueden ser construidas con una dispersión capacitiva mínima. Simultáneamente, el método también permite estimar valores aceptables para las capacitancias de Helmholtz C_H que serán alimentadas en la expresión 24.

En la misma Figura 26, es apreciable que las curvas no se desplazan apreciablemente unas de otras debido a que en los potenciales interfaciales que se usaron no ocurre reacción Faradaica alguna (ver Figura 20A). Además, el área sombreada muestra el intervalo de frecuencias adecuado para construir diagramas de MS, mientras que la flecha de la línea discontinua indica un valor adecuado de C_H para que sea alimentado en la expresión 24, el cual se encuentra próximo al orden de magnitud esperada ($10\text{-}20\mu\text{F}/\text{cm}^2$).⁶⁶

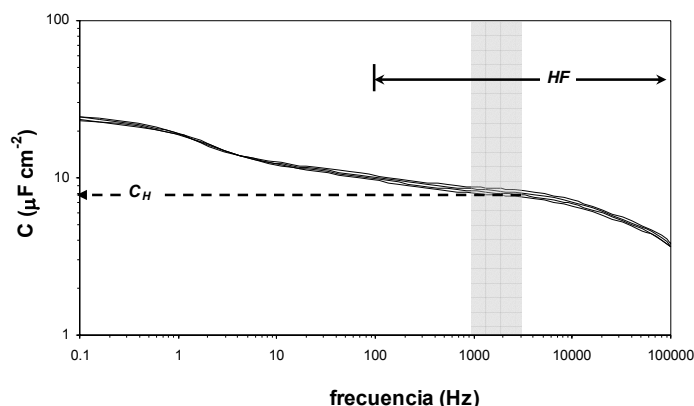


Figura 26. Curvas logarítmicas de C vs. $frecuencia$ para una película de TiO₂ crecida por EPD (60 s) a partir de sus espectros de EIS previamente obtenidos en KF 0.5 M acuoso a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 V vs. SCE bajo una perturbación alternante de 5 mV a 298K (por ejemplo Figura 20C). También es importante mencionar que la ecuación 45 es válida sólo en la zona de altas frecuencias (HF). Nota : Explicación detallada en el texto.

En función de lo anterior, la ecuación 24 fue usada para ajustar los diagramas de MS experimentales (Figura 27) con la finalidad de obtener los valores de los parámetros característicos N_D , E_{fb} y f , que fueron luego concentrados en la Tabla 5.

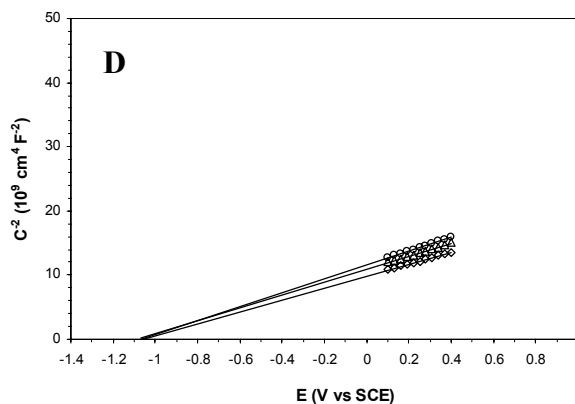
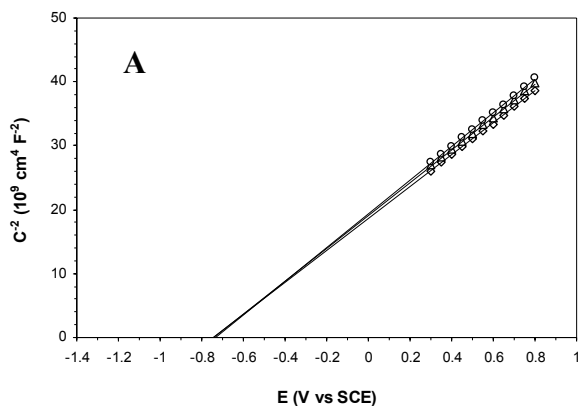
Curiosamente, los datos obtenidos para el ajuste del parámetro f muestran que el recubrimiento de las nanopartículas de TiO_2 directamente absorbidas sobre la superficie del OTE es muy bajo (entre 5-12 %) y desciende como función del tiempo de depósito. Este comportamiento es consistente con la naturaleza altamente porosa de las películas (Figuras 17B a 17F).²⁷

Tabla 5. Resultados del ajuste computacional de la ecuación 24 a los diagramas de MS mostrados en la Figura 27.

t/s	E_{fb}/V vs. SCE	${}^a N_D / 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	f
OTE	-0.124 ± 0.005	0.594 ± 0.004^b	0
40	-0.324 ± 0.013	1.394 ± 0.001	0.117 ± 0.005
60	-0.283 ± 0.014	2.013 ± 0.003	0.106 ± 0.004
80	-0.178 ± 0.012	2.073 ± 0.005	0.091 ± 0.003
100	-0.171 ± 0.011	2.051 ± 0.004	0.050 ± 0.003
120	-0.187 ± 0.011	1.837 ± 0.003	0.055 ± 0.004

^a evaluado a 1.0 kHz.

^b evaluado a 0.1 kHz. Aquí, el dopado del OTE se debe a los átomos de Sb.



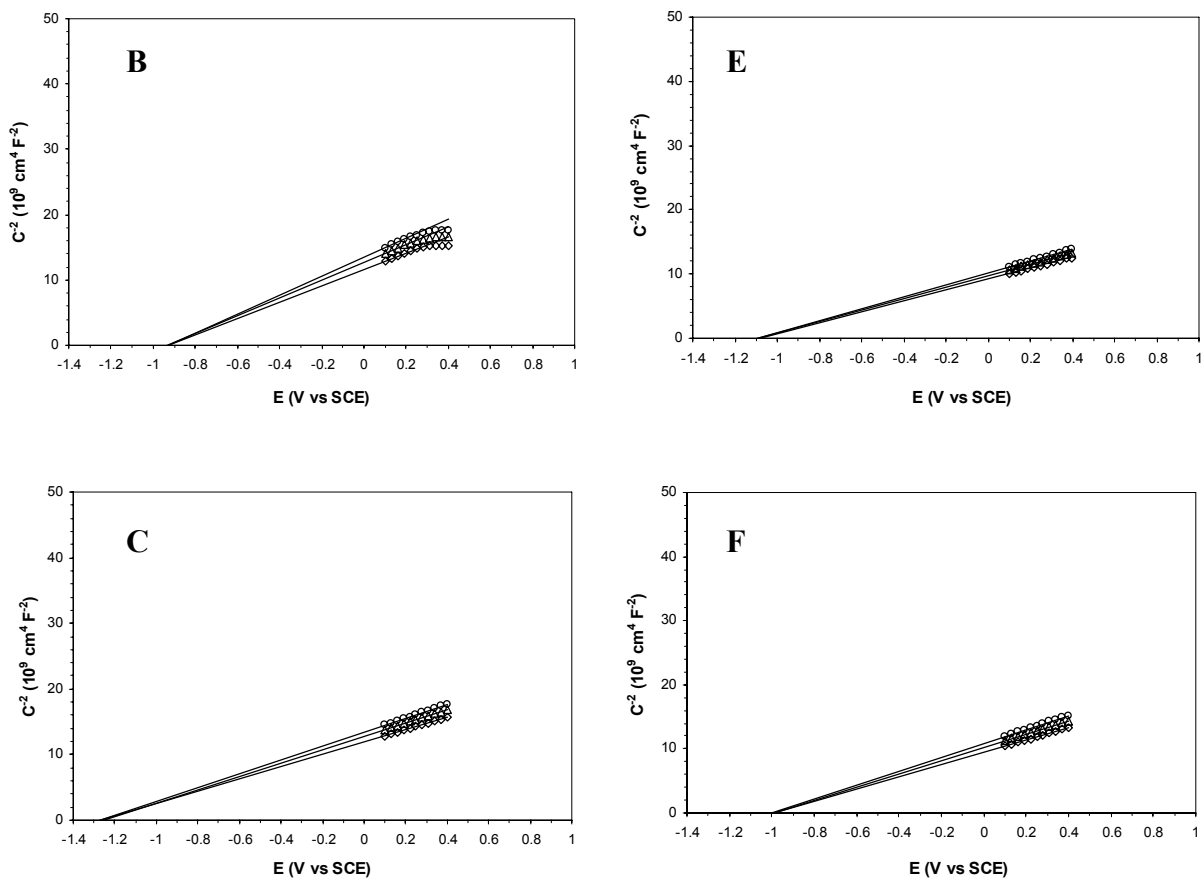


Figura 27. Diagramas de Mott-Schottky para (A) el OTE y películas de TiO_2 preparadas por EPD durante (B) 40, (C) 60, (D) 80, (E) 100 y, (F) 120 s, sumergidos en KF 0.5 M acuoso a 298 K. La perturbación alternante fue de 5 mV empleando frecuencias de (A) \circ 100, Δ 70, y \diamond 40 Hz, (B) \circ 1.0, Δ 0.6 y, \diamond 0.3 kHz, y (C-F) \circ 3.0, Δ 2.0 y, 1.0 kHz.

Por otro lado, la inspección de los datos para la densidad de dopantes del OTE N_D (Tabla 5) revela que su magnitud es consistente con los valores ya reportados^{27,71} y que a su vez son más grandes que aquéllos previamente estimados para la densidad de portadores de carga n en películas de TiO_2 (ver Figura 23B). Contrariamente a lo que se esperaba del Modelo de Bisquet,²⁷ N_D muestra un incremento no lineal como función del grosor de película l alcanzando valores máximos hacia $l \geq 15 \mu\text{m}$ (Figura 28A). A primera vista, es relevante subrayar que los potenciales de banda plana E_{fb} reportados en la Tabla 5 son desplazados hacia valores más positivos cuando N_D incrementa. Sin embargo, fue observado que E_{fb} y N_D no son exponencialmente dependientes entre sí tal como predice la teoría para óxidos semiconductores (para una explicación detallada de la dependencia entre E_{fb} y N_D , revisar⁷² en la sección de referencias).

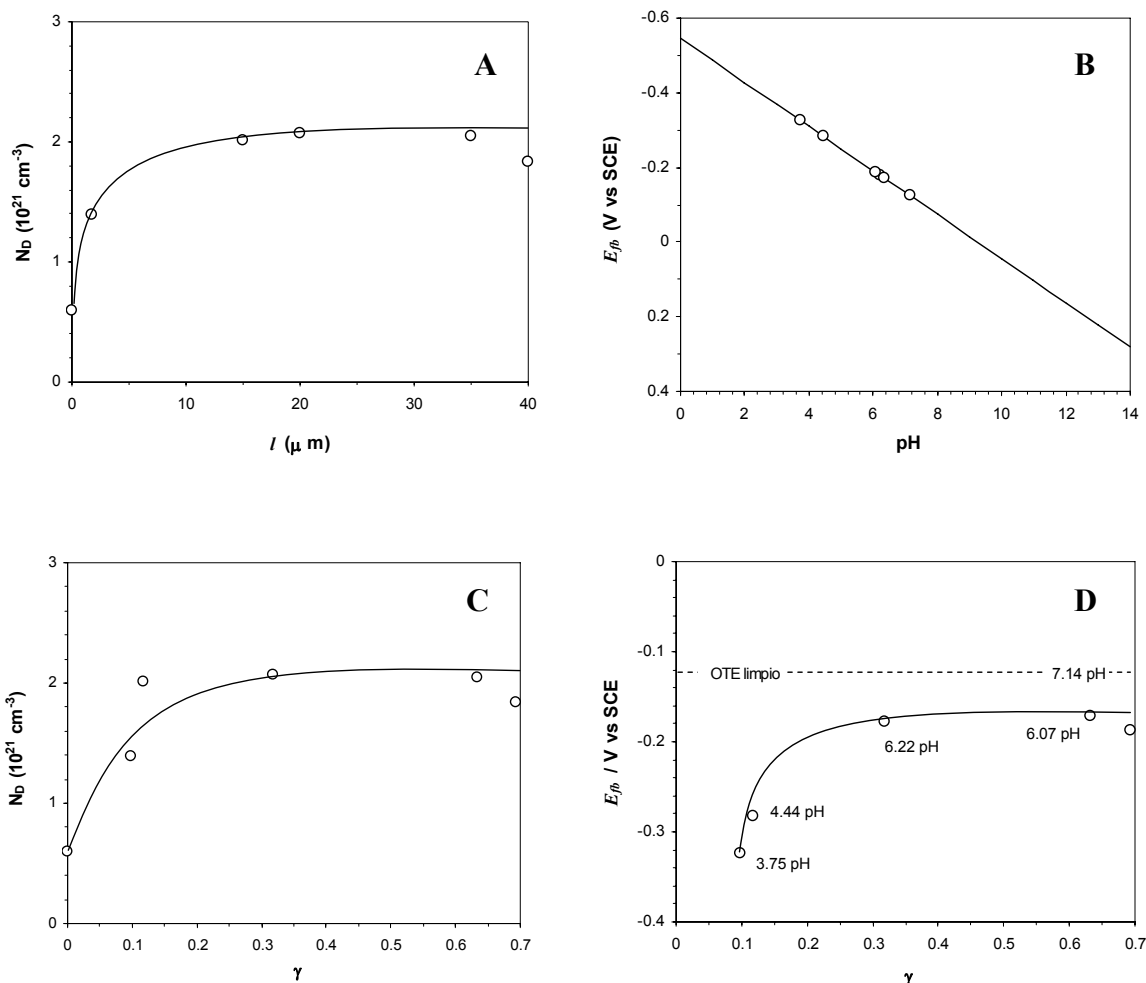
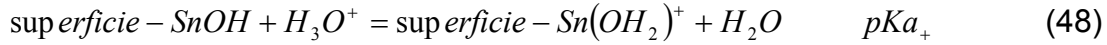


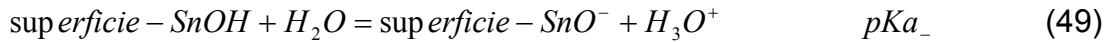
Figura 28. (A) Gráfico de la densidad de portadores de carga N_D vs. grosor l de las películas de TiO. (B) Valores calculados (O) para el pH predominante del electrolito contenido dentro de los poros de las películas de TiO₂ depositadas sobre superficies de OTE como función del potencial de banda plana E_{fb} . La línea sólida (—) representa el comportamiento teórico para el potencial de banda plana de SnO₂ como una función del pH del electrolito. (C) Gráfico de la densidad de portadores de carga N_D vs. la porosidad γ de las películas. (D) Gráfico del potencial de banda plana observado para películas de TiO₂ como función de la porosidad γ de las películas. Los valores asociados al pH dentro de los poros son incluidos al lado de cada punto experimental.

Por lo tanto, estos resultados sugieren que tanto E_{fb} como N_D deben de ser dependientes del pH del electrolito que ha permeado hacia los poros y que, al mismo tiempo, es controlado por la porosidad de la película γ si se asume la existencia de un equilibrio ácido-base entre el electrolito dentro y fuera de los poros cuando la densidad de portadores de carga n de las capas de TiO₂ incrementa (Figura 23B). Con la finalidad de dar soporte a este razonamiento, fue construida una gráfica (Figura 28B) del potencial de banda plana E_{fb} vs. el pH predominante en el electrolito contenido dentro de los poros (para una explicación de cómo se estimaron teóricamente los valores de pH , revisar ⁷³ en la sección de referencias). En la Figura 28B una pendiente de $\sim 60 \text{ mV/pH}$, puede ser observada para esta relación apoyando así la idea de que el potencial de banda plana es una función del pH dentro de los poros. Asimismo, otro

apoyo para esta idea puede ser obtenido a partir de la inspección de la Figura 28C en la cual una gráfica de N_D vs. γ muestra también una relación no lineal similar a la presentada en la Figura 28A sugiriendo que la porosidad de la película controla la cantidad de iones H^+ absorbidos en la superficie del OTE (es decir la fracción $1-f$ no cubierta con nanopartículas de TiO_2). Este fenómeno de superficie puede ser racionalizado considerando el posible equilibrio ácido-base:^{71,74}



o



donde $pH_{ZCP} = \frac{1}{2}[pKa_+ + pKa_-] = 4.30$ ⁷³ y que ha sido exitosamente usado para modificar la función trabajo del OTE.^{73,75} Este efecto resulta en valores de potencial de banda plana para las películas que tienden gradualmente a alcanzar el valor de potencial característico del OTE desnudo a medida que la porosidad se incrementa (Figura 28D).

En consecuencia, la manipulación del tiempo de depósito en la técnica de EPD es una manera atractiva y simple para controlar el pH predominante del electrolito contenido en los poros de los electrodos nanoestructurados de TiO_2 .

3. Conclusiones

La reducción electroquímica de especies de Ti^{IV} a Ti^{III} que tiene lugar durante el depósito electroforético de las películas nanoestructuradas de TiO_2 a partir de suspensiones coloidales acuosas, modifica substancialmente las propiedades estructurales y eléctricas, así como los parámetros ópticos en los electrodos semiconductores obtenidos. En este contexto, el control del tiempo de electroforesis ofrece una muy atractiva posibilidad para “entallar” el nivel de dopado de las películas semiconductoras. Esto se traduce en un ajuste conveniente no sólo de parámetros estructurales como grosor, porosidad, factor de rugosidad, tamaño de poro y partícula, sino también de variables eléctricas y ópticas como conductividad eléctrica, energía de bandgap y potencial de banda plana.

4. Perspectivas a futuro

El método de depósito electroforético de materiales nanoparticulados es una alternativa valiosa que la electroquímica ofrece para el control de la agregación y crecimiento ordenado de dichas especies sobre superficies conductoras. Esto se debe a que el diseño experimental es sencillo, accesible económicamente y las condiciones de operación pueden controlarse ajustando parámetros eléctricos y fisicoquímicos básicos.

En función de lo anterior, nuevamente se pone de manifiesto que la electroquímica cumple con su compromiso de respuesta ante el surgimiento de las

tendencias de la investigación más novedosas, como lo es la nanotecnología. Es por ello que la metodología de depósito electroforético resulta ser atractiva en la creación de recubrimientos no solamente con propiedades semiconductoras, sino también con fines de protección contra la corrosión y al desgaste mecánico, o simplemente decorativos entre otras más. En consecuencia, procesos industriales de acabado de superficies pudieran ser diseñados con una alta factibilidad de automatización a pequeña y/o gran escala.

Capítulo 2

Diseño y construcción de fotocapacitores para almacenamiento directo de energía solar empleando electrodos nanoestructurados de TiO₂ dopados con Ti(III) y modificados con dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM)

“La ciencia avanza a pasos, no a saltos”

Thomas B. Macaulay

1. Conceptos básicos de celdas fotoelectroquímicas de almacenamiento y conversión de energía solar

En esta sección se mencionan las bases teóricas que explican el funcionamiento de celdas fotoelectroquímicas para la conversión y almacenamiento de energía solar.

1.1 Celdas solares fotoelectroquímicas

Una celda solar fotoelectroquímica (PEC) puede generar no sólo electricidad, sino también energía química y proporciona las bases para la construcción de un sistema de almacenamiento de energía (PECS). Una PEC permite obtener energía electroquímica a partir de la conversión de la energía luminosa llevando a cabo una reacción electroquímica. Esta diferencia fundamental de una PEC o celda de unión sólido-líquido con respecto a una celda fotovoltaica (PVC) o de unión sólido-sólido, permite variar el modo en que la celda fotogenera cargas de acuerdo a la aplicación que se pretende desarrollar.⁷⁵

1.1.1 Conversión fotoelectroquímica regenerativa

La iluminación de la superficie de un electrodo semiconductor con radiación luminosa de energía adecuada al valor de su bandgap, promueve electrones hacia la banda de conducción desde la banda de valencia. En la Figura 29A se expone el caso de un fotoánodo (semiconductor de tipo “n” másico), donde el doblamiento de las bandas en la región de carga espacial promueve que los electrones fotogenerados en la banda de conducción se muevan hacia el interior del semiconductor, mientras que los huecos dejados en la banda de valencia se moverán hacia el contacto de la superficie con el electrolito, donde pueden participar en una reacción de oxidación. Los electrones fotogenerados son colectados en el soporte del semiconductor, para ser llevados hacia el contra-electrodo o *electrodo de almacenaje* (donde pueden participar en un proceso de reducción) mediante un circuito externo que típicamente consiste en una resistencia variable conectada en serie. Bajo *iluminación a circuito abierto* (resistencia idealmente infinita en el circuito externo), un potencial negativo es creado en el fotoánodo, como resultado de que el nivel de Fermi para éste (propiamente llamado *cuasi-nivel de Fermi*, ver sección 1.2.4, capítulo 1) se desplaza en sentido negativo con respecto al potencial termodinámico estándar del par redox disuelto en el electrolito. Si la intensidad de la iluminación sigue incrementándose, el nivel de Fermi del fotoánodo se desplazará continuamente hacia potenciales más negativos, hasta que el doblamiento de bandas se reduzca a cero alcanzando la posición de banda plana. En este punto, el fotoánodo exhibe su *máximo fotovoltaje* siendo equivalente a la altura de la barrera energética de la unión sólido-líquido.

La excitación puede ocurrir también por moléculas directamente adsorbidas en el material semiconductor (Figura 29B). En esta modalidad llamada *sensibilización* la función de absorción de luz se independiza de las de separación y transporte de portadores de carga, permitiendo que la primera sea más eficiente que la modalidad directa (Figura 29A). De esta forma, la foto-excitación ocurre en el sensibilizador *S* que funciona como una *antena molecular*, y la carga fotogenerada contenida en el estado excitado del mismo *S** es luego inyectada en la banda de conducción de un semiconductor con bandgap ancho. Posteriormente, la regeneración del estado basal del sensibilizador *S* es llevada a cabo por la forma reducida de un par redox en disolución.

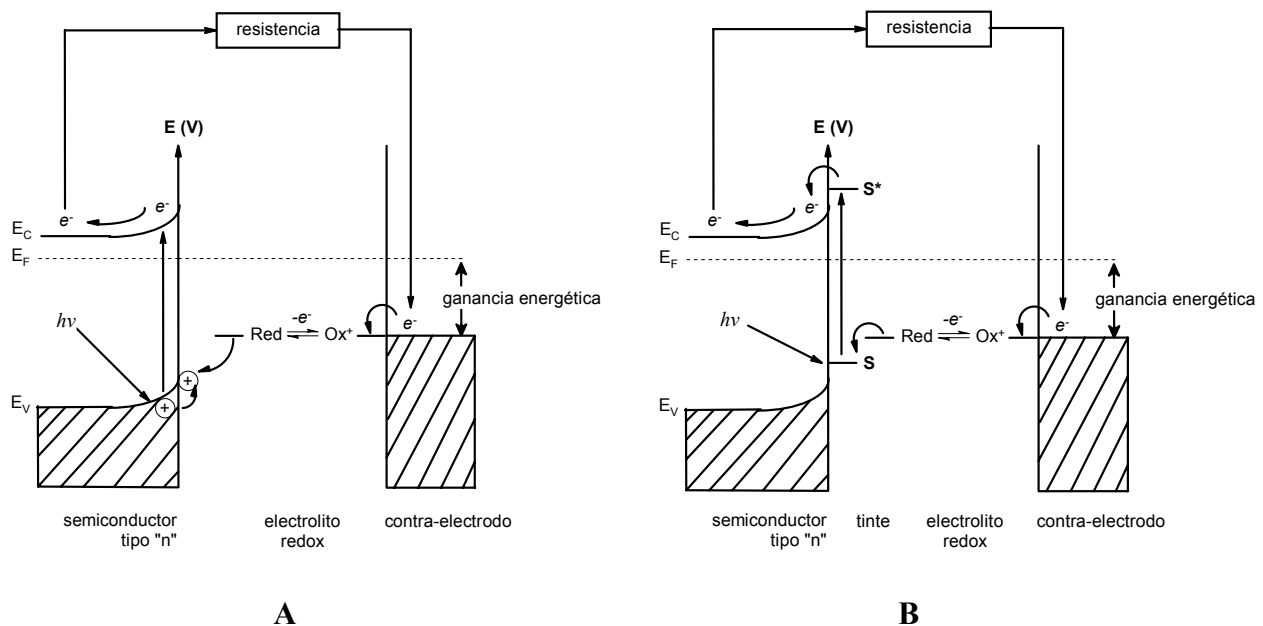


Figura 29. Generación de portadores de carga bajo iluminación de (A) una interfase semiconductor-electrolito y, (B) una interfase semiconductor-sensibilizador-electrolito.

Con base en lo anterior, una celda PEC puede ser considerada regenerativa en virtud de que produce trabajo a través del circuito externo en ausencia de un cambio neto en la composición química del sistema, de tal forma que el cambio de energía libre de Gibbs de la celda es nulo ($\Delta G=0$).

1.1.2 Modos de almacenamiento fotoelectroquímico

El diseño y construcción de una fotocelda solar de almacenamiento PECS con base en los principios de una celda de conversión PEC, normalmente debe incorporar un sistema de almacenaje adecuado que defina su configuración.

1.1.2.1 Configuración de dos electrodos

En su forma más simple (Figura 30), bajo iluminación una PECS produce trabajo a través del circuito externo, pero en contraposición con una PEC, se induce un cambio neto en la composición química del sistema de tal manera que la energía libre de Gibbs de la celda incrementa ($\Delta G > 0$). En ausencia de iluminación, el cambio químico previamente generado se convierte en una reacción electroquímica de descarga espontánea ($\Delta G < 0$). En consecuencia, si se utilizan dos procesos químicos cuasi-reversibles, los cambios que tienen lugar durante la iluminación pueden ser invertidos en oscuridad. De manera análoga a una batería secundaria, el sistema se descarga produciendo un flujo de electrones en dirección opuesta a la de almacenamiento o *cargado* y la celda regresa gradualmente a su estado químico original.

A pesar de la simplicidad en el diseño de estos dispositivos, se presentan algunas desventajas durante su funcionamiento. En primera instancia, las especies redox pueden reaccionar químicamente con los materiales del fotoánodo. Por otro lado, la reacción de reducción que se efectúa en este mismo electrodo durante la descarga en oscuridad, podría ser cinéticamente muy rápida provocando daños irreversibles al

material del cual está hecho este fotoelectrodo. Asimismo, otra desventaja consiste en la disparidad existente entre la pequeña área superficial que se requiere en este electrodo para minimizar las pérdidas de fotocorriente, con respecto a la gran área superficial necesaria para minimizar las pérdidas de polarización durante la descarga del sistema.

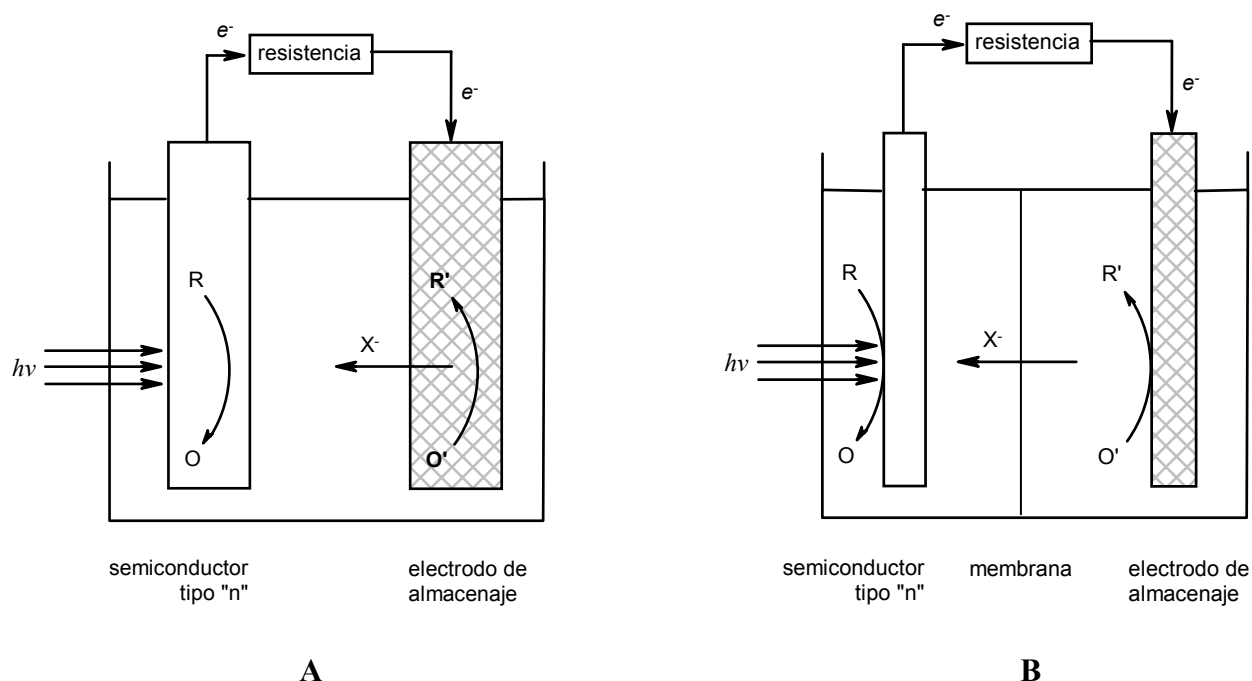


Figura 30. Diagrama esquemático de dos PECs en modalidad de dos electrodos conteniendo pares redox (A) insolubles, y (B) solubles, los cuales permiten el cargado de las celdas mediante la reacción global $R + O' \xrightarrow{h\nu} R' + O$

1.1.2.2 Configuración de tres electrodos

En la Figura 31 se muestra el arreglo comúnmente empleado durante la construcción de una PECs en modalidad de tres electrodos. Los "switches" denominados *C* y *D* son generalmente alternados durante la carga y descarga de la fotocelda, respectivamente. Durante la fase de carga efectuada en el segundo compartimiento, solo *C* se encuentra cerrado para facilitar el proceso de almacenaje, y durante la descarga, *C* se mantiene abierto mientras *D* es cerrado. En este caso, los cambios químicos que tienen lugar durante la fase de almacenaje son invertidos, y una corriente eléctrica es transferida desde el electrodo de almacenaje hacia el contraelectrodo del primer compartimiento. Asimismo, para minimizar las pérdidas por polarización durante la descarga, dicho electrodo debe reducir rápidamente al par redox contenido en este compartimiento.

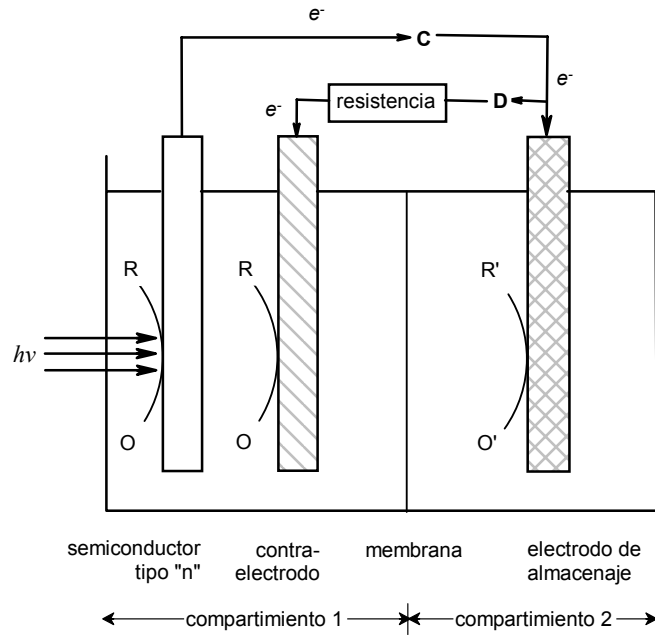


Figura 31. Diagrama esquemático de una PECS con un tercer electrodo (el contra-electrodo está en el primer compartimiento), mientras que C y D son “switches” eléctricos.

En comparación con la modalidad de dos electrodos, este sistema sólo requiere un balance apropiado entre el potencial del proceso de conversión de energía y el potencial electroquímico del proceso de almacenaje. Así, una pequeña corriente eléctrica puede fluir a través del fotoelectrodo durante la descarga de la celda no iluminada, lo cual se corrige insertando un diodo entre el fotoánodo y el circuito externo.

1.1.3 Fotocapacitancia en electrodos nanoestructurados de TiO_2

Una inspección cuidadosa de las Figuras 29A, 30 y 31 revela que, en virtud de que los semiconductores másicos exhiben un área de contacto con el electrolito muy limitada, la fotogeneración de portadores de carga es poco eficiente. Asimismo, el transporte de carga eficiente a través del bulbo del semiconductor implica que los materiales empleados muestren escasos defectos superficiales con la finalidad de minimizar los procesos de recombinación (ver Figura 12, sección 1.2.4, capítulo 1).

Por sus altos factores de rugosidad y su gran porosidad (sección 1.2.2, capítulo 1), el empleo de electrodos nanocristalinos semiconductores es una opción viable para la construcción de celdas fotoelectroquímicas de almacenamiento de energía solar PECS, ya que al ser puestos en contacto con un medio electrolítico, éste permea a través de la estructura nanoporosa de los fotoelectrodos promoviendo que la fotogeneración de portadores de carga tenga lugar en casi toda la superficie del semiconductor.

En este contexto, Grätzel y colaboradores⁴³ descubrieron que la excitación con luz del bandgap de películas nanoparticuladas de TiO_2 sumergidas en un medio electrolítico, promueve el incremento de la capacitancia diferencial interfacial. Así, dado que este incremento en el comportamiento capacitivo de la unión semiconductor-

electrolito se debe a la iluminación y posee una magnitud mayor a la determinada en ausencia de iluminación, se le denomina *respuesta fotocapacitiva*. En este aspecto, los trabajos de Grätzel demostraron que la contribución fotocapacitiva a la capacitancia global puede ser realmente asociada a la capa nanoporosa de TiO₂ (Figura 32), ya que en condiciones de obscuridad la capacitancia diferencial es dominada exclusivamente por el soporte conductor de las películas nanoestructuradas (OTE), tal como lo describe la teoría de Bisquert que se discutió en la sección 1.2.3 del capítulo 1.

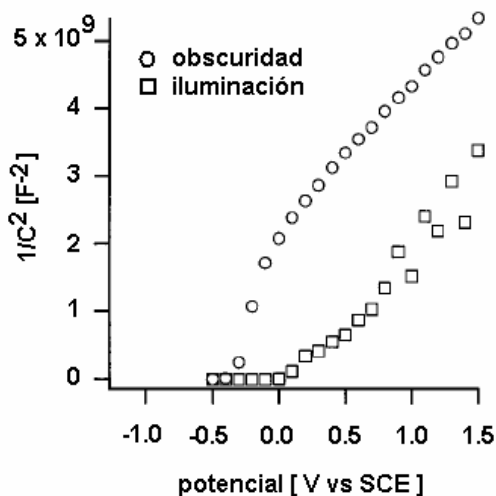


Figura 32. Diagrama de Mott-Schottky para un electrodo nanoparticulado de TiO₂ en obscuridad (O) y bajo iluminación (□).⁴³ El electrolito empleado fue 0.1M NaClO₄ en etanol, mientras la frecuencia se mantuvo en 1Hz. Área del electrodo 2.1cm².

El origen del comportamiento fotocapacitivo de electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO₂ ha sido estudiado a profundidad por Bisquert.⁷⁶⁻⁷⁸ Para ello, se considera que el electrodo de óxido nanoporoso se encuentra sumergido en un medio electrolítico de tal forma que el semiconductor es permeado completamente por éste. El modelo considera que cada película de TiO₂ es básicamente un *capacitor químico* macroscópico conformado por unidades de tamaño nanométrico (nanopartículas) que constituyen verdaderos *contenedores de electrones*. En este aspecto, los electrones permanecen cuánticamente confinados en las nanopartículas a pesar de que todas ellas se encuentran conectadas entre sí, debido a la barrera energética que se forma en el sitio de contacto partícula-partícula (ver Figura 8B, sección 1.2.2, capítulo 1).

Por otro lado, cuando una película nanocristalina de TiO₂ es soportada sobre un OTE desempeñando el papel de fotoánodo en una celda fotoelectroquímica, la excitación de su bandgap mediante fotones de energía adecuada dará lugar a la fotogeneración de un flujo de electrones hacia la banda de conducción del OTE. Este evento promoverá que el potencial electroquímico de los electrones μ_n en la interfase (o cuasi-nivel de Fermi E_{Fn}^*) incremente a medida que la densidad de electrones fotogenerados n ocupe la mayor cantidad de estados N_C disponibles en la banda de conducción del soporte (Figura 33). Asimismo, en la misma figura se asume que la posición de la banda de conducción en el TiO₂ (E_C) permanece estacionaria con respecto al potencial termodinámico estándar del par redox ($E_{redox}^\theta = E_{F0}$) en el

electrolito. En la nanoestructura interna del TiO_2 , el incremento del parámetro E_{Fn}^* causa un cambio en la ocupación electrónica de la banda de conducción dn_c y de los sitios localizados o estados superficiales dn_L (región sombreada del bandgap interpretada como defectos de red cristalina).

La siguiente expresión matemática describe la relación existente entre los parámetros $\tilde{\mu}_n$ y E_{Fn}^* ⁷⁶

$$dE_{Fn}^* = -\frac{d\tilde{\mu}_n}{e_0} \quad (50)$$

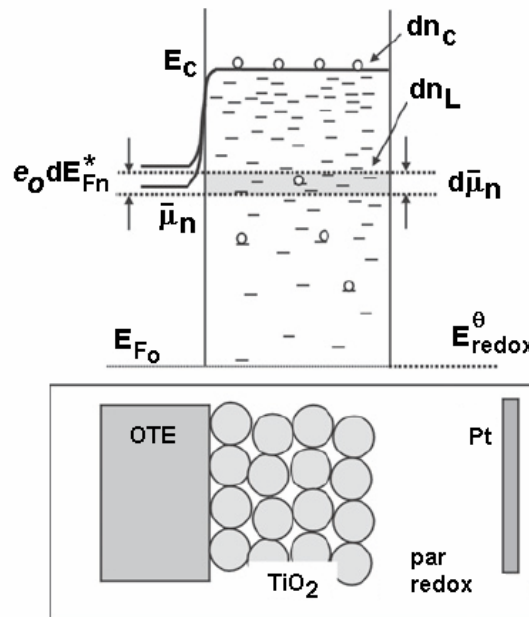


Figura 33. Diagrama energético ilustrando el comportamiento de un electrodo nanocrystalino semiconductor de TiO_2 (mostrado en el esquema de abajo) cuando el potencial electroquímico de los electrones $\tilde{\mu}_n$ (o cuasi-nivel de Fermi, E_{Fn}^*) incrementa al ser iluminado el sistema. Típicamente, se considera un electrodo de Pt como contraelectrodo. ⁷⁶

Bajo estas circunstancias, la fotocapacitancia C por unidad de volumen es acumulada en el OTE y, a medida que el tiempo de iluminación t avanza, ésta cambia instantáneamente de acuerdo con la ecuación ⁷⁸

$$C = e_0 \frac{\partial N_c(E, t)}{\partial E} \quad (51)$$

No obstante, cuando el *fotopotencial máximo* se alcanza en condiciones de circuito abierto ($E_{OC, \max} = E_{Fn}^* - E_{F0}$), los cambios de $\tilde{\mu}_n$ en el sistema se vuelven independientes del tiempo de iluminación alcanzando un *estado de equilibrio cuasi-estacionario* (Figura 34).

$$C = e_0^2 \frac{dN_C}{dE_{Fn}^*} \quad (52)$$

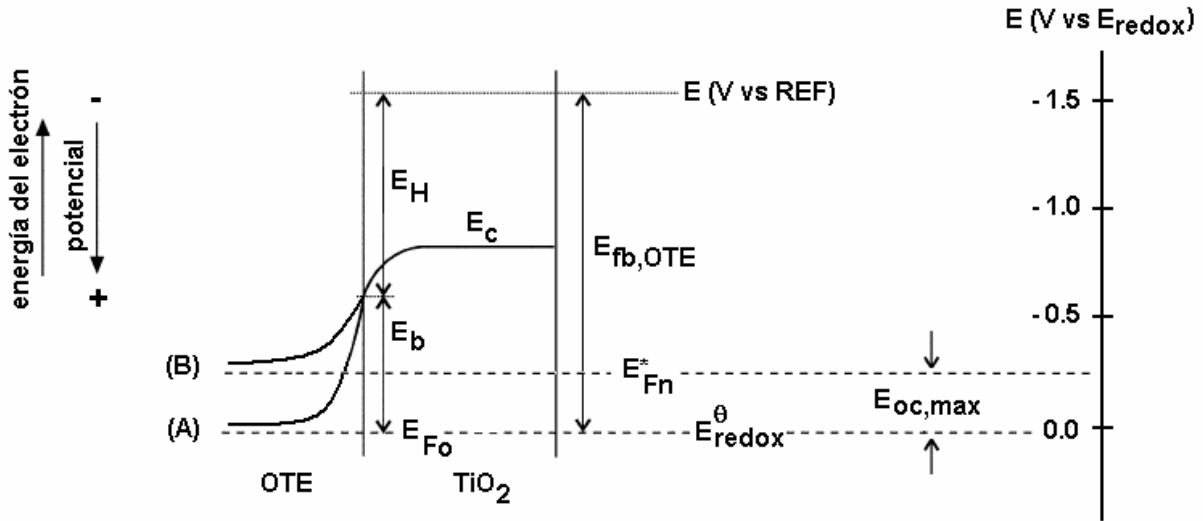


Figura 34. Estructura de la barrera de potencial de la interfase OTE|TiO₂ en una celda fotoelectroquímica conteniendo un par redox con potencial termodinámico estándar E_{redox}^{θ} bajo (A) equilibrio térmico en oscuridad y, (B) iluminación a circuito abierto. El símbolo * denota condiciones de iluminación, mientras que E_H y E_b representan las caídas de potencial de Helmholtz y de la región de carga espacial en el OTE sin iluminación.

Entonces, asumiendo que el sistema se encuentra en estado cuasi-estacionario, la fotocapacitancia acumulada por unidad de volumen (ecuación 51) puede ser expresada como,⁷⁶

$$C_{\mu} = e_0 \frac{dN_C}{d\mu_n} \quad (53)$$

donde puede observarse que C_{μ} ya no es función del potencial electroquímico $\bar{\mu}_n$ en virtud de que la componente eléctrica de este parámetro se puede despreciar debido a que el doblamiento de bandas en la región de carga espacial del OTE no afecta a las nanopartículas de TiO₂. Así, en la ecuación 53 el cambio diferencial de potencial electroquímico es sustituido por un cambio diferencial en el potencial químico de los electrones $d\mu_n$, revelando que el origen de la fotocapacitancia es puramente químico.

En función de lo anterior, si la definición del potencial químico de los electrones $\mu_n = \mu_n^0 + k_B T \ln N_C$ es alimentada en la ecuación 53 se obtendrá la relación

$$C_{\mu} = e_0^2 \frac{N_C}{k_B T} \quad (54)$$

que puede ser modificada (ecuación 55) si se considera que la densidad de electrones generados $n \rightarrow N_C$ en una distribución de Boltzmann, $n = N_C e^{-(E_C - \mu_n)/k_B T}$. Esto tiene lugar en condiciones cuasi-estacionarias^{76,78} cuando la diferencia $\mu_n - E_C$ es casi nula

$$C_\mu = e_0^2 \frac{n}{k_B T} \quad (55)$$

En consecuencia, la densidad de electrones n en régimen cuasi-estacionario será solamente función de la diferencia de los cuasi-niveles de Fermi del sistema bajo iluminación u oscuridad E_{Fn}^* y E_{F0} , respectivamente

$$C_\mu = \frac{e_0^2}{k_B T} n_0 e^{(E_{Fn}^* - E_{F0})/k_B T} \quad (56)$$

donde n_0 es la densidad de electrones en ausencia de iluminación.

Una inspección cuidadosa de la Figura 33 revela que la densidad de electrones que incrementa el cuasi-nivel de Fermi bajo iluminación puede tener dos contribuciones, las cuales dependen de la región de procedencia de los electrones en el TiO₂. Bisquert ha propuesto⁷⁶ que estas regiones son predominantemente los estados ocupados de la banda de conducción y/o los sitios localizados en el bandgap del TiO₂ (defectos de red cristalina). Por consiguiente, la fotocapacitancia de la unión OTE|TiO₂ será descrita por la ecuación

$$C_\mu = \frac{e_0^2}{k_B T} (n_{C,0} + n_{L,0}) e^{(E_{Fn}^* - E_{F0})/k_B T} \quad (57)$$

donde $n_{C,0}$ y $n_{L,0}$ indican la densidad de electrones ocupando estados en la banda de conducción o en los sitios localizados del bandgap en el TiO₂, respectivamente.

1.1.4 Nivel de Fermi de los estados superficiales en TiO₂ nanoparticulado y recombinación electrónica

Tal como fue esquematizado en la Figura 33, las nanopartículas semiconductoras son conocidas por contener un gran número de trampas que almacenan una alta densidad de electrones. Cuando el bandgap del semiconductor es excitado por iluminación, las cargas atrapadas pueden escapar del confinamiento cuántico generando carga electrónica libre que se colecta en el soporte conductor OTE.⁷⁸⁻⁸⁰ No obstante, en semiconductores que contienen una gran cantidad de defectos de red cristalina, la eficiencia de este evento es pobre en virtud de que^{81,82} dichas trampas pueden incluir *reacciones hacia atrás* o procesos de transferencia electrónica entre el semiconductor y las especies en disolución que en conjunto se conocen como *recombinación*.

En un modelo más reciente y de acuerdo con la referencia 81, Mora-Serón y Bisquert⁷⁸ distinguen dos tipos de estados electrónicos localizados en el bandgap (ver Figura 33), los que se encuentran dentro de las nanopartículas, y aquéllos en su

superficie (*estados superficiales*). Los primeros no interactúan directamente con las especies en disolución, sólo con los estados de la banda de conducción. Por lo tanto, las trampas internas localizadas en la banda de conducción permanecen en común equilibrio mientras E_{Fn}^* incrementa, implicando que la ocupación de estas trampas f_t es caracterizada por el mismo parámetro E_{Fn}^* pudiendo ser descrito como una función de distribución de tipo Fermi-Dirac

$$f_t = \frac{1}{1 + e^{-(E_C - E_{Fn}^*)/k_B T}} \quad (58)$$

En el caso de los electrones atrapados en los estados superficiales, generalmente éstos no se encuentran en equilibrio con los electrones libres del nivel de Fermi pero si en contacto directo con las especies de la disolución. Por lo tanto, los estados superficiales localizados en el bandgap proveen frecuentemente la ruta dominante para que los procesos de recombinación tengan lugar.

Con la finalidad de explicar los procesos de recombinación que ocurren en nanopartículas de TiO₂, el modelo de Mora-Serón y Bisquert contempla la existencia de las dos clases de estados electrónicos (Figura 35), los estados localizados (ss) en la banda de conducción que presentan un bandgap monoenergético caracterizado por una energía E_{SS} , y una ocupación fraccional f_s definida bajo *régimen cuasi-estacionario* por la siguiente distribución de Fermi-Dirac

$$f_s = \frac{1}{1 + \left(1 + \frac{k_r}{\epsilon}\right) e^{-(E_C - E_{Fn}^*)/k_B T}} \quad (59)$$

donde k_r y ϵ son la constante cinética de recombinación y la probabilidad de liberación, respectivamente. Particularmente, el parámetro ϵ es descrito por la siguiente relación exponencial

$$\epsilon = \frac{N_C}{N_{SS}} \wp e^{-(E_C - E_{SS})/k_B T} \quad (60)$$

donde N_C y N_{SS} son las densidades de estado en la banda de conducción y en la superficie de las nanopartículas, respectivamente, mientras que el parámetro \wp es definido como la probabilidad de atrapado.

Con base en lo anterior, y asumiendo que la recombinación con los huecos dejados en la banda de valencia puede ser despreciada en virtud de que éstos son secuestrados rápidamente por la forma reducida del par redox en disolución, el nivel de Fermi de los estados superficiales $E_{F,SS}^*$ puede ser definido como

$$E_{F,SS}^* = E_{Fn}^* - \Delta \quad (61)$$

donde $\Delta = k_B T \ln\left(1 + \frac{k_r}{\epsilon}\right)$. Una observación detallada de la ecuación 61 revela que el parámetro $E_{F,SS}^*$ es un concepto clave para el análisis de transferencia de carga y cinética de recombinación en semiconductores nanoparticulados,⁸³ ya que en forma simple indica que los procesos de recombinación pueden ser minimizados cuando $\epsilon \gg k_r$, induciendo simultáneamente a que el fotopotencial máximo a circuito abierto de una celda solar fotoelectroquímica pueda ser incrementado.

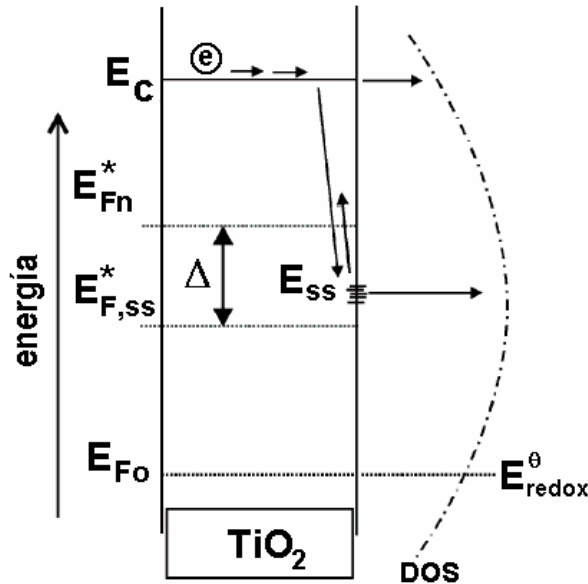


Figura 35. Esquema de la transferencia electrónica a partir de un semiconductor nanoparticulado a la distribución Gaussiana (DOS) que describen las especies redox fluctuantes en disolución, involucrando una transferencia directa a partir de la banda de conducción E_C y de los estados superficiales E_{SS} mediada por la captura de electrones provenientes de la banda de conducción luego de ser fotogenerados. La separación entre los cuasi-niveles de Fermi para los electrones E_{Fn}^* y los estados superficiales $E_{F,SS}^*$ es representado por el símbolo Δ).⁷⁸

1.1.5 Uso de barreras cinéticas como inhibidores de la recombinación

Recientemente, el concepto de *barrera cinética* empleado en procesos de recombinación de carga en celdas fotoelectroquímicas, ha sido ampliamente demostrado mediante el empleo de capas ultrafinas ($\leq 1\text{nm}$) de Al_2O_3 ,⁸⁴ Nb_2O_5 ⁸⁵ y CuInS_2 ⁸⁶ entre otras, depositadas *in situ* sobre la superficie de películas nanocristalinas de óxidos metálicos semiconductores como el TiO_2 , conduciendo a un incremento significativo de la eficiencia de conversión global en este tipo de dispositivos.

Particularmente, Bisquert y colaboradores⁸⁴ encontraron que las barreras cinéticas a base de Al_2O_3 reducen la recombinación de electrones previamente fotogenerados con especies redox presentes en la disolución, siguiendo los mecanismos discutidos en la sección 1.1.4. Sus resultados sugieren que las observaciones sobre la inhibición de los procesos de recombinación pueden ser

atribuidos a dos efectos principales (Figura 36) : (a) pasivación casi completa de los estados o trampas superficiales presentes en el TiO_2 (que se encuentran disponibles para transferir electrones hacia la disolución) y, (b) la reducción de la velocidad de recombinación de carga a partir de los estados ocupados en la banda de conducción en un factor de 3-4 veces.

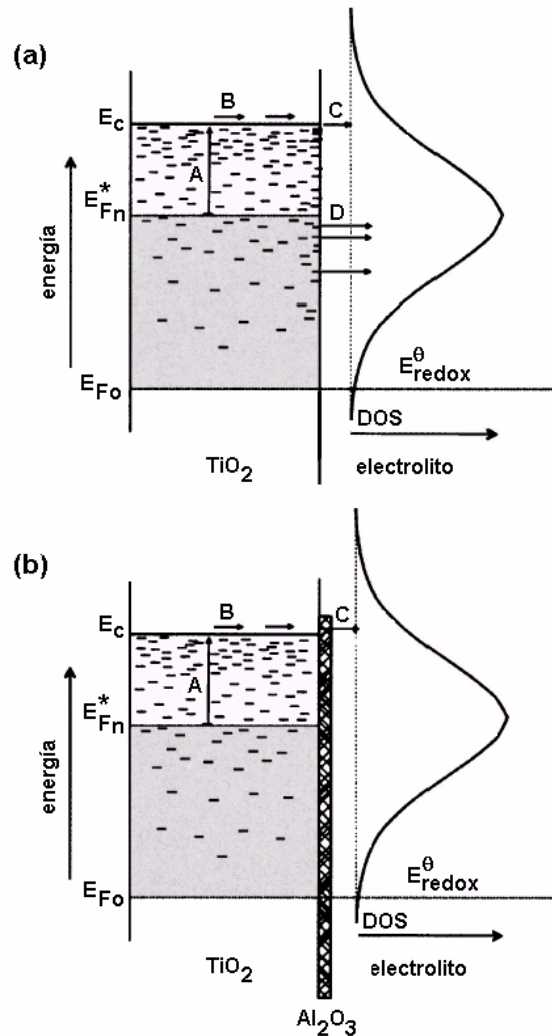


Figura 36. Pasos involucrados en los procesos de recombinación electrónica con la distribución Gaussiana DOS de especies redox contenidas en el electrolito, a partir de estados localizados en la banda de conducción C y/o estados superficiales D existentes en TiO_2 nanoparticulado (a) desnudo y (b) recubierto con una capa ultrafina de Al_2O_3 . Asimismo, E_{redox}^θ y E_{Fn}^* muestran las posiciones del cuasi-nivel de Fermi del sistema en obscuridad y bajo iluminación, respectivamente. La región sombreada indica los estados del bandgap que han sido ocupados con electrones, mientras que los pasos A y B representan la fotoexcitación del semiconductor y el transporte de electrones a través de los estados extendidos en la banda de conducción E_C , respectivamente.

Los efectos de inhibición de la recombinación promovidos por una barrera cinética, pueden ser estudiados a través de la determinación experimental del *tiempo de vida del electrón* τ_n en la nanoestructura del semiconductor antes de que sufra algún proceso de recombinación. Este parámetro puede ser evaluado convenientemente mediante la combinación de varias técnicas como: espectroscopia de transitorios de

absorción (TAS),⁸⁴ espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS),^{84,87-91} medición del decaimiento del fotopotencial a circuito abierto (OCPD),⁹² espectroscopia de intensidad de fotovoltaje modulada (IMVS)⁹³ y espectroscopia de intensidad de fotocorriente modulada (IMPS)⁹⁴ que, al igual que EIS, son llevadas a cabo bajo iluminación en estado cuasi-estacionario a potencial de circuito abierto (OCV).

Por su simplicidad en el diseño experimental, el uso de las técnicas de EIS y de OCPD han sido amplia y recientemente más aceptadas por la comunidad científica que TAS, IMVS o IMPS.⁸⁴ Particularmente, por ser una técnica de frecuencia o de estado cuasi-estacionario, en la EIS la modulación del voltaje impuesto por una fuente externa induce una variación del nivel de Fermi en el fotoelectrodo nanoestructurado. Esto tiene dos efectos: (i) cambia la ocupación de los estados electrónicos en el semiconductor, y (ii) promueve una corriente de recombinación a través de la interfase. En un experimento tradicional de EIS, el efecto (i) corresponde a la capacitancia química C_μ que se discutió en la sección 1.1.3, mientras que el efecto (ii) corresponde a los eventos de recombinación interpretados como una resistencia a la transferencia de carga R_{rec} . El producto de estas cantidades define una constante de tiempo $\tau_n = R_{rec} C_\mu$, que corresponde al tiempo de vida del electrón. Sin embargo, este tiempo de vida contiene componentes que pudieran ser asociados a la dinámica interfacial de recombinación de carga o a los pasos de reorganización de carga en los niveles de energía del semiconductor (estados en la banda de conducción y bandgap). Por lo tanto, la constante $\tau_n = R_{rec} C_\mu$ determinada a partir de datos de EIS se relaciona más apropiadamente con el *tiempo de respuesta* que tiene el sistema después de que se le impone una pequeña perturbación.^{84,88} En contraste, en la técnica de OCPD, el fotopotencial decae sin una influencia externa porque es la respuesta natural del sistema descrita por la ecuación cinética de orden ζ ,⁹²

$$U = -k_r n^\zeta \quad (62)$$

donde U y k_r representan la velocidad y la constante cinética de recombinación, respectivamente, y n la densidad de electrones en el semiconductor nanoestructurado. Los datos experimentales pueden ser tratados para evaluar *el tiempo de respuesta* del sistema o propiamente *el tiempo de vida del electrón* si la ecuación diferencial 63 se integra y ajusta a la curva normalizada de decaimiento del fotovoltaje E_{OC} ,⁹²

$$\tau_n^{-1} = -\frac{e_0}{k_B T} \left(\frac{dE_{OC}}{dt} \right) - \left(\frac{dE_{OC}}{dt} \right)^{-1} \left(\frac{d^2 E_{OC}}{dt^2} \right) \quad (63)$$

La ecuación anterior es válida incluso para oscilaciones grandes del orden de reacción ζ a tiempos largos de decaimiento descritos por,⁹²

$$\zeta = 1 + \frac{d\tau_n}{dt} \quad (64)$$

sin embargo, la ecuación 63 es difícil de tratar matemáticamente. Una aproximación válida para lograr la estimación de τ_n consiste en asumir que el orden de reacción no oscila apreciablemente de tal forma que $(d\tau_n/dt) \approx$ constante en la ecuación 64. Así, la ecuación 63 se reduce a^{84,92}

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e_0} \left(\frac{dE_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad (65)$$

que experimentalmente se ha visto que funciona para tiempos de decaimiento cortos, típicamente en un intervalo de medición de 10-50 ms.

Adicionalmente, la ecuación 62 implica que

$$\tau_n = \frac{1}{k_r n^{\zeta-1}} \quad (66)$$

de modo que si la intensidad de la irradiación luminosa I_0 que incide en el semiconductor varía, una gráfica de $\log \tau_n = -(\zeta - 1) \frac{E_{OC}}{59mV} + c$ (donde c es una constante) permitirá calcular el orden de reacción ζ (siempre y cuando sea distinto de la unidad) a partir de la pendiente de la curva generada.⁹²

1.1.6 Circuito equivalente para el estudio de la difusión y reacción bajo corriente de recombinación cuasi-estacionaria en electrodos nanoparticulados

Bisquert y colaboradores⁸⁷⁻⁸⁹ han evaluado un modelo de impedancia para la difusión de masa y reacción en celdas fotoelectroquímicas bajo condiciones cuasi-estacionarias por ejemplo, cuando una corriente electrónica de difusión fluye en una película delgada y nanoporosa de TiO_2 debido a eventos de transporte homogéneo de carga y de transferencia electrónica heterogénea.

En la Figura 37A se representa la película de TiO_2 nanoporoso simplificada como un modelo de columna.⁸⁹ Los elementos del circuito equivalente tienen el siguiente significado : $C_\mu (= c_\mu L)$ es la capacitancia química que depende de los cambios de densidad electrónica como función del nivel de Fermi (sección 1.1.3); $R_t (= r_t L)$ es la resistencia al transporte homogéneo de carga a través del semiconductor nanoparticulado; $R_{rec} (= r_{rec} L)$ es la resistencia a la transferencia de carga heterogénea relacionada con la recombinación electrónica en la interfase TiO_2 |electrolito; R_s es la resistencia en serie que toma en cuenta la conductividad eléctrica a través del soporte conductor OTE; R_{OTE} es la resistencia a la transferencia electrónica heterogénea asociada a la recombinación de electrones localizados en los estados ocupados de la banda de conducción; C_{OTE} es la capacitancia interfacial de la unión triple OTE| TiO_2 |electrolito (sección 1.2.3 del capítulo 1); Z_d es la impedancia de difusión de las especies redox en el electrolito; R_{Pt} es la resistencia a la transferencia de carga heterogénea en el contra-electrodo que contiene una capa catalizadora de PtO_x (que llamaremos OTE+Pt por simplicidad); mientras que C_{Pt} es la capacitancia interfacial asociada a dicha interfase.

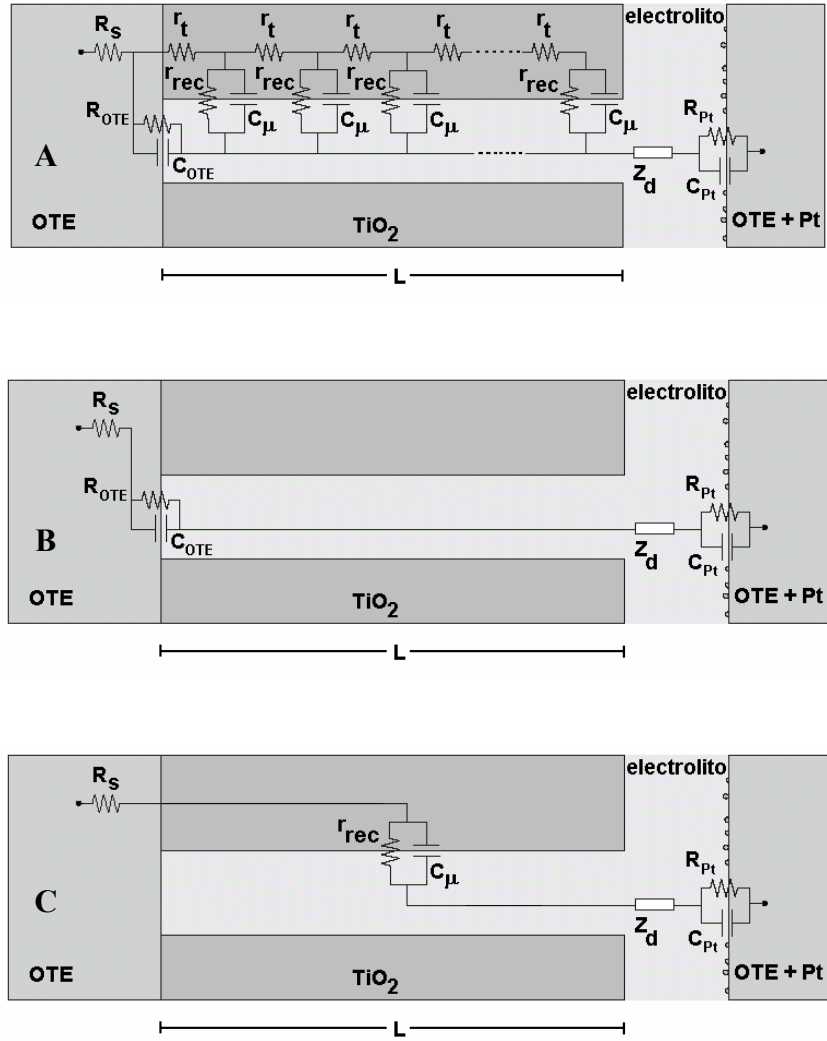


Figura 37. (A) Circuito equivalente completo para una celda fotoelectroquímica de conversión de energía solar. (B) Circuito equivalente simplificado de (A) que indica una capa de TiO_2 aislante, por ejemplo, cuando el sistema está en obscuridad o bien, bajo iluminación sin excitación del TiO_2 . (C) Circuito equivalente simplificado de (A) para TiO_2 en estado conductor, por ejemplo, cuando el sistema se ilumina y la colección de carga en el OTE es eficiente ($R_t \ll R_{rec}$).

Los primeros tres elementos son denotados con letras minúsculas en la Figura 37A indicados como elementos por unidad de grosor L , porque están distribuidos en un arreglo repetitivo de tipo línea de transmisión. El significado físico de esta red corresponde a la impedancia de difusión y reacción que ha sido discutido en trabajos previos de Bisquert.^{87,88} El circuito equivalente indica además la distribución interna del potencial electroquímico (cuasi-nivel de Fermi de los electrones) en estado cuasi-estacionario como respuesta a la pequeña perturbación modulada del potencial eléctrico externo. La función de impedancia del modelo de difusión-reacción es

$$Z = \left(\frac{R_t R_{rec}}{1 + j\omega/\omega_K} \right)^{1/2} \coth \left[(\omega_K/\omega_d)^{1/2} (1 + j\omega/\omega_K)^{1/2} \right] \quad (67)$$

donde $\omega_d = D_n/L^2 = 1/R_t C_\mu$ es la frecuencia característica de difusión en una capa finita (D_n es el coeficiente de difusión químico del electrón), $\omega_K = 1/R_{rec} C_\mu$ es la constante de velocidad de la recombinación, mientras que ω es la frecuencia angular y $j = \sqrt{-1}$.

Es importante notar que ω_d y ω_K están relacionadas con los parámetros más importantes de tiempo de tránsito o transporte y tiempo de residencia del electrón, respectivamente. El primer caso se refiere al coeficiente de difusión de los electrones D_n y el segundo, al tiempo de vida del electrón τ_n definido previamente como $\tau_n = R_{rec} C_\mu$.

La ecuación 67 es estrictamente válida para una distribución homogénea de electrones en el semiconductor, con lo cual se garantiza que los elementos de la línea de transmisión sean constantes. No obstante, ha sido observado que incluso en el caso de fuertes heterogeneidades dicha expresión es aproximadamente válida.⁸⁸

Para mejor comprensión de dicha ecuación, es interesante describir algunas formas que adopta de acuerdo a situaciones físicas particulares : (i) en condiciones de *recombinación baja*, $R_t < R_{rec}$ (o $\omega_K < \omega_d$), la ecuación 67 se reduce a la expresión de un semicírculo

$$Z = \frac{1}{3} R_t + \frac{R_{rec}}{1 + j\omega/\omega_K} \quad (68)$$

observable en bajas frecuencias, y una expresión que representa una línea recta de pendiente 1, es decir la impedancia convencional de Warburg,

$$Z = R_t \left(\frac{j\omega}{\omega_d} \right)^{1/2} \quad (69)$$

observable en altas frecuencias (Figura 38A), donde ω_d indica la frecuencia de transición entre un comportamiento y el otro. Más aún, cuando $R_t \ll R_{rec}$ (o $\omega_K \ll \omega_d$), la línea de difusión (ecuación 69) presenta una contribución mínima en virtud de que la recombinación es el proceso más lento y controla la cinética del sistema (ver Figura 37C). Siendo éste, el caso de máxima eficiencia de conversión para una celda fotoelectroquímica (Figura 38B). Complementariamente, (ii) en condiciones de *recombinación alta*, $R_t \gg R_{rec}$ (o $\omega_K \gg \omega_d$), la impedancia general se convierte en una impedancia de Gerischer que corresponde al comportamiento observado en la Figura 38C.

$$Z = \left(\frac{R_t R_{rec}}{1 + j\omega/\omega_K} \right)^{1/2} \quad (70)$$

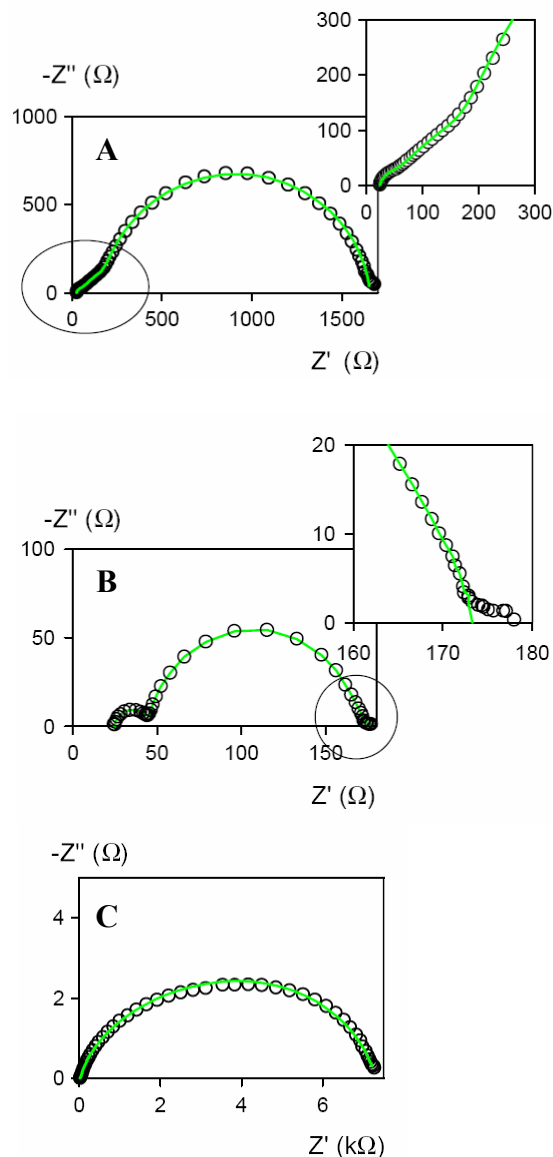


Figura 38. Espectros de impedancia en representación Nyquist para celdas fotoelectroquímicas de conversión de energía solar mostrando niveles (A) intermedios, (B) bajos y, (C) altos de recombinación. La línea sólida indica el ajuste del circuito equivalente que aparece en la Figura 37A a los espectros experimentales, asumiendo que la contribución de Z_d es mínima debido a que la perturbación externa de potencial es pequeña (1-10mV).⁸⁹

En resumen, en un espectro de EIS obtenido para una celda fotoelectroquímica de conversión de energía solar bajo iluminación en estado cuasi-estacionario y con bajos niveles de recombinación (por ejemplo, Figura 38B), se pueden distinguir tres regiones principales: en altas frecuencias se observa el acoplamiento de los elementos R_{Pt} y C_{pt} asociados a la interfase OTE+Pt|electrolito, en frecuencias intermedias el acoplamiento de los elementos R_{rec} y C_{μ} relacionados con la interfase TiO_2 |electrolito y finalmente, en bajas frecuencias la impedancia de difusión de las especies redox contenidas en el electrolito Z_d .⁹⁰

1.1.7 Fundamentos de conversión de energía por celdas fotovoltaicas

1.1.7.1 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 5800K .⁹⁵ Bajo estas consideraciones, la irradiación solar es referida a un espectro AM (ecuación 71) que caracteriza el ángulo de incidencia de la luz solar ϕ con respecto a la normal (zenit) de la superficie terrestre⁶³

$$AM = \frac{1}{\cos \phi} \quad (71)$$

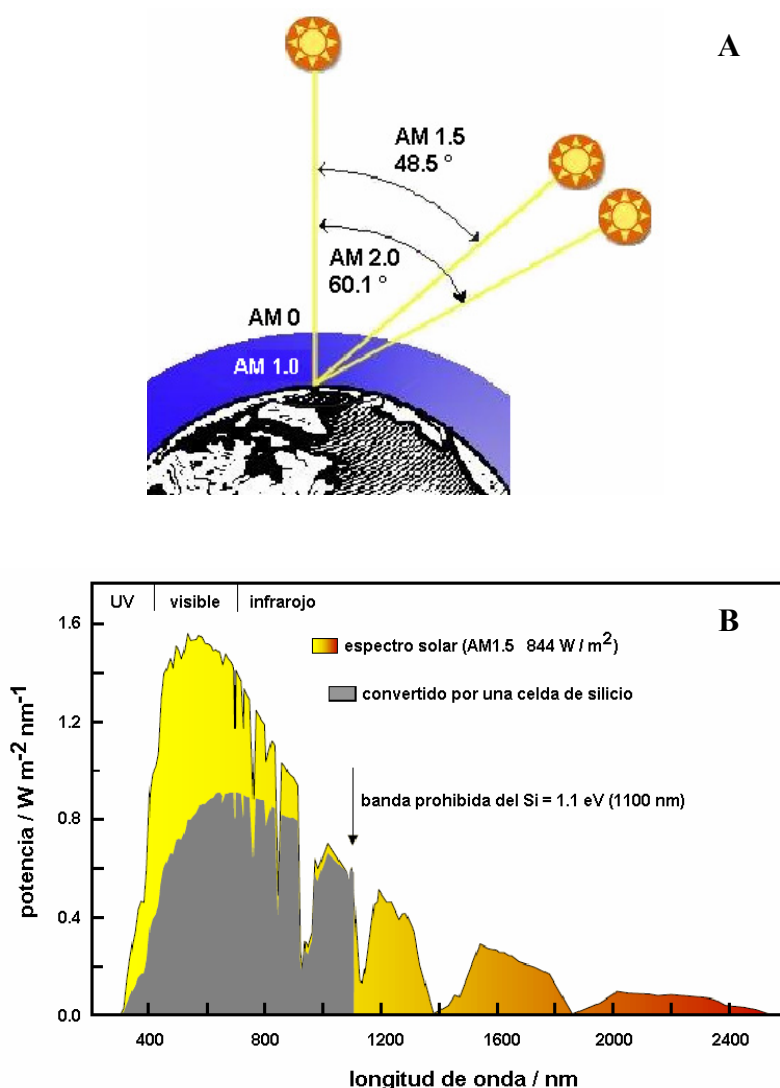


Figura 39. (A) Ilustración esquemática del concepto AM (*air mass*). (B) Espectro solar en condiciones AM1.5, y comparación con la zona de absorción de una fotocelda de silicio. Las irregularidades en el espectro se deben a la absorción de fotones con energía específica por las moléculas que constituyen el aire.⁹⁵

Al pasar a través de la atmósfera terrestre la radiación solar incidente o AM0 (Figura 39A) es atenuada por la dispersión de aerosoles y partículas suspendidas, o bien por absorción de las moléculas que constituyen el aire, en particular O_2 , O_3 , vapor de H_2O y CO_2 . Para una incidencia normal o AM1 ($\phi=0$) 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 39B). 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 40). 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.⁹⁵

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, 14.2mm; ozono total, 3.4mm; turbidimetría ($\ln \lambda = 0.5 \text{ mm}$), 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 .

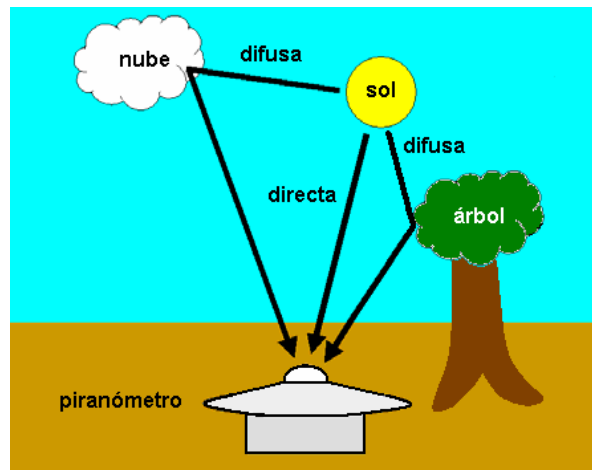


Figura 40. Concepto de irradiación solar global, el piranómetro es el instrumento típico para realizar mediciones en campo de la energía solar.

1.1.7.2 Desempeño de celdas fotovoltaicas de conversión de energía solar

Tal como se describió en la sección 1.1, una celda fotovoltaica PVC es un dispositivo que convierte luz incidente en energía eléctrica.⁷⁵ 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 41).¹³

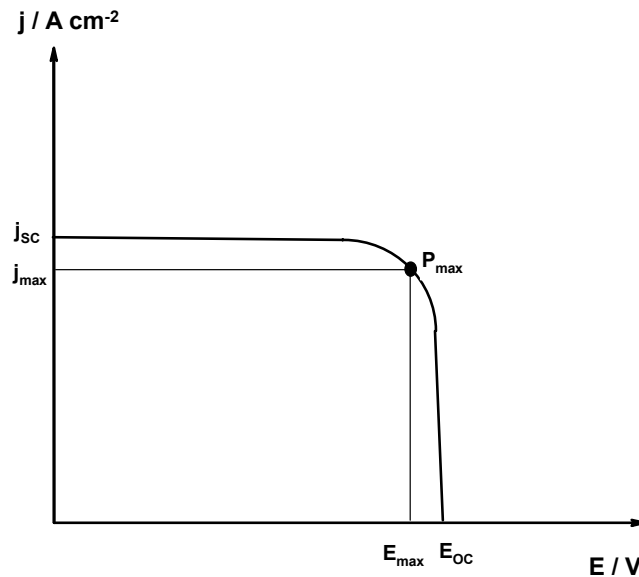


Figura 41. Forma idealizada de las curvas j - E para celdas fotovoltaicas (PVC).¹³

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 ,

$$ff = \frac{P_{max}}{E_{oc} \cdot j_{sc}} = \frac{E_{max} \cdot j_{max}}{E_{oc} \cdot j_{sc}} \quad (72)$$

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}

$$\xi = \frac{P_{max}}{P_{input}} \quad (73)$$

1.1.7.3 Desempeño de capacitores electroquímicos

A diferencia de las celdas fotovoltaicas PVC, las celdas fotoelectroquímicas PEC tienen como función adicional la de almacenar energía luminosa como energía electroquímica.⁷⁵ El principio básico de almacenamiento en fotocapacitores previamente explicado en la sección 1.1.2 es similar al de los capacitores electrolíticos tradicionales, ya que la única diferencia entre ambos dispositivos radica en la forma en cómo se logra la separación de cargas. De esta manera, no sólo es factible aplicar al estudio de los fotocapacitores los parámetros básicos que se usan para la evaluación del desempeño de una PVC, sino también de aquéllos empleados para caracterizar capacitores electroquímicos típicos:⁹⁶

La máxima densidad de energía almacenada o *energía específica* en un capacitor U_{SP} está definida por la ecuación

$$U_{SP} = \frac{1}{2} C_{SP} E_0^2 \quad (74)$$

donde C_{SP} es la capacitancia específica (capacitancia por unidad de área geométrica o de masa) y E_0 es el voltaje máximo desarrollado por la celda. Para un capacitor conformado por dos placas paralelas, la capacitancia total se calcula típicamente considerando dos capacitores conectados en serie

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (75)$$

donde C_1 y C_2 indican los valores de capacitancia en cada interfase.

Los mejores medios electrolíticos que se utilizan para el ensamble de capacitores eficientes, son aquéllos que emplean disolventes no acuosos con alta constante dieléctrica,⁹⁷ como carbonato de propileno (PC), N,N'-dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO).⁹⁸ Sin embargo, la alta resistencia de estos electrolitos puede reducir la densidad de potencia máxima disponible o *potencia específica* P_{SP} definida como

$$P_{SP} = \frac{E_0^2}{4R_0} \quad (76)$$

donde R_0 representa el total de resistencias en serie del circuito equivalente completo.

Finalmente, también es común que los parámetros de desempeño para los diferentes dispositivos de conversión de energía electroquímica sean comparados a través de los *Diagramas de Ragone* (Figura 42).

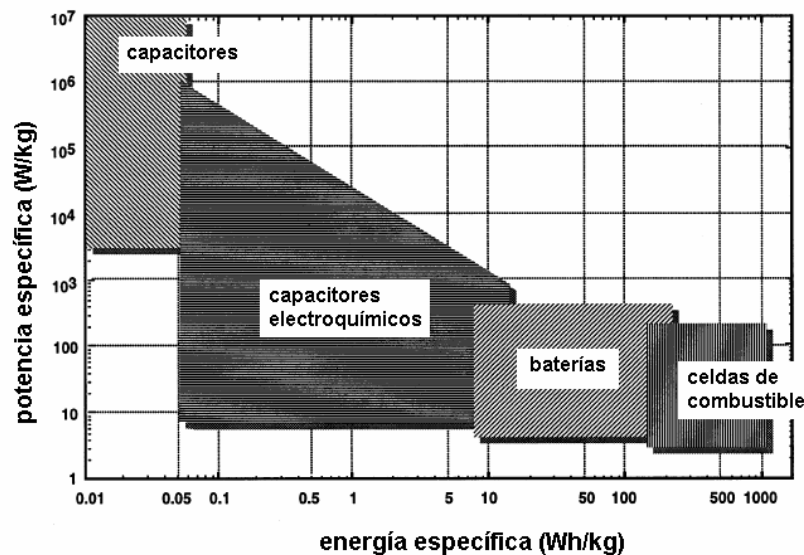


Figura 42. Diagramas de Ragone para varios dispositivos de conversión de energía.⁹²

A continuación se exponen los resultados relacionados a la caracterización de fotocapacitores construidos con electrodos de TiO_2 químicamente modificados con materiales dendríticos.

2. Construcción y evaluación de fotocapacitores para almacenamiento directo de energía solar empleando electrodos de TiO_2 dopados con Ti(III) y modificados con dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM)

A partir de la invención de la celda fotovoltaica de silicio en 1954,⁹⁹ en el último medio siglo los grupos de investigación alrededor del mundo han llevado a cabo estudios extensivos sobre conversión de energía solar en electricidad empleando no sólo fotoceldas de unión sólido-sólido,¹⁰⁰ sino también de unión sólido-líquido. En este aspecto, las celdas solares orgánicas¹⁰⁰⁻¹⁰³ y las celdas solares sensibilizadas o de tipo Grätzel^{47,13,63,104-108} han demostrado ser capaces no sólo de llevar a cabo la transducción de energía luminosa en potencia eléctrica a través del circuito externo, sino también de almacenar energía electroquímica en su interior (sección 1.1.2).

Las celdas solares fotoelectroquímicas basadas en la fotosensibilización de películas semiconductoras delgadas con tintes inorgánicos^{13,63,104,107} y orgánicos^{101,102,104} (Figura 29B, sección 1.1.1) han ganado un considerable interés a partir de que Grätzel y colaboradores reportaran altas eficiencias de conversión (11-15%) en un día con luz difusa, empleando una celda cuyo fotoánodo fue construido con base en un electrodo nanocristalino semiconductor de TiO_2 sensibilizado con un complejo de Ru-bipiridina.⁶³ Sin embargo, para lograr el almacenaje de la energía captada por las fotoceldas, se vuelve necesario el empleo de otro dispositivo tal como una batería secundaria.¹⁰⁹

El fotocapacitor es una herramienta más deseable debido a su rápida respuesta ante cambios de corriente, provocados principalmente por las constantes variaciones en la irradiación solar que se manifiestan aún en un día despejado.^{109,110} Con este fin, los esfuerzos han sido enfocados hacia combinar fotoelectrodos y materiales redox activos como los empleados en baterías recargables (Figura 30, sección 1.1.2.1).^{75,109} Desafortunadamente, una serie de desventajas se presentan en este tipo de diseños en donde la estabilidad de los fotoelectrodos se pone en riesgo. En su forma más simple, las especies redox pueden reaccionar químicamente con los materiales de los fotoelectrodos. Otro problema más serio involucra la incompatibilidad de las funciones desempeñadas por los fotoelectrodos durante ciclos sucesivos de carga y descarga. Particularmente, en el caso de un fotoánodo, el proceso de cargado es un papel que puede desempeñar sin complicaciones bajo iluminación del sistema. No obstante, durante la descarga en obscuridad los procesos de corrosión que pueden tener lugar en la interfase reducirían considerablemente el tiempo de vida útil de la superficie semiconductor.⁷⁵ Por otro lado, una tercera desventaja consiste en que el efecto fotovoltaico o de conversión tiene lugar en un área relativamente pequeña cuando se usan superficies semiconductoras de poca rugosidad, limitando la cantidad de carga almacenada en el sistema. En consecuencia, la construcción exitosa de una fotocelda que pueda llevar a cabo el almacenado directo de la energía solar consiste en diseñar un dispositivo que incorpore adecuadamente las dos funciones primordiales : fotoconversión y almacenaje en una misma estructura de celda.¹⁰⁹

Recientemente, Miyasaka y Murakami reportaron la construcción del primer dispositivo capaz de convertir energía solar en electricidad y luego almacenar la carga

eléctrica resultante.^{109,110} En una primera generación este dispositivo fue denominado fotocapacitor-2E porque estaba conformado por dos electrodos.¹⁰⁹ El ensamblado tipo *sandwich* del dispositivo se llevó a cabo empleando un fotoánodo de TiO₂ nanoporoso, sensibilizado con tintes del tipo complejos de bipyridina-Ru(II) y un contra-electrodo con base en un OTE cubierto por una capa catalítica de Pt, ambos separados por una película de resina. Cada electrodo incluía una capa porosa de carbón activado con un área superficial muy grande (~1200 m²/g). Finalmente, el interior del dispositivo fue llenado con una disolución electrolítica adecuada (Figura 43).

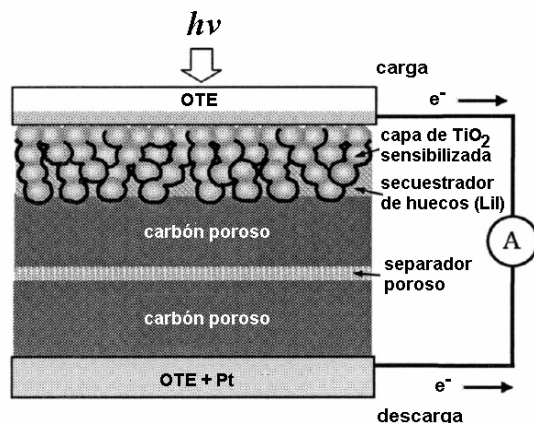


Figura 43. Diagrama esquemático que muestra la disposición tipo *sandwich* del fotoelectrodo y del contra-electrodo en un fotocapacitor-2E.¹⁰⁵

Cuando el sistema se iluminaba, los electrones fotogenerados por los tintes eran inyectados en la banda de conducción de la capa semiconductora de TiO₂ produciendo una corriente eléctrica de forma idéntica a una celda de tipo Grätzel en corto circuito. Acto seguido, este flujo de electrones se transfiere a una capa de carbón activado en el contra-electrodo vía el circuito externo. Simultáneamente, los huecos dejados atrás con carga positiva son transferidos a la capa de carbón en el fotoánodo. La acumulación de cargas positivas y negativas en ambas placas de carbón permite almacenar energía o carga como un capacitor.

Los resultados indican que los fotocapacitores-2E alcanzaron un fotopotencial a circuito abierto de 0.45V luego de 500s de cargado, equivalente a una densidad de energía o descarga por unidad de área de electrodo igual a 9.3 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$, mientras que una segunda generación de dispositivos acumuladores ensamblados con base en tres electrodos (llamados fotocapacitores-3E), alcanzaron un fotopotencial máximo de 0.72V después de 300s de cargado que equivale a una densidad de energía por unidad de área igual a 47 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$.¹¹⁰ Como puede verse, los fotocapacitores diseñados por Miyasaka y Murakami exhiben un alto potencial fotorecargable que los convierte en piezas clave para continuar con el mejoramiento de este tipo de fotoceldas. No obstante, un punto de mejora consiste en buscar nuevos diseños de celdas que permitan reducir los tiempos de carga de estos dispositivos.

Grätzel y colaboradores⁴³ reportaron hace unos años las propiedades fotocapacitivas que los electrodos nanocrystalinos semiconductores de TiO₂ presentan cuando se les ilumina con luz UV (Figura 32, sección 1.1.3). Los electrodos semiconductores nanocrystalinos de TiO₂ poseen factores de rugosidad muy grandes

($\sim 10^3$) de tal forma que, cuando se les emplea como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas de conversión de energía solar, el área de contacto con el electrolito es muy grande promoviendo la maximización del efecto fotovoltaico.¹³ A primera vista, estas características revelan que tales superficies podrían ser empleadas en la construcción de celdas fotoelectroquímicas de almacenamiento de energía solar (PECS), sin embargo, los semiconductores de banda ancha como el TiO_2 no podrían ser empleados para almacenar directamente energía solar en virtud del orden de magnitud de su bandgap ($\epsilon_g=3.1\text{-}3.2$ eV).¹²

La energía del bandgap de TiO_2 puede ser entallada dopando el material semiconductor con especies tales como Nd^{3+} , Fe^{3+} , V o Ti^{3+} generando nuevos niveles energéticos justo debajo de la banda de conducción.³⁷⁻⁴⁰ En el caso particular del dopado con Ti(III), nuestro grupo de investigación ha reportado¹¹¹ que durante el depósito de películas nanoestructuradas de TiO_2 sobre un soporte conductor (OTE) vía depósito electroforético o EPD (sección 2.2, capítulo 1), es posible promover simultáneamente el dopado de las capas nanoestructuradas con sitios intersticiales (Ti^{III}), $\text{Ti}^{\text{III}}\text{-}(\text{Ti}^{\text{III}})\text{-Ti}^{\text{IV}}$, los cuales se producen por reducción electroquímica del óxido semiconductor. En consecuencia, las altas densidades de portadores de carga ($\sim 10^{20}$ cm^{-3}) alcanzadas por películas de TiO_2 con grosores entre 2-40 μm indujeron un desplazamiento rojo promedio de 0.54 eV de la energía del bandgap, promoviendo que las capas de óxido semiconductor crecidas por EPD sean capaces de absorber luz a partir de los 465 nm ($\epsilon_g > 2.67\text{eV}$).

Así, para películas de TiO_2 crecidas por EPD mostrando densidades de portadores de carga en el intervalo de $\sim 10^{20}$ cm^{-3} ,¹¹¹ un cálculo aproximado indica que la carga eléctrica total que contribuiría a la fotocapacitancia del óxido semiconductor sería de 4.1C/g aproximadamente. En comparación, las celdas solares de tipo Grätzel¹³ más eficientes emplean complejos de bipyridina-Ru(II) como sensibilizadores, los cuales cubren el área de electrodo en un promedio de 100 \AA^2 /molécula, equivalente a un recubrimiento por monocapa de $\sim 1.7 \times 10^{-10}$ mol/ cm^2 .¹⁰⁴ De esta manera, la carga promedio que una monocapa de tinte sensibilizador puede aportar a la fotocapacitancia de un fotoánodo de TiO_2 con niveles de dopado modestos ($\sim 10^{18}$ cm^{-3})³⁰ y bajo una potencia de luz incidente igual a 100 mW/cm^2 es de $\sim 3.6\text{C}/\text{g}$. Este resultado sugiere en teoría que, la construcción de un dispositivo fotocapacitivo empleando un electrodo nanoporoso de TiO_2 altamente dopado con Ti(III) como fotoánodo es factible. Sin embargo, si se desea construir un dispositivo fotocapacitivo realmente eficiente, también es necesario minimizar la frecuencia de recombinación electrónica en la interfase OTE| TiO_2 promovida por la gran cantidad de estados superficiales presentes en los electrodos nanoparticulados.⁷⁸

El uso de barreras cinéticas con base en compuestos inorgánicos como Al_2O_3 ,⁸⁴ Nb_2O_5 ⁸⁵ y CuInS_2 ⁸⁶ entre otros, es llevado a cabo aplicando recubrimientos ultrafinos de estos materiales (grosor $\leq 1\text{nm}$) a la superficie de películas semiconductoras nanoestructuradas, constituyendo una metodología novedosa y recientemente empleada para minimizar los eventos de recombinación en celdas fotoelectroquímicas de conversión de energía solar.⁸⁴ No obstante, el control simultáneo del grosor y la porosidad de barreras de naturaleza inorgánica es particularmente difícil de alcanzar.¹¹² Esto abre la posibilidad de estudiar barreras cinéticas novedosas con base en películas de materiales orgánicos que expresamente sean diseñados para proporcionar dichas características.

Los dendrímeros, moléculas cascada o micelas unimoleculares,¹¹³⁻¹¹⁶ son una clase reciente de polímeros orgánicos que tienen como característica principal la incorporación secuencial de sus monómeros (dendrones) a partir de un núcleo central común (Figura 44). El crecimiento monomérico se realiza siguiendo una serie de etapas sintéticas sucesivas llamadas *generaciones* que resultan en un gradiente radial de propiedades físicas y químicas que ha llamado fuertemente la atención de la comunidad científica alrededor del mundo por su aplicabilidad en diferentes disciplinas. En este aspecto, las propiedades macromoleculares de los dendrímeros como topología, tamaño, localización de cavidades, porosidad y reactividad química entre otras, puede ser controlada en función del tipo de núcleo, dendrones y el número de generaciones. En consecuencia, la modificación periférica permite que los dendrímeros puedan ajustarse a un ambiente específico o adquirir una reactividad química deseada, mientras que sus cavidades internas pueden alojar varios tipos de moléculas huésped.

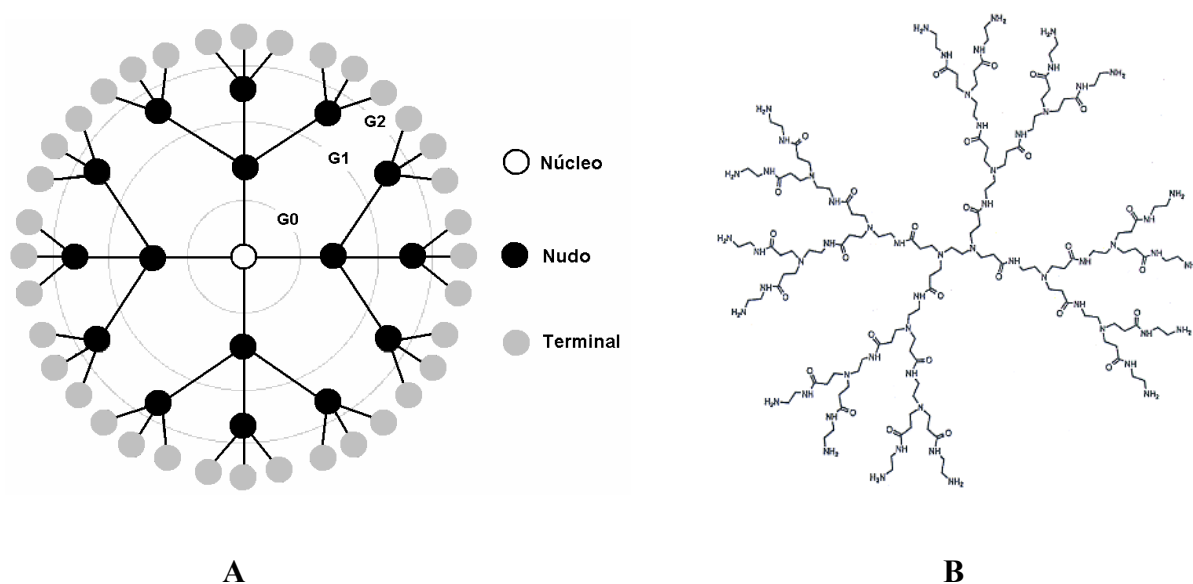


Figura 44. (A) Esquema del crecimiento generacional de las ramificaciones o dendrones en una molécula dendrítica donde G0, G1, G2, representan generación 0, 1 y 2, respectivamente. (B) Estructura química de un dendrímero PAMAM generación 2.

El objetivo de este trabajo consistió en demostrar que los dendrímeros de tipo poliamidoamina (PAMAM) pueden ser empleados como unidades de construcción de barreras cinéticas que retarden los eventos de recombinación en electrodos nanocrystalinos semiconductores de TiO_2 altamente dopados con Ti(III) , los cuales desempeñarán el papel de fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas de almacenaje directo de energía solar (PECS) o fotocapacitores que logren exhibir tiempos de cargado cortos.

2.1 Metodología experimental

Películas nanoporosas de TiO_2 (P25 Degussa) con un grosor de $2 \mu\text{m}$, fueron crecidas sobre un electrodo ópticamente transparente OTE con un recubrimiento conductor de SnO_2 dopado con Sb (TEC 15 Hartford Glass, USA), vía depósito electroforético (EPD) siguiendo la metodología previamente reportada por nuestro grupo de investigación.¹¹¹ Estas películas poseen un factor de rugosidad de 80.5

estimado con base en mediciones del área electroactiva, un tamaño de partícula de 29nm, porosidad del 10% y bandgap de 2.67 eV (465 nm) medido en medio acuoso neutro, por lo que pueden ser fotoexcitadas mediante irradiación con luz visible.

Posteriormente, los electrodos nanoestructurados de TiO₂ fueron químicamente modificados con dendrímeros de tipo poliamidoamina o PAMAM (Aldrich) con generación creciente igual a 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5, llevando 8, 16, 32, 64 y 128 grupos carboxilato (COO⁻) en su periferia (Figura 45). De esta forma, el incremento de sus diámetros como función de su generación sugiere el control adecuado de sus propiedades dieléctricas. La incorporación superficial de los materiales dendríticos a electrodos de TiO₂ requiere de una preparación previa de dichas superficies, consistente en la formación de un recubrimiento a base de polisiloxanos¹¹⁸ con terminaciones amino primarias (NH₂), las cuales puedan dar lugar a la generación de enlaces amido (NHCO) vía reacción química con los grupos carboxilato pendientes de la periferia de los dendrímeros, evento que típicamente es promovido mediante la adición al medio de reacción de una molécula de tipo carbodiimida.



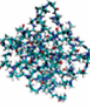
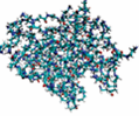
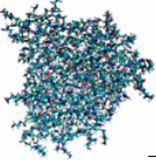
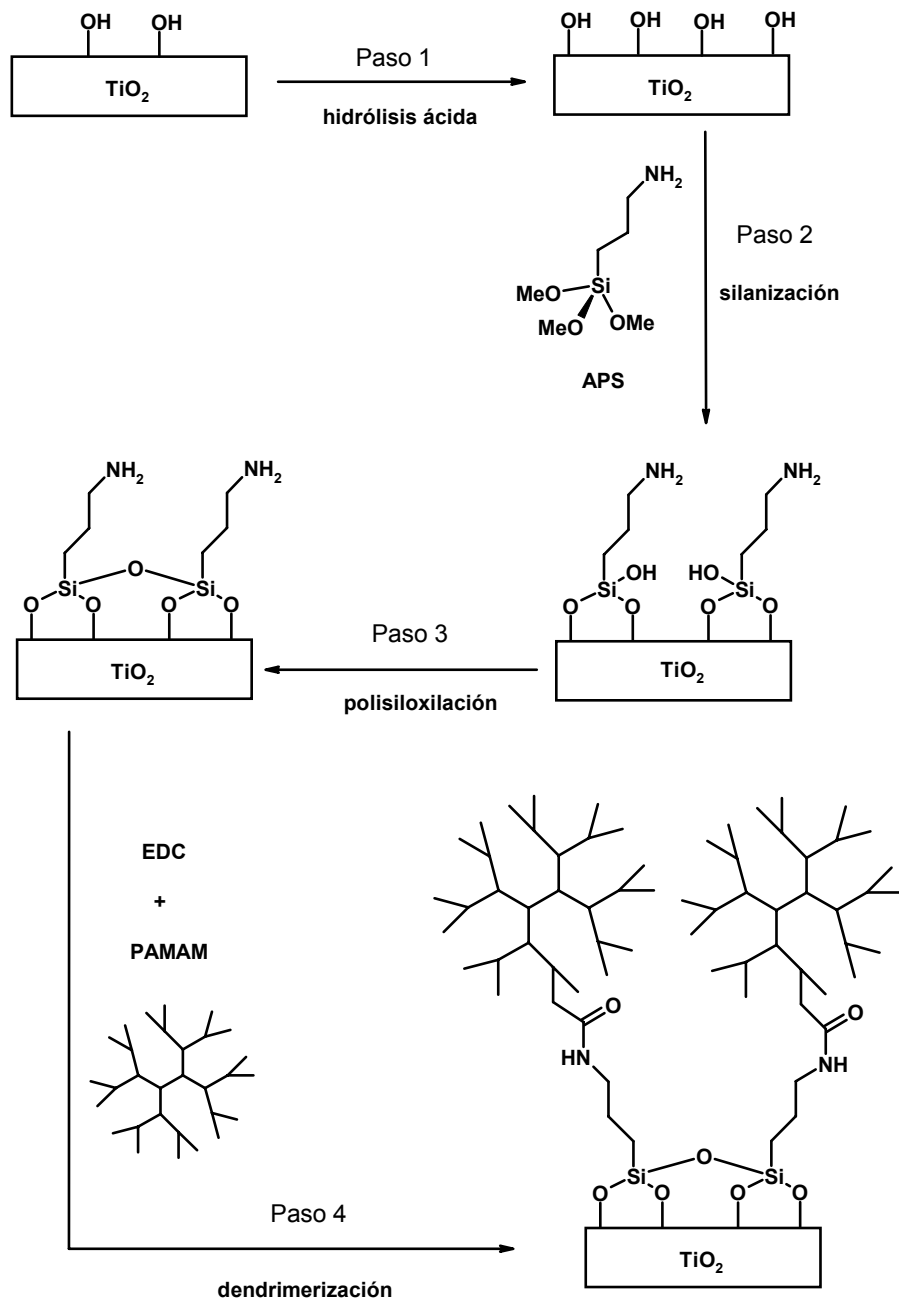
	Generación	Grupos COO ⁻	Diámetro, nm
	0.5	8	2.2
	1.5	16	2.9
	2.5	32	3.6
	3.5	64	5.4
	4.5	128	6.7

Figura 45. Simulación computacional de la topología para dendrímeros PAMAM de generaciones 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5.¹¹⁷

Una modificación del procedimiento previamente reportado por Willner y colaboradores¹¹⁹ fue empleado para llevar a cabo la polisiloxilación de la superficie de los electrodos semiconductores. Por otro lado, la metodología empleada para la promoción de enlaces amido entre grupos amino primarios y carboxilato fue establecida con base en un reporte de Willner y colaboradores¹²⁰ (Esquema 3). En primer lugar (paso 1), los electrodos nanocristalinos de TiO₂ preparados por EPD (Figura 17, sección 2.3.1, capítulo 1) fueron sumergidos en HCl 5% (J.T. Baker grado analítico) acuoso durante 15 min con la intención de incrementar el número de grupos hidroxilo (OH) presentes en dichas superficies. Posteriormente, las superficies así tratadas son enjuagas con EtOH (J.T. Baker, grado HPLC) y agua deionizada ($\rho \geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). A

continuación (paso 2), el exceso de agua es retirado de los electrodos y son sumergidos en una disolución al 3% de 3-aminopropil-trietoxisilano o APS (Aldrich, 97%) en EtOH por 12 h. Acto seguido (paso 3), los electrodos son enjuagados con EtOH y sometidos a calentamiento en mufla por 10 min entre 110-115°C, con la finalidad de completar la polisiloxilación de los electrodos nanoparticulados. Por último (paso 4), las superficies así silanizadas se dejan enfriar a temperatura ambiente para luego ser sumergidas en MeOH (J.T. Baker, grado HPLC) conteniendo 10 mM de clorhidrato de 1-(3-dimetilamino)-propil-3-etilcarbodiimida (EDC, Aldrich, 98%) más 80µN de cada uno de los dendrímeros PAMAM (Aldrich) generaciones 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5 (Figura 45) por 12 h. Al final de este tiempo, los electrodos recién modificados son enjuagados con MeOH.



Esquema 3. Protocolo para la funcionalización superficial de electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO_2 con materiales dendríticos de poliamidoamina (PAMAM).

El ensamblado de los dispositivos fotoelectroquímicos fue llevado a cabo presionando un electrodo nanocrystalino de TiO_2 , funcionalizado o no con dendrímeros, contra un OTE recubierto por una película delgada de PtO_x (OTE+Pt por simplicidad) en una disposición de tipo *sándwich* (Figura 46), donde un empaque de teflón con 0.5 mm de grosor se colocó entre ambos electrodos con la finalidad de evitar el corto circuito prematuro del dispositivo. El interior de la celda fue llenado con una disolución electrolítica compuesta de KI 0.3 M (J.T. Baker, 99%) + I_2 0.015 M (J.T. Baker, 99%) ambos en carbonato de propileno (PC, Aldrich), donde el ión I^- funciona como un secuestrador de huecos.¹²¹ El contra-electrodo de OTE+Pt fue construido adicionando una disolución 10 mM de H_2PtCl_6 en 2-propanol a la superficie de un OTE a razón de $8 \mu\text{L}/\text{cm}^2$. El disolvente se deja evaporar a temperatura ambiente y las superficies así modificadas se calientan a 380°C por 30 min en una mufla. Finalmente, los electrodos se dejan enfriar hasta recuperar la temperatura ambiente antes de ser usados.¹²²

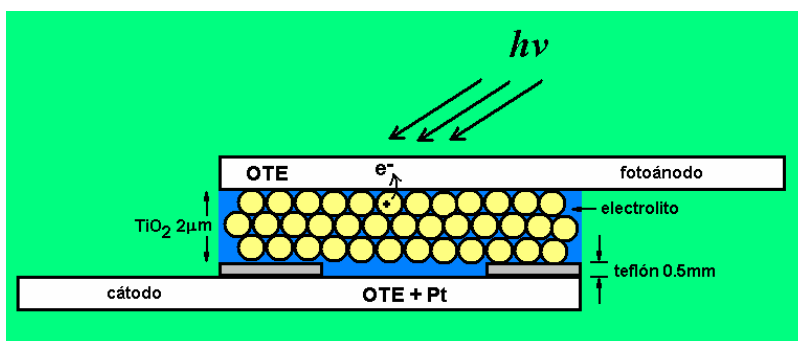


Figura 46. Esquema de una celda fotoelectroquímica de conversión PEC y/o almacenamiento de energía solar (PECS). La separación de carga se ejemplifica con la fotogeneración de un par electrón(e^-)–hueco(+) en el electrodo nanocrystalino semiconductor de TiO_2 .

Espectros de infrarrojo (FT-IR) en modo de reflectancia especular fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de infrarrojo Nexus marca Thermo Nicolet con una resolución de 4.0 cm^{-1} y un ángulo de reflectancia especular de 45° , mientras que el número de barridos por espectro fue de 300 ó 1000.

Experimentos de voltamperometría cíclica (VC) y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron llevados a cabo empleando un potenciostato-galvanostato IM6 marca BAS-Zahner. Particularmente, cuando se usó una celda en arreglo de tres electrodos, una película nanoporosa de TiO_2 así como alambres de Au y Ag fueron usados como electrodo de trabajo, contra-electrodo y pseudoreferencia, respectivamente. Los potenciales fueron referenciados al par ferrocinio|ferroceno denotado como $\text{Fc}^+|\text{Fc}$ y el tratamiento de los datos fue realizado con el programa Thales 3.0.

El potencial termodinámico estándar $\Delta\phi_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^\theta$ para el par redox $\text{I}_3^- + 2e^- = 3\text{I}^-$ presente en el electrolito de las fotoceldas, fue determinado mediante mediciones potenciométricas con un voltímetro digital de alta impedancia ($1\text{T}\Omega$, exactitud de $\pm 500\mu\text{V}$) en una celda de dos electrodos conformada por un OTE+Pt y un alambre de Ag como pseudoreferencia (nuevamente, todos los potenciales fueron referenciados al par $\text{Fc}^+|\text{Fc}$), ambos sumergidos en el medio electrolítico de interés (PC + KI 0.3M + I_2

0.015M). Acto seguido, la ley de Nernst fue aplicada al sistema cuando alcanzó un estado de equilibrio cuasi-estacionario (independiente del tiempo) ¹²³

$$\Delta\phi_{I_3^-|I^-} = \Delta\phi_{I_3^-|I^-}^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{I_3^-}}{a_{I^-}} \quad (77)$$

donde el potencial termodinámico medido en estado cuasi-estacionario $\Delta\phi_{I_3^-|I^-}$ fue igual a 0.325 V vs. $Fc^+|Fc$, $z=1$, y las actividades de las especies oxidante (I_3^-) y reductora (I^-) fueron consideradas igual a sus concentraciones en estado cuasi-estacionario ($C_{I_3^-} = 0.015M$ y $C_{I^-} = 0.285M$) en virtud de que su coeficiente de actividad puede considerarse unitario. Así, el valor estimado para $\Delta\phi_{I_3^-|I^-}^\theta$ fue de 0.012 V vs. $Fc^+|Fc$.

Experimentos de espectroscopia de fotocorriente (PS) fueron llevados a cabo irradiando los dispositivos a través del soporte del fotoánodo o modalidad SE (Figura 46) con una lámpara de Xe de 100 W modelo 6257, y un monocromador modelo 77250 (ambos de Thermo Oriol). Este arreglo fue calibrado usando una Termopila 17043 marca Eppley. *Curvas de descarga $j-E$* así como curvas de decaimiento de fotopotencial a circuito abierto E_{OC} vs. t (llamados también *transitorios de fotovoltaje a circuito abierto*) fueron obtenidas empleando un circuito eléctrico de manufactura casera ¹²² (Figura 47) con base en un potenciómetro de precisión como resistencia variable de 52k Ω , conectado apropiadamente a un voltímetro de alta impedancia y a un amperímetro ambos digitales, mientras que las fotoceldas fueron iluminadas con una lámpara MR-16 halógeno-tungsteno de 50W a 12V marca GE haz difuso (FL) constante, baja emisión de luz UV y equipada con un reflector dicróico (EXN). La lámpara fue calibrada con base en la distribución espectral de un cuerpo negro emitiendo a una temperatura característica de 3050K ¹²⁴ (Figura 48A) y referenciada a condiciones AM, obteniéndose una potencia de 8.4mW/cm² (en la literatura se reporta 10mW/cm² para lámparas de características eléctricas similares). ¹⁰⁵ La Figura 48B muestra el montaje de la lámpara en un módulo de iluminación de manufactura casera.

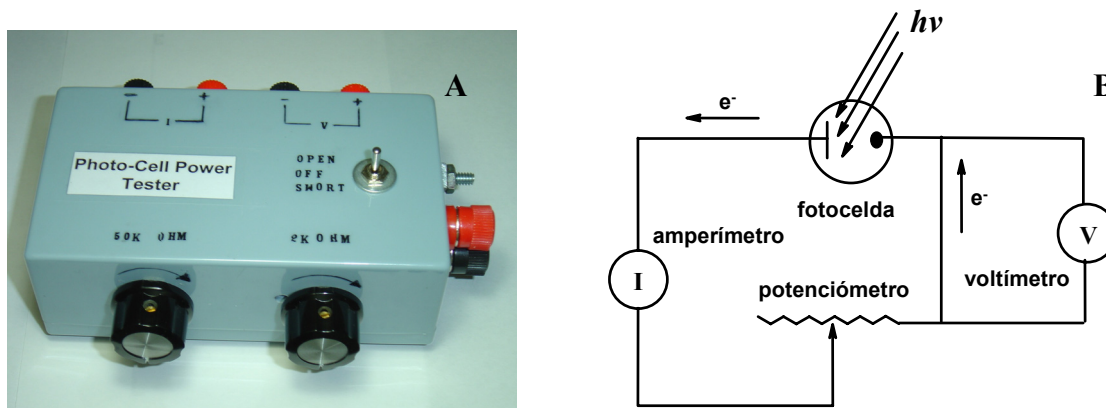


Figura 47. (A) Potenciómetro variable de manufactura casera empleado para la obtención de curvas de descarga $j-E$. (B) Circuito equivalente básico que describe el funcionamiento del potenciómetro.

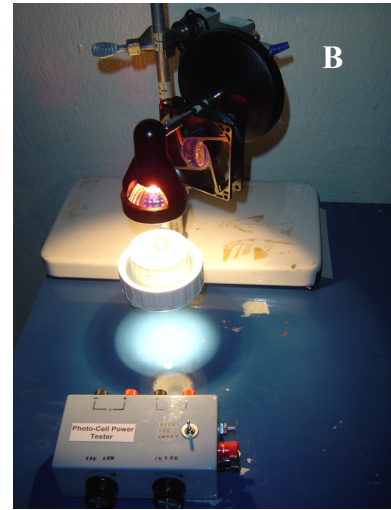
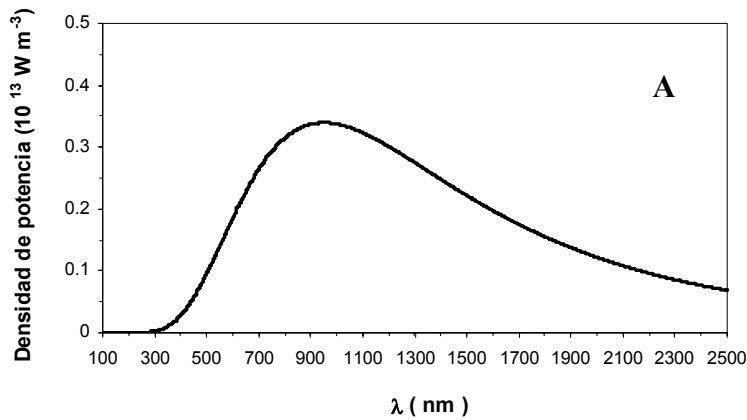


Figura 48. (A) Distribución espectral de la lámpara MR-16 halógeno-tungsteno 50W a 12V marca GE considerando la emisión de un cuerpo negro a 3050K. (B) Módulo de iluminación empleado para la obtención de curvas de descarga ($j-E$) y de transitorios de fotovoltaje a circuito abierto (E_{OC} vs. t).

2.2 Resultados y discusión

2.2.1 Análisis de Mott-Schottky

Con la finalidad de estimar el potencial de banda plana que los electrodos nanocristalinos de TiO_2 tendrán en una celda fotoelectroquímica de almacenamiento de energía solar, diagramas de Mott-Schottky (MS) fueron obtenidos (Figura 49) para un electrodo sintetizado por EPD durante 40s de depósito siguiendo la metodología expuesta en la sección 2.3.5 del capítulo 1. El intervalo de frecuencias adecuado para la construcción de dichos diagramas se eligió nuevamente a partir de una curva logarítmica de capacitancia C vs. frecuencia (Figura 50A) en aquella zona donde la dispersión capacitiva sea mínima con la variación de frecuencia. Además, esta representación también proporcionó un valor adecuado para la capacitancia de Helmholtz (C_H).

De acuerdo con el modelo de Bisquert²⁷ que describe el comportamiento capacitivo de electrodos nanoparticulados semiconductores no iluminados (sección 1.2.3, capítulo 1), el potencial de banda plana E_{fb} puede ser estimado mediante diagramas de MS y la siguiente ecuación

$$E_{fb} = E'_{fb} + \frac{N_D e_0 \epsilon_{OTE} \epsilon_0}{2C_H^2} \quad (78)$$

que expresa el efecto de desplazamiento de este parámetro por acción de la capacitancia de Helmholtz C_H , generada a su vez por la alta densidad de dopantes N_D que caracteriza a estas superficies. Entonces, asumiendo que $C_H \approx 12 \mu F/cm^2$ (Figura 50A) y $N_D \approx 1.394 \times 10^{21} cm^{-3}$ (Tabla 5, sección 2.3.5, capítulo 1) mientras que E'_{fb} es el potencial de banda plana aparente observado en las curvas de MS extrapoladas hasta interceptar al eje de potencial (Figura 49), el potencial de banda plana es estimado como $E_{fb} = -0.82 V$ vs. $Fc^+|Fc$.

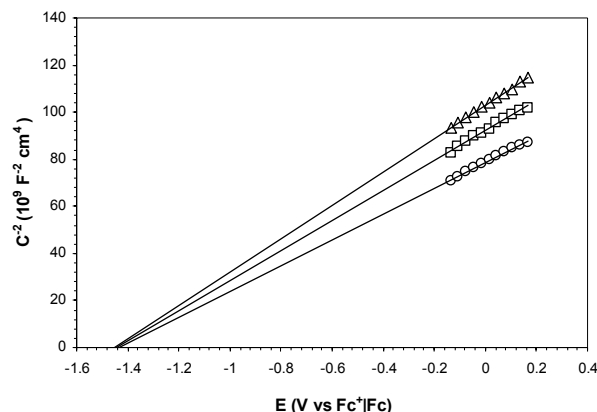


Figura 49. Diagramas de Mott-Schottky obtenidos para un electrodo nanocristalino de TiO_2 crecido vía EPD durante 40s de depósito, sumergido en PC + KClO_4 0.05M a 298K. La perturbación alternante fue de 5 mV bajo frecuencias de (O) 90, (\square) 60, y (Δ) 30Hz, seleccionados con base en la curva C vs. frecuencia mostrada en la Figura 50A.

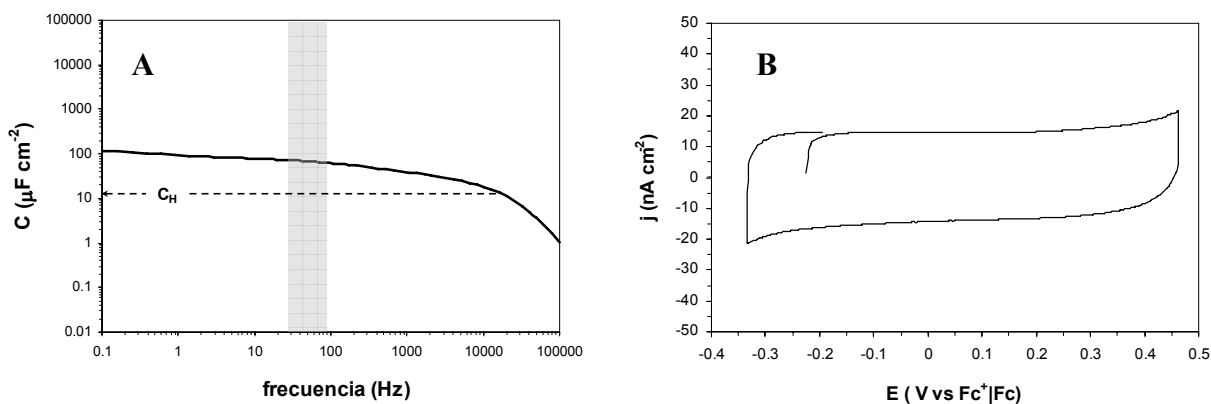


Figura 50. (A) Curva logarítmica de C vs. frecuencia para una película nanocristalina de TiO_2 sintetizada por EPD durante 40s de depósito, construida a partir de los datos del espectro de EIS en PC + KClO_4 0.06M a 298K (no mostrado pero similar al de la Figura 22B, sección 4.2, capítulo 1). El potencial interfacial aplicado (-0.1V vs. Fc^+/Fc) fue seleccionado en la región no faradaica del respectivo voltamperograma cíclico (B, $dE/dt = 100$ mV/s, 298K) para el mismo electrodo y electrolito, así como una perturbación alternante de 5 mV. La zona sombreada en (A) muestra el intervalo de frecuencias adecuado para la obtención de diagramas de Mott-Schottky (Figura 49) mientras que la línea segmentada indica un valor adecuado para la capacitancia de Helmholtz C_H .

2.2.2 Energética de celdas fotoelectroquímicas para almacenamiento de energía

Experimentos de espectroscopia de fotocorriente (PS) fueron llevados a cabo en una celda ensamblada como la que se muestra en la Figura 46 llena con un medio electrolítico conformado por PC + 0.06M KClO_4 . La energía del bandgap para el fotoánodo fue estimada a partir de la intersección que la zona recta de un gráfico $[\text{IPCE} \times h\nu]^{1/2}$ vs. $h\nu$ (Figura 51) presenta con el eje de las abcisas, tal como lo predice la proporción 44^{64,65} (sección 2.3.4, capítulo 1)

$$(IPCE \times hv)^{1/2} \propto (hv - \varepsilon_g) \quad (44)$$

donde la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE) se define como la ecuación 43 (sección 2.3.4, capítulo 1) ⁶³

$$IPCE(\lambda)\% = \frac{1240(V \cdot nm) \times j_{ph}}{\lambda \times I_0} \quad (43)$$

De esta forma, el bandgap calculado mediante esta aproximación es de $\varepsilon_g = 2.85$ eV, un valor desplazado ~ 0.37 eV en sentido rojo a partir del valor típico para TiO₂ anatasa con niveles de dopado bajos (3.22 eV).³⁷ Este resultado indica que un 30% del nivel de dopado alcanzado en el proceso de EPD (Ti^{III} : Ti^{IV} = 0.04 : 99.96) no es fotoactivado cuando las películas de TiO₂ se iluminan a través del OTE (Tabla 3, sección 2.3.3, capítulo 1). Esta observación ha sido reportada previamente, y se ha interpretado típicamente como la pérdida de potencia de la luz incidente por absorción y reflexión en el vidrio que forma parte del OTE. ⁶³

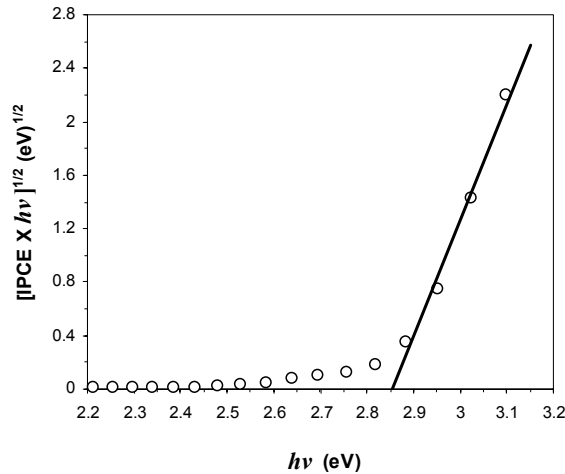


Figura 51. Curva $[IPCE \times hv]^{1/2}$ vs. hv para una película de TiO₂, preparada por EPD durante un tiempo de depósito de 40s, en PC + 0.06M KClO₄ a 298 K. La irradiación de la superficie del TiO₂ fue efectuada a través del soporte conductor (OTE).

Con base en los resultados del análisis de las curvas de MS y de PS, fue posible construir el diagrama energético que aparece en la Figura 52A, sugiriendo que termodinámicamente es posible la construcción de una celda fotoelectroquímica de almacenamiento directo de energía solar (PECS). No obstante, una inspección detallada del diagrama energético mostrado en esta figura indica que las eficiencias de almacenamiento en un dispositivo fotovoltaico ensamblado con un fotoánodo de TiO₂ desnudo serían muy bajas. En primera instancia, un gran número de los electrones (e⁻) que pasen de la banda de valencia (bv) a la de conducción (bc) vía fotoexcitación del bandgap serían frecuentemente recombinados a través de los estados superficiales presentes en el TiO₂ (ss) con energía E_{ss} , haciendo que el fotopotencial máximo de celda (U_0) sea muy limitado. Por otro lado, la carga positiva (+) debida a los huecos dejados en la bv se concentrará en la superficie del TiO₂ y en contacto directo con el electrolito, incrementando la probabilidad de que los electrones sean instantáneamente secuestrados por el par redox en disolución.

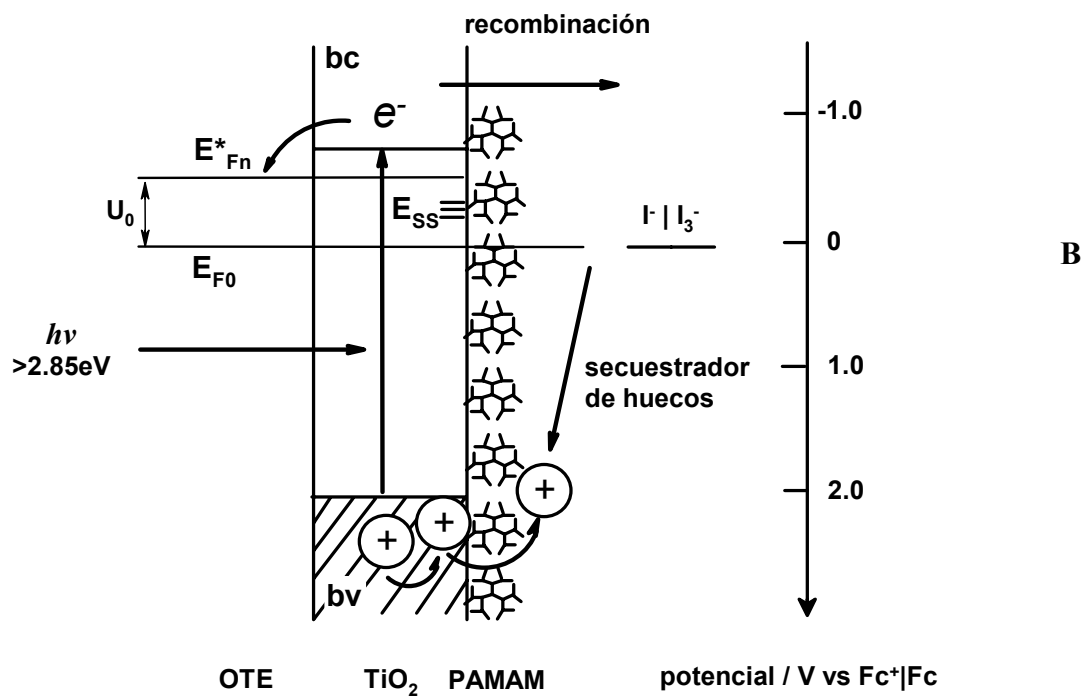
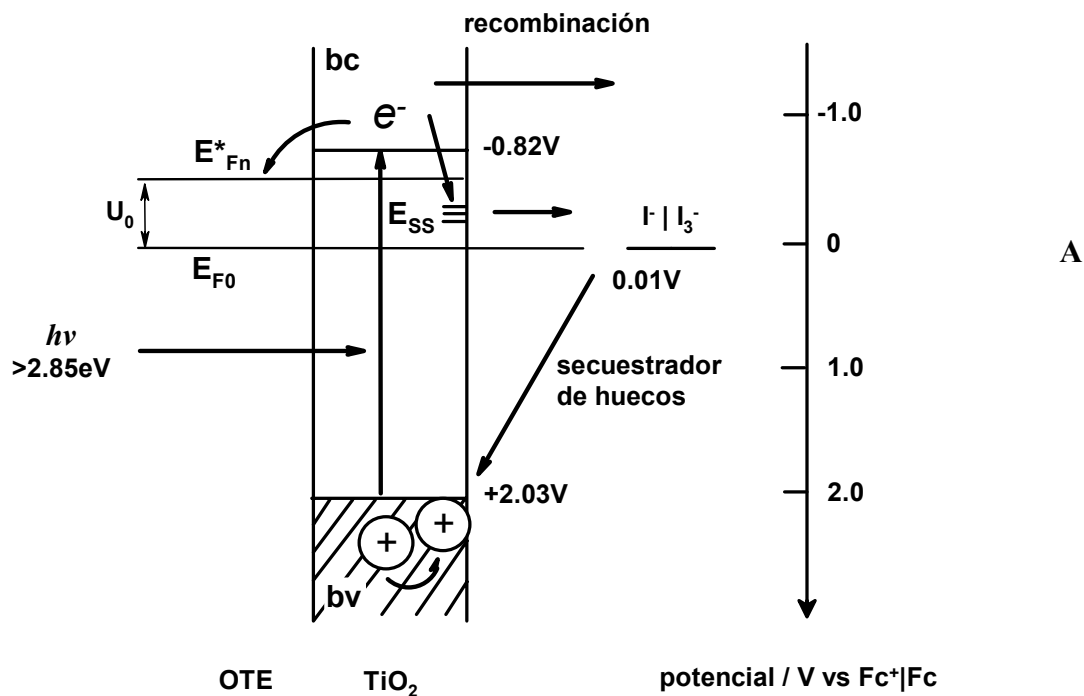


Figura 52. Diagramas energéticos para celdas fotoelectroquímicas de almacenamiento de energía solar con base en electrodos nanocristalinos de TiO_2 y un medio electrolítico que contiene el par redox $\text{I}_3^- | \text{I}^-$. El fotoánodo puede estar (A) desnudo o (B) modificado con un recubrimiento dendrítico. La diferencia entre los cuasi-niveles de Fermi en obscuridad E_{F0} y bajo iluminación E_{Fn}^* define el fotopotencial de celda U_0 .

Por lo tanto, la funcionalización superficial de los fotoánodos de TiO_2 con materiales dendríticos (Esquema 3 y Figura 52B) es propuesta como una opción viable para la construcción de barreras cinéticas que disminuyan la frecuencia de eventos de recombinación electrónica desde la banda de conducción hacia el electrolito vía pasivación de los estados superficiales del semiconductor (sección 1.1.5), incrementando así el desempeño de los dispositivos fotocapacitivos (Figura 52B). Asimismo, se espera que los caracteres parcialmente dieléctrico del interior y polar de los grupos periféricos presentes en las capas dendríticas, promuevan una cinética de secuestro de carga positiva proveniente de los huecos dejados en la *bv* del TiO_2 lo suficientemente lenta como para maximizar el tiempo de separación de carga interfacial.

2.2.3 Funcionalización superficial de películas de TiO_2 con materiales dendríticos

Dendrimeros de poliamidoamida (PAMAM) con generaciones 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5 fueron confinados químicamente a la superficie de electrodos nanocristalinos de TiO_2 de acuerdo al protocolo presentado en la sección 2.1. La ruta de modificación superficial presentada en el esquema 3 fue seguida paso a paso mediante espectroscopia de infrarojo (FTIR) en modo de reflectancia especular (Figura 53).

La Figura 53A muestra el espectro de infrarojo para una superficie nanoparticulada de TiO_2 después del proceso de hidrólisis ácida, en la cual puede observarse la vibración de estiramiento característica del enlace O-H de hidroxilo en 3414cm^{-1} .¹²⁵ Posteriormente (Figura 53B), el crecimiento superficial del polisiloxano de 3-aminopropil-trietoxisilano (APS) pudo ser identificado a partir de las vibraciones de alargamiento para C-H de CH_3 en 2972 y 2871cm^{-1} , de deformación para NH_2 en 1572cm^{-1} y de alargamiento para Si-O-Si en 1128cm^{-1} .^{125,126} En los siguientes pasos de modificación (Figuras 53C-53G), la presencia superficial de los materiales dendríticos es puesta en evidencia vía la atenuación de las vibraciones de alargamiento para C-H de CH_3 y para Si-O-Si, así como la aparición de vibraciones de alargamiento para C=O en 1642cm^{-1} y para N-H en 1557cm^{-1} asociados a los grupos amida $\text{NH}(\text{C}=\text{O})$ de los dendrimeros.¹²⁷ Complementariamente, la presencia de los grupos COO^- en la periferia de estas moléculas cascada fue identificada mediante la aparición de dos frecuencias de vibración características en 1614cm^{-1} (débil) y 1400cm^{-1} , separadas por una brecha energética $\Delta=214\text{cm}^{-1}$.¹²⁸ La generación del enlace amido por acción del EDC entre los grupos COO^- de los dendrimeros y los NH_2 del polisiloxano superficial, fue revelada cuando experimentos control en ausencia de EDC mostraron espectros de infrarojo exentos de las vibraciones de alargamiento correspondientes a enlaces C=O y N-H de grupos amida, así como aquéllas correspondientes a grupos COO^- .

Con base en los resultados anteriores, la funcionalización superficial de electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO_2 con polímeros de tipo poliamidoamida o PAMAM queda demostrada, de forma tal que pudieron ser empleados para ensamblar celdas fotoelectroquímicas con propiedades fotocapacitivas.

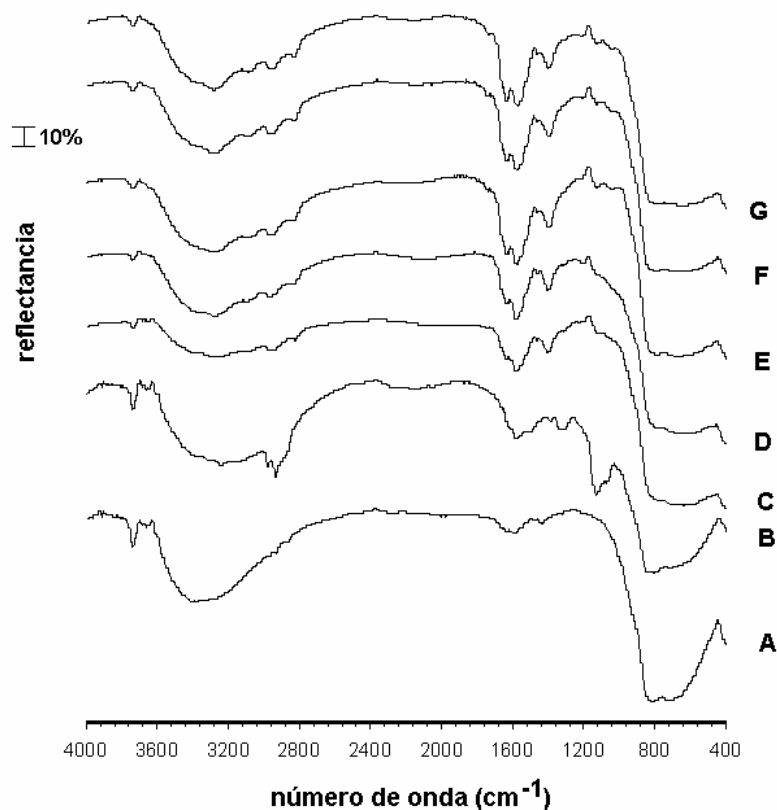


Figura 53. Espectros de infrarrojo de reflectancia especular para el seguimiento paso a paso del protocolo de modificación superficial de electrodos nanocristalinos de TiO_2 (ver esquema 3). Los tratamientos fueron (A) hidrólisis ácida, (B) polisiloxilación y (C-G) confinamiento covalente de dendrímeros PAMAM generación 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5, respectivamente.

2.2.4 Eficiencias de almacenaje y conversión de los dispositivos fotocapacitivos

Curvas de descarga ($j-E$) fueron obtenidas para celdas fotoelectroquímicas ensambladas con fotoánodos de TiO_2 recubiertos con dendrímeros de diferente generación, con la finalidad de averiguar si su eficiencia de conversión y almacenaje de energía luminosa podría ser una función del tamaño dendrítico.

La Figura 54 revela que el dispositivo fotocapacitivo ensamblado con un fotoánodo de TiO_2 desnudo presenta un factor de llenado ff (ver ecuación 72) pequeño indicando una eficiencia de almacenaje de energía marginal, tal como lo demuestran los limitados valores de fotopotencial a circuito abierto E_{OC} y la densidad de corriente a circuito abierto j_{SC} . Asimismo, este resultado sugiere que la frecuencia de recombinación electrónica vía estados superficiales localizados en el TiO_2 nanoparticulado es muy alta. Sin embargo, el factor de llenado pudo ser mejorado sustancialmente cuando una capa de polisiloxano fue formada superficialmente sobre el TiO_2 (Figura 54B), sugiriendo que la acción de estos materiales consiste en regular la frecuencia de recombinación electrónica a partir de los estados ocupados en la banda de conducción del OTE.⁸⁴ Acto seguido, la confinación química de materiales dendríticos tipo PAMAM sobre la superficie de TiO_2 polisiloxilanzada (Figura 54C-54G), permite ajustar la eficiencia global de conversión energética ξ de los dispositivos

fotocapacitivos, maximizando su desempeño cuando se emplean dendrímeros de generación 4.5 (Tabla 6) sugiriendo la pasivación de una gran cantidad de estados superficiales presentes en la estructura del TiO₂. Los resultados experimentales de EIS descritos en la siguiente sección apoyan estos razonamientos.

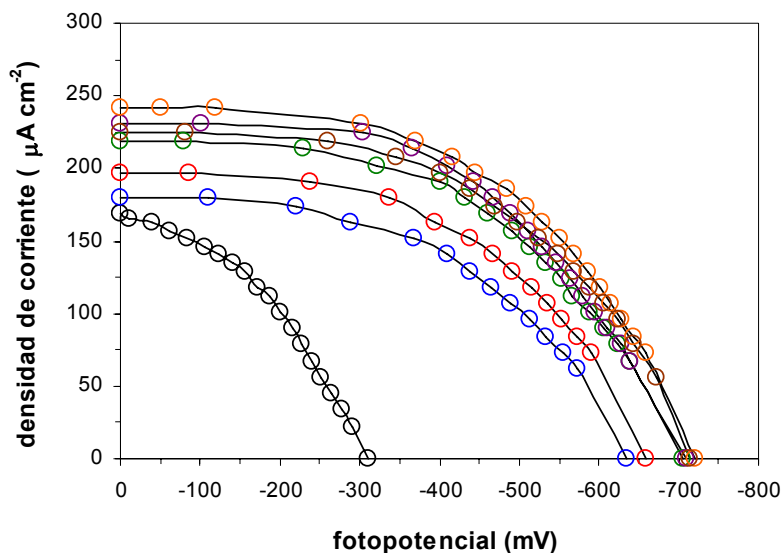


Figura 54. Curvas de descarga (j - E) obtenidas a 298K para dispositivos fotocapacitivos con base en fotoánodos de TiO₂ nanoparticulado desnudo (○), polisiloxilizado (●), o modificado con una capa de dendrímeros PAMAM generaciones 0.5 (●), 1.5 (●), 2.5 (●), 3.5 (●), y 4.5 (●). La irradiación luminosa (400-800nm) se llevó a cabo a través del soporte transparente (OTE) con una potencia efectiva de 5.88 mW/cm² que considera la pérdida del 30% de la potencia original de la luz incidente al atravesar dicho soporte.

Tabla 6. Parámetros de eficiencia de almacenaje y conversión para dispositivos fotocapacitivos construidos con electrodos nanoparticulados de TiO₂ modificados con polisiloxano de APS y dendrímeros PAMAM de generación Gn=0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5.

Capa	$-E_{oc} / V$	$j_{sc} / mA cm^{-2}$	^a ff	^b ξ (%)
^c ninguna	0.31	0.17	0.38	0.34
APS	0.63	0.18	0.53	1.02
APS+Gn0.5	0.66	0.19	0.52	1.11
APS+Gn1.5	0.70	0.22	0.50	1.31
APS+Gn2.5	0.71	0.23	0.51	1.41
APS+Gn3.5	0.72	0.24	0.52	1.53
APS+Gn4.5	0.71	0.22	0.58	1.54

^a calculado con base en la ecuación 72.

^b calculado con base en la ecuación 73, donde $P_{input} = 5.88 mW/cm^2$.

^c TiO₂ sin modificar.

2.2.5 Recombinación electrónica y tiempo de respuesta de los fotocapacitores

Espectros de EIS para los dispositivos fotocapacitivos estudiados fueron obtenidos bajo iluminación constante (400-800nm, 5.88 mW/cm²) y en estado cuasi-estacionario. La Figura 55 muestra las representaciones en modo Bode-Fase de los espectros permitiendo evaluar el efecto que cada uno de los pasos de modificación descritos en el esquema 3, tiene sobre las propiedades electroquímicas de la interfase formada entre un electrodo nanocrystalino de TiO₂ y el electrolito. Con esta finalidad, el circuito equivalente que aparece en la Figura 56 fue computacionalmente ajustado a los espectros experimentales.

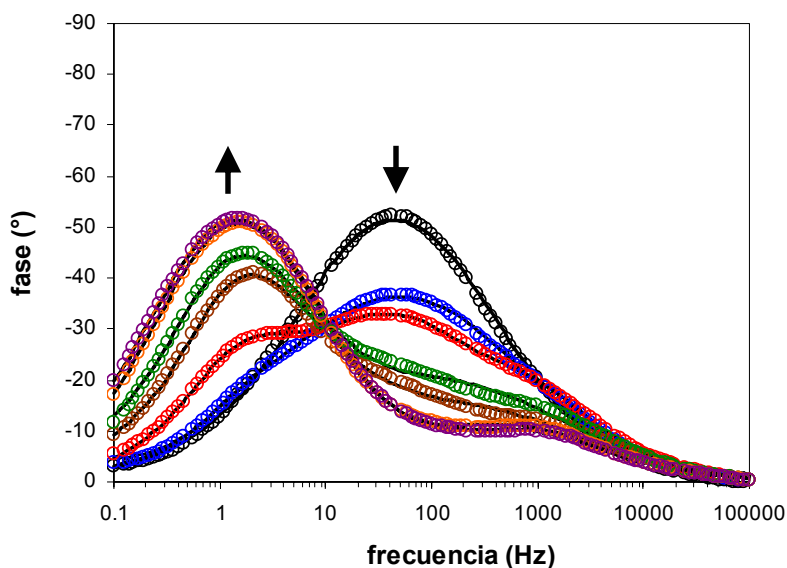


Figura 55. Espectros de EIS en modo Bode-Fase obtenidos a 298K para dispositivos fotocapacitivos con base en fotoánodos de TiO₂ nanoparticulado desnudo (○), polisiloxilanzado (○), o modificado químicamente con una capa de dendrímeros PAMAM generaciones 0.5 (○), 1.5 (○), 2.5 (○), 3.5 (○), y 4.5 (○), bajo iluminación constante (400-800nm, 5.88 mW/cm²). El potencial de celda aplicado fue idéntico al de circuito abierto E_{OC} , mientras que la frecuencia de la perturbación alterna con magnitud de 10mV fue variada entre 100kHz-100mHz. Las líneas continuas muestran el ajuste del circuito equivalente mostrado en la Figura 56 a los espectros experimentales.

Una inspección cuidadosa de la Figura 55 revela que en la región de frecuencias altas es posible identificar el acoplamiento de la capacitancia C_{Pt} y de la resistencia a la transferencia de carga R_{Pt} para la interfase OTE+Pt|electrolito. Un segundo acoplamiento es observado en la región de frecuencias bajas asociado a la línea de transmisión formada por la capacitancia química $C_{\mu}(=c_{\mu}L)$, la resistencia a la recombinación $R_{rec}(=r_{rec}L)$ y la resistencia a la conducción electrónica $R_t(=r_tL)$ en la interfase TiO₂|electrolito. Complementariamente, un tercer acoplamiento tiene lugar en regiones de frecuencia intermedia, relacionado a la capacitancia C_{OTE} y a la resistencia a la transferencia de carga R_{OTE} para la interfase OTE|electrolito|TiO₂.

Con base en lo anterior, la desaparición secuencial del acoplamiento que aparece hacia frecuencias intermedias de los espectros mostrados en la Figura 55

como función del recubrimiento superficial del TiO_2 con especies orgánicas (flecha orientada hacia abajo), puede interpretarse como una disminución de la probabilidad de recombinación electrónica a partir de los estados ocupados en la banda de conducción del OTE. Por otro lado, la desaparición del acoplamiento observado hacia regiones de frecuencia baja en los mismos espectros (flecha orientada hacia arriba), no sólo sugiere una disminución de la frecuencia de recombinación electrónica vía estados superficiales localizados en el TiO_2 , sino también un posible incremento del tiempo de respuesta del sistema o tiempo de vida del electrón $\tau_\mu (= C_\mu R_{rec})$. En este último caso, los valores de densidad de carga acumulada en la interfase TiO_2 |electrolito (C_μ) para los recubrimientos con dendrímeros de mayor tamaño (generación 4.5), indican que su magnitud será significativamente mayor con respecto a la carga almacenada en las interfases OTE|electrolito (C_{OTE}) o bien OTE+Pt|electrolito (C_{Pt}).

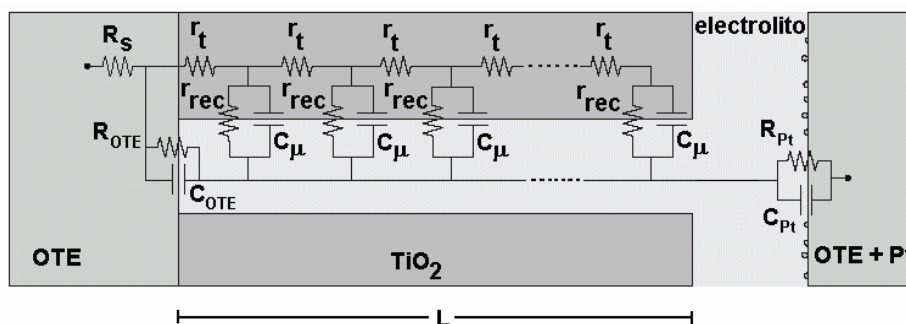
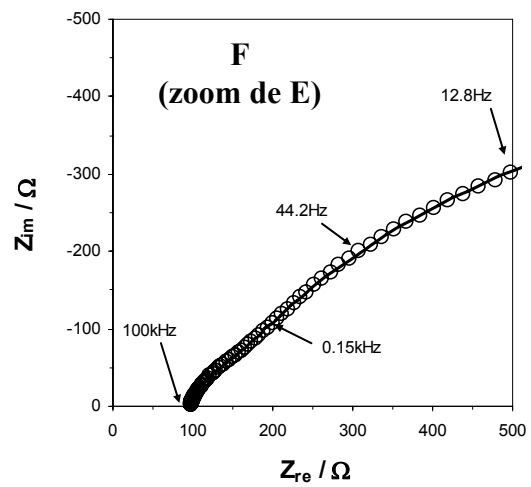
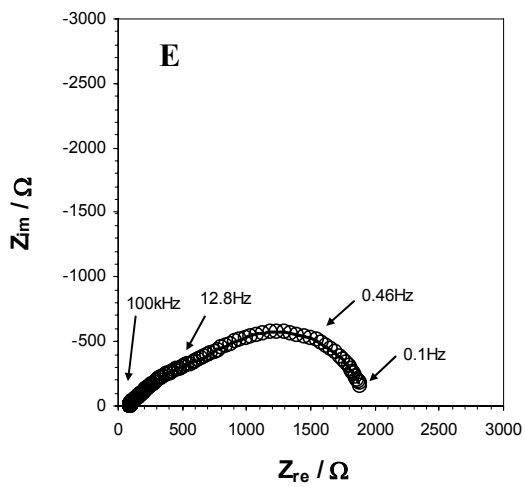
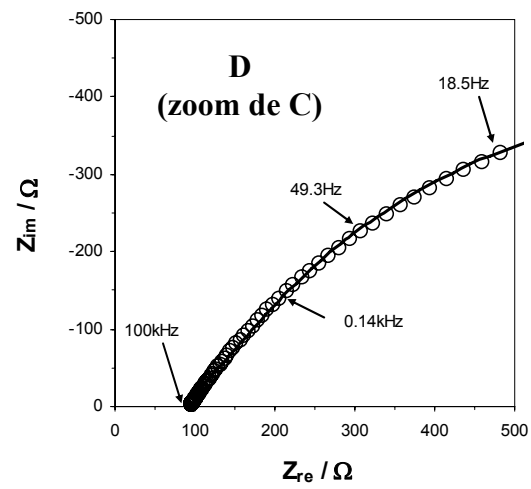
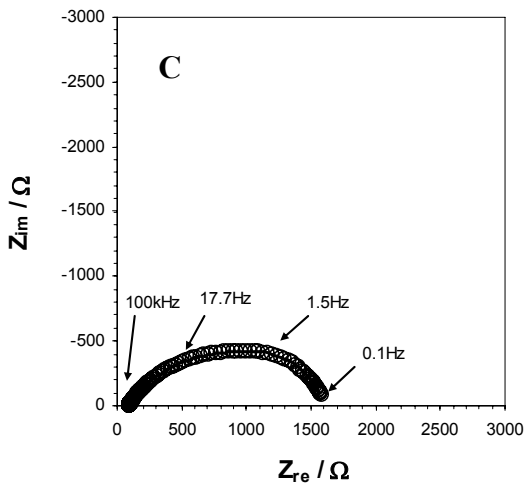
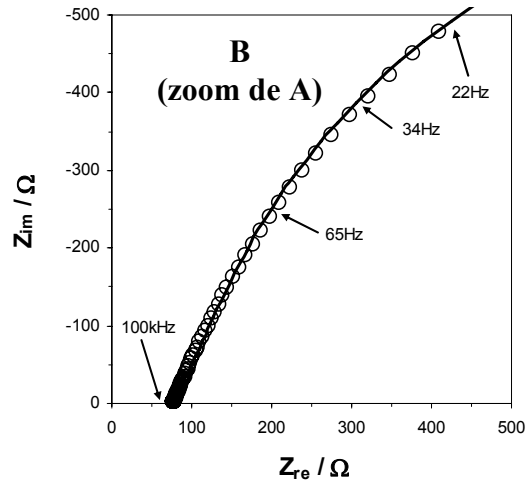
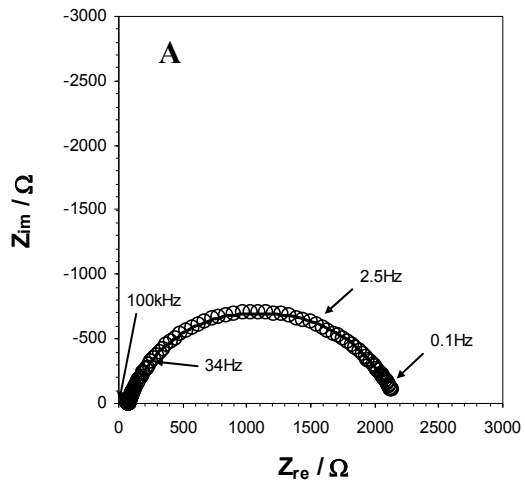
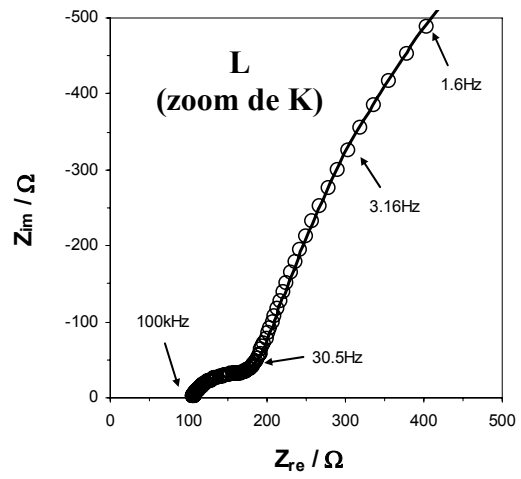
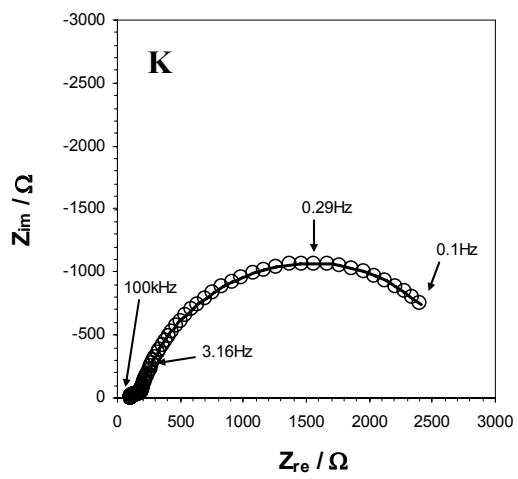
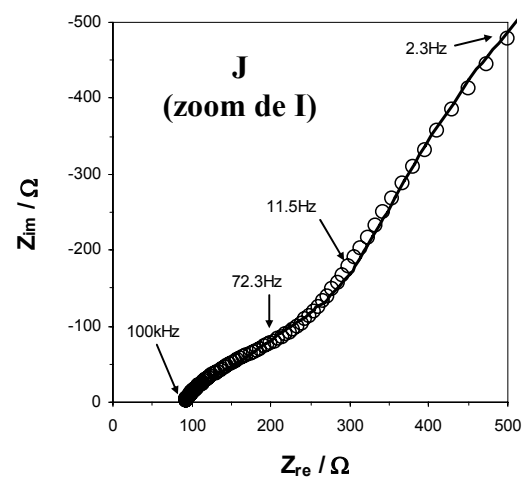
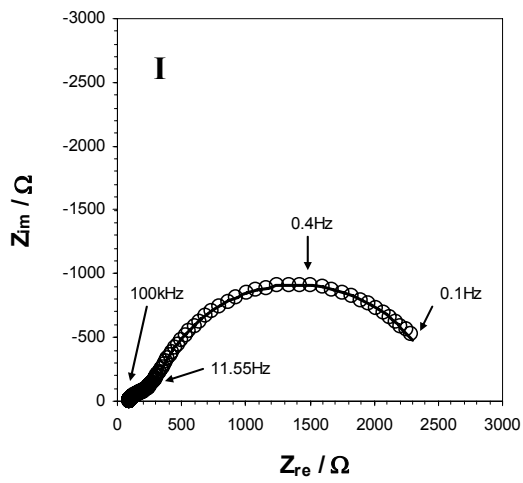
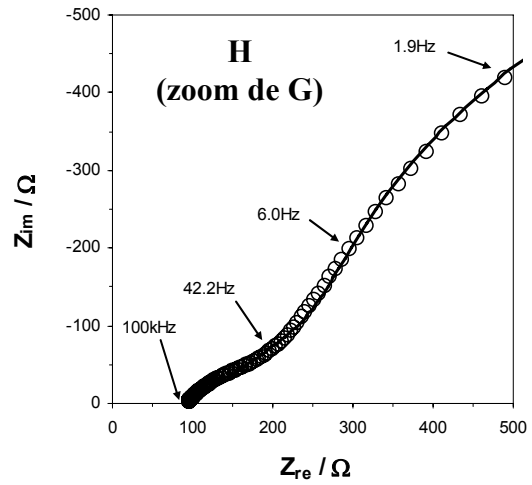
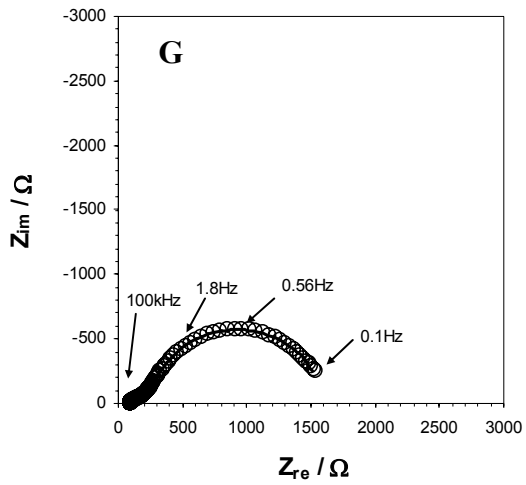


Figura 56. Circuito equivalente para ser ajustado a los espectros de EIS obtenidos de los dispositivos fotocapacitivos con base en fotoánodos de TiO_2 nanoparticulado desnudos o modificados químicamente con una capa de dendrímeros PAMAM. El significado de los elementos del circuito fue detallado en la sección 1.1.6. El efecto de la impedancia de difusión en el bulbo de la disolución Z_d se considera mínimo para una perturbación pequeña de potencial (5-10mV).⁹⁰

En resumen, para recubrimientos con los dendrímeros de menor tamaño, los espectros de EIS en su representación de Nyquist deben mostrar tres semicírculos que denotan el mismo número de constantes de tiempo del sistema bajo estas condiciones (Figura 57E-F). En contraste, para recubrimientos con los dendrímeros de mayor tamaño sólo dos semicírculos deben observarse denotando el mismo número de constantes de acoplamiento del sistema para esta nueva situación (Figuras 57G-H, 57I-J, 57K-L, 57M-N).

Los resultados del ajuste del circuito equivalente mostrado en la Figura 56 a los espectros experimentales observados en las Figuras 55 y 57 se encuentran condensados en la Tabla 7, indicando claramente que la frecuencia de recombinación electrónica se minimiza al mismo tiempo que la fotocapacitancia del dispositivo es maximizada para recubrimientos con los dendrímeros de mayor masa molecular (generación 4.5). Asimismo, el incremento en los tiempos de vida del electrón τ_n (o de respuesta del sistema) mostrados en la Tabla 8 calculados a partir de curvas de transitorios de fotopotencial normalizado (Figura 58), apoyan la interpretación de los resultados de EIS.





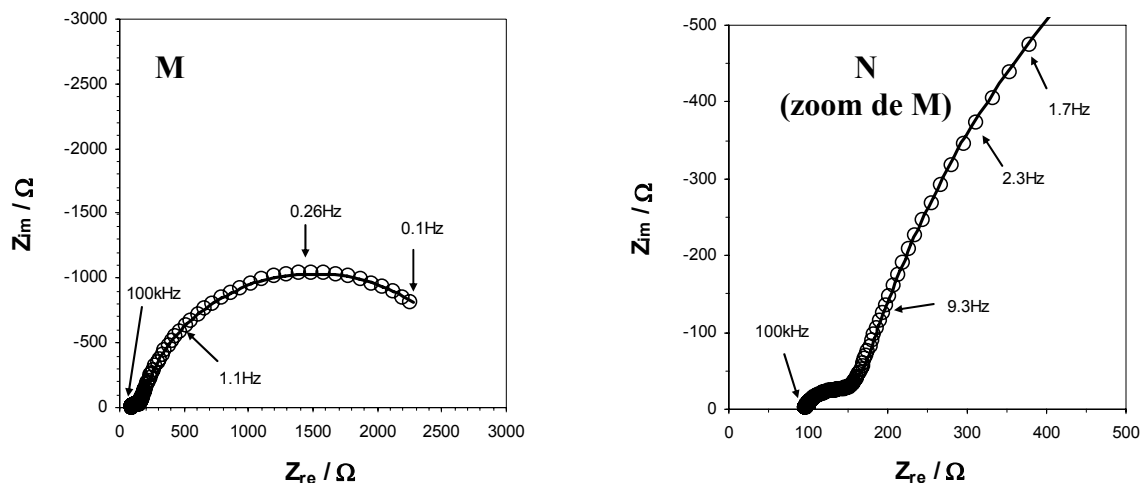


Figura 57. Espectros de EIS en modo Nyquist obtenidos a 298K para dispositivos fotocapacitivos con base en fotoánodos de TiO_2 nanoparticulado (A-B) desnudo, (C-D) polisiloxilanizado, o modificado químicamente con una capa de dendrímeros PAMAM generaciones 0.5 (E-F), 1.5 (G-H), 2.5 (I-J), 3.5 (K-L), y 4.5 (M-N), bajo iluminación constante (400-800nm, 5.88 mW/cm^2). El potencial de celda aplicado fue idéntico al de circuito abierto E_{OC} , mientras que la frecuencia de la perturbación alterna con magnitud de 10mV fue variada entre 100kHz-100mHz. Las líneas continuas muestran el ajuste del circuito equivalente de la Figura 56 a los espectros experimentales.

Tabla 7. Parámetros resultantes del ajuste del circuito equivalente mostrado en la Figura 56 a los espectros de EIS (Figuras 55 y 57), obtenidos para dispositivos fotocapacitivos ensamblados con base en fotoánodos de TiO_2 nanoparticulado desnudos o modificados con una capa de dendrímeros PAMAM generación $G_n = 0.5, 1.5, 2.5, 3.5$ y 4.5 .

Capa	R_{OTE} $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	C_{OTE} $\mu\text{F cm}^{-2}$	R_{rec} $\Omega \text{ cm}^2$	C_μ mF cm^{-2}	${}^c R_t$ $\Omega \text{ cm}^2$	R_{Pt} $\Omega \text{ cm}^2$	C_{Pt} $\mu\text{F cm}^{-2}$
^d ninguna	0.165 ± 0.006	130.91 ± 1.76	^a	^a	^a	12.47 ± 0.43	6.38 ± 0.27
APS	0.102 ± 0.005	92.53 ± 0.26	172.15 ± 5.40	0.366 ± 0.003	3.48 ± 0.47	17.81 ± 0.51	8.94 ± 0.21
APS+Gn0.5	0.103 ± 0.003	85.27 ± 0.16	237.94 ± 9.13	0.656 ± 0.011	3.28 ± 0.67	22.26 ± 0.92	14.30 ± 0.35
APS+Gn1.5	^b	^b	247.91 ± 7.65	0.988 ± 0.001	3.19 ± 0.22	28.42 ± 1.41	59.91 ± 0.33
APS+Gn2.5	^b	^b	395.38 ± 3.56	0.868 ± 0.003	2.56 ± 0.10	40.25 ± 1.62	65.19 ± 0.20
APS+Gn3.5	^b	^b	479.26 ± 7.12	1.081 ± 0.002	5.37 ± 0.75	14.08 ± 0.46	23.80 ± 0.14
APS+Gn4.5	^b	^b	477.31 ± 5.34	1.268 ± 0.002	3.60 ± 0.68	11.11 ± 0.37	25.22 ± 0.16

^a no acumulación de carga en la interfase TiO_2 |electrolito.

^b no acumulación de carga en la interfase OTE|electrolito| TiO_2 .

^c $R_s = (13.47 \pm 0.37) \Omega \text{ cm}^2$

^d TiO_2 sin modificar.

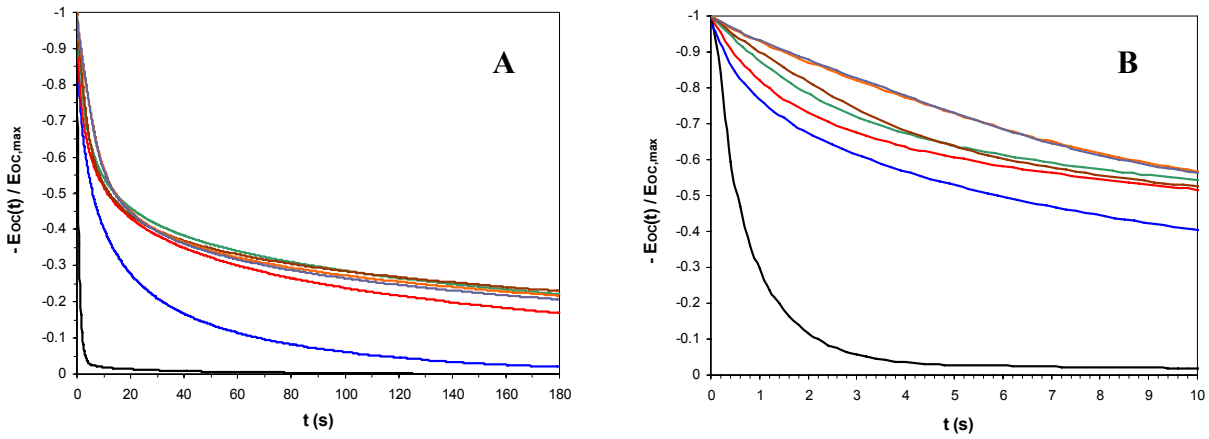


Figura 58. (A) Transitorios de fotopotencial a circuito abierto normalizado obtenidos a 298K para los dispositivos fotocapacitivos construidos con base en fotoánodos de TiO₂ nanoparticulado desnudo (—), polisiloxilanzado (—), o modificado con una capa de dendrímeros PAMAM generaciones 0.5 (—), 1.5 (—), 2.5 (—), 3.5 (—), y 4.5 (—). Tiempo de carga de 10s (400-800nm, 5.88 mW/cm²). (B) Acercamiento obtenido para la gráfica en (A).

Tabla 8. Tiempo de vida del electrón τ_n para los dispositivos fotocapacitivos ensamblados con base en fotoánodos de TiO₂ nanoparticulado desnudos o modificados con una capa de dendrímeros PAMAM generación Gn= 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5.

Capa	^a τ_n / ms	^b τ_n / ms
^d ninguna	^c 21.6	22.7
APS	63.0	60.4
APS+Gn0.5	156.1	152.9
APS+Gn1.5	245.0	247.6
APS+Gn2.5	343.2	346.6
APS+Gn3.5	518.1	520.1
APS+Gn4.5	605.2	604.6

^a estimado por EIS bajo iluminación en equilibrio cuasi-estacionarias y la ecuación $\tau_n = R_{rec} C_{\mu}$.

^b estimado mediante curvas de decaimiento de potencial a circuito abierto y la ecuación 63.

^c estimado con base en los valores de R_{OTE} y C_{OTE} .

^d TiO₂ sin modificar.

2.2.6 Estimación del recubrimiento dendrítico sobre TiO₂ polisiloxilanzado

Con la finalidad de averiguar si los compuestos dendríticos logran saturar la superficie de TiO₂ previamente modificada con un recubrimiento polisiloxilanzado de APS, los valores de la resistencia a la recombinación R_{rec} para cada tipo de dendrímico confinado al fotoelectrodo son una medida indirecta pero aproximada de la fracción de superficie Θ recubierta. De acuerdo con una modificación practicada a la ecuación previamente reportada por Crooks y colaboradores,¹²⁹ el parámetro Θ queda definido como

$$\Theta = (R_{rec} - R_{rec}^0) / R_{rec} \quad (79)$$

asumiendo que el recubrimiento con base en polisiloxano se encuentra homogéneamente distribuido en la superficie y es caracterizado por una resistencia a la recombinación R_{rec}^0 . Por otro lado, el recubrimiento con moléculas dendríticas de una superficie de TiO₂ polisiloxilanzada se puede expresar como

$$\Gamma = \Theta \times \Gamma_s \quad (80)$$

donde Γ_s representa el recubrimiento a saturación con dendrímeros bien empacados, parámetro que puede ser estimado teóricamente con base en datos puramente geométricos para cada dendrímico (asumiendo que no pierden su estructura globular, ver Figura 45) empleando la ecuación¹³⁰

$$\Gamma_s = (N_A \times a^*)^{-1} = (N_A \times \pi \times r_{dend}^2)^{-1} \quad (81)$$

donde N_A es el número de Avogadro y a^* el área especular ocupada por dendrímico como función del radio dendrítico r_{dend} (Figura 45) si se los considera esferas ideales. La Tabla 9 muestra los resultados de estos cálculos revelando que los mejores rendimientos de almacenaje energético, alcanzados por los dispositivos fotocapacitivos que involucran dendrímeros PAMAM G_n 3.5 o 4.5, corresponden recubrimientos dendríticos de la superficie polisiloxilanzada de alrededor del 64%.

Tabla 9. Fracción de TiO₂ polisiloxilanzado recubierto con materiales dendríticos.

Capa	^a Θ	$\Gamma_s / 10^{-11} \text{ mol cm}^2$	$\Gamma / 10^{-11} \text{ mol cm}^2$
APS	0	0	0
APS+Gn0.5	0.27	4.37	1.21
APS+Gn1.5	0.30	7.89	2.41
APS+Gn2.5	0.56	1.63	0.92
APS+Gn3.5	0.64	0.72	0.46
APS+Gn4.5	0.64	0.47	0.30

^a calculada a partir de los datos de la Tabla 7 donde $R_{rec}^0 = 172.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

2.2.7 Diagramas de Ragone y nivel de almacenaje energético de los fotocapacitores

El nivel de almacenaje energético por parte de un fotocapacitor puede ser comparado con el de otros dispositivos de conversión y almacenaje de energía electroquímica mediante los diagramas de Ragone (sección 1.1.7.3). Para ello, empleando los resultados de fotocapacitancia mostrados en la Tabla 7 así como las ecuaciones 74 y 76, los valores de la máxima densidad de energía almacenada o *energía específica* en un capacitor U_{SP} y de la densidad de potencia máxima disponible o *potencia específica* P_{SP} , fueron calculados (Tabla 10) para los dispositivos fotovoltaicos estudiados.

Tabla 10. Parámetros de energía acumulada para los dispositivos fotocapacitivos construidos con base en fotoánodos de TiO₂ modificados con dendrímeros PAMAM de generación Gn = 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5, bajo iluminación constante (400-800nm, 5.88 mW/cm²).

Capa	$-E_{OC} / V$	${}^a C_{SP} / F \cdot g^{-1}$	${}^b U_{SP} / W \cdot h \cdot kg^{-1}$	${}^c P_{SP} / 10^4 W \cdot kg^{-1}$
^d ninguna	0.31	0.21	0.003	0.28
APS	0.63	0.71	0.039	0.93
APS+Gn0.5	0.66	1.04	0.063	1.03
APS+Gn1.5	0.70	1.57	0.107	1.17
APS+Gn2.5	0.71	1.38	0.096	1.25
APS+Gn3.5	0.72	1.71	0.123	1.09
APS+Gn4.5	0.71	2.01	0.141	1.17

^a masa en gramos de TiO₂.

^b La capacitancia total C en el fotoánodo está definida por $C = C_{OTE} + C_{\mu}$.

^c Las resistencias totales en serie R_0 suman $R_0 = R_S + R_t$.

^d TiO₂ sin modificar.

Los resultados mostrados en las Tablas 8 y 10 revelan que los dispositivos fotocapacitivos que involucran el uso de los dendrímeros de generaciones más altas (3.5 y 4.5), han alcanzado una categoría equivalente a la de capacitores electroquímicos, en virtud de que muestran una energía específica cercana a 0.1 W·h·kg⁻¹, una potencia específica $\gg 10^4$ W·kg⁻¹ y una constante de tiempo de alrededor de 100ms como parámetros de comparación relevantes.¹³¹ Estas cualidades pueden ser localizadas en el círculo sombreado dibujado en los diagramas de Ragone mostrados en la Figura 59.⁹⁶ De esta manera, el funcionamiento de estos dispositivos puede considerarse adecuado, ya que durante un tiempo de iluminación de sólo 0.6 s alcanzan una capacidad de almacenaje promedio de 0.20 mF/cm² o bien, 0.22 C/g equivalentes al 5.3% de la fotocapacitancia máxima esperada (4.1 C/g), magnitud que corresponde a una potencia de luz incidente de 5.88 mW/cm². Por lo tanto, si consideramos que la fotocorriente de descarga a corto circuito no está limitada por difusión de los iones yoduro o triioduro dentro de la película de TiO₂ nanoporoso,⁶³ la carga teórica almacenada que se alcanzaría para una potencia de luz incidente de 100

mW/cm^2 ($\text{AM}1.5=1$ sol) sería de $3.7 \text{ C}/\text{g}$, valor comparable al idealmente esperado. En consecuencia, los dispositivos fabricados con base en fotoánodos de TiO_2 modificados con materiales dendríticos, son candidatos potenciales para su aplicación en el almacenaje directo de energía solar en virtud de que también responden de forma reversible tal como lo muestran los transitorios de fotopotencial sucesivos a circuito abierto mostrados en la Figura 60. Asimismo, los tiempos de cargado (10s) son significativamente menores que los reportados por los fotocapacitores de Miyasaka y Murakami (300s).

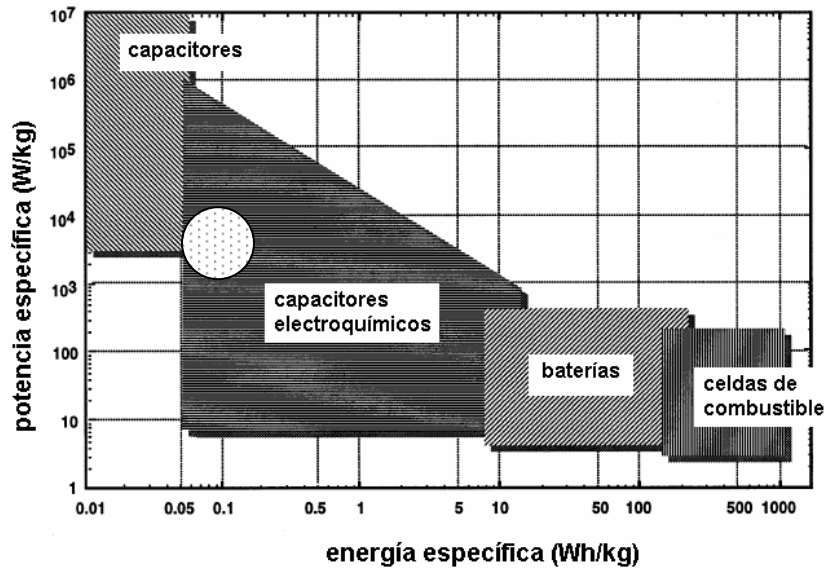


Figura 59. Situación energética (círculo sombreado) de los dispositivos fotocapacitivos fabricados con base en fotoelectrodos de TiO_2 recubiertos con materiales dendríticos, al ser comparados con otros dispositivos de almacenamiento y conversión de energía eléctrica en diagramas de Ragone.

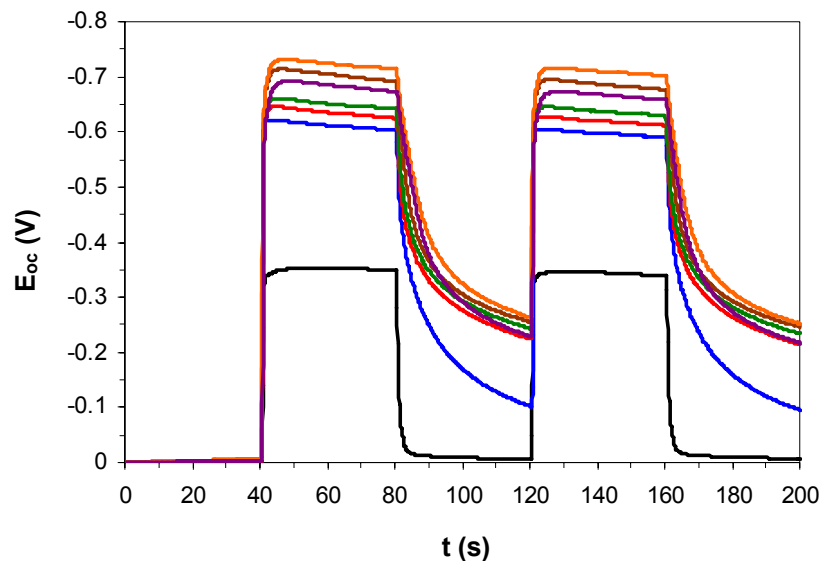


Figura 60. Transitorios de fotopotencial sucesivos a circuito abierto obtenidos a 298K para los fotocapacitores construidos con base en fotoánodos de TiO_2 nanoparticulado desnudo (—), polisiloxilanzado (—), o modificado con una capa de dendrímeros PAMAM generaciones 0.5 (—), 1.5 (—), 2.5 (—), 3.5 (—), y 4.5 (—). La lámpara se enciende (400-800nm, $5.88 \text{ mW}/\text{cm}^2$) a los 40 y 120 s, y se apaga a los 80 y 160 s.

3. Conclusiones

El crecimiento de recubrimientos con base en polisiloxanos y materiales dendríticos sobre la superficie de electrodos nanoestructurados de TiO_2 altamente dopados con átomos de Ti(III) , permitió la construcción de dispositivos fotocapacitivos para almacenamiento directo de energía solar en la que dicha capa orgánica funciona como una barrera cinética a la recombinación. Esto se reflejó en la disminución de la probabilidad de recombinación de electrones provenientes de la banda de conducción hacia el electrolito, debida primordialmente a que las capas orgánicas construidas con base en polisiloxanos y dendrímeros fueron realmente capaces de pasivar (bloquear) una gran cantidad de estados superficiales presentes en el substrato OTE que quedó expuesto al electrolito, así como en el TiO_2 nanoparticulado. Por otro lado, el diseño propuesto para la construcción de estos fotocapacitores tiene como ventaja el que su fase de carga se alcanza en sólo 10s aproximadamente. En consecuencia, es importante destacar que la aplicación de estos dispositivos es prometedora no sólo en el área del almacenaje directo de energía solar, sino también en el área de microelectrónica en virtud de su posible miniaturización.

4. Perspectivas a futuro

La aplicación real de los fotocapacitores aquí presentados aún no es un hecho debido a que es necesario tomar en cuenta algunos factores relevantes más como:

(A) La ventana de absorción del semiconductor debe ampliarse a toda la región de luz visible del espectro solar (3.10-1.55 eV). Este inconveniente podría ser eliminado empleando otros semiconductores nanoparticulados que, al igual que el TiO_2 , sean fotoestables por ejemplo Sb_2S_3 ($\epsilon_g \approx 2.2$), In_2S_3 ($\epsilon_g \approx 2.0$) o bien Bi_2S_3 ($\epsilon_g \approx 1.5$).

(B) La estabilidad térmica y estado de agregación de los dendrímeros de tipo poliamidoamina (PAMAM) ya que, por un lado, comienzan a descomponerse a partir de los 40°C , y por otro, se comercializan disueltos en metanol. Para salvar estos obstáculos, pueden usarse otros dendrímeros con una mayor estabilidad térmica y que puedan manipularse en estado sólido. Estas características las presentan los materiales dendríticos sintetizados por el grupo del Dr. George R. Newkome del Departamento de Ciencia de Polímeros dependiente de la Universidad de Akron (Akron, OH, USA), quien se ha interesado en el trabajo que el cideteq realiza en esta área poniendo amablemente a disposición de nuestro grupo de investigación una cantidad suficiente de sus compuestos, con la finalidad de evaluar su desempeño en los dispositivos fotocapacitivos que se han diseñado en nuestro laboratorio.

(C) El tiempo de vida útil de los dispositivos fotocapacitivos en función de ciclos de carga–descarga. En virtud de que se ha demostrado que el empleo de materiales dendríticos en celdas fotoelectroquímicas permite la construcción de dispositivos fotovoltaicos con eficiencia atractiva, estudios formales sobre este parámetro deben realizarse con celdas ensambladas que tomen en cuenta los puntos discutidos en los incisos (A) y (B).

(D) El costo de los dendrímeros aún es alto, pero en función de la gran cantidad de propiedades que se le han encontrado a este tipo de materiales, consideramos que en algunos años podría disminuir de forma importante.

Capítulo 3

Diseño y construcción de celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas con metalomacrocomplejos de terpiridina-Ru(II) para la conversión de energía solar en electricidad

“Probablemente haya sido desafortunado el hecho de que la física y la química estuvieran siempre separadas. Ahora, con la teoría cuántica y la mecánica ondulatoria y sus explicaciones sobre las interacciones atómicas, no hay realmente nada que las separe”

John C. Slater (1939)

1. 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 haluro de plata fueron sensibilizadas con tintes para producir películas fotográficas en blanco y negro.^{132,133}

El uso de la sensibilización con tintes en celdas fotoelectroquímicas (ver Figura 29B, sección 1.1.1, capítulo 2) 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.^{13,104,133} 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.^{13,63} 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 1999.¹³⁴

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.

1.1 Principio de operación de una celda solar sensibilizada con tintes

En su configuración más simple (Figura 61), las celdas solares sensibilizadas (DSSC) están construidas con un electrodo de vidrio conductor transparente cubierto por una película nanocrystalina 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 $I^- | I_3^-$ y un catalizador (típicamente Pt, PtO_x o grafito) confinado 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, pueden absorber menos del 1% de la luz incidente a los dispositivos.¹³ La solución a este problema fue desarrollado por el grupo de Grätzel, al usar un electrodo de TiO_2 nanocrystalino 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 61).

Teniendo esta configuración, un electrodo de TiO_2 con un grosor típico de $10\ \mu\text{m}$, tamaño de partícula promedio (así como el de los poros) en el orden de $20\ \text{nm}$, tiene un área superficial interna cientos de veces más grande que el área geométrica (electrodo plano) de un electrodo tradicional.¹³ 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 400nm (ver Figura 1, sección 1.1.1, capítulo 1), permitiendo que la mayor parte del espectro solar (ver sección 1.1.7, capítulo 2) esté disponible para las moléculas de tinte.

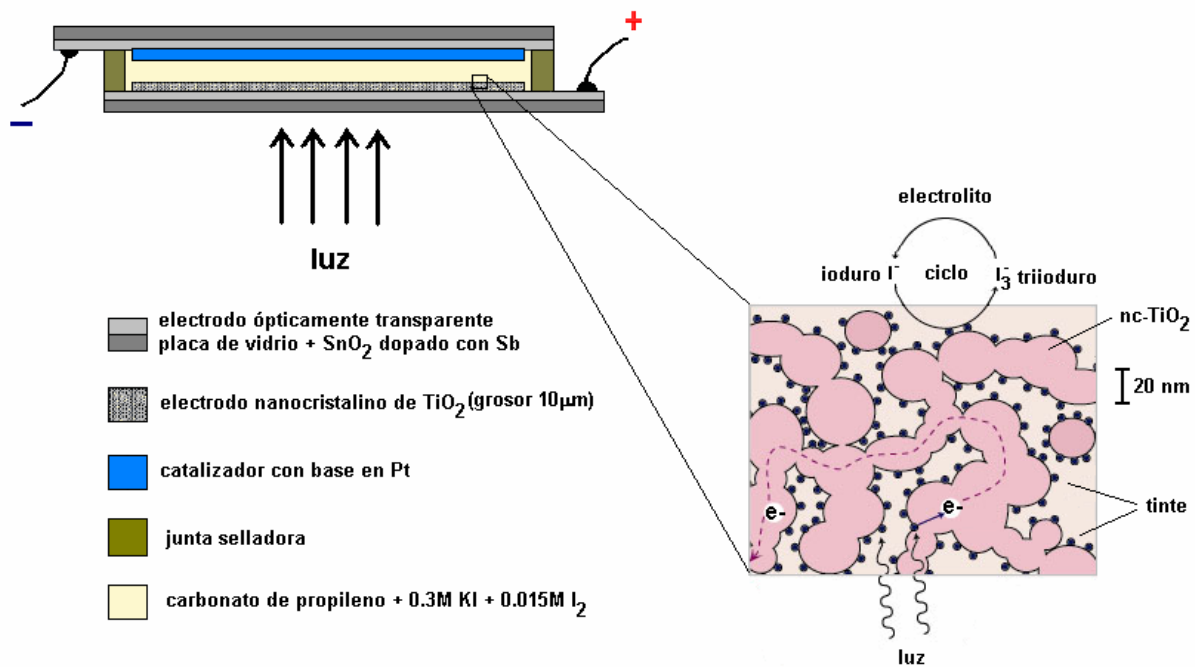
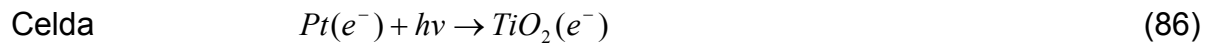


Figura 61. Representación esquemática de la estructura y componentes de una celda solar sensibilizada con tintes (DSSC).

Las DSSC exhiben ciclos de trabajo regenerativo (ver sección 1.1.1, capítulo 2), el cual se esquematiza en la Figura 62, 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 electrodo 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 triioduro 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: ¹³⁵



Debido a la posición de los niveles de energía en el sistema (Figura 62), 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. ¹³⁶

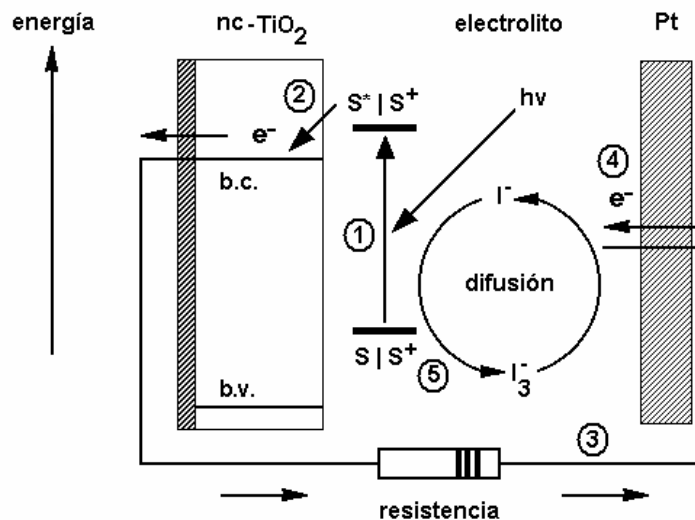


Figura 62. Principio de trabajo de una celda solar sensibilizada con tintes (DSSC). Los términos b.c. y b.v. indican las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. Véase texto para una explicación detallada.

1.2 Problemática actual de las celdas solares sensibilizadas

Desde la invención de las DSSC, una gran cantidad de trabajo teórico y experimental ha sido enfocado a explicar no sólo el buen funcionamiento de estos dispositivos fotovoltaicos, sino también a tratar de mejorar su desempeño. Recientemente, los esfuerzos de muchos grupos de investigación alrededor del mundo se han concentrado en resolver la problemática de los procesos que inciden negativamente sobre el desempeño de las celdas solares sensibilizadas, tales como la (a) *recombinación electrónica* y (b) *transporte de carga ineficiente a través del semiconductor nanoparticulado o a través del electrolito*.

Particularmente, las estrategias enfocadas a la minimización simultánea de los incisos anteriores comúnmente buscan la separación del orden de tiempo en que los eventos cinéticamente competitivos de *recombinación electrónica* (Figura 63A) y de *transporte de carga a través del semiconductor nanoparticulado* tienen lugar en la interfase semiconductor-electrolito (Figura 63B).

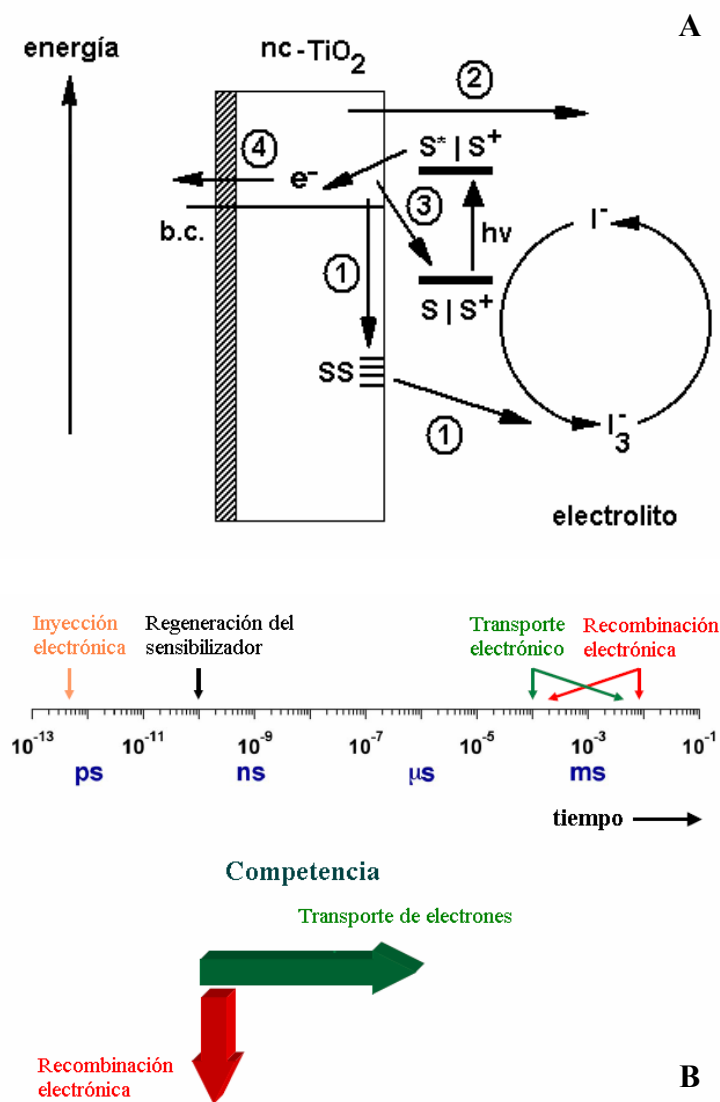


Figura 63. (A) Esquematación de la recombinación electrónica (rutas 1 a 3) y del transporte homogéneo de carga (ruta 4) a través de un semiconductor nanoestructurado sensibilizado previamente excitado con luz. Los eventos de recombinación pueden llevarse a cabo no solamente con el electrolito (rutas 1 y 2) sino también con la forma oxidada S⁺ del semiconductor (ruta 3). Particularmente, la recombinación con el electrolito puede ser directa (ruta 2) o indirecta vía los estados superficiales SS del semiconductor (ruta 1). (B) Escala de tiempo en la que tienen lugar los diferentes eventos de transferencia electrónica en una interfase TiO₂|electrolito, donde se puede observar que el transporte homogéneo de electrones y su recombinación son procesos altamente competitivos.

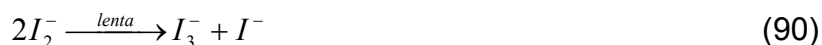
1.2.1 Transporte de carga a través del semiconductor nanoparticulado vs. recombinación electrónica

La recombinación de los electrones fotogenerados que ocupan los estados extendidos de la banda de conducción en un semiconductor nanoestructurado sensibilizado y en contacto con un medio electrolítico, puede llevarse básicamente a cabo mediante tres tipos de transferencia electrónica (Figura 63A) : (ruta **1**) transferencia indirecta vía estados superficiales SS presentes en el semiconductor, (ruta **2**) transferencia directa hacia el electrolito, y (ruta **3**) transferencia hacia los huecos de carga positiva dejados en los tintes previamente fotoexcitados. Aunque el tercer caso (ruta **3**) se resuelve típicamente adicionando un par redox como el $I^- | I_3^-$ que funciona como secuestrador de huecos en el medio electrolítico para que se regenere rápidamente la forma oxidada del tinte a su estado basal,¹³ al emplear particularmente este par redox las rutas **1** y **2** deben abordarse cuidadosamente debido a la complejidad del mecanismo de reacción involucrado.

De acuerdo con los trabajos de Huang y colaboradores,¹³⁷ la reacción neta de recombinación electrónica con el medio electrolítico que contiene el par $I^- | I_3^-$ involucra un par de electrones



y está compuesta por tres sub-reacciones



donde puede observarse que la última es una reacción de dismutación lenta y limita la velocidad a la cual ocurre el proceso global 87.

En virtud de la complejidad de la reacción de recombinación, las metodologías empleadas actualmente para lograr la separación de la escala de tiempo en la que ocurren los fenómenos de transporte y recombinación electrónico en una interfase semiconductor nanocrystalino–electrolito, se enfocan al incremento del *tiempo de vida del electrón* τ_n mediante la aplicación, antes o después de la adsorción del tinte, de *barreras cinéticas* ultradelgadas (Figura 64) que inhiban principalmente la recombinación electrónica con el electrolito vía la pasivación de los estados superficiales SS existentes en el semiconductor nanoparticulado (ruta **1** de la Figura 63A y sección 1.1.5 del capítulo 2).

Los materiales típicamente empleados para el diseño de barreras cinéticas son de naturaleza inorgánica, como por ejemplo ZnO,^{21,134} Nb₂O₅,^{85,112} Al₂O₃,⁸⁴ CuInS₂⁸⁶ entre otras. En el caso de barreras de naturaleza orgánica éstas han sido muy poco exploradas, por ejemplo, se ha empleado típicamente 4-tert-butil-piridina,^{63,138} y con menos frecuencia polifenol.¹¹²

Alternativamente, una tendencia similar al concepto de las barreras cinéticas consiste en sintetizar sensibilizadores expresamente diseñados para que desempeñen simultáneamente dos procesos básicos, la captura de fotones y la inhibición de la recombinación electrónica con el electrolito (ruta 1, Figura 63A). Este efecto se logra adicionando sintéticamente a la estructura básica de un tinte una capa con propiedades solvofóbicas (Figura 65A). Como ejemplos, podemos mencionar las moléculas sensibilizadoras propuestas por los grupos de Grennberg (Figura 65B)¹³⁹ y Grätzel (Figuras 65C,^{140,141} 65D,¹⁴² 65E,¹⁴³ y 65F¹⁴⁴), las cuales han demostrado ser muy eficientes.

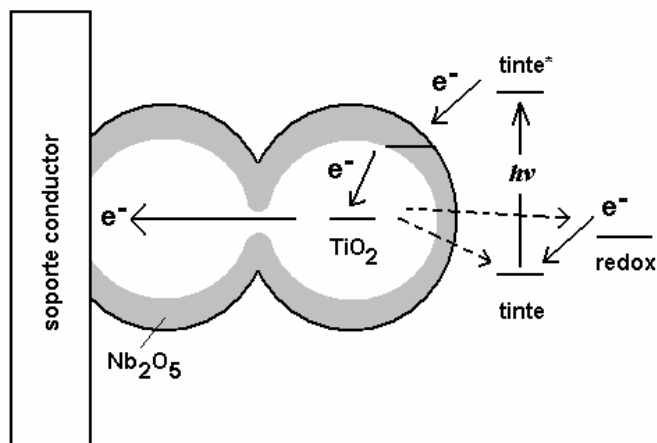
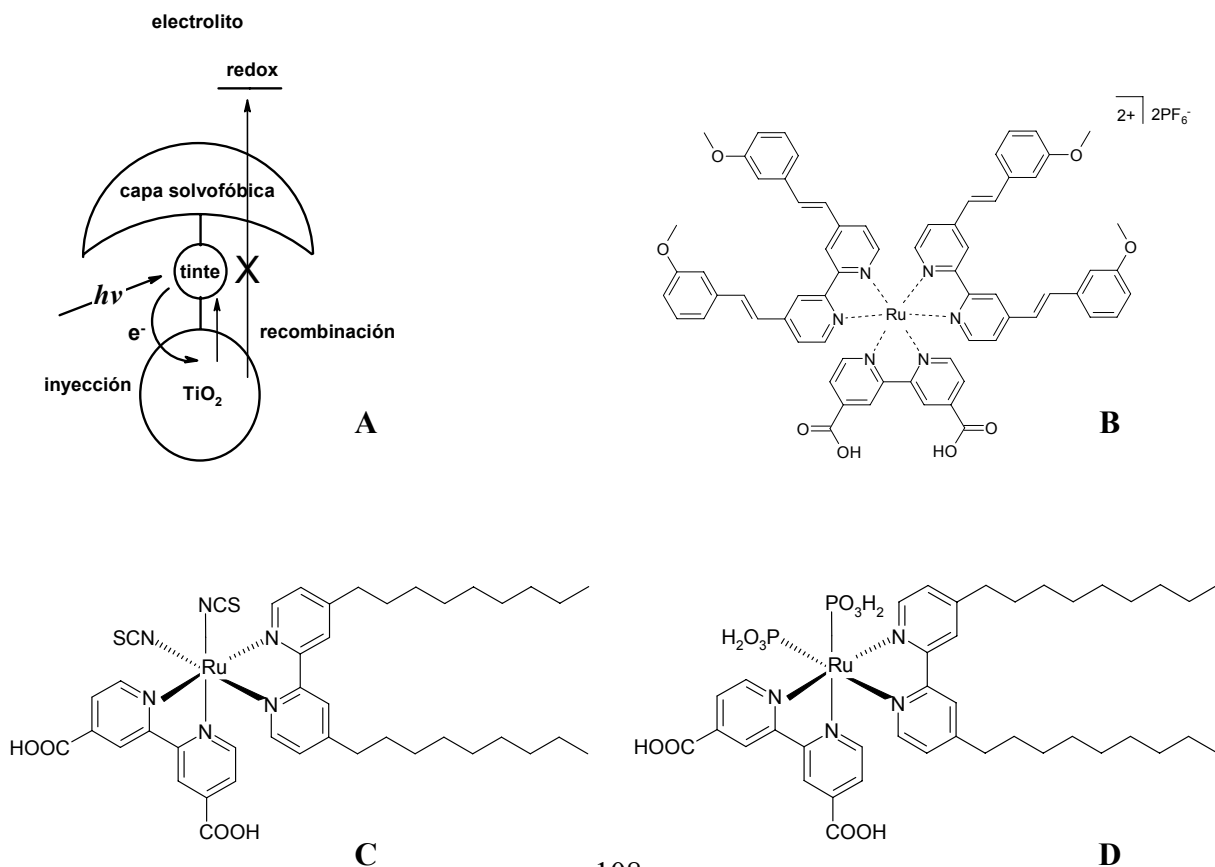


Figura 64. Vista esquemática de una barrera cinética inhibidora de la recombinación (flechas discontinuas) con base en una película ultrafina (<1nm) de Nb₂O₅.⁸⁵



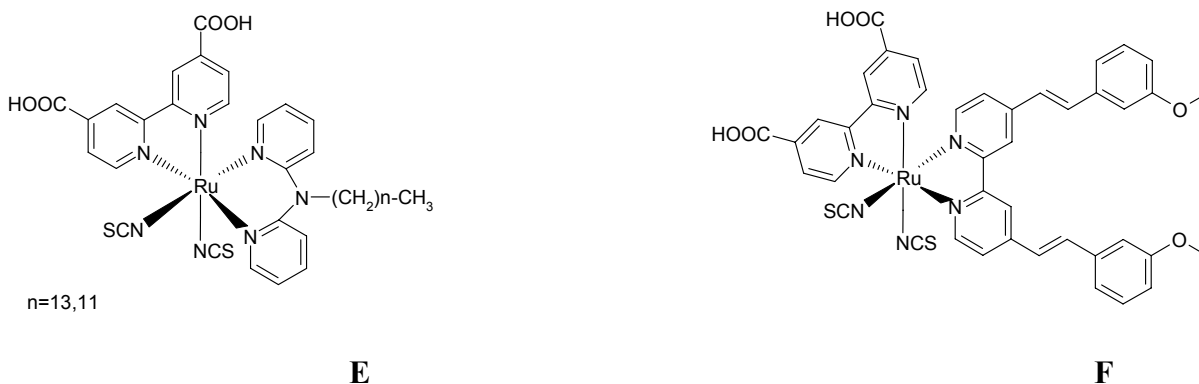


Figura 65. (A) Esquemática del concepto de capa solvofóbica para minimizar recombinación electrónica con el electrolito. El sensibilizador es capaz de captar fotones e inyectarlos en forma de electrones al semiconductor, mientras que la capa solvofóbica impide la recombinación electrónica con el par redox contenido en el electrolito (ruta 1, Figura 63A). El único proceso de recombinación observable sería con la forma oxidada del sensibilizador (ruta 3, Figura 63A). (B-F) Ejemplos reportados de moléculas sensibilizadoras que se ajustan a este concepto.

1.2.2 Transporte de carga iónica en el electrolito

El electrolito en una DSSC es usualmente un disolvente orgánico que contiene el par redox $I^- | I_3^-$ que en este caso funciona como un *medio conductor de huecos*. El sistema puede entenderse de forma sencilla si se considera que, mientras el electrodo de TiO_2 sensibilizado se mantiene bajo iluminación, la regeneración de la forma basal S de los tintes a partir de sus formas oxidadas S^+ involucrará la producción de ión I_3^- vía el consumo químico del ión I^- según la ecuación 84,



mientras que en el contra-electrodo se recuperará el ión I^- a partir de la reducción electroquímica del ión I_3^- de acuerdo con la ecuación 85



En otras palabras, para que el ión I^- consumido en el electrodo de TiO_2 sea recuperado en el contra-electrodo mediante la reducción del ión I_3^- , los respectivos iones tiene que difundir a través del electrolito en sentido contrario, pero siempre manteniendo el principio de electroneutralidad de las disoluciones electrolíticas. En este aspecto particular las DSSC se parecen a las celdas convencionales de unión sólida tipo *np*.

La forma más simple de entender cómo es que el electrolito se encuentra esencialmente neutro durante el funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas, consiste en asumir que las reacciones 84 y 85 tienen lugar en las interfaces

correspondientes, mientras que en el seno del electrolito se establece un estado cuasi-estacionario regido por el equilibrio electroquímico 87 expresado en su forma de oxidación



y que a su vez se encuentra conformado por una serie de equilibrios sucesivos¹⁴⁵



En este contexto, aunque la química del electrolito redox se encuentra bien reportada, se ha encontrado que la influencia más importante de la composición química del electrolito sobre el desempeño de las DSSC involucra el tipo de disolvente empleado,^{121,107,146,147} la naturaleza,^{121,148} y la concentración de las sales que constituyen el electrolito.^{13,63,104,121} Particularmente, la naturaleza del catión que mantiene la electroneutralidad del ión reductor (ioduro en el caso del par $I^- | I_3^-$) influye de forma determinante en el desempeño global de las fotoceldas sensibilizadas.^{121,149}

Arakawa y colaboradores¹²¹ reportaron un estudio práctico sobre la optimización de la composición química del electrolito en una DSSC. Encontraron que las mejores eficiencias globales de conversión para celdas solares sensibilizadas con mercurocromo se alcanzan cuando se emplea 0.3M Lil + 0.015M I₂ en disolventes como carbonato de propileno (PC), acetonitrilo (MeCN) y 2-metil-etanol (Me-EtOH).

Por otro lado, el efecto del catión de la sal de ioduro no sólo fue estudiado por Arakawa y su grupo,¹²¹ sino también por Frank y colaboradores.¹⁴⁹ Mientras que el grupo de Arakawa utilizó como cationes iones de alquil-amonio cuaternario caracterizados por cadenas alquílicas de tamaño creciente con la finalidad de sustituir al litio del Lil, el grupo de Frank utilizó al ioduro de 1,2-dimetil-3-hexil-imidazolio con el mismo enfoque (Figura 66). Ambos grupos encontraron que el empleo de sales cuaternarias de amonio con cadena alquílica larga (número de átomos de C mayor a 6) o de imidazolio (Figura 66), incrementa casi al doble los valores de eficiencia de conversión global de las DSSC con respecto al observado cuando se usa Lil. Estos resultados fueron explicados asumiendo una inhibición notable de los eventos de recombinación de los electrones fotogenerados con el ión I⁻ disuelto en el electrolito.

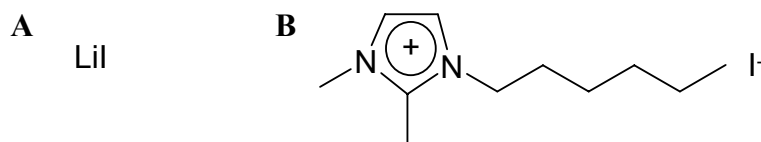


Figura 66. Comparación de la estructura química entre (A) yoduro de litio y (B) yoduro 1,2-dimetil-3-hexil-imidazolio.¹⁴⁹

Una aproximación distinta fue presentada por Grätzel y colaboradores, al emplear varios complejos de Co(II) con la finalidad de evitar el uso de ioduros como componentes del electrolito. Particularmente, el uso del complejo $[\text{Co}(\text{dbbip})_2](\text{ClO}_4)_2$ (donde dbbip = 2,6-bis(1'-butil-benzil-imidazol-2'-il)-piridina)) como par redox en el electrolito llevó a la construcción de una DSSC con eficiencias de conversión global de ~ 8%, que son comparables con aquéllas obtenidas al usar Lil en las mismas celdas.

Alternativas diferentes fueron también reportadas en el caso de los grupos de Cai,¹⁰⁷ Kaneko¹⁴⁶ y Grätzel,¹⁴⁸ quienes lograron modificar la naturaleza química del medio electrolítico empleado en las DSSC con la finalidad de incrementar su desempeño global maximizando el transporte iónico entre los electrodos. Por ejemplo, los dos primeros grupos lograron construir celdas con base en polisiloxanos y polisacáridos previamente humectados con una disolución electrolítica que contenía el par $I^- | I_3^-$, obteniendo eficiencias globales de conversión cercanas al 3% y 7%, respectivamente. Por otro lado, el grupo de Grätzel reportó el uso de un nuevo líquido iónico, el 1-metil-3-etil-imidazolio dicianoamida, que incrementa la eficiencia de las DSSC desde valores de ~5.7% en ausencia de Lil, hasta valores de ~6.6% cuando se le usa en combinación con Lil, ambos bajo iluminación global AM 1.5 (Figura 67).

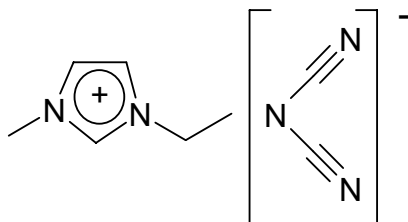


Figura 67. Estructura química del líquido iónico 1-metil-3-etil-imidazolio dicianoamida.¹⁴⁸

1.3 Sensibilización usando complejos de terpiridina y bipyridina con Ru(II)

El diseño de sensibilizadores para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas involucra una ingeniería molecular fina.¹⁵⁰ Primero, las propiedades de absorción espectral deben ser ajustadas para que la respuesta a la luz visible sea máxima. Segundo, las propiedades redox del complejo metálico deben ser optimizadas para que el complejo en su estado excitado tenga la suficiente fuerza electromotriz como para participar en reacciones de transferencia electrónica. Los complejos de polipiridina con metales de transición que contengan orbitales d^6 como Ru(II), Os(II) y Re(I) han sido extensamente usados como fotosensibilizadores en estudios de transferencia electrónica y de energía en ensamblajes moleculares o como sensibilizadores de TiO_2 coloidal.¹⁵¹ Particularmente, transiciones electrónicas entre el metal y su ligando (MLCT) dominan las propiedades de absorción de luz, así como muchas de sus propiedades redox. En este contexto, es importante puntualizar que las propiedades de los estados excitados durante transiciones MLCT pueden ser manipulados sistemáticamente si se varía el ambiente electrónico que envuelve al ligando principal. Esto se ha logrado con la adición sintética de moléculasceptoras a la estructura básica del ligando bajo estudio, induciendo desplazamientos rojos de la energía necesaria para provocar una transición MLCT.¹⁵¹ La Figura 68 muestra el

proceso de activación vía luminosa y desactivación del estado excitado de un complejo de polipiridina (en este caso terpiridina=tpy) con Ru(II) visto como la reacción fotoquímica 94,¹⁵² mientras que la Figura 69 muestra cómo el espectro de absorción puede ser desplazado en sentido rojo al modificar la distribución electrónica del ligando análogo a la terpiridina, la bipyridina=bpy.¹⁵¹

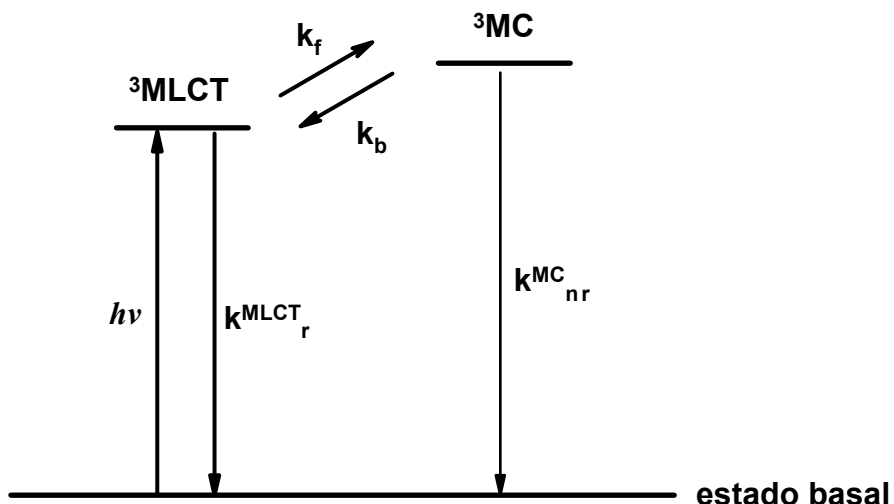


Figura 68. Diagrama energético del estado excitado múltiple para $[Ru(tpy)_2]^{2+}$.¹⁵² A temperatura ambiente (298K), la energía térmica (RT) está disponible y es suficiente como para hacer que el estado 3MC sea accesible a partir del 3MLCT . Dicho equilibrio se encuentra caracterizado por las constantes cinéticas en sentido de ida k_f y de vuelta k_b . El estado 3MC decae sin emisión de luz como lo indica la constante de tiempo k_{nr}^{MC} , mientras que el 3MLCT decae a través de un proceso radiactivo caracterizado por la constante k_r^{MLCT} .

Un tercer factor importante a considerar en el diseño de un sensibilizador consiste en asignar el papel que desempeñará cada grupo funcional de la molécula, promoviendo su confinación a la superficie del semiconductor y el establecimiento de una buena comunicación electrónica entre los orbitales donadores del sensibilizador y los orbitales aceptores del semiconductor (Figura 70).¹⁵⁰ Una extensión de este último factor nos lleva a considerar la inserción sintética, a la estructura básica del sensibilizador, de una capa solvofóbica que inhiba la recombinación electrónica de los electrones fotogenerados con el electrolito tal como se expuso en la sección 1.2.1.

En suma, el proceso completo de sensibilización de semiconductores nanoparticulados como el TiO_2 que desempeñan el papel de fotoánodos en celdas solares de tipo Grätzel, debe estudiarse como un evento donde varias reacciones de transferencia electrónica fotoinducida se encuentran acopladas. La Figura 71, muestra las reacciones que ocurren en una celda fotoelectroquímica sensibilizada con un tinte de bipyridina-Ru(II).

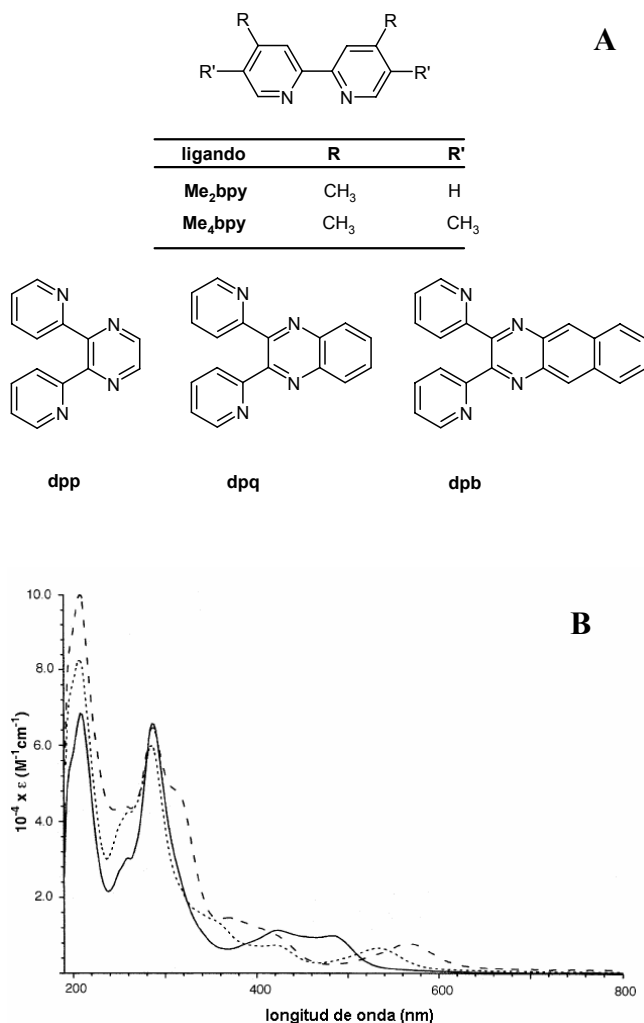


Figura 69. (A) Algunos ligandos empleados para la construcción de sensibilizadores derivados de la bipyridina : Me₂bpy= 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina; Me₄bpy= 4,4',5,5'-tetrametil-bipyridina, dpp= 2,3-bis(2-piridil)pirazina; dpq= 2,3-bis(2-piridil)quinoxalina; dpb=2,3-bis(2-piridil)benzoquinoxalina. (B) Espectros de absorción para la serie de complejos [Ru(Me₄bpy)(Me₂bpy)(BL)]²⁺ disueltos en acetonitrilo a 298K donde la simbología BL= dpb ---; dpq= ...; dpp —.

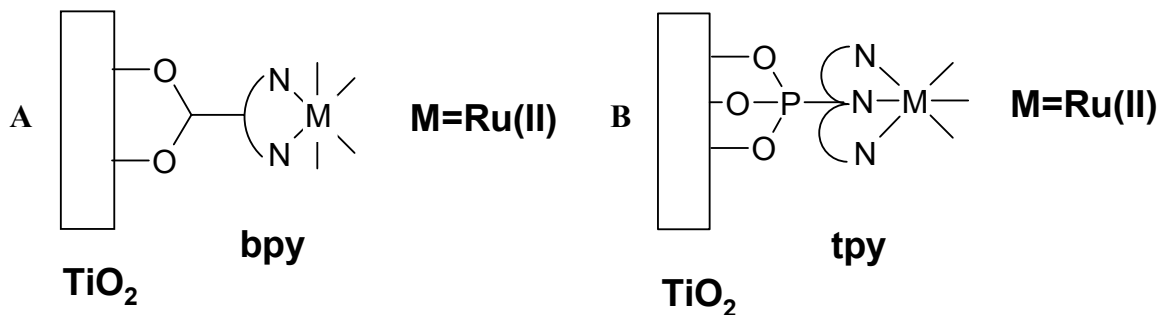


Figura 70. La sensibilización de TiO₂ nanoparticulado con complejos de (A) bipyridina-Ru(II) o (B) terpiridina-Ru(II) adsorbidos en su superficie mediante grupos (A) carboxilato o (B) fosfonato, permite una comunicación adecuada del estado excitado de los complejos con los orbitales aceptores del semiconductor.

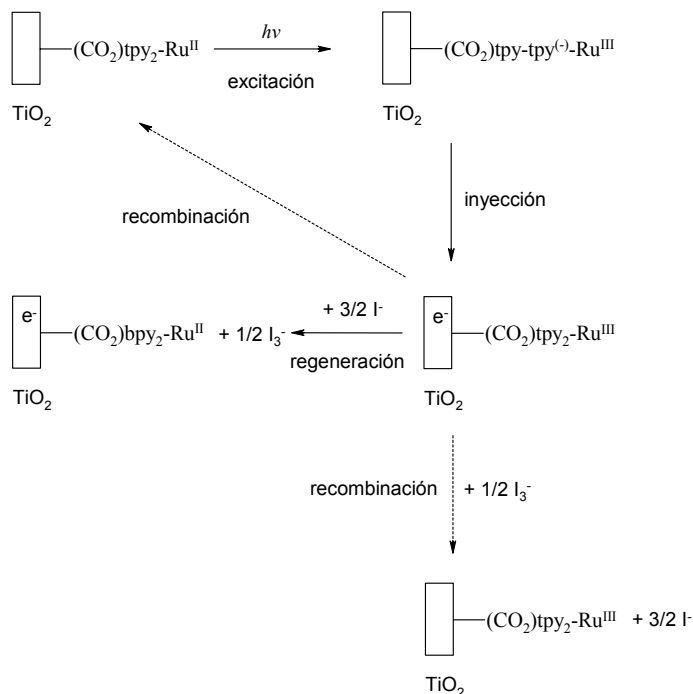


Figura 71. Reacciones de transferencia de carga involucrados en la sensibilización de TiO_2 nanoparticulado en una celda solar de tipo Grätzel. En este caso, un complejo de terpiridina-Ru(II) fue empleado para la ejemplificación. Las flechas discontinuas indican un efecto negativo sobre la eficiencia de conversión global de las fotoceldas.

En las próximas secciones de este capítulo se reportan los estudios llevados a cabo con tres nuevas familias de metalomacrocomplejos de terpiridina-Ru^{II}, terpiridina-Fe^{II} y terpiridina-Zn^{II} con la intención de averiguar si es posible su empleo como sensibilizadores en el diseño y construcción de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en electricidad. En este contexto, los conceptos de la ingeniería supramolecular y de la química sistémica fueron aplicados al diseño expreso de la arquitectura molecular de cada uno de los tintes, buscando así que su respuesta fotoelectroquímica resulte atractiva.

2. Síntesis y propiedades fotovoltaicas de la 5,10,15,20-tetrakis[4'-(terpiridinil)fenil]porfirina y sus complejos de Ru(II)

2.1 Introducción

Los sistemas de polipiridina con base en porfirinas han sido ampliamente estudiados debido a sus atractivas propiedades fotofísicas.¹⁵³ El trabajo elegante de Sauvage y colaboradores¹⁵⁴⁻¹⁵⁹ ha resultado en la síntesis de dímeros y trímeros de complejos metálicos con base en terpiridinil-porfirinas. Más recientemente, Elliott y colaboradores,¹⁶⁰ reportaron la síntesis de una tetrakisbipiridinilporfirina y sus complejos de Ru para usarlos como catalizadores en la epoxidación electroquímica de olefinas. Estos reportes proporcionan la inspiración para el diseño y síntesis de una tetrakis(terpiridinil)porfirina tetra-direccional, que posea la cualidad de funcionar como el núcleo para la construcción de macromoléculas que exhiban arquitecturas metalodendríticas con propiedades fotovoltaicas únicas. En esta sección se reporta una eficiente síntesis asistida por microondas de una tetrakis(terpiridinil)porfirina, sus complejos heterolépticos de Ru(II), así como sus propiedades fotovoltaicas.

2.2 Metodología experimental

La preparación de cinco complejos de Ru(II) de la 5,10,15,20-tetrakis[4'-(terpiridinil)fenil]porfirina (Figura 73) fue llevada a cabo por el grupo de investigación del Dr. George R. Newkome en el Departamento de Ciencia de Polímeros dependiente de la Universidad de Akron (Akron, OH, USA) como sigue. La 4'-(*p*-formilfenil)terpiridina (**1**) fue preparada de acuerdo a los procedimientos reportados en la literatura (Figura 72).¹⁵⁴ Acto seguido, el método de Adler¹⁶¹ fue empleado para sintetizar la tetrakis(terpiridinil)porfirina (**2**, Figura 72) refluendo el aldehído **1** con 1 equivalente de pirrol en ácido propiónico, siendo aislada con un 3% de rendimiento luego de ser purificada. Alternativamente, el rendimiento de esta síntesis fue mejorada vía asistencia con microondas (400 W)^{162,163} alcanzando un rendimiento global del 12% y disminuyendo el tiempo de reacción en sólo 10 min (Figura 72).

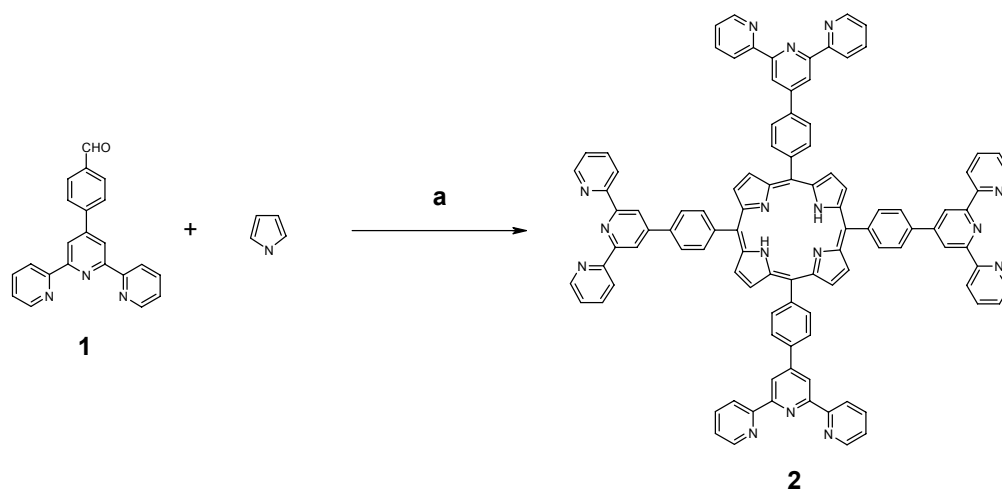


Figura 72. Síntesis de 5,10,15,20-tetrakis[4'-(terpiridinil)fenil]porfirina, donde **a**: ácido propiónico, 400 W, 10 min, reactor de microondas.

El complejo tetrakisRu^{II} **3** (Figura 73) fue sintetizado por combinación de la porfirina **2** con 4 equivalentes del aducto^{164,165} paramagnético [4'-tolilterpiridina]Ru^{III} **5** en presencia de una cantidad catalítica de N-etil-morfolina (Aldrich, 99%) en etilenglicol (Aldrich, 99%); la suspensión fue sometida a irradiación de microondas (450 W, 20 min). La metalación con Zn¹⁶⁶ del complejo porfirínico **3** (empleando contra-iones de Cl⁻) fue efectuada mediante reflujo de 1 equivalente de Zn(OAc)₂ (Aldrich 99%) en MeOH (Aldrich, grado HPLC) por 3h para obtener el complejo **4** con un rendimiento del 72%. Finalmente, ambos complejos son purificados y obtenidos como sales de PF₆⁻.

Complejos modificados periféricamente empleando 4'-(*p*-deciloxifenil)terpiridina o bien 4'-(*p*-dodeciloxifenil)terpiridina con la finalidad de incrementar la solubilidad fueron preparados modificando el procedimiento previamente reportado por Constable y colaboradores.¹⁶⁷ Estas terpiridinas fueron luego tratadas con 1 equivalente de RuCl₃ (Strem Chemicals, 90%) bajo reflujo en EtOH (Aldrich, grado HPLC) para proporcionar (90%) los aductos paramagnéticos [4'-(*p*-deciloxifenil)terpiridina]Ru^{III} **6** y [4'-(*p*-dodeciloxifenil)terpiridina]Ru^{III} **7**. De esta forma, los pares de complejos tetrakisRu^{II} **8** y **9**, así como **10** y **11** (Figura 73), fueron sintetizados empleando el mismo procedimiento

para la obtención de **3** y **4**, respectivamente (rendimiento **8**: 36% y **9**: 81%, mientras que **10**: 35% y **11**: 80%).

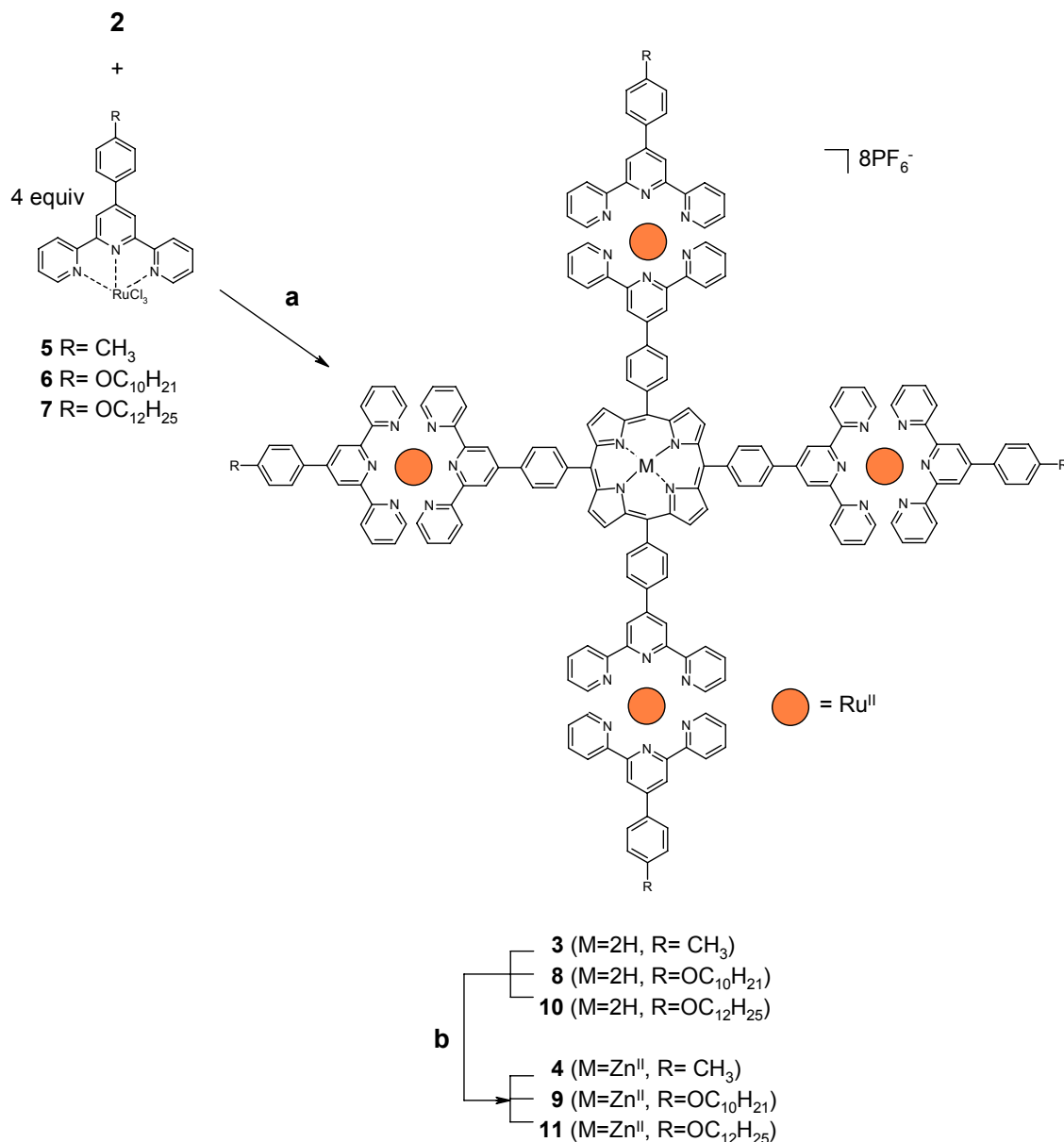


Figura 73. Síntesis de complejos de porfirina-Ru^{II} (**3,4, 8,9,10** y **11**); **a**: etilenglicol, 450 W, 20 min, reactor de microondas; **b**: Zn(OAc)₂ en MeOH, reflujo, 3h, seguido por NH₄PF₆ en MeOH.

Experimentos de voltamperometría cíclica fueron llevados a cabo usando un potenciostato IM6 marca BAS-Zahner conectado a una celda de tres electrodos (3 mL) a 298K. Un disco de carbón vítreo (diámetro= 1mm, cypress systems) fue usado como electrodo de trabajo, mientras que alambres de Pt y Ag fueron empleados como contra-electrodo y pseudo-referencia, respectivamente (todos los potenciales fueron referenciados a la escala del par ferrocinio|ferroceno denotado como Fc⁺|Fc). Todos los voltamperogramas fueron obtenidos en MeCN (Alfa Aesar, grado HPLC) + 0.1M Bu₄NPF₆ (Alfa Aesar, 99%) como medio electrolítico manteniendo una compensación ohmica de 1.5kΩ. Todas las disoluciones fueron deoxigenadas burbujeando nitrógeno (Praxair grado 4.8) durante 15 min antes de cada experimento.

Espectros de UV-Vis fueron obtenidos con un espectrofotómetro con arreglo de diodos 8452A marca HP conectado a una computadora con procesador Pentium™.

La construcción de las celdas solares sensibilizadas (DSSC) comienza con la preparación de electrodos nanocrystalinos de TiO₂ empleando la técnica de depósito electroforético durante 40 s^{111,126} (sección 2.1, capítulo 1). El ensamblado de los dispositivos fotovoltaicos fue llevado a cabo siguiendo la metodología descrita en la sección 3 del capítulo 2, previa modificación de los electrodos nanoporosos de TiO₂ mediante inmersión en disoluciones 0.25mM de las porfirinas **3**, **8**, **10**, **4**, **9** y **11** en MeCN (Alfa Aesar, grado HPLC) por 12 h. El recubrimiento superficial de cada macrocomplejo Γ fue determinado por espectroscopia UV-Vis empleando la relación¹⁶⁸

$$\Gamma(\lambda) = \frac{A_{\lambda}}{(10^3 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1})\epsilon_{\lambda}\eta} \quad (95)$$

donde A_{λ} es la absorbancia a la longitud de onda λ , ϵ_{λ} es la constante de absorbitividad molar a la misma longitud de onda (en M⁻¹cm⁻¹), y η es el factor de rugosidad de la superficie semiconductor.

Espectros de acción o curvas de tipo IPCE vs. longitud de onda así como curvas de descarga o gráficos de tipo corriente-fotopotencial (j - E) fueron obtenidas para las DSSC empleando los arreglos experimentales detalladamente explicados en la sección 2.1 del capítulo 2. Particularmente, para el caso de las curvas de descarga la potencia efectiva de la lámpara fue de 2.20 mW/cm² que considera pérdidas del 30% de la potencia original de la luz incidente al atravesar dicho soporte y del 44% por reflectancia de la luz causada por la capa de TiO₂ nanoparticulado.¹⁵ Complementariamente, transitorios de fotovoltaje a circuito abierto fueron obtenidos para las celdas fotovoltaicas luego de ser iluminadas con luz policromática (400-800nm, 2.20mW/cm²).

Experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron llevados a cabo siguiendo la metodología previamente reportada por los grupos de Bisquert⁸⁹ y Grätzel.⁹⁰ Con la finalidad de estimar los tiempos de vida del electrón (τ_n) en las DSSC, espectros de EIS bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20mW/cm²) fueron generados usando un potencióstato IM6 BAS-Zahner aplicando una perturbación a.c. de 10mV en un rango de frecuencia comprendido entre 100kHz y 500 ó 100mHz, mientras que las perturbaciones d.c. aplicadas fueron iguales en magnitud a los potenciales de circuito abierto (E_{OC}) para cada celda. Los tiempos de vida del electrón fueron estimados ajustando computacionalmente el circuito equivalente mostrado en la Figura 80 a los espectros experimentales.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Respuesta electroquímica

Voltamperogramas cíclicos obtenidos para las porfirinas **3**, **4**, **8**, **9**, **10** y **11** (Figura 74) revelan pares redox a 1.0V vs. Fc⁺|Fc asociados al par Ru(III)|Ru(II), mientras que dos pares redox más asociados a las unidades terpiridínicas (tpy⁻|tpy)¹⁶⁹ fueron identificados hacia -1.40V y -1.65V. Asimismo, las flechas que aparecen en los voltamperogramas para **8**, **10**, **9** y **11** señalan pequeñas ondas anódicas relacionadas a

la oxidación de los grupos aril-éter (PorOR),¹⁷⁰ cuya ausencia en la estructura de las muestras **4** y **8**, justifica que sus voltamperogramas no exhiban este proceso de oxidación.

La respuesta electroquímica para el par Zn(III)|Zn(II) en las porfirinas **4**, **9** y **11** no fue observada, debido a que los procesos de oxidación entendidos como extracción de electrones a partir de la capa d^{10} propia del Zn(II), no es observable en la ventana de potencial del disolvente empleado.¹⁷¹ La Tabla 11 muestra los resultados condensados de los experimentos voltamperométricos.

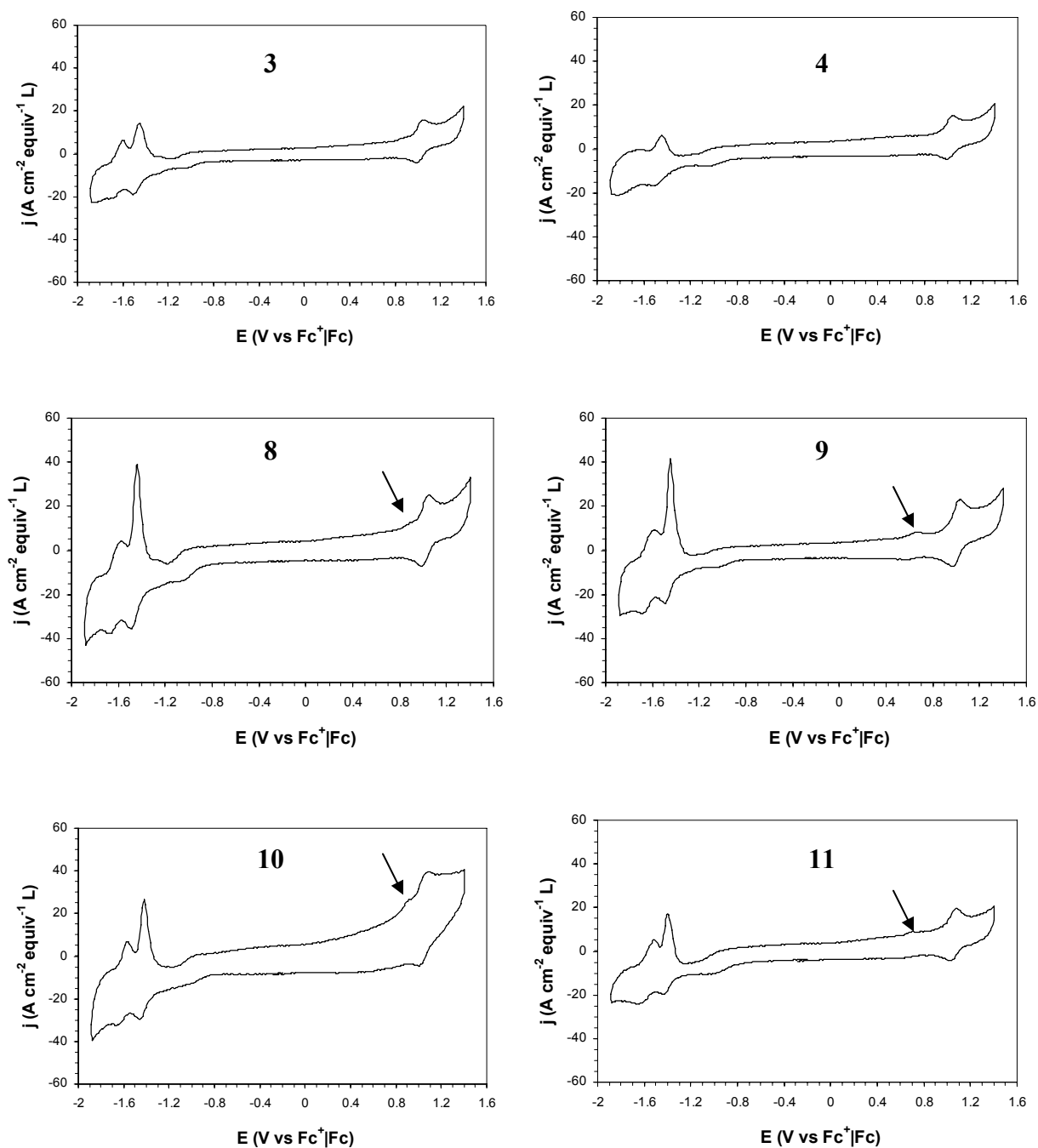


Figura 74. Voltamperogramas cíclicos (densidad de corriente normalizada a la concentración) obtenidos para las porfirinas **3**, **4**, **8**, **9**, **10** y **11** en MeCN + 0.1M Bu₄NPF₆ a 298K (dE/dt=100 mV/s).

Tabla 11. Información electroquímica generada de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las porfirinas **3**, **4**, **8**, **9**, **10** y **11** en MeCN + 0.1M Bu₄NPF₆ a 298K. Los potenciales son referenciados al par Fc⁺|Fc.

Tinte	$E^{\theta}(\text{Ru}^{\text{III}} \text{Ru}^{\text{II}}) / \text{V}$	$E_p(\text{PorO}^+\text{R} \text{PorOR}) / \text{V}$	$E^{\theta}(\text{tpy} \text{tpy}) / \text{V}$	$E^{\theta}(\text{tpy} \text{tpy}^{2-}) / \text{V}$
3	1.02	—	-1.47	-1.62
4	1.00	—	-1.47	-1.62
8	1.01	0.85	-1.47	-1.62
9	1.00	0.65	-1.47	-1.62
10	1.05	0.90	-1.45	-1.62
11	1.05	0.70	-1.40	-1.55

Los voltamperogramas de la Figura 74 y la información contenida en la Tabla 11, muestran que la oxidación de grupos aril-éter (PorO⁺R|PorOR) presentes en las porfirinas no metaladas con Zn^{II} **8** y **10**, ocurre a un potencial muy cercano del observado para el par Ru(III)|Ru(II). El solapamiento de ambas señales se intensifica a medida que crece el tamaño de la cadena alifática respectiva, promoviendo que la señal asignada al par Ru(III)|Ru(II) en el voltamperograma para la muestra **10** sea más capacitiva que aquella observada en el voltamperograma de **8**. Estos resultados sugieren de forma interesante que la densidad electrónica de los complejos de terpiridina-Ru^{II} (denominadas <tpy-Ru^{II}-tpy>) se encuentra desplazada hacia los grupos aril-éter que poseen propiedades aceptoras. En caso contrario, para las porfirinas metaladas con Zn^{II} **9** y **11**, la acción fuertemente aceptoras de este ión metálico es más intensa que la exhibida por los grupos aril-éter, causando que la onda de oxidación para este grupo sea desplazado hacia potenciales menos positivos con respecto a aquellos observados para las porfirinas **8** y **10**. En consecuencia, estos nuevos resultados sugieren que la presencia de Zn^{II} en las porfirinas **9** y **11** provoca que la densidad electrónica de sus unidades <tpy-Ru^{II}-tpy> se encuentre orientada hacia los orbitales d^{10} del ión Zn(II), comunicando electrónicamente los orbitales moleculares de la porfirina con las de las unidades <tpy-Ru^{II}-tpy>.

2.3.2 Espectros de absorción UV-Vis

Una comparación entre los espectros de absorción obtenidos para las porfirinas **3**, **4**, **8**, **9**, **10** y **11** se muestra en la Figura 75, donde pueden apreciarse transiciones de los tipos $\pi \rightarrow \pi^*$ (hacia a 315nm y 325nm)¹⁷² y MLCT (hacia 495nm)¹⁵² atribuidas a las unidades terpiridínicas (<tpyRu^{II}-tpy>). Asimismo, pueden ser observadas bandas de absorción entre 420-430nm y entre 550-650nm atribuidas a la banda Soret y a las bandas Q, respectivamente, de los centros porfirínicos (Tabla 12).

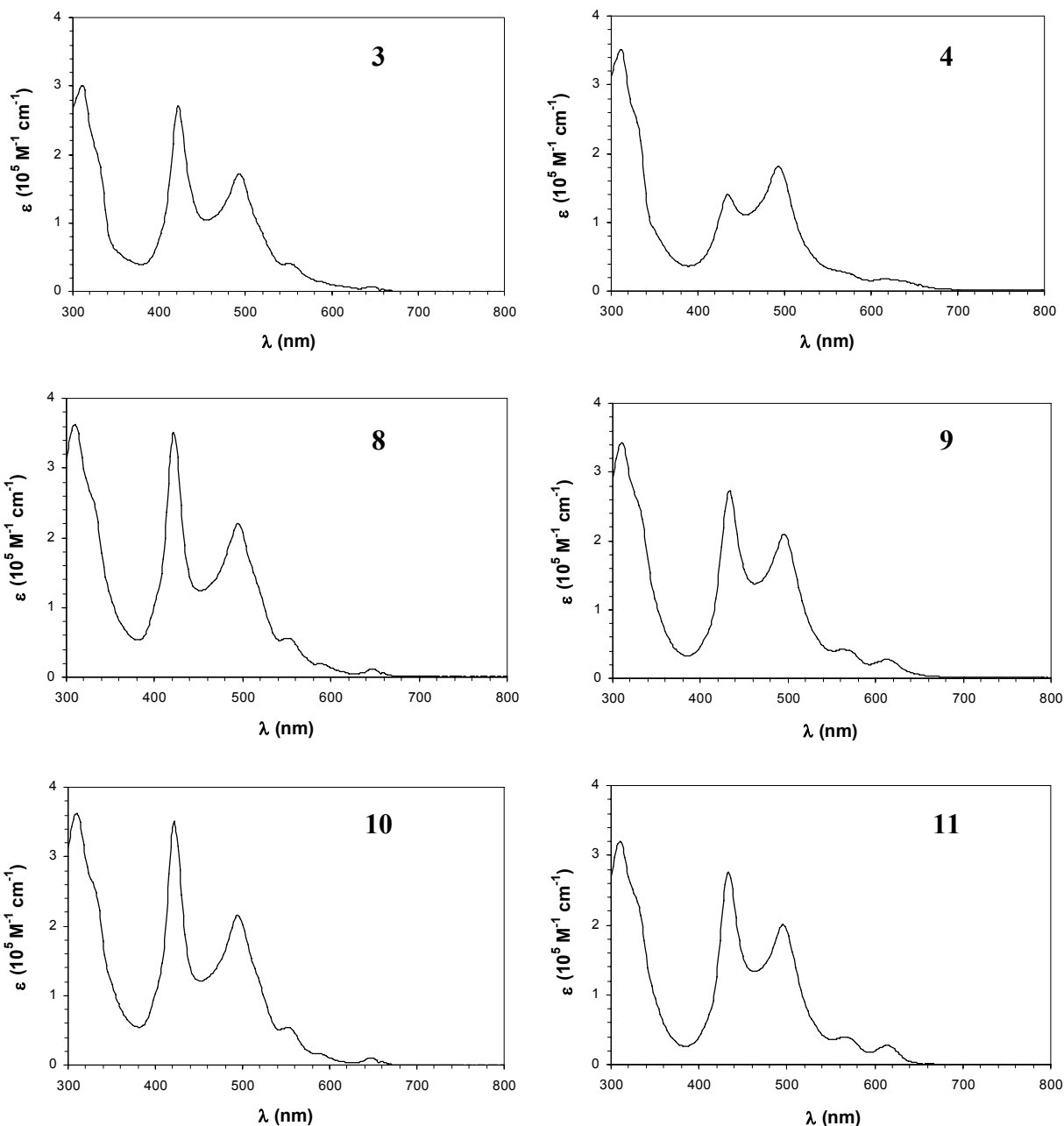


Figura 75. Comparación entre los espectros de absorción UV-Vis obtenidos para las porfirinas **3**, **8**, **10**, **4**, **9** y **11** en MeCN a 298K.

Los efectos que induce la metalación con Zn^{II} de las porfirinas **4**, **9** y **11** con respecto de aquéllas que no fueron metaladas **3**, **8**, **10**, pueden ser apreciados en la Figura 75 y en la Tabla 12 como un desplazamiento rojo de las bandas Soret, que se traduce en una disminución de la separación energética que mantiene con la MLCT ($E_{\text{Soret}} - E_{\text{MLCT}}$) en casi 0.1eV.¹⁷³ Además, el patrón de cuatro bandas Q características de las porfirinas no metaladas cambia a un patrón de sólo dos bandas luego del paso de metalación.¹⁷³ Esta observación apoya la interpretación de los resultados de la respuesta electroquímica, donde se mencionaba que la densidad electrónica de las unidades $\langle \text{tpy-Ru}^{II}\text{-tpy} \rangle$ en las porfirinas metaladas con Zn^{II} se encuentra desplazada hacia los orbitales d^{10} de dicho ión metálico. Asimismo, el alto orden de magnitud de las

constantes de extinción molar ($10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para las bandas de absorción observadas en la zona visible, sugiere que estos tintes pueden ser potencialmente empleados como sensibilizadores de películas de TiO_2 nanoestructurado en celdas fotoelectroquímicas.

Tabla 12. Información espectrofotométrica (400-800nm) obtenida para las porfirinas **3**, **8**, **10**, **4**, **9** y **11** en MeCN a 298K.

Tinte	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm} (\epsilon / 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$						$E_{\text{Soret}} - E_{\text{MLCT}} / \text{eV}$
3	422 (2.704)	492(1.722)	^a 522(0.792)	556(0.385)	596(0.114)	650(0.065)	0.42
4	434(1.400)	494(1.815)	————	————	576(0.250)	618(0.177)	0.35
8	422(3.508)	494(2.204)	^a 522(1.300)	558(0.512)	594(0.174)	650(0.111)	0.43
9	434(2.719)	496(2.091)	————	————	572(0.388)	620(0.247)	0.36
10	422(3.503)	494(2.155)	^a 522(1.103)	558(0.498)	594(0.142)	650(0.094)	0.43
11	434(2.759)	496(2.004)	————	————	574(0.365)	618(0.266)	0.36

^a en forma de hombro.

2.3.3 Respuesta fotoelectroquímica y desempeño fotovoltaico

Espectros de acción obtenidos para las DSSC ensambladas con TiO_2 modificado con porfirinas metaladas con Zn^{II} (**4**, **9** y **11**; $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Por-}\langle\text{tpy-Ru}^{\text{II}}\text{-tpy}\rangle$) mostraron fotocorrientes significativas entre 450-600nm (Figura 76). Este comportamiento puede ser asociado a la fotoexcitación de los centros porfirínicos $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Por}$ y de los complejos periféricos $\langle\text{tpy-Ru}^{\text{II}}\text{-tpy}\rangle$ alrededor de 425nm y 495nm, respectivamente.^{150,172}

La Figura 76 permite observar también que la respuesta en fotocorriente generada por las fotoceldas sensibilizadas con las muestras **9** y **11** (que contienen cadenas alifáticas largas) es mayor que para aquellas sensibilizadas con **4** (que poseen solamente grupos metilo en la misma posición) en un factor de ~ 3 veces (a 490 nm), resultado que sugiere a primera vista un efecto inhibitorio de la recombinación electrónica debido a las cadenas alifáticas siguiendo un patrón similar al de capa solvofóbica anteriormente ejemplificado en la Figura 65.¹³⁹⁻¹⁴⁴

No obstante, en virtud de que las eficiencias de conversión globales ξ estimadas a partir de las curvas de descarga $j\text{-}E$ (Figura 77) para los sistemas $\text{TiO}_2/\mathbf{11}$ y $\text{TiO}_2/\mathbf{9}$ son casi 10 veces más grandes que para el sistema $\text{TiO}_2/\mathbf{4}$ (Tabla 13) se puede inferir que, además del fenómeno de inhibición de la recombinación por acción de las cadenas alifáticas, el efecto de comunicación entre las unidades terpiridínicas $\langle\text{tpy-Ru}^{\text{II}}\text{-tpy}\rangle$ (grupos donadores) y los orbitales aceptores de electrones del TiO_2 puede deberse a la presencia del $\text{Zn}(\text{II})$ en los anillos porfirínicos. Este razonamiento se analiza a continuación.

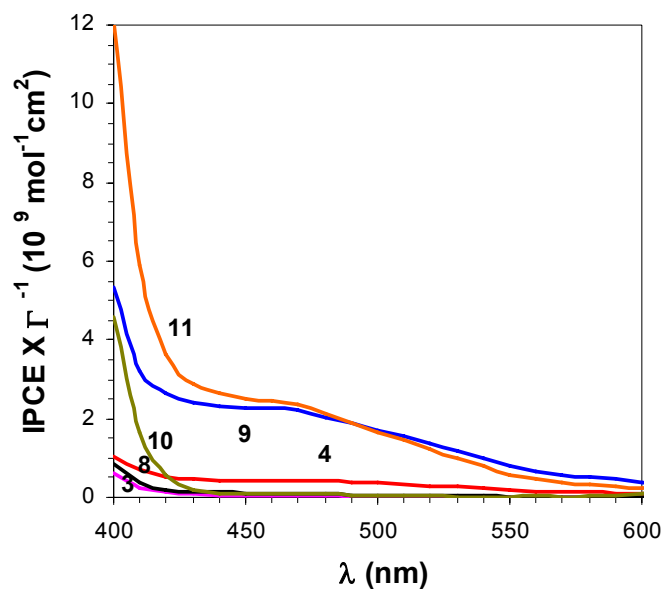


Figura 76. Espectros de acción (IPCE normalizado al recubrimiento de los tintes) obtenido a 298K para las DSSC ensambladas con TiO_2 modificado con las porfirinas (—) 3, (—) 4, (—) 8, (—) 9, (—) 10 y (—) 11.

Tabla 13. Parámetros de desempeño fotovoltaico para las DSSC construidas con TiO_2 modificado con las porfirinas 3, 8, 10, 4, 9 y 11 bajo iluminación policromática (400-800nm). La abreviación NR = *no respuesta*.

Tinte	$-E_{oc} / \text{V}$	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	$^a ff$	$^b \xi (\%)$	$^c \Gamma / 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$
3	NR	NR	NR	NR	6.87
4	0.17	0.14	0.279	0.30	6.55
8	NR	NR	NR	NR	4.60
9	0.33	0.73	0.262	2.85	5.14
10	NR	NR	NR	NR	2.40
11	0.40	0.53	0.252	2.43	2.20

^a calculado con la ecuación 72 (capítulo 2).

^b calculado con la ecuación 73 (capítulo 2), donde $P_{input} = 2.20 \text{ mW/cm}^2$.

^c estimado mediante espectroscopia UV-Vis.

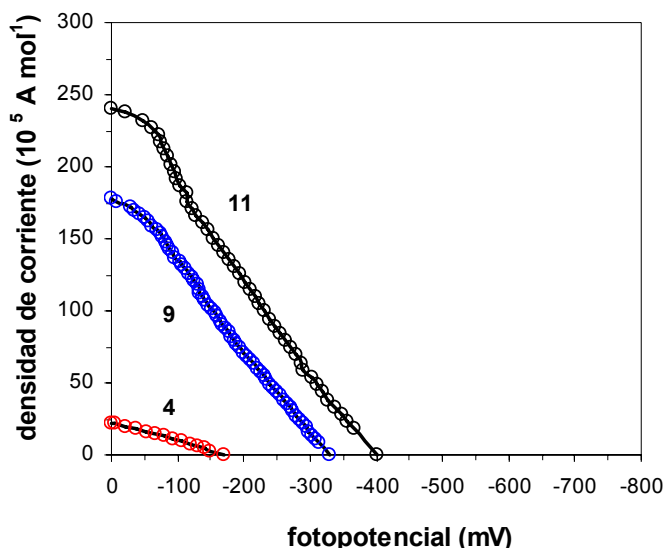


Figura 77. Curvas de descarga $j-E$ (densidad de corriente normalizada al recubrimiento de los tintes) obtenidas a 298K para las DSSC construidas con base en TiO_2 modificado con las porfirinas **11**, **9** y **4** todas metaladas con Zn^{II} .

La evaluación de la respuesta fotoelectroquímica para las DSSC construidas con TiO_2 modificado con las porfirinas no metaladas con Zn^{II} (**3**, **8** y **10**; **Por-<tpy-Ru^{II}-tpy>**) también fue llevada a cabo (Tabla 13). De acuerdo con los espectros de acción mostrados en la Figura 76, las porfirinas metaladas **Zn^{II}-Por-<tpy-Ru^{II}-tpy>** (**4**, **9** y **11**) pudieron inyectar electrones en la banda de conducción del TiO_2 , sin embargo, en ausencia de metalación para las muestras **Por-<tpy-Ru^{II}-tpy>** (**3**, **8** y **10**), los procesos de inyección de carga al semiconductor fueron interrumpidos. En función de esta observación, se infiere que la inyección electrónica hacia el TiO_2 en los sistemas $\text{TiO}_2/4$ y $\text{TiO}_2/9$ y $\text{TiO}_2/11$ es debida a que los orbitales d^{10} del Zn^{II} pueden establecer comunicación electrónica adicional con los grupos Ti-OH presentes en la superficie del semiconductor vía enlaces covalentes coordinados axiales estables (Figura 78).^{173,174} En el caso contrario, la inyección de electrones al TiO_2 en los sistemas $\text{TiO}_2/3$ y $\text{TiO}_2/8$ y $\text{TiO}_2/10$ no es efectuada porque la ausencia del ión Zn^{II} en la estructura porfirínica implica la pérdida de conectividad eléctrica con los grupos Ti-OH presentes en la superficie. De esta forma los grupos **<tpy-Ru^{II}-tpy>** se sobrecargan y se desactivan sin irradiar luz a través del estado excitado ^3MC (ver Figura 68) accesible a temperatura ambiente.^{152,175}

En este contexto es importante notar que, a pesar de que la inserción de iones Zn^{II} en la estructura de las porfirinas **4**, **9** y **11** mejora la conectividad eléctrica entre las unidades **<tpy-Ru^{II}-tpy>** y el TiO_2 , ésta no llega a ser lo suficientemente eficiente como para incrementar los factores de llenado ff registrados en la Tabla 13, los cuales reflejan pérdidas óhmicas desde un punto de vista puramente eléctrico.¹⁷⁶

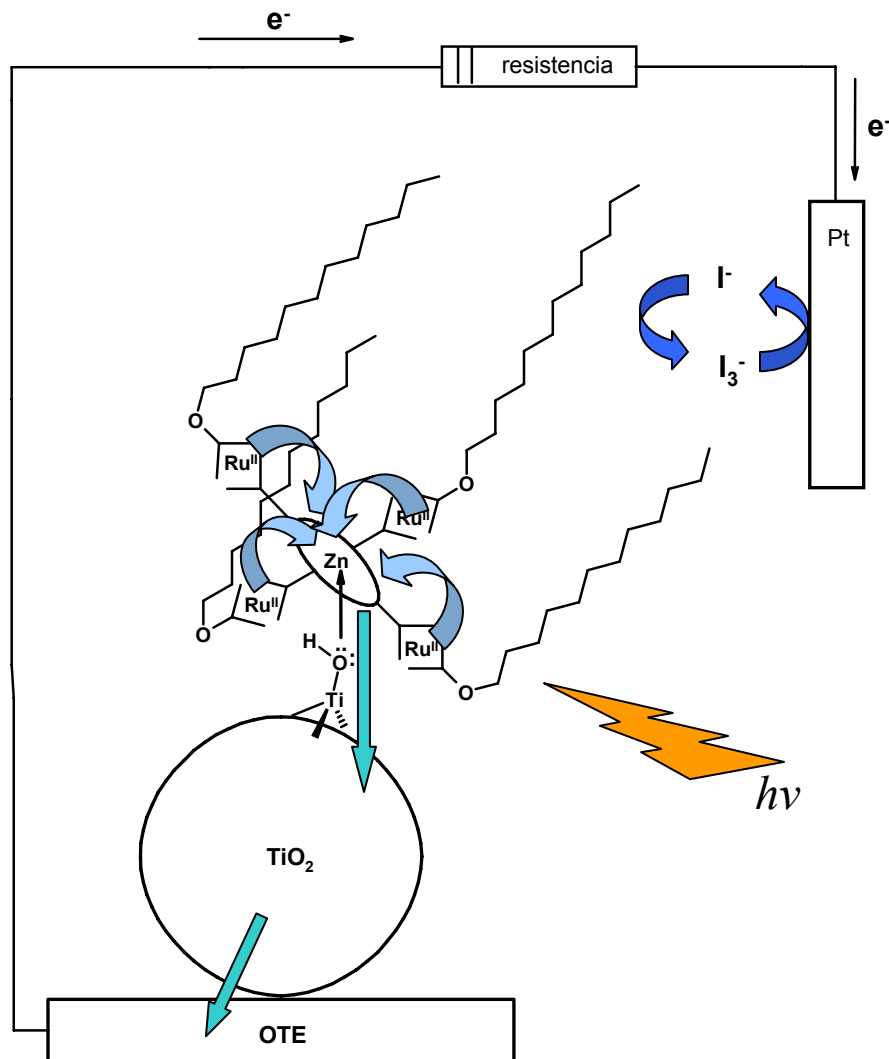


Figura 78. Esquematación de la sensibilización de películas nanoporosas de TiO₂ con la porfirina **11** en DSSC.

Por otro lado, en la Tabla 13 puede observarse que los recubrimientos superficiales para los pares de porfirinas **3-4**, **8-9** y **10-11**, son similares entre sí, en virtud de que cada par posee una misma estructura base diferenciándose únicamente en la presencia o ausencia de Zn^{II}. En contraste, los recubrimientos decrecen a medida que el tamaño de la cadena alifática periférica aumenta, por ejemplo en la secuencia **11<9<4** el menor recubrimiento superficial lo presenta la muestra **11** debido a que sus largas cadenas alifáticas impiden la buena compactación de los tintes base sobre la superficie semiconductor (Figura 79B). En consecuencia, sólo la porfirina **4** casi forma una monocapa bien empacada (88%) si se la compara con el recubrimiento a saturación teórico $\Gamma_s = 7.46 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$, estimado a partir de datos de la literatura^{176,177} asumiendo una conformación del adsorbato paralela a la superficie (Figura 79A).¹⁷⁷ En suma, es importante puntualizar que, aunque los recubrimientos observados para los sistemas TiO₂/**9** (69%) y TiO₂/**11** (29%) son los de menor magnitud, las DSSC ensambladas con estos sistemas muestran buenas eficiencias de conversión global (Tabla 13) a causa del efecto inhibitor que las cadenas alifáticas exhiben contra la recombinación electrónica.

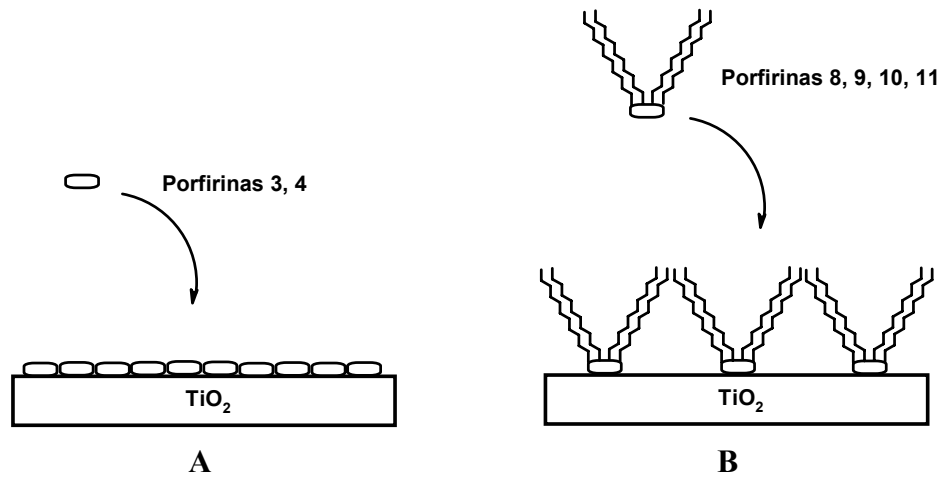


Figura 79. Esquematzación de la conformación superficial adquirida por las porfirinas (A) 3 y 4, y (B) 8, 9, 10 y 11 después de su adsorción en TiO₂ nanoestructurado.

2.3.4 Tiempo de vida del electrón y recombinación electrónica

La estimación del tiempo de vida del electrón τ_n para las DSSC construidas con TiO₂ modificado con las porfirinas 4, 9 y 11 fue llevada a cabo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20 mW/cm²). El circuito equivalente mostrado en la Figura 80 fue ajustado computacionalmente a los espectros experimentales mostrados en la Figura 81. La Tabla 14, que contiene los resultados de este ajuste, revela que los τ_n para los sistemas TiO₂/4, TiO₂/9 y TiO₂/11 son 0.13, 5.14 y 25.98 ms, respectivamente, sugiriendo que las reacciones de recombinación electrónica para los sistemas TiO₂/9 y TiO₂/11 son casi 40 y 200 veces más lentas que para TiO₂/4, demostrando que el efecto de capa solvofóbica realmente contribuye a la inhibición de la recombinación.

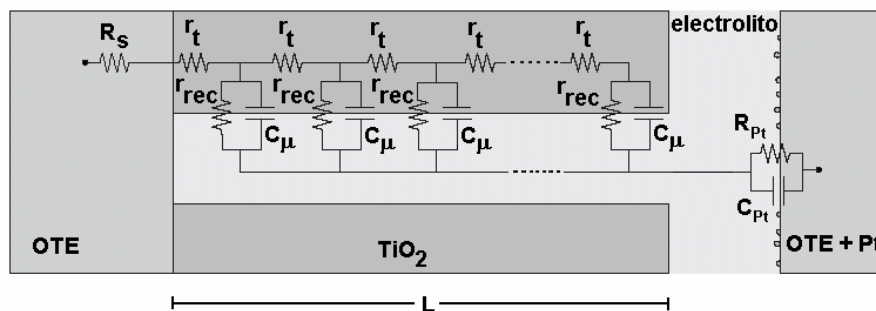


Figura 80. Circuito equivalente empleado para ajustarse a los espectros experimentales de EIS obtenidos para los dispositivos fotovoltaicos construidos con fotoánodos de TiO₂ sensibilizado. El significado de los elementos del circuito fue detallado en la sección 1.1.6 del capítulo 2.

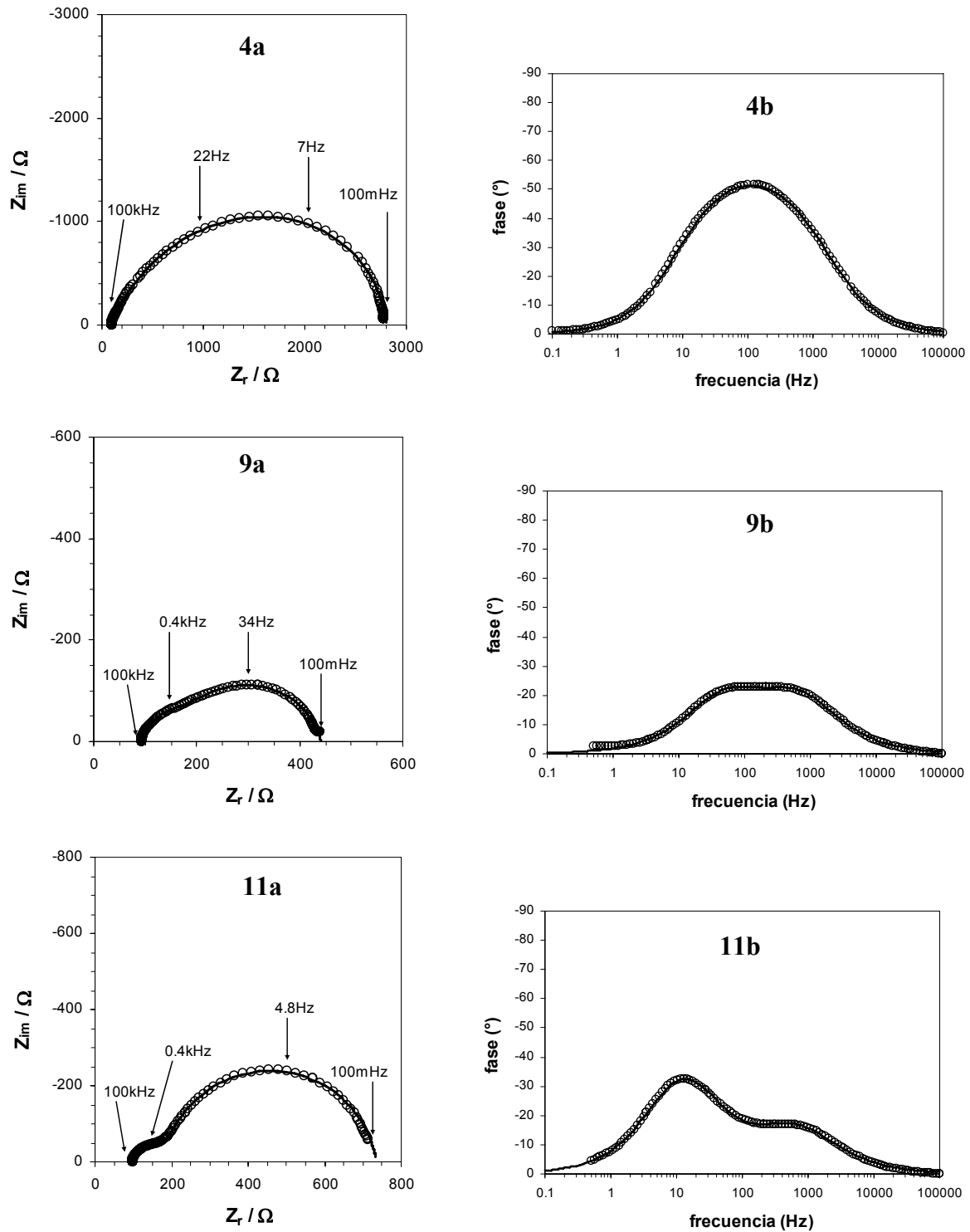


Figura 81. Espectros de EIS en modos Nyquist (a) y Bode-Fase (b) obtenidos a 298K para DSSC ensambladas con TiO_2 modificado con las porfirinas **4**, **9**, y **11**, bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20 mW/cm^2). El potencial de celda aplicado fue idéntico al de circuito abierto E_{OC} , mientras que la frecuencia de la perturbación alterna con magnitud de 10mV fue variada entre 100kHz y 500mHz ó 100mHz. Las líneas continuas muestran el ajuste del circuito equivalente mostrado en la Figura 80 a los espectros experimentales.

Tabla 14. Parámetros resultantes del ajuste del circuito equivalente que se muestra en la Figura 81 a los espectros de impedancia experimentales (Figura 81) para las DSSC bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20 mW/cm²).

Tinte	R_{rec} $\Omega \text{ cm}^2$	C_{μ} mF cm^{-2}	$^a R_t$ $\Omega \text{ cm}^2$	R_{Pt} $\Omega \text{ cm}^2$	C_{Pt} $\mu\text{F cm}^{-2}$	$^b \tau_n$ ms
4	12.76±0.34	0.010±0.001	(6.34±0.27)10 ³	(0.185±0.005)10 ³	58.01±3.69	0.13
9	46.39±2.08	0.111±0.004	2.92±0.17	15.81±0.25	22.28±1.57	5.14
11	97.63±1.54	0.266±0.013	3.88±0.12	15.97±0.50	22.36±1.85	25.98

$$^a R_s = (13.47 \pm 0.37) \Omega \text{ cm}^2$$

$$^b \tau_n = C_{\mu} R_{rec}$$

La morfología de los espectros de EIS también provee información valiosa sobre la competencia *recombinación vs. transporte electrónico* que tiene lugar en las fotoceldas. De esta manera, las morfologías de los espectros para las fotoceldas ensambladas con los sistemas TiO₂/9 y TiO₂/11 son propias de dispositivos fotovoltaicos donde los eventos de recombinación de carga en la interfase TiO₂/sensibilizador-electrolito se encuentran eficientemente inhibidos, mientras que, en el caso opuesto, la morfología del espectro mostrado por las fotoceldas ensambladas con el sistema TiO₂/4 indican que los procesos de recombinación ocurren con frecuencia en la interfase TiO₂/sensibilizador-electrolito.^{89,90}

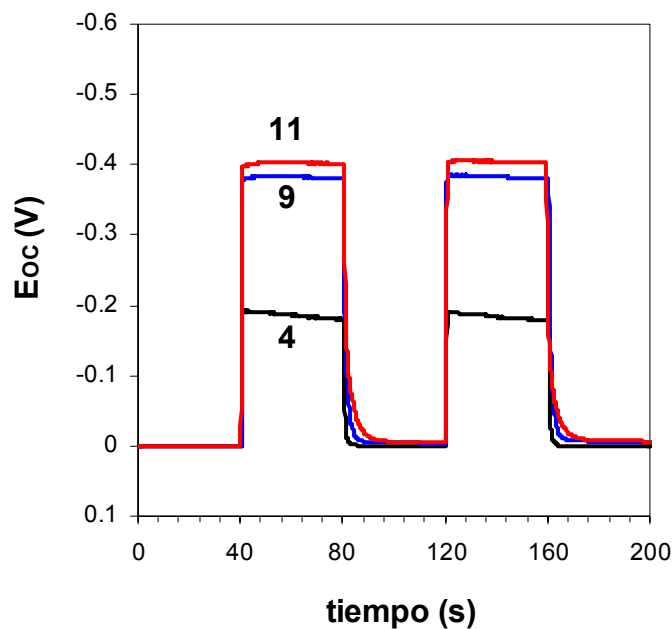


Figura 82. Transitorios de fotopotencial sucesivos a circuito abierto obtenidos para DSSC construidas con TiO₂ modificado con 4, 9, y 11 a 298K. La lámpara se enciende (400-800nm, 2.20 mW/cm²) a los 40 y 120 s, y se apaga a los 80 y 160 s.

Complementariamente, transitorios de fotopotencial sucesivos fueron obtenidos para las fotoceldas construidas con TiO_2 sensibilizado con las porfirinas **4**, **9** y **11** (Figura 82), con la finalidad de demostrar, por un lado, la inhibición de la recombinación electrónica y, por otro lado, que se observa reversibilidad en el funcionamiento de las DSSC de acuerdo con el diagrama energético presentado en la Figura 83.

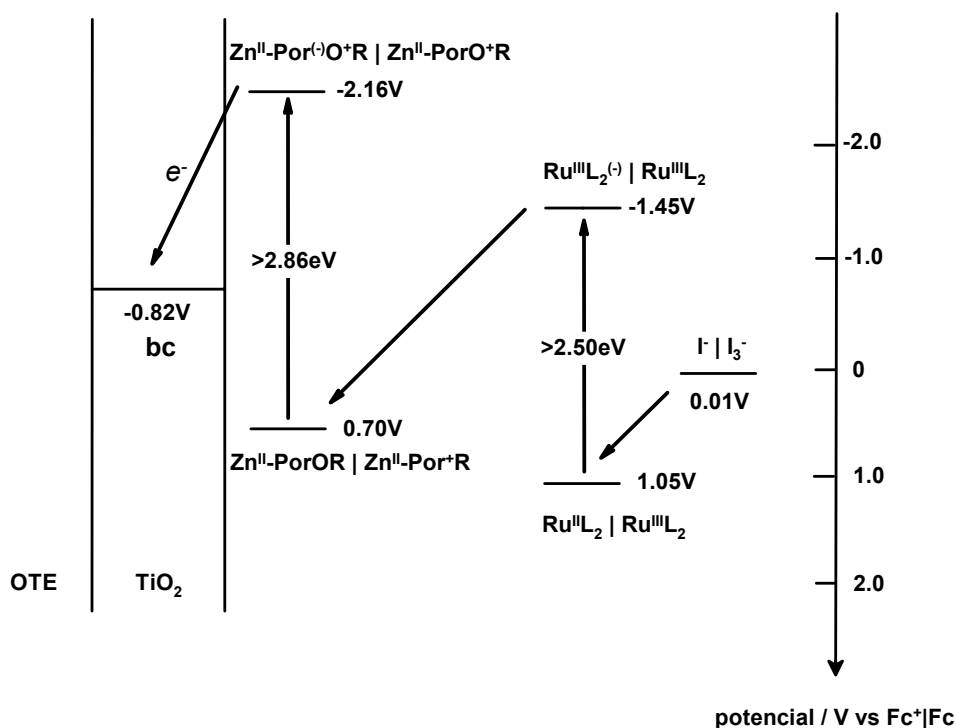


Figura 83. Diagrama energéticos para las DSSC ensambladas con TiO_2 modificado con **11**, donde las abreviaciones definen $L = \text{tpy}$ y $R = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

2.4 Conclusiones

Se logró la construcción de celdas solares sensibilizadas con base en películas de TiO_2 nanoestructurado previamente modificado con complejos de Ru^{II} de la 5,10,15,20-tetrakis[4'-(terpiridinil)fenil]porfirina los cuales, aunque presentaron una conectividad eléctrica poco eficiente con el TiO_2 y que se reflejó en factores de llenado limitados, mostraron parámetros de desempeño adecuados y ventajas sobresalientes con respecto a otros tintes reportados. Particularmente, el funcionamiento adecuado de las celdas fotoelectroquímicas sensibilizadas se observó en aquéllas que empleaban porfirinas metaladas con Zn^{II} y decoradas periféricamente con cadenas alifáticas largas, de forma tal que la presencia de Zn^{II} promovió la comunicación electrónica entre las unidades terpiridínicas y porfirínicas de los tintes estudiados, mientras que las cadenas alifáticas indujeron en gran medida la inhibición de la recombinación electrónica. En consecuencia, estos resultados demuestran que la transferencia de electrones fotoinducida (Figura 78) entre los “contenedores de electrones” (las unidades terpiridínicas de las porfirinas) y los “aceptores de electrones” (las nanopartículas de TiO_2), es efectuada a través del ion central de Zn de las muestras metalados, vía el acoplamiento de los orbitales d en el metal y los p en el TiO_2 .¹⁵⁰

3. Diseño, autoensamblado y propiedades fotovoltaicas de la familia de metalomacrociclos pentaméricos $[M_5(N\text{-hexil}[1,2\text{-bis}(2,2':6',2'')\text{-terpiridin-4-il]carbazol)}_5][M= Fe^{II}, Ru^{II} \text{ y } Zn^{II}]$

3.1 Introducción

El diseño de estructuras supramoleculares altamente ordenadas ha atraído considerablemente el interés de muchos grupos de investigación, los cuales buscan la síntesis de bloques de construcción que puedan ser autoensamblados de forma concertada con la visión de generar nano- y macro-estructuras en dos o tres dimensiones.¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ Debido a su versatilidad electrónica y estérica, los heterociclos de nitrógeno (*N*-heterociclos) siguen jugando un papel predominante como ligandos clásicos en compuestos de coordinación,^{181,182} ligandos de puente entre derivados binucleares¹⁸³⁻¹⁸⁵ y como bloques de construcción para ensamblajes supramoleculares. En suma, la habilidad de estos compuestos poliheteroaromáticos para ser conectados con centros metálicos ofrece la oportunidad de generar estructuras que puedan afectar la deslocalización y transporte de electrones de los *N*-heterociclos originales y así promover la captura de fotones para aplicaciones en conversión de energía luminosa.^{186,187}

En esta sección, reportamos el ensamblado y propiedades fotovoltaicas de una familia de metalomacrociclos con base en unidades de carbazol que conectan dos unidades terpiridínicas, rígidamente sostenidas, y apropiadamente direccionalizadas (ángulo entre unidades de 105°). Estos *bis*-ligandos fueron luego autoensamblados para dar lugar a la generación de metalopentaciclos empleando la conectividad terpiridina-metal(II)-terpiridina.

3.2 Metodología experimental

La preparación de tres metalopentaciclos derivados de complejos de tipo terpiridina-M(II)-terpiridina donde M= Fe, Ru y Zn (Figura 85), fue llevada a cabo por el grupo de investigación del Dr. George R. Newkome en el Departamento de Ciencia de Polímeros dependiente de la Universidad de Akron (Akron, OH, USA) como sigue.¹⁷² Químicamente, el carbazol ha mostrado ser fácilmente funcionalizado en sus posiciones 3-, 6- y 9-.¹⁸⁸ Por lo tanto, la síntesis del bloque de construcción clave **14** (Figura 84) comenzó a partir del 9*H*-carbazol disponible comercialmente, el cual fue *N*-alquilado con 1-bromohexano usando KOH para generar **12** (rendimiento 71%) y posteriormente tratado con 3 equivalentes de DMF y POCl₃ (reactivo de Vilsmeier) para formar el dialdehído **13** (rendimiento 52%). El dialdehído **13** fue tratado con 3 equivalentes de 2-acetilpiridina en condiciones alcalinas durante 24 h a 298 K, seguido por la adición de un exceso de NH₄OAc en AcOH. Luego de reflujo la mezcla por 12 h, el bloque de construcción angular **14** (rendimiento 34%) fue aislado.

El tratamiento de **14** con un equivalente de FeCl₂·4H₂O en MeOH por 12 h a 298K (Figura 84) genera el complejo pentamérico autoensamblado [Fe(**14**)₅(PF₆)₁₀] (**15**). Por otro lado, la contraparte autoensamblada de Ru^{II}, [Ru(**14**)₅(PF₆)₁₀] (**16**) fue preparado por tratamiento de una disolución en MeOH del monómero **14** con un equivalente de [Ru(DMSO)₄Cl₂] por 36 h a 323K. Este método produce la sal de cloruro del complejo pentamérico autoensamblado (**16**), el cual después de ser tratado por cromatografía e intercambio aniónico (Cl⁻ por PF₆⁻) da lugar al pentámero deseado (rendimiento 35%). Finalmente, el complejo [Zn(**14**)₅(PF₆)₁₀] (**17**) fue generado por la

reacción de una mezcla 1:1 del ligando **14** con $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en MeCN por 24 h a 353 K, dando lugar a la formación del pentámero correspondiente (rendimiento 35%).

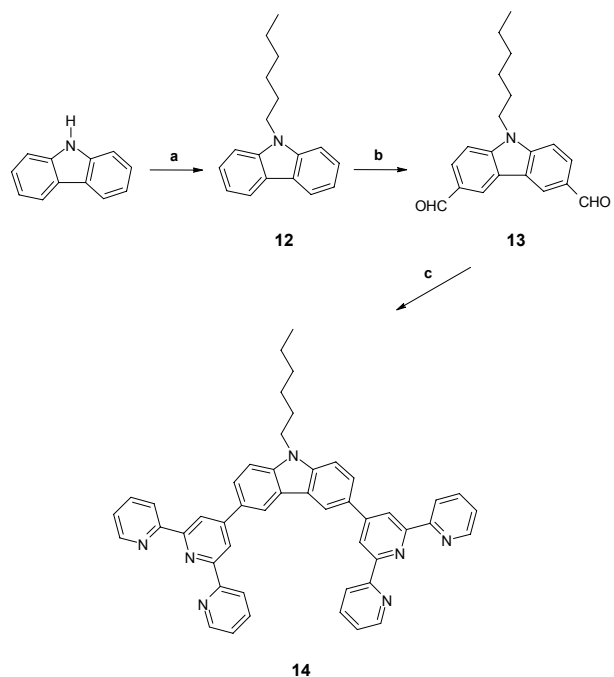


Figura 84. Reactivos y condiciones: (a) 1-bromohexano, KOH, DMF, reflujo; (b) DMF, POCl_3 ; (c) (i) 4.4 equivalentes de 2-acetilpiridina, NaOH; (ii) NH_4OAc , AcOH, reflujo.

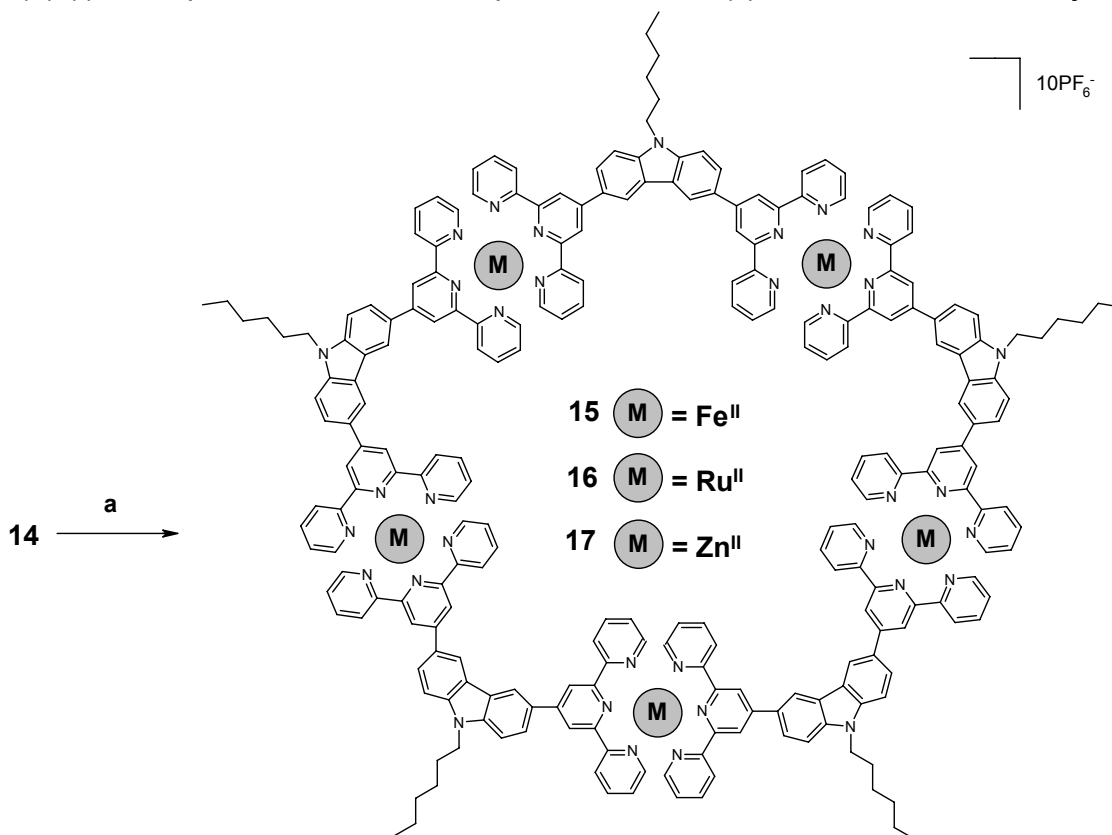


Figura 85. Reactivos y condiciones: (a) (i) M^{2+} , reflujo; (ii) NH_4PF_6 en MeOH.

Espectros de UV-Vis fueron obtenidos con un espectrofotómetro con arreglo de diodos 8452A marca HP conectado a una computadora con procesador Pentium™.

Experimentos de voltamperometría cíclica fueron llevados a cabo usando un potenciostato epsilon marca BAS conectado a una celda de tres electrodos (3 mL) a 298 K. Un disco de carbón vítreo (diámetro= 1mm, cypress systems) fue usado como electrodo de trabajo, mientras que alambres de Pt y Ag fueron empleados como contra-electrodo y pseudo-referencia, respectivamente (todos los potenciales fueron referenciados a la escala del par ferrocinio|ferroceno denotado como $Fc^+|Fc$). Todos los voltamperogramas fueron obtenidos en DMF (Merck, grado HPLC) + 0.1M Bu_4NBF_4 (Merck, 99%) como medio electrolítico. Todas las disoluciones fueron deoxigenadas burbujeando nitrógeno (Praxair grado 4.8) durante 15 min antes de cada experimento.

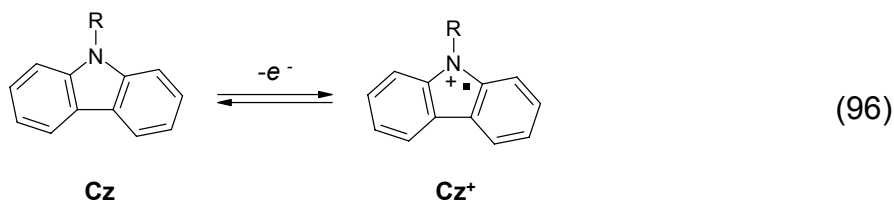
La construcción de las celdas solares sensibilizadas (DSSC) comienza con la preparación de electrodos nanocrystalinos de TiO_2 empleando la técnica de depósito electroforético durante 40 s^{111,126} (sección 2.2, capítulo 1). El ensamblado de los dispositivos fotovoltaicos fue llevado a cabo siguiendo la metodología descrita en la sección 2.1 del capítulo 2, previa modificación de los electrodos nanoporosos de TiO_2 mediante inmersión en disoluciones 0.2 mM de los metalocomplejos **15**, **16** y **17** en MeCN (Alfa Aesar, grado HPLC) por 12h. El recubrimiento superficial de cada macrocomplejo Γ fue determinado por espectroscopia UV-Vis empleando la relación 95.¹⁶⁸

Espectros de acción o curvas de tipo IPCE vs. longitud de onda así como curvas de descarga o gráficos de tipo corriente-fotopotencial ($j-E$) fueron obtenidas para las DSSC empleando los arreglos experimentales descritos en la sección 2.2.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Respuesta electroquímica

La respuesta electroquímica de cada metalomacropentaciclo (Tabla 15) con base en carbazol Cz fue llevada a cabo mediante experimentos de voltamperometría cíclica (Figura 86). Mientras los pentámeros **15** y **16** mostraron dominios de potencial relacionados a los pares redox $Fe(III)|Fe(II)$ y $Ru(III)|Ru(II)$ a 0.49 y 0.57V vs. $Fc^+|Fc$, respectivamente, la respuesta para el par $Zn(III)|Zn(II)$ en el pentámero **17** no fue observado debido a que los orbitales d^{10} de este ión metálico están completamente llenos.¹⁷² Por otro lado, pequeñas ondas anódicas fueron observadas para los pentámeros **15**, **16** y **17** en 0.25, 0.15 y 0.20V (muy pequeña debido al carácter fuertemente aceptor del Zn^{II}), respectivamente, que fueron relacionados con la oxidación de las unidades de carbazol $Cz|Cz^+$ de acuerdo con la reacción 96.¹⁸⁹



R= H, cadena alquílica

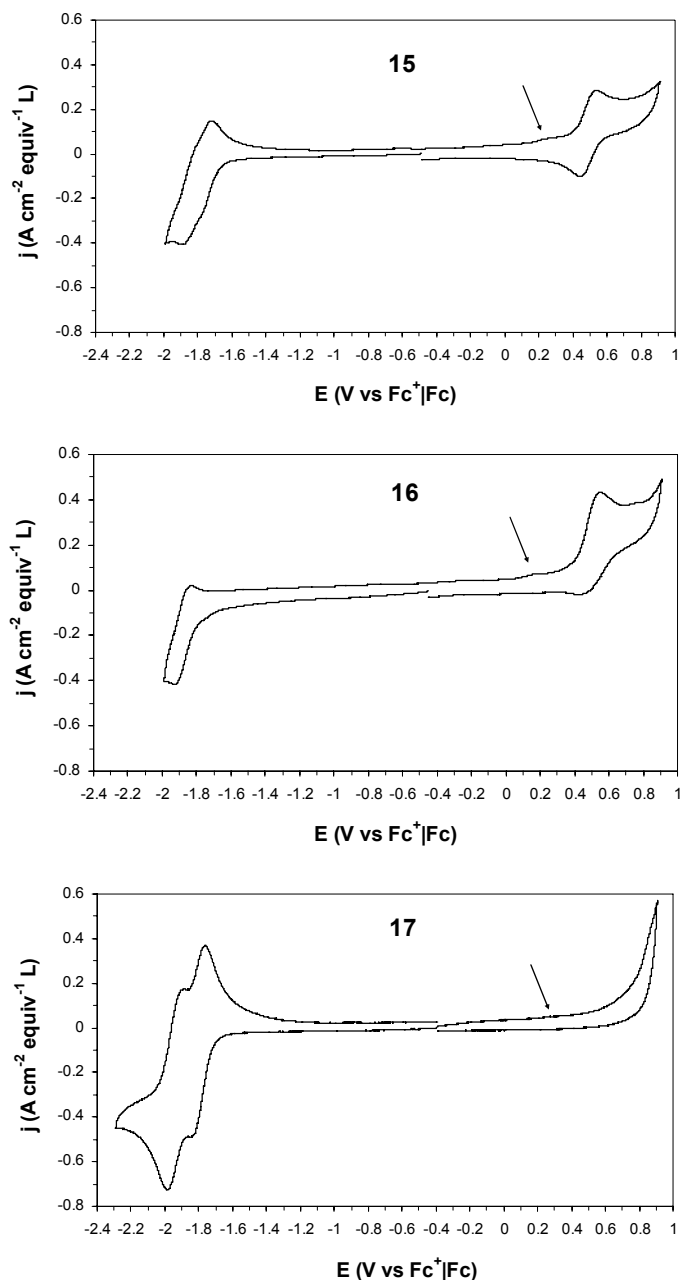


Figura 86. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para los pentámeros **15**, **16** y **17** en DMF + 0.1M Bu₄NBF₄ a 298K (dE/dt= 100 mV/s). Las flechas señalan pequeñas ondas anódicas relacionadas a la oxidación de los grupos carbazol Cz (ecuación 96).¹⁹⁰

Durante el barrido catódico, el voltamperograma obtenido para el pentámero **15** muestra dos picos de reducción asociados a los pares redox Fe(II)|Fe(I) y Fe(I)|Fe(0) a -1.73 y -1.84V, respectivamente.¹⁹⁰ Asimismo, para el pentámero **17** sólo fue apreciable el par redox Zn(II)|Zn(I) a -1.93V, mientras que para el pentámero **16** la reducción del ión Ru(II) no se observa. Por otro lado, los voltamperogramas obtenidos para los pentámeros **16** y **17** mostraron un juego de picos de potencial asociados a la reducción monoelectrónica de sólo uno de los ligandos terpiridínicos coordinados al metal en -1.84 y -1.79V, respectivamente.^{169,190} La reducción del ligando terpiridínico para el pentámero **15** no es observable en la ventana de potencial estudiada, en virtud del carácter fuertemente donador del Fe⁰ recién electrogenerado a partir del Fe^I.

Tabla 15. Información electroquímica generada por los voltamperogramas cíclicos para los pentámeros **15**, **16** y **17** en DMF + 0.1M Bu₄NBF₄ a 298K (dE/dt= 100 mV/s). Los potenciales son referenciados al par Fc⁺|Fc.

Tinte	E ^θ (M ^{III} M ^{II}) / V	E _p (Cz ⁺ Cz) / V	E ^θ (M ^{II} M ^I) / V	E ^θ (M ^I M ⁰) / V	E ^θ (tpy tpy) / V
15	0.49	0.25	-1.73	-1.84	—
16	0.57	0.20	—	—	-1.84
17	—	0.27	-1.93	—	-1.79

3.3.2 Espectros de absorción UV-Vis

Espectros de absorción UV-Vis para los pentámeros **15**, **16** y **17** (Figura 87) muestran transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ relacionadas a las unidades terpiridínicas en 319 (1.08×10^5), 308 (2.49×10^5) y 316 nm ($1.79 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), respectivamente, mientras que transiciones de tipo MLCT derivados de la promoción de un electrón desde los orbitales *d* de los iones metálicos centrales Fe(II) o Ru(II) a los orbitales π^* de las terpiridinas,¹⁹¹ tienen lugar en 573 (5.80×10^4) y 504 nm ($1.21 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) únicamente para **15** y **16** respectivamente, por lo que las transiciones de tipo MLCT para el pentámero de Zn(II) **17** pueden ser excluidas. Por otro lado, las bandas de absorción en $\lambda_{\text{max}} \approx 240$ y 285 nm, se originan a partir de transiciones electrónicas intra-ligando (¹LCT),¹⁹² mientras que aquéllas observadas hacia 398 nm pueden ser atribuidas a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ en los grupos carbazol Cz. De esta forma, los resultados anteriores sugieren que los pentámeros **15**, **16** y **17** pueden ser potencialmente empleados como sensibilizadores de TiO₂ en celdas fotovoltaicas.

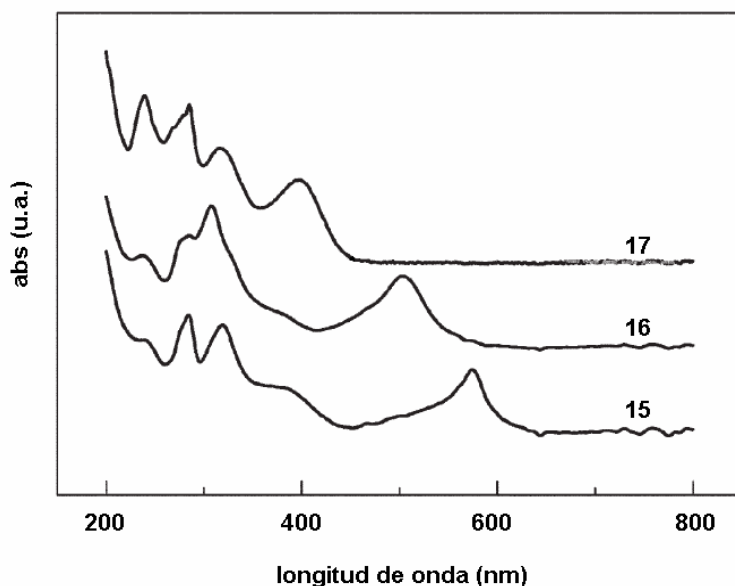


Figura 87. Espectros de absorción UV-Vis para los metalopentaciclos **15**, **16** y **17** en MeCN a 298 K.¹⁷² La abreviación u.a. = unidades arbitrarias.

3.3.3 Respuesta fotoelectroquímica y desempeño fotovoltaico

Espectros de acción fueron obtenidos para las DSSC ensambladas con TiO_2 modificado con los metalomacropentaciclos **15**, **16** y **17** (Figura 88), revelando que sólo el pentámero **16** muestra una respuesta fotoelectroquímica importante hacia 504 nm, asociada a la fotoexcitación de las unidades $\langle \text{tpy-Ru}^{\text{II}}\text{-tpy} \rangle$ que conforman este macrocomplejo en concordancia con su espectro de absorción (Figura 87) y con reportes previamente publicados.^{150,193} Sin embargo, a pesar de que los resultados anteriores son importantes, la respuesta en fotocorriente es aún limitada para el sistema $\text{TiO}_2/\mathbf{16}$ y casi nula para los sistemas $\text{TiO}_2/\mathbf{15}$ y $\text{TiO}_2/\mathbf{17}$. Estos eventos negativos son un reflejo de la posible foto-oxidación a la que los grupos Cz, presentes en los tres sistemas, se ven sometidos bajo la acción de fotones con longitudes de onda entre 400 y 450 nm (Figura 89A), razonamiento que concuerda con las Figuras 87 y 88. En este contexto, la Figura 87 indica que la posición de la banda de absorción asociada a la foto-oxidación antes mencionada es menos efectiva sobre el sistema $\text{TiO}_2/\mathbf{16}$, justificando la aparición de fotocorriente a 504 nm en la Figura 88, mientras que en el caso de los sistemas $\text{TiO}_2/\mathbf{15}$ y $\text{TiO}_2/\mathbf{17}$ la respuesta marginal en fotocorriente exhibida entre 450 y 600 nm permite inferir que la naturaleza fuertemente aceptora de electrones por parte de los iones Fe^{II} y Zn^{II} , respectivamente, acelera la degradación de estos tintes vía la foto-oxidación de sus grupos Cz, justificando las fotocorrientes de descomposición que aparecen entre 400 y 450 nm en la Figura 88.

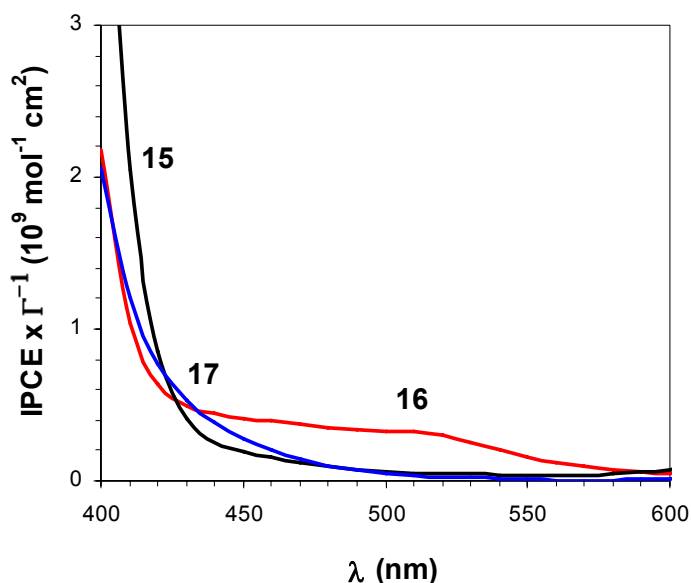


Figura 88. Espectros de acción (IPCE normalizado al recubrimiento de los tintes) obtenido a 298K para las DSSC ensambladas con TiO_2 modificado con los metalomacropentaciclos (—) **15**, (—) **16**, y (—) **17**.

En resumen, aunque los complejos de $\text{tpy-Ru}^{\text{II}}\text{-tpy}$ sean conocidos por ser sensibilizadores efectivos de TiO_2 ¹⁹³ (Figura 89) y que la eficiencia global de conversión ξ para las DSSC construidas con base en el sistema $\text{TiO}_2/\mathbf{16}$ sea aceptable (Tabla 16), la fotocorriente observada en la Figura 88 hacia 504 nm sigue llamando la atención por ser muy baja. Por lo tanto, se puede inferir que la conectividad eléctrica entre los grupos $\langle \text{tpy-Ru}^{\text{II}}\text{-tpy} \rangle$ de **16** y los orbitales aceptores del TiO_2 no es adecuada, tal como lo indican los pequeños factores de llenado ff mostrados por las curvas de descarga (Figura 90 y Tabla 16) que se traducen como una caída óhmica importante.¹⁷⁶

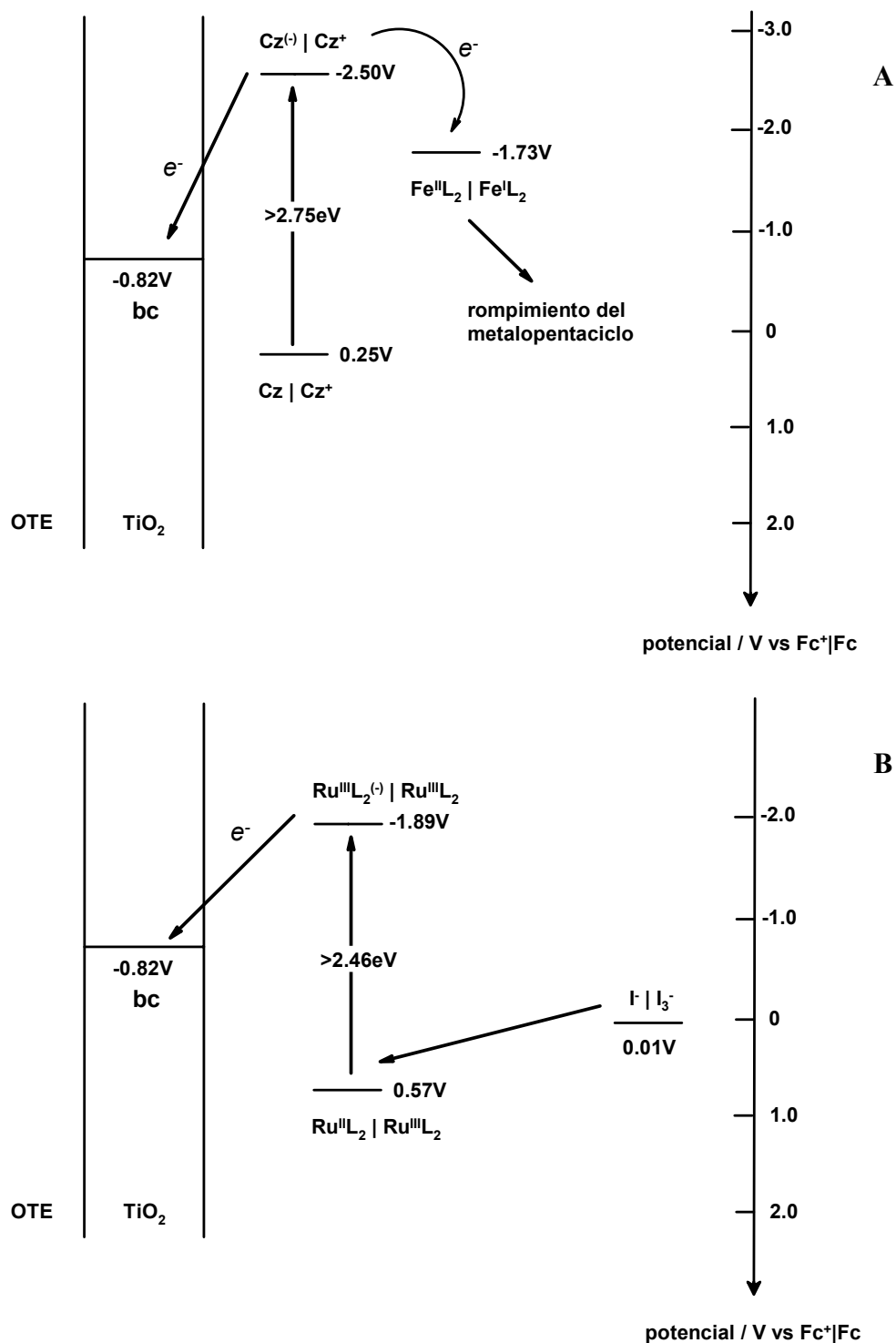


Figura 89. (A) Posible mecanismo de degradación de los pentaciclos (en este caso **15**) vía la foto-oxidación de grupos Cz durante el funcionamiento de DSSC, y (B) Diagrama energético para las DSSC ensambladas con TiO₂ modificado con el metalomacropentaciclo **16**. La abreviatura L = tpy.

En la misma Tabla 16, puede observarse que los recubrimientos superficiales para los tres tintes pentaméricos son de la misma magnitud, reflejando con esto que el tamaño molecular de las tres muestras es similar. En consecuencia, asumiendo que el recubrimiento teórico a saturación de los pentaciclos es cercano a $\Gamma_S = 1.5 \times 10^{-11}$

mol/cm² para una conformación paralela del adsorbato con la superficie,¹⁶⁵ se puede inferir que los tintes se encuentran formando recubrimientos de 2 a 4 capas.

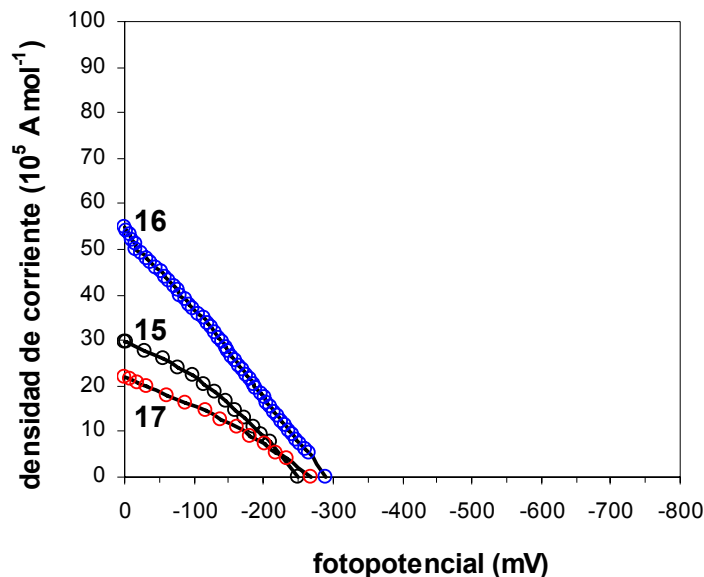


Figura 90. Curvas de descarga $j-E$ (densidad de corriente normalizada al recubrimiento de los tintes) obtenidas a 298K para las DSSC construidas con base en TiO_2 modificado con los metalomacropentaciclos **15**, **16** y **17**.

Tabla 16. Parámetros de desempeño fotovoltaico para las DSSC construidas con TiO_2 modificado con los metalomacropentaciclos **15**, **16**, y **17** bajo iluminación policromática (400-800nm).

Tinte	$-E_{OC} / \text{V}$	$j_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	^a ff	^b $\xi (\%)$	^c $\Gamma / 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$
15	0.25	0.09	0.326	0.33	3.03
16	0.29	0.30	0.263	1.04	5.49
17	0.27	0.14	0.295	0.50	6.22

^a calculado con la ecuación 72 (capítulo 2).

^b calculado con la ecuación 73 (capítulo 2), donde $P_{input} = 2.20 \text{ mW/cm}^2$.

^c estimado mediante espectroscopia UV-Vis.

3.4 Conclusiones

Se logró la construcción de celdas solares sensibilizadas con base en películas de TiO_2 nanoestructurado previamente modificado con metalomacrociclos pentaméricos: $[\text{M}_5(\text{N-hexil}[1,2\text{-bis}(2,2':6',2''\text{-terpiridin-4-il)]\text{carbazol})_5][\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}} \text{ y } \text{Zn}^{\text{II}}]$. Las fotoceldas construidas con base en el complejo de Ru^{II} exhibieron la mejor respuesta en fotocorriente, en virtud de que la foto-oxidación de estas muestras es menos eficiente que para los complejos de Fe^{II} y Zn^{II} . Sin embargo, los resultados sugieren también que la conectividad eléctrica entre el pentámero **16** y el TiO_2 fue poco eficiente reflejándose en curvas de descarga con factores de llenado limitados.

4. Propiedades fotovoltaicas de la familia de metalomacrociclos hexaméricos [X-bis(terpiridinil)₆Ru^{II}]₆

4.1 Introducción

La creación de arquitecturas moleculares regularmente repetidas y altamente ordenadas¹⁹⁴ mediante técnicas de autoensamblado ofrece una gran variedad de perspectivas supramoleculares, las cuales podrían reflejarse en aplicaciones para la electrónica molecular,¹⁹⁵⁻¹⁹⁸ catálisis,¹⁹⁹⁻²⁰⁴ luminiscencia,²⁰⁵⁻²⁰⁸ drogas avanzadas,²⁰⁹⁻²¹⁵ micelas unimoleculares,^{214,216-221} estructuras y dispositivos en nanoescala,^{216,222-225} ingeniería de cristales²²⁶⁻²³¹ y dispositivos fotovoltaicos.^{126,172,232}

En la literatura¹⁹³ se encuentra ampliamente reportado que los complejos del tipo terpiridina-Ru^{II}-terpiridina son buenos sensibilizadores de semiconductores de banda prohibida ancha como el TiO₂. Por lo tanto, los esfuerzos de numerosos grupos de investigación alrededor del mundo se ha enfocado en el diseño y síntesis de nuevos tintes que posean dicha estructura química básica. En esta sección, reportamos el estudio de las propiedades fotovoltaicas de una familia de tres metalomacrociclos hexaméricos del tipo [X-bis(terpiridinil)₆Ru^{II}]₆ (Figura 91), como función de los grupos de enlace entre unidades terpiridínicas indicados con **X**.

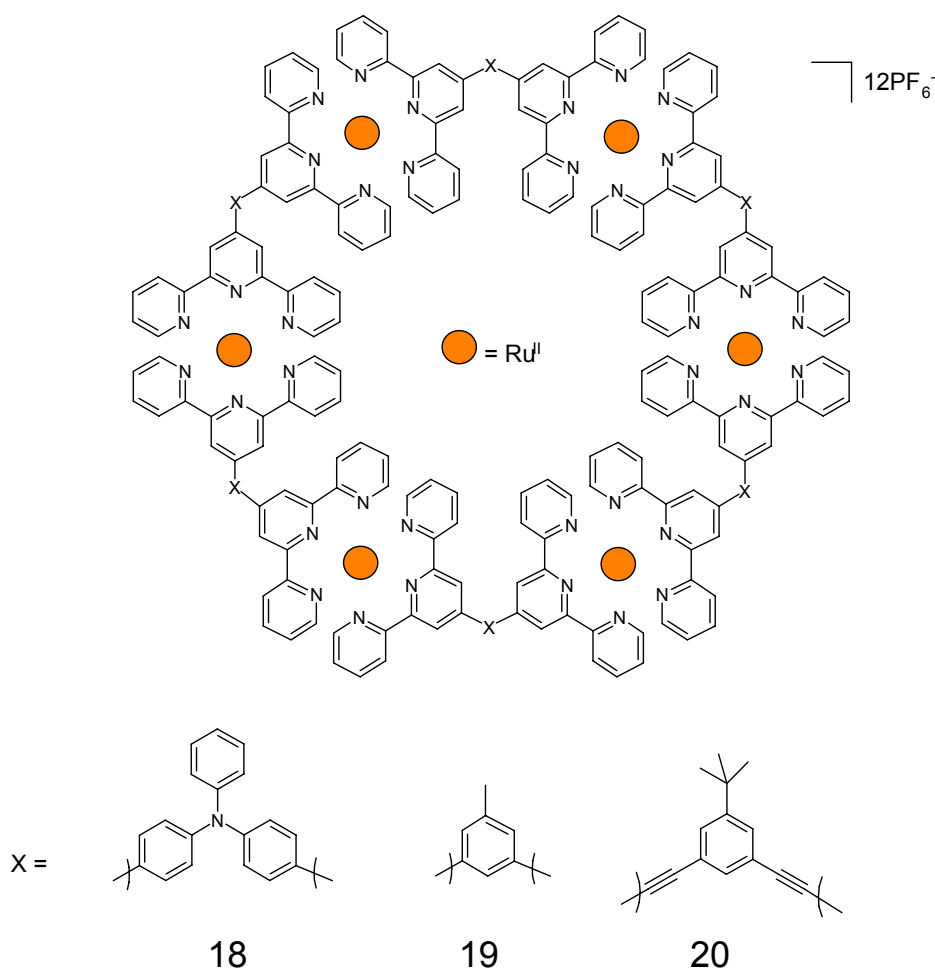


Figura 91. Estructura química de la familia de metalomacrociclos hexaméricos [X-bis(terpiridinil)₆Ru^{II}]₆ estudiados en esta sección.

4.2 Metodología experimental

La preparación de la familia de metalomacrociclos hexaméricos [X-bis(terpiridinil)₆Ru^{II}]₆ estudiados en esta sección (Figura 91), fue llevada a cabo por el grupo de investigación del Dr. George R. Newkome en el Departamento de Ciencia de Polímeros dependiente de la Universidad de Akron (Akron, OH, USA).^{190,233,234}

Espectros de UV-Vis fueron obtenidos con un espectrofotómetro con arreglo de diodos 8452A marca HP conectado a una computadora con procesador PentiumTM.

Experimentos de voltamperometría cíclica fueron llevados a cabo usando un potencióstato IM6 marca BAS-Zahner conectado a una celda de tres electrodos (3 mL) a 298 K. Un disco de carbón vítreo (diámetro= 1mm, cypress systems) fue usado como electrodo de trabajo, mientras que alambres de Pt y Ag fueron empleados como contra-electrodo y pseudo-referencia, respectivamente (todos los potenciales fueron referenciados a la escala del par ferrocinio|ferroceno denotado como Fc⁺|Fc). Todos los voltamperogramas fueron obtenidos en MeCN (Alfa Aesar, grado HPLC) + 0.1M Bu₄NPF₆ (Alfa Aesar, 99%) como medio electrolítico empleando una compensación ohmica de 1.5kΩ. Todas las disoluciones fueron deoxigenadas burbujeando nitrógeno (Praxair grado 4.8) durante 15 min antes de cada experiencia.

La construcción de las celdas solares sensibilizadas (DSSC) comienza con la preparación de electrodos nanocristalinos de TiO₂ empleando la técnica de depósito electroforético durante 40 s^{111,126} (sección 2.2, capítulo 1). El ensamblado de los dispositivos fotovoltaicos fue llevado a cabo siguiendo la metodología descrita en la sección 2.1 del capítulo 2, previa modificación de los electrodos nanoporosos de TiO₂ mediante inmersión en disoluciones 0.25 mM de los metalocomplejos **18**, **19** y **20** en MeCN (Alfa Aesar, grado HPLC) por 12 h. El recubrimiento superficial de cada macrocomplejo Γ fue determinado por espectroscopia UV-Vis empleando la relación 95.¹⁶⁸

Espectros de acción o curvas de tipo IPCE vs. longitud de onda así como curvas de descarga o gráficos de tipo corriente-fotopotencial (j - E) fueron obtenidas para las DSSC empleando los arreglos experimentales descritos en la sección 2.2. Complementariamente, transitorios de fotovoltaje a circuito abierto fueron obtenidos para las celdas fotovoltaicas luego de ser iluminadas con luz policromática (400-800nm, 2.20mW/cm²).

Experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron llevados a cabo siguiendo la metodología previamente reportada por los grupos de Bisquert⁸⁹ y Grätzel.⁹⁰ Con la finalidad de estimar los tiempos de vida del electrón (τ_n) en las DSSC, espectros de EIS bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20mW/cm²) fueron generados usando un potencióstato IM6 BAS-Zahner aplicando una perturbación a.c. de 10mV en un rango de frecuencia comprendido entre 100kHz-500mHz, mientras que las perturbaciones d.c. aplicadas fueron iguales en magnitud a los potenciales de circuito abierto (E_{OC}) para cada celda. Los tiempos de vida del electrón fueron estimados ajustando el circuito equivalente mostrado en la Figura 80 a los espectros experimentales.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Respuesta electroquímica

Voltamperogramas cíclicos (Figura 92) fueron obtenidos para **18**, **19** y **20**, donde el complejo **control** muestra una electroquímica bien conocida (ver estructura en la base central de la Figura 92).¹⁶⁵ Durante el primer ciclo de barrido todos los tintes revelaron procesos redox asociados al par $\text{Ru}^{\text{III}}|\text{Ru}^{\text{II}}$ alrededor de 1V vs. $\text{Fc}^+|\text{Fc}$ y a las unidades terpiridínicas $\text{tpy}^-|\text{tpy}$ entre -1.20 y -1.90V.^{169,235} Por otro lado, el voltamperograma para **18** muestra una onda anódica a 0.65V asociada con la oxidación de los grupos trifenilamina²³⁶ tal como lo describe la reacción 97, mientras que el voltamperograma para **20** muestra una onda catódica a -1.1V relacionada con la reducción de los grupos acetilénicos tal como lo indica la reacción 98.^{234,237} Interessantemente, los picos asociados a estos procesos muestran incrementos de corriente como función de los ciclos sucesivos de barrido, sugiriendo la electropolimerización de los tintes **18** y **20** iniciada vía las reacciones 97 y 98, respectivamente. En contraste, el voltamperograma cíclico para **19** no muestra picos adicionales a los ya asociados para los pares redox $\text{Ru}^{\text{III}}|\text{Ru}^{\text{II}}$ y $\text{tpy}^-|\text{tpy}$ (ver voltamperograma para **control**), indicando que la electropolimerización puede excluirse en esta muestra. La Tabla 17 concentra los resultados obtenidos de los experimentos de voltamperometría cíclica.

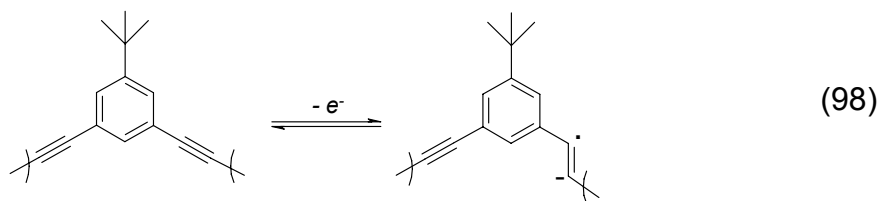
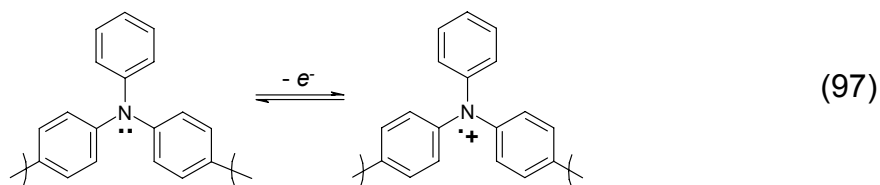


Tabla 17. Información electroquímica generada por los voltamperogramas cíclicos para las muestras hexaméricas **18**, **19** y **20** en MeCN + 0.1M Bu_4NPF_6 a 298K ($dE/dt= 100$ mV/s). El complejo **control** se empleó como comparación. Los potenciales son referenciados al par $\text{Fc}^+|\text{Fc}$.

Tinte	$E^{\theta}(\text{Ru}^{\text{III}} \text{Ru}^{\text{II}})/\text{V}$	$E_p(\text{X}^+ \text{X})/\text{V}$	$E_p(\text{X} \text{X}^-)/\text{V}$	$E^{\theta}(\text{tpy}^- \text{tpy})/\text{V}$	$E^{\theta}(\text{tpy}^- \text{tpy}^{2-})/\text{V}$
control	1.05	—	—	-1.42	-1.63
18	1.03	0.65	—	-1.55	-1.75
19	1.00	—	—	-1.51	-1.72
20	1.01	—	-1.10	-1.41	-1.65

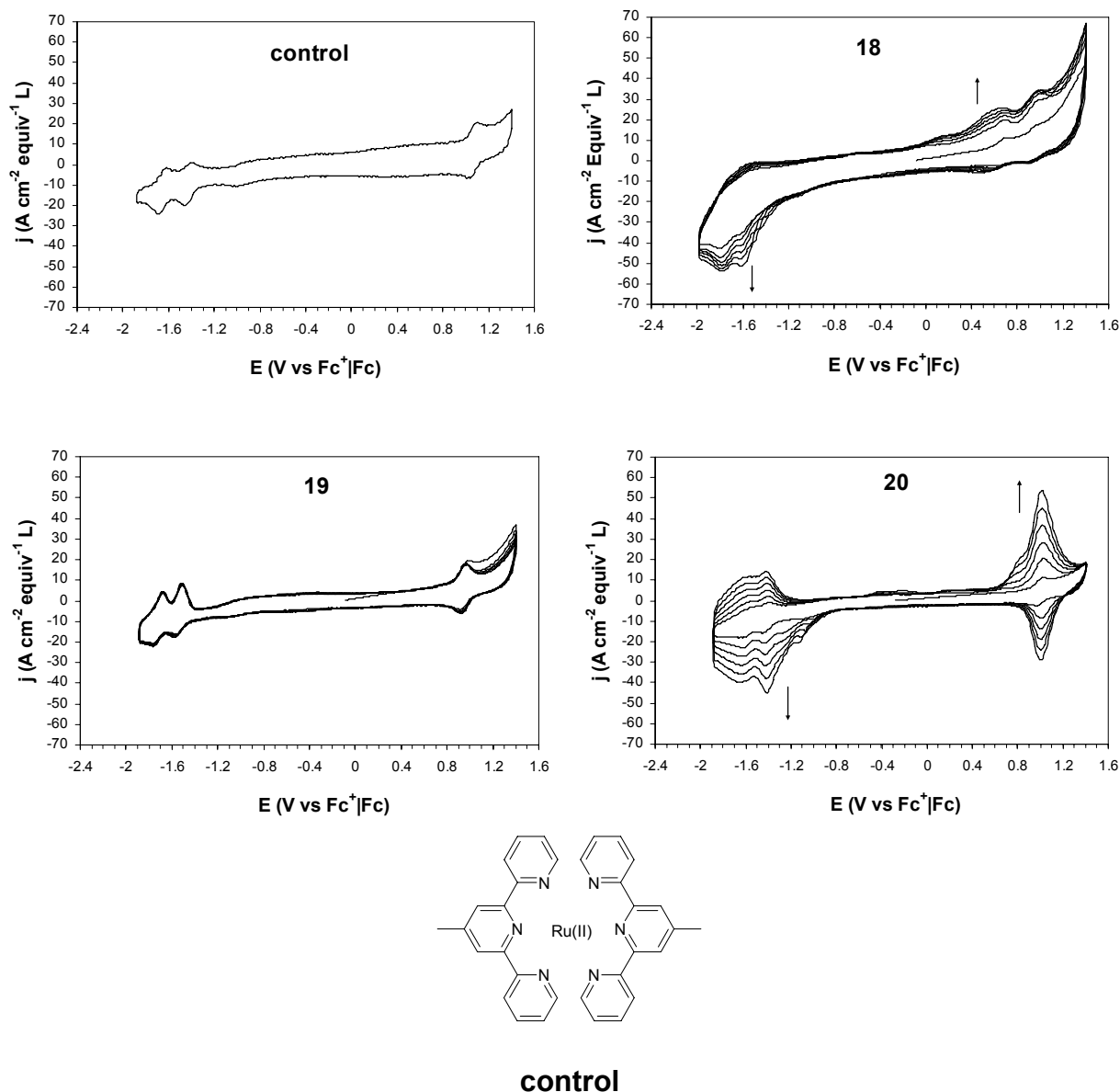
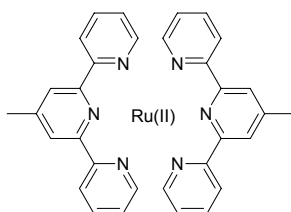
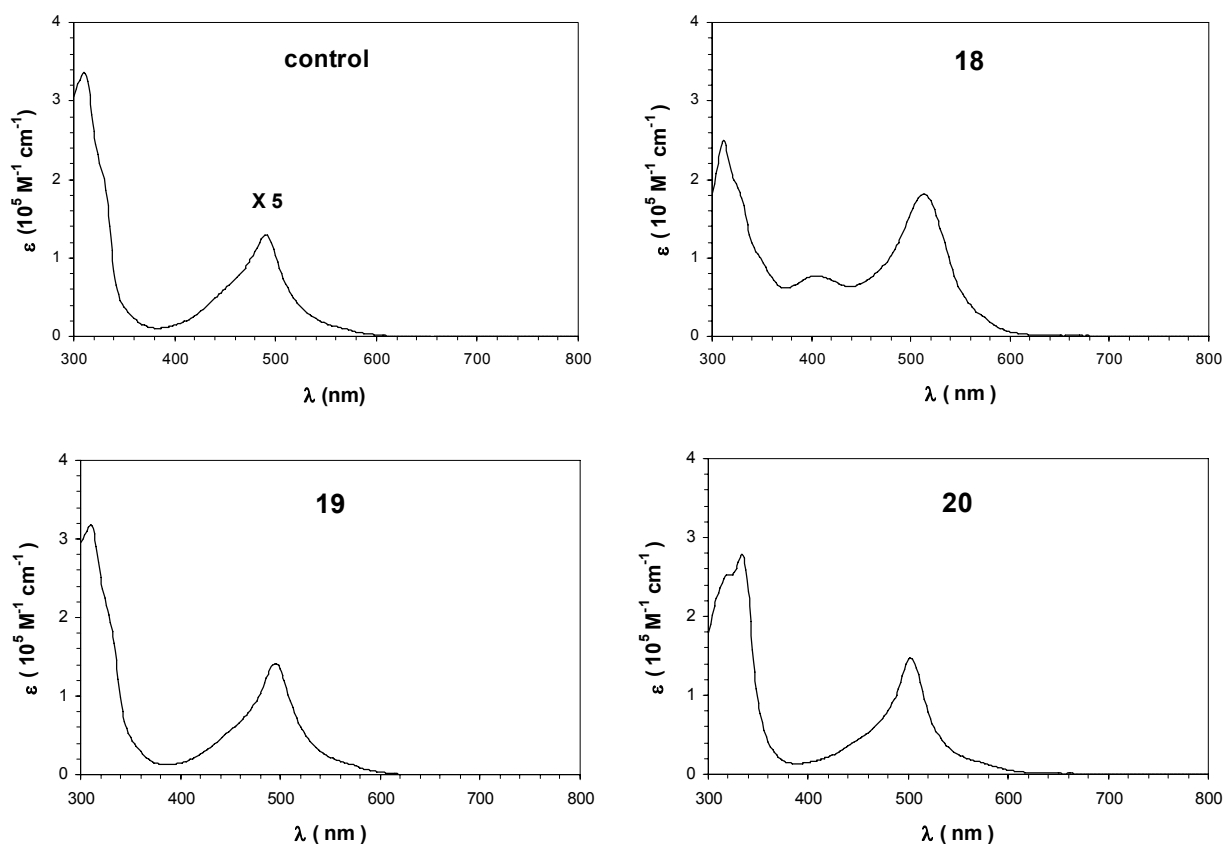


Figura 92. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para los metalomacrociclos hexaméricos **18**, **19**, **20** y el complejo **control** en MeCN + 0.1M Bu₄NPF₆ a 298K (dE/dt=100 mV/s). Las flechas indican el crecimiento de los picos para los procesos redox mostrados en la Tabla 17 como consecuencia de la electropolimerización de **18** y **20**, respectivamente.^{234,236}

4.3.2 Espectros de absorción UV-Vis

Los espectros de absorción UV-Vis (Figura 93) para los metalomacrociclos hexaméricos **18**, **19**, **20** y el complejo **control** cuya estructura aparece en la base central de dicha Figura, revelan bandas de absorción a 512, 496, 502 y 486 nm, respectivamente, asociadas a las transiciones de tipo MLCT entre los orbitales *d* del Ru^{II} y los orbitales π^* de las terpiridinas (tpy),^{152,191,234} mientras que las bandas de absorción que aparecen en ~310 y ~325 nm pueden ser asociadas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en las unidades tpy.¹⁷² Por otro lado, el espectro de **18** muestra una banda de absorción en 405 nm que puede ser asociado a la transición $n \rightarrow \pi^*$ en sus grupos

trifenilamina, mientras que el espectro de **20** exhibe una banda de absorción en 335 nm que puede ser relacionada con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en sus grupos acetilénicos. En consecuencia, las intensas absorciones de luz en la región visible indican que las muestras **18**, **19** y **20** pueden ser potencialmente usados como sensibilizadores de películas de TiO₂.



control

Figura 93. Espectros de absorción UV-Vis para los metalomacrociclos hexaméricos **18**, **19** y **20** en MeCN a 298K. El complejo **control** (estructura mostrada en la base de la Figura) fue empleado para asignar bandas de absorción relacionadas con los grupos trifenilamina de **18** y acetilénicos de **20**.

4.3.3 Respuesta fotoelectroquímica y desempeño fotovoltaico

Espectros de acción fueron obtenidos para las DSSC construidas con base en TiO₂ modificado con los metalomacrociclos hexaméricos **18**, **19** y **20** (Figura 94), donde se puede observar que la respuesta en fotocorriente para el sistema TiO₂/**19** fue aproximadamente 7 y 14 veces más intensa (a 465 nm) que para los sistemas TiO₂/**18**

y TiO₂/**20**, respectivamente. Este resultado indica que la fotoexcitación de las unidades terpiridínicas <tpy-Ru^{II}-tpy> se lleva a cabo con mejor eficiencia en el sistema TiO₂/**19** (Figura 95A) que en TiO₂/**18** y TiO₂/**20**, los cuales muestran fotorespuestas bajas en la zona de excitación de dichas unidades. Este comportamiento puede explicarse con apoyo de los espectros de absorción UV-Vis (Figura 93) y de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las muestras (Figura 92), los cuales sugieren que la baja respuesta en fotocorriente de los tintes **18** y **20** se debe a reacciones secundarias que tienen lugar durante el funcionamiento de las DSSC. Dichas reacciones involucran la reactividad de los grupos trifenilamina del hexámero **18** y acetilénicos del hexámero **20**.

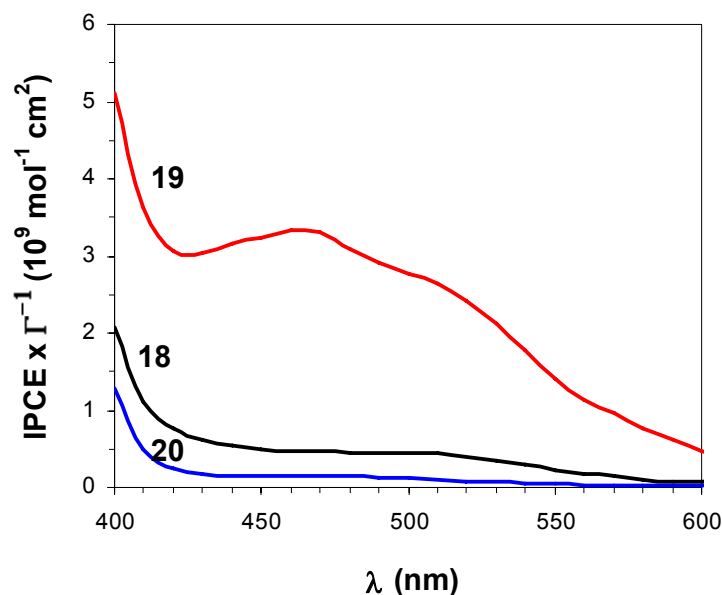
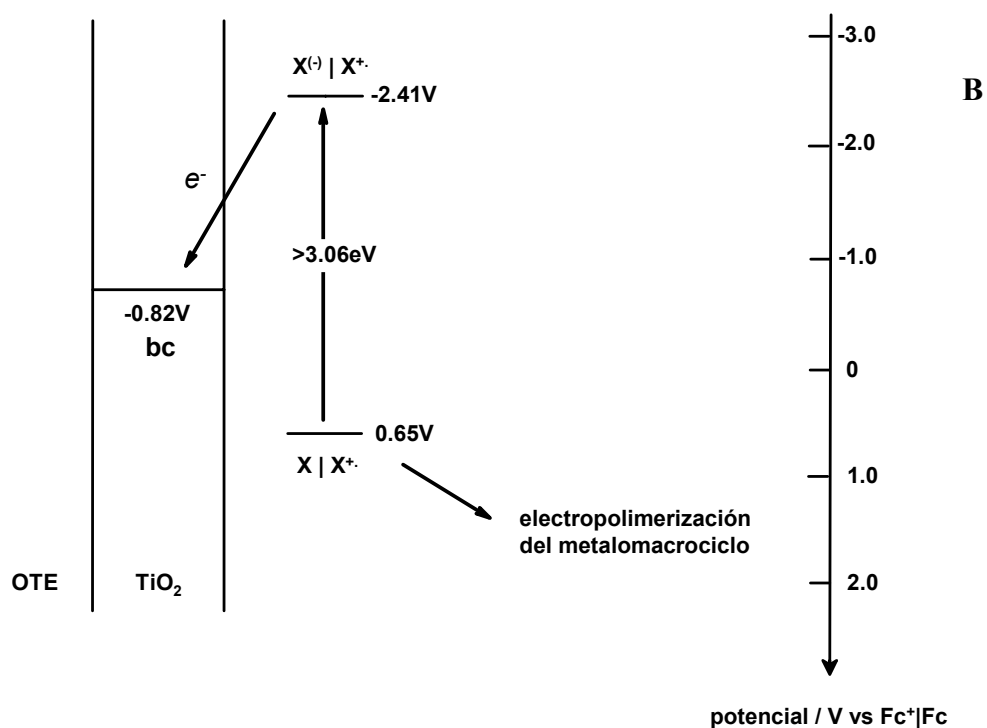
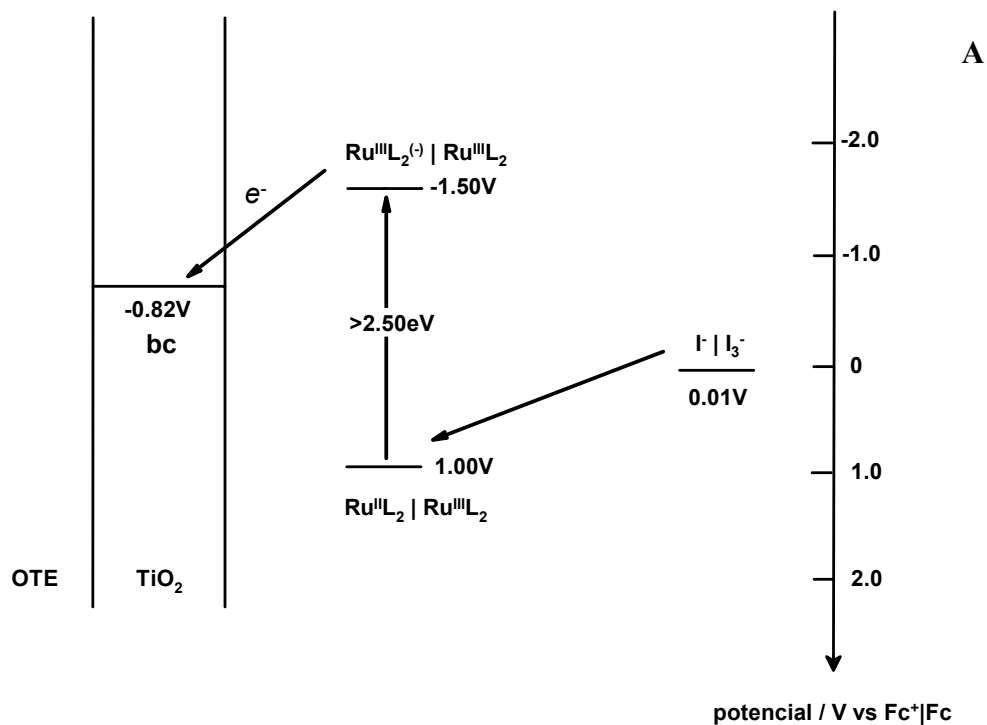


Figura 94. Espectros de acción (IPCE normalizado al recubrimiento de los tintes) obtenido a 298K para las DSSC ensambladas con TiO₂ modificado con los metalomacropentaciclos (—) **18**, (—) **19**, y (—) **20**.

Tal como puede verse en la Figura 95B, los grupos trifenilamina del macrocomplejo **18** son directamente foto-oxidables hacia 405 nm (Figura 93), sugiriendo que la electropolimerización de este metalomacrociclo tiene lugar comenzando por la reacción 97 hasta culminar con la electroformación de una capa orgánica neutra (Figura 97A) y poco conductora, que instantáneamente incide de forma negativa en la respuesta fotoelectroquímica de las DSSC ensambladas con este tinte (Figura 94). Este razonamiento concuerda adecuadamente con la forma del voltamperograma de **18** mostrado en la Figura 92. Por otro lado, tal como puede observarse en la Figura 95C, los grupos acetilénicos del macrocomplejo **20** pueden ser reducidos por el estado excitado de las unidades <tpy-Ru^{II}-tpy>, bloqueando casi por completo la inyección de carga al TiO₂ (Figura 94) e incidiendo nuevamente de forma negativa en la respuesta fotoelectroquímica de las DSSC construidas con esta especie (Figura 94). Asimismo y de acuerdo con el voltamperograma de **20** mostrado en la Figura 92, se puede inferir que también en este caso la electropolimerización de esta especie tiene lugar durante el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos (Figura 97B).

En contraste con los grupos de trifenilamina y acetilénicos que mantienen enlazadas a las unidades terpiridínicas en los hexámeros **18** y **20**, respectivamente, los grupos aril en el hexámero **19** proporcionan conectividad eléctrica entre el estado excitado de las unidades <tpy-Ru^{II}-tpy> y los orbitales aceptores en el TiO₂. Desafortunadamente, ésta sigue siendo poco eficiente al generar una caída óhmica apreciable, tal como lo sugieren los factores de llenado de las curvas de descarga para este sistema (Figura 96) y las eficiencias globales de conversión (Tabla 18).



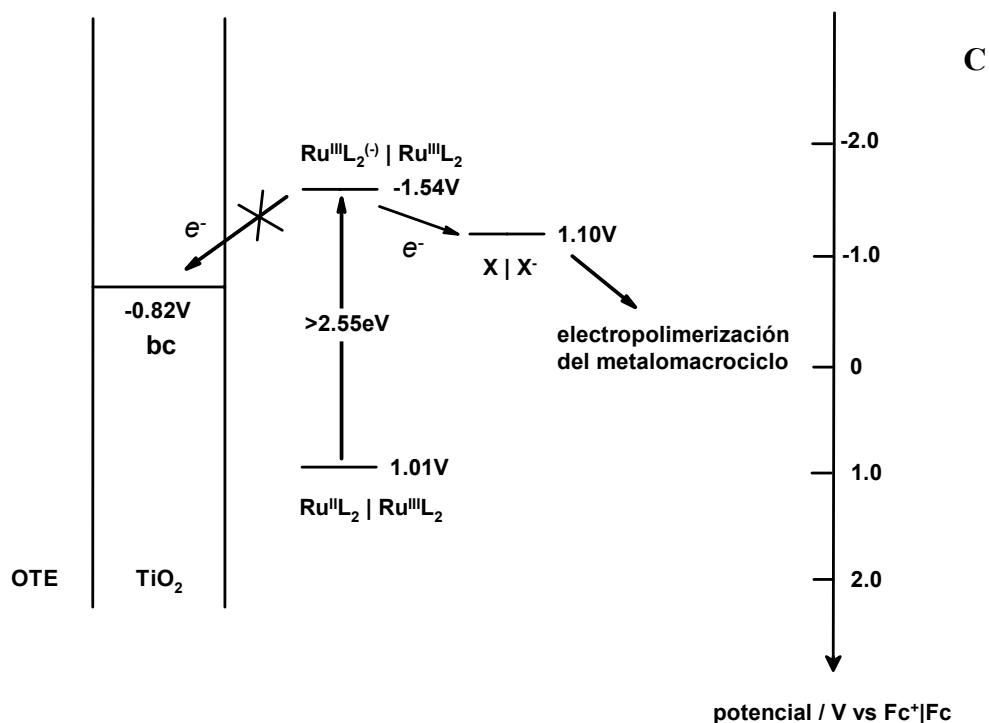


Figura 95. (A) Diagrama energético para las DSSC ensambladas usando TiO_2 modificado con el metalomacrocielo **19**. (B) Diagrama energético de la fotoexcitación y electropolimerización del metalomacrocielo **18** durante el funcionamiento de una DSSC, donde X= grupo trifenilamina (C) Diagrama energético de la electropolimerización del metalomacrocielo **20** durante el funcionamiento de una DSSC, donde X= grupo acetilénico. En general, la abreviatura L= tpy.

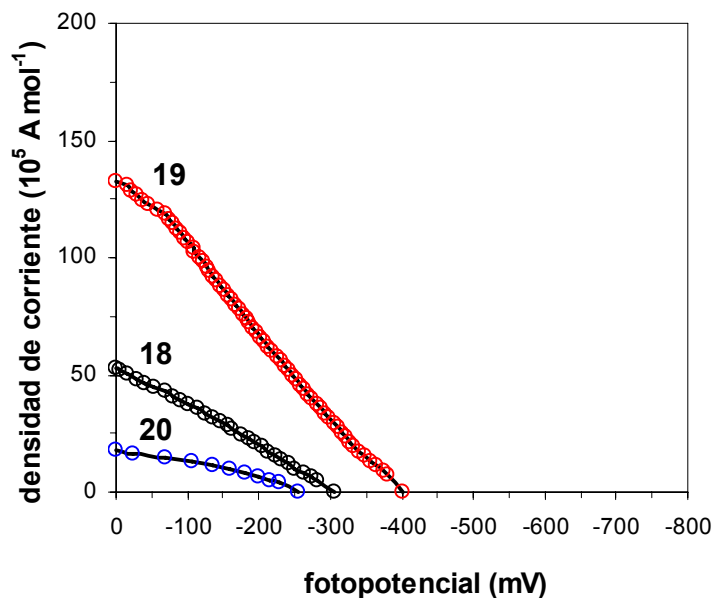


Figura 96. Curvas de descarga $j-E$ (densidad de corriente normalizada al recubrimiento de los tintes) obtenidas a 298K para las DSSC construidas con base en TiO_2 modificado con los metalomacrocielos hexaméricos **18**, **19** y **20**.

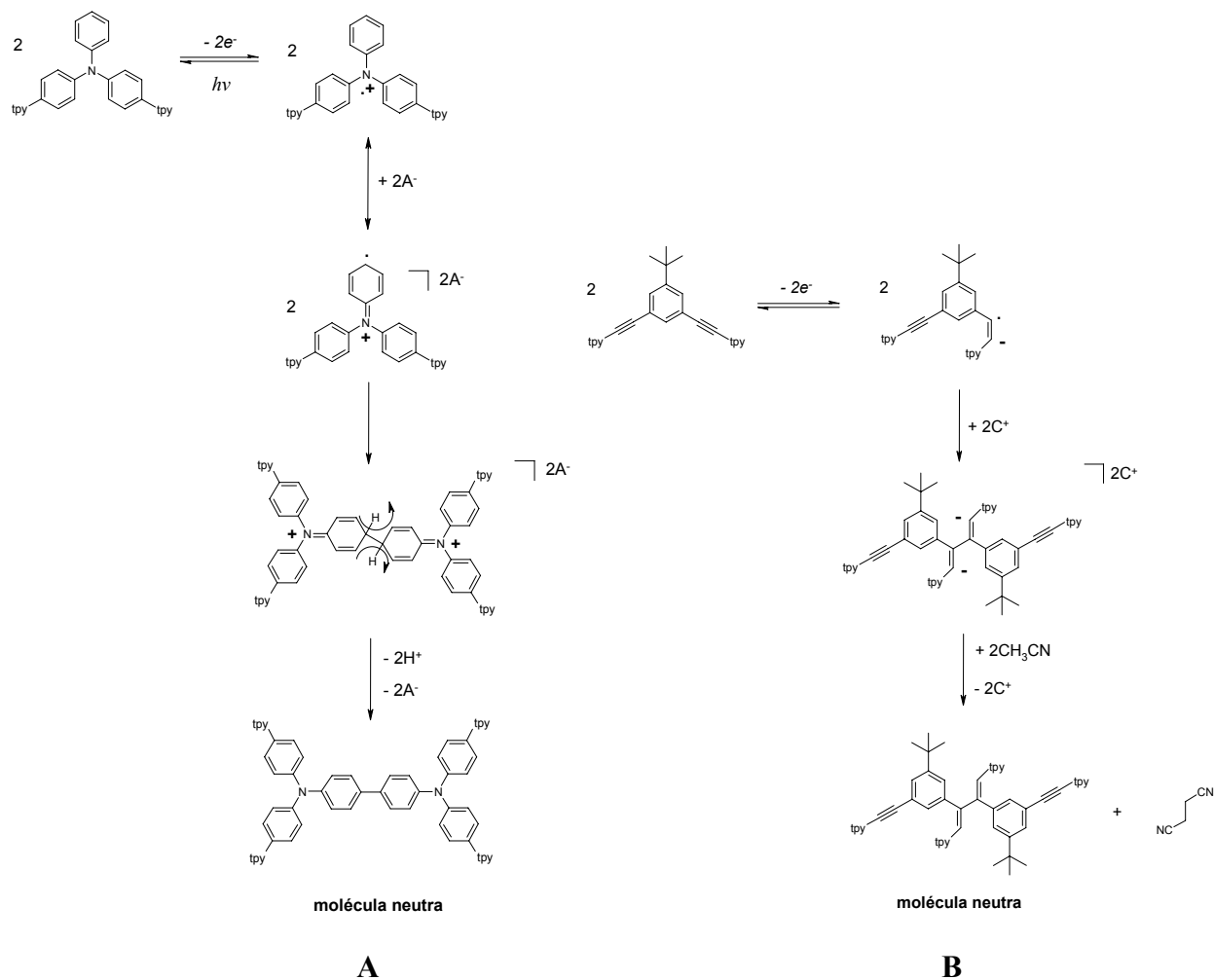


Figura 97. Propuesta del mecanismo de electropolimerización en MeCN para los grupos (A) trifenilamina o (B) acetilénicos, contenidos en los metalomacrociclos hexaméricos **18** y **20**, respectivamente, de acuerdo a la información con que se cuenta en la literatura.^{234,236,237} En este caso donde A^- = anión y C^+ = catión.

Tabla 18. Parámetros de desempeño fotovoltaico para las DSSC construidas empleando TiO_2 modificado con los metalomacrociclos hexaméricos **18**, **19**, y **20** bajo iluminación policromática (400-800nm).

Tinte	$-E_{OC} / V$	$j_{sc} / mA\ cm^{-2}$	$^a ff$	$^b \xi (\%)$	$^c \Gamma / 10^{-11}\ mol\ cm^{-2}$
18	0.306	0.32	0.27	1.20	6.16
19	0.400	0.73	0.25	3.32	5.54
20	0.255	0.12	0.12	0.17	6.81

^a calculado con la ecuación 72 (capítulo 2).

^b calculado con la ecuación 73 (capítulo 2), donde $P_{input} = 2.20\ mW/cm^2$.

^c estimado mediante espectroscopia UV-Vis.

En la misma Tabla 18, es posible observar que los recubrimientos superficiales para los tres hexámeros son de la misma magnitud, reflejando con esto que el tamaño molecular de los tres metalomacrociclos es similar. En consecuencia, asumiendo que el recubrimiento teórico a saturación de los pentaciclos es cercano a $\Gamma_S = 1.5 \times 10^{-11}$ mol/cm² para una conformación paralela del adsorbato con la superficie,¹⁶⁵ se puede inferir que los tintes se encuentran formando recubrimientos de 4 a 5 capas.

4.3.4 Tiempo de vida del electrón y recombinación electrónica

La estimación del tiempo de vida del electrón τ_n para las DSSC construidas con TiO₂ modificado con el metalomacrociclo **19** fue llevada a cabo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20 mW/cm²). El circuito equivalente mostrado en la Figura 80 fue ajustado computacionalmente al espectro experimental mostrado en la Figura 98. Los resultados de este ajuste (Tabla 19) revelan que el τ_n para el sistema TiO₂/**19** es de 12.14 ms, valor que se encuentra en el orden esperado y en concordancia con la morfología del espectro experimental.^{89,90}

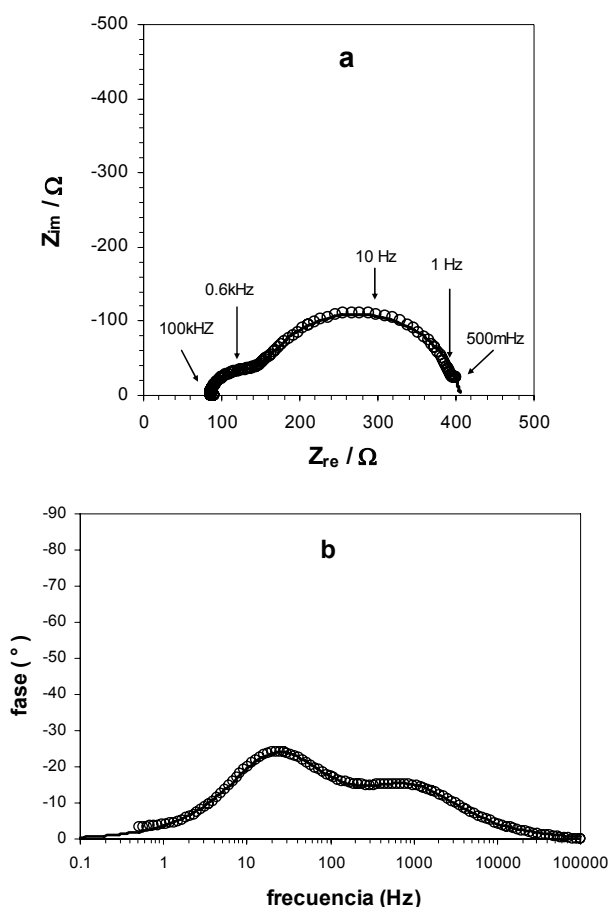


Figura 98. Espectros de EIS en modos Nyquist (a) y Bode-Fase (b) obtenidos a 298K para DSSC ensambladas con TiO₂ modificado con el metalomacrociclo hexamérico **19** bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20 mW/cm²). El potencial de celda aplicado fue idéntico al de circuito abierto E_{OC} , mientras que la frecuencia de la perturbación alterna con magnitud de 10mV fue variada entre 100kHz y 500mHz. Las líneas continuas muestran el ajuste del circuito equivalente mostrado en la Figura 80 a los espectros experimentales.

Tabla 19. Parámetros resultantes del ajuste computacional del circuito equivalente que se muestra en la Figura 80 a los espectros de impedancia experimentales para las DSSC bajo iluminación policromática (400-800nm, 2.20 mW/cm²).

Tinte	R_{rec} $\Omega \text{ cm}^2$	C_{μ} mF cm^{-2}	${}^a R_t$ $\Omega \text{ cm}^2$	R_{Pt} $\Omega \text{ cm}^2$	C_{Pt} $\mu\text{F cm}^{-2}$	${}^b \tau_n$ ms
19	45.93±1.92	0.26±0.01	1.73±0.16	11.19±1.86	20.18±1.51	12.14

$${}^a R_s = (13.47 \pm 0.37) \Omega \text{ cm}^2$$

$${}^b \tau_n = C_{\mu} R_{rec}$$

Complementariamente, transitorios de fotopotencial sucesivos a circuito abierto (Figura 99) fueron obtenidos para las fotoceldas construidas con TiO₂ sensibilizado con el hexámero **19**, con la finalidad de demostrar que se observa reversibilidad en el funcionamiento de las DSSC de acuerdo con el diagrama energético presentado en la Figura 95A.

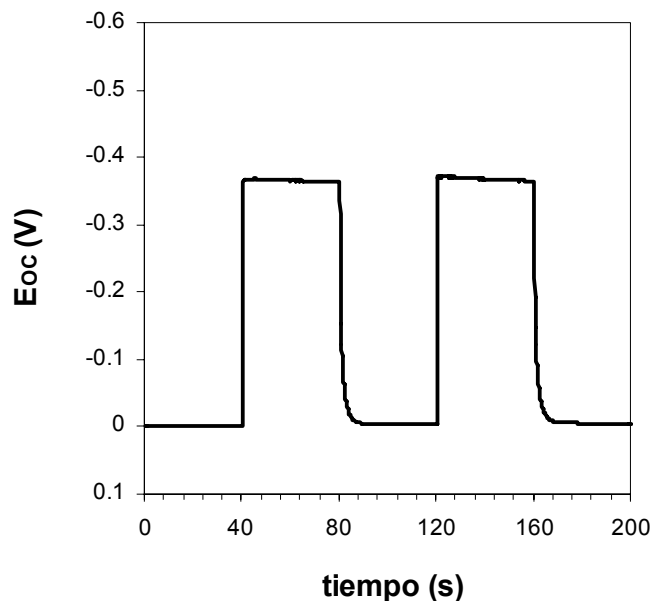


Figura 99. Transitorios de fotopotencial sucesivos a circuito abierto obtenidos para DSSC construidas con TiO₂ modificado con **19** a 298K. La lámpara se enciende (400-800nm, 2.20 mW/cm²) a los 40 y 120 s, y se apaga a los 80 y 160 s.

4.4 Conclusiones

Se logró la construcción de celdas solares sensibilizadas con base en películas de TiO₂ nanoestructurado modificado con metalomacrociclos hexaméricos de la familia [X-bis(terpiridinil)₆Ru^{II}₆]. A pesar de que los limitados factores de llenado de las respectivas curvas de descarga sugieren una vez más que la conectividad eléctrica

establecida entre los tres tintes y las superficies nanoestructuradas de TiO_2 es poco eficiente, las fotoceldas construidas empleando el complejo [aril-bis(terpiridinil) Ru^{II}]₆ denominado en esta sección como **19**, exhibieron la mejor respuesta en fotocorriente y el tiempo de vida del electrón estimado tiene la magnitud esperada en comparación con sistemas similares ya reportados, todo esto debido a que la electropolimerización de dichas muestras no se presenta.

5. Perspectivas a futuro

En este capítulo, tres nuevas familias de metalomacrocomplejos de terpiridina- Ru^{II} , - Fe^{II} y - Zn^{II} fueron empleadas como sensibilizadores de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en electricidad, mostrando una respuesta fotoelectroquímica interesante. Particularmente, las mejores celdas solares fueron sensibilizadas con base en metalomacrocomplejos de Ru^{II} , exhibiendo eficiencias de conversión globales entre 2.5 y 3.5%, convirtiéndolas potencialmente en un nuevo camino a seguir en la búsqueda de sensibilizadores altamente eficientes.

No obstante, consideramos que es necesario mejorar la estrategia de síntesis de los sensibilizadores, en especial los de Ru^{II} que fueron los más atractivos ya que, como se puede observar, los factores de llenado de las celdas fotovoltaicas fueron relativamente bajas. Este problema pudiera ser resuelto si grupos carboxilo o fosfonato fueran insertados sintéticamente en la estructura de cada uno de los sensibilizadores, de forma tal que la conectividad electrónica de los orbitales donadores presentes en los grupos <tpy- Ru^{II} -tpy> de los tintes con los orbitales aceptores en la superficie del TiO_2 , fuera más eficiente. En consecuencia, se esperaría que la eficiencia global de conversión de los dispositivos alcanzara niveles más altos.

Conclusiones generales

“La ciencia sirve apenas más que para darnos una idea de la extensión de nuestra ignorancia”

Lamennais

Conclusiones generales

En este trabajo de investigación, los conceptos de la *química sistémica* (ver Introducción general) fueron empleados en el diseño y fabricación de dispositivos fotocapacitivos y fotovoltaicos, como dos de las áreas que recientemente han sido retomadas por el interés de los investigadores en fotoelectroquímica.

En el capítulo 1, la técnica de depósito electroforético fue utilizada en la agregación de nanopartículas de TiO_2 sobre un sustrato conductor y transparente a partir de una suspensión coloidal, obteniéndose películas nanoestructuradas bien organizadas y sensibilizadas a la luz visible gracias a la generación *in situ* de una alta densidad de dopantes Ti(III) . Se observó que el montaje experimental para esta técnica es sencillo y que permite ajustar varias de las propiedades estructurales, fisicoquímicas y ópticas de las películas mediante la manipulación del tiempo de depósito de las partículas de TiO_2 . De esta manera, uno de los problemas que dicha técnica permitió resolver fue la reproducibilidad de las propiedades arriba mencionadas, ya que con las técnicas tradicionales (sección 1.2.1, capítulo 1) esto muy difícil de lograr. Por otro lado, en este capítulo también se sentaron las bases para el establecimiento de una metodología adecuada en nuestro grupo de investigación que ha permitido el estudio sistemático de electrodos semiconductores altamente rugosos, mediante la combinación de técnicas de análisis de materiales (difracción de rayos X y la microscopia de barrido electrónico), técnicas electroquímicas (como la voltamperometría cíclica y la espectroscopia de impedancia electroquímica) y técnicas fotoelectroquímicas (como la espectroscopia de fotocorriente).

En el capítulo 2, materiales dendríticos del tipo poliamidoamina (PAMAM) de generación creciente (0.5, 1.5, 2.5, 3.5 y 4.5) fueron empleados en la modificación química de la superficie de electrodos nanocristalinos semiconductores de TiO_2 dopados con Ti(III) . Se observó que estas capas orgánicas con tamaño nanométrico y porosidad controlados, permitieron retardar la recombinación electrónica de los electrones fotogenerados hacia el electrolito contenido en las celdas fotoelectroquímicas, funcionando así como verdaderas barreras cinéticas. En consecuencia, la presencia interfacial de los dendrímeros promovió el incremento de la fotocapacitancia exhibida por el TiO_2 , evento que permitió llevar a cabo el ensamblado de dispositivos fotocapacitivos con eficiencia comparable a la de los capacitores electrolíticos (Tabla 10 y Figura 59, capítulo 2). Particularmente, el uso de materiales dendríticos logró resolver no sólo la optimización del grosor y de la porosidad de barreras cinéticas contra la recombinación electrónica en celdas fotoelectroquímicas, parámetros difíciles de controlar simultáneamente con el empleo de materiales inorgánicos típicos tal como el Nb_2O_5 , sino también la de promover tiempos de cargado cortos ($\sim 10\text{s}$). Por otro lado, en este capítulo se sentaron las bases para el establecimiento en nuestro grupo de investigación de una metodología adecuada para el estudio sistemático de la energética y la cinética de transferencia electrónica en celdas fotoelectroquímicas a través de tres técnicas fotoelectroquímicas como las espectroscopias de fotocorriente y de impedancia fotoelectroquímica, y transitorios de fotopotencial.

En el capítulo 3, en primer lugar los conceptos de la ingeniería supramolecular fueron aplicados a la síntesis de tres familias novedosas de metalomacrocomplejos con base en unidades de terpiridina- Fe(II) , $-\text{Ru(II)}$ y $-\text{Zn(II)}$. Posteriormente, estas especies fueron adsorbidas en la superficie de electrodos nanocristalinos semiconductores de

TiO₂, observándose que aquéllas que se hallaban particularmente metaladas con Ru(II), mostraron una respuesta fotoelectroquímica adecuada como para llevarse a cabo el ensamblado de fotoceldas sensibilizadas para conversión de energía solar en electricidad, exhibiendo eficiencias de conversión globales aceptables (2.5-3.5%). El buen desempeño observado para las fotoceldas responde a que el conjunto de metalomacrocomplejos estudiado, tuvo como singularidad el accionar simultáneamente la sensibilización del TiO₂ y el incremento del tiempo de recombinación (o tiempo de vida del electrón) de los electrones fotogenerados. Nuevamente, el acoplamiento de técnicas electroquímicas como las espectroscopias de fotocorriente y de impedancia fotoelectroquímica, permitieron realizar un estudio energético y cinético adecuado de los dispositivos fotovoltaicos construidos.

Técnicas electroquímicas experimentales a.c.

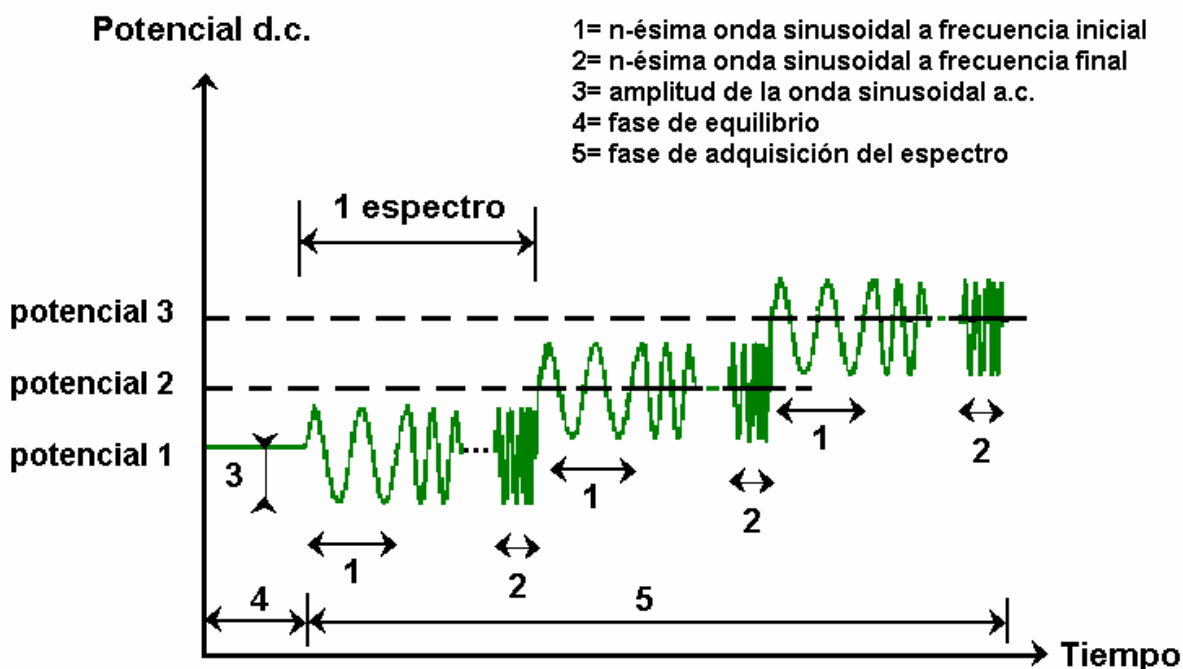
“El nacimiento de la Ciencia fue la muerte de la superstición”

Thomas Henry Huxley

Este capítulo ofrece un panorama simplificado de las técnicas electroquímicas experimentales a.c.²³⁸ más relevantes empleadas en el estudio de los sistemas que aparecen en esta tesis.

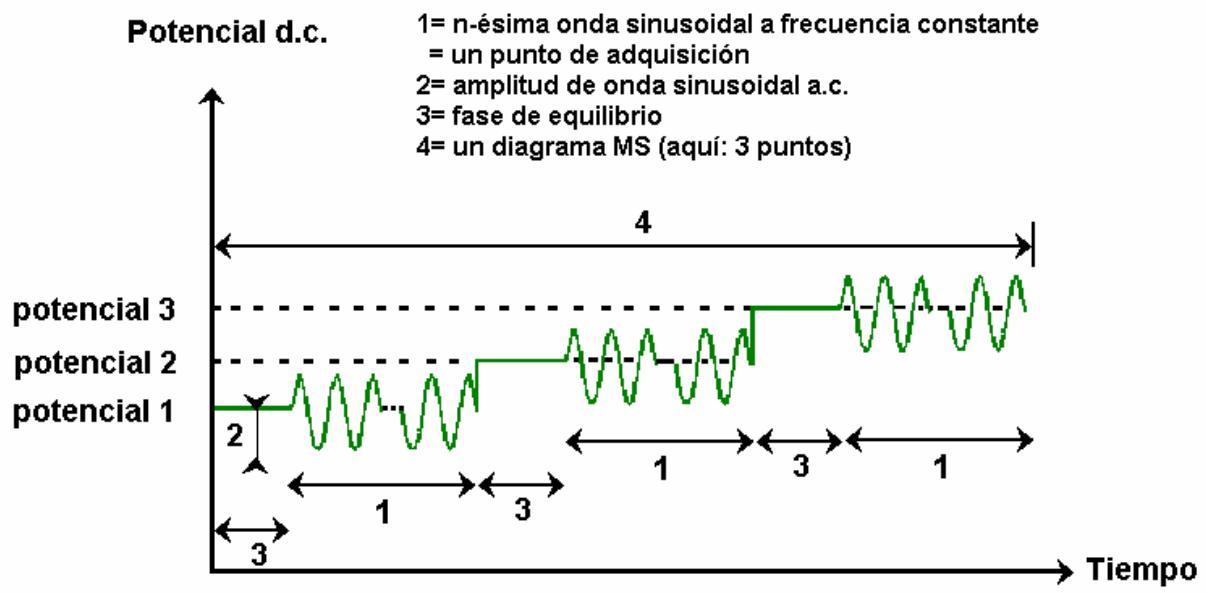
1.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica es comúnmente usada para investigar la cinética del transporte de carga y masa en procesos electro- y fotoelectroquímicos. El experimento típico de EIS generará un juego de espectros de impedancia electroquímica obtenidos a diferentes potenciales d.c. (E_{dc}). Individualmente, cada espectro reporta la medición de impedancia a varias frecuencias de una señal a.c. superimpuesta al potencial d.c. dado, tal como lo indica el siguiente esquema de señal impuesta.



1.2 Análisis de Mott-Schottky (MS)

Esta técnica es una derivación de la de EIS, donde son llevadas a cabo mediciones de impedancia con la finalidad de evaluar la capacitancia diferencial (C_{dif}) de un sistema, manteniendo constante la frecuencia de la señal a.c. superimpuesta al potencial d.c. dado, tal como lo muestra el siguiente esquema de señal impuesta. Esta metodología es comúnmente usada para la construcción de diagramas ($1/C_{dif}^2$ vs. E_{dc}).



Referencias

“Ninguna Ciencia, en cuanto a *ciencia* engaña; el engaño está en quién no sabe”

Miguel de Cervantes Saavedra

Referencias

1. J. Simon y P. Bassoul, 'Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering', John Wiley & Sons, Chichester (2000) p. xi.
2. C. François, *Syst. Res.* **16** (1999) 203 y las referencias aquí citadas.
3. J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1961 y las referencias aquí citadas.
4. A. Hagfeldt y M. Grätzel, *Chem. Rev.* **95** (1995) 49.
5. R. Vogel, P. Hoyer y H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **98** (1994) 3183.
6. A.J. Bard, R. Memming y B. Miller, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 569.
7. D.N. Furlong, D.E. Yates y T.W. Healy, en 'Electrodes of Conductive Metallic Oxides', vol. 11 Part B (editado por S. Trasatti), Amsterdam (1981) p. 394.
8. Y. Xu y M.A.A. Schoonen, *Am. Mineral.* **85** (2000) 543.
9. W.J. Albery y P.N. Bartlett, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 315.
10. S. Piazza, M. Santamarina, C. Sunseri y F. Di Quarto, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1105.
11. L.E. Brus, *J. Phys. Chem. B* **80** (1984) 4403.
12. A. Fujishima, T.N. Rao y D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **1** (2000) 1.
13. B. O'Regan y M. Grätzel, *Nature* **353** (1991) 737.
14. A. Zaban, S.T. Aruna, S. Tirosh, B.A. Gregg y Y. Mastai, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 4130.
15. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahmann, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69.
16. G.P. Smestad y M. Grätzel, *J. Chem. Educ.* **75** (1998) 752.
17. S. Kambe, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, H. Kominami y Y. Kera, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **61** (2000) 427.
18. E. Vigil, L. Saadoun, J.A. Ayllón, X. Doménech, I. Zumeta y R. Rodríguez-Clemente, *Thin Solid Films* **365** (2000) 12.
19. M. Okuya, K. Nakade, D. Osa, T. Nakano, G.R.A. Kumara y S. Kaneko, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **164** (2004) 167.
20. A. Wahl y J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7820.
21. J.-H. Yum, S.-S. Kim, D.-Y. Kim y Y.-E. Sung, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **173** (2005) 1.
22. S.-S. Kim, J.-H. Yum y Y.-E. Sung, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **171** (2005) 269.
23. O. van der Biest, S. Put, G. Anné y J. Vleugels, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 779.
24. J. Will, M.K.M. Hruschka, L. Gubler y L.J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 328.
25. H.C. Hamaker, *Trans. Faraday Soc.* (1940) 279.
26. H. Kozuka, Y. Takahashi, G. Zhao y T. Yoko, *Thin Solid Films* **358** (2000) 172.
27. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff y A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E293.
28. W.P. Gomes y D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 967.
29. H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber y L. Kavan, *J. Electroanal. Chem.* **566** (2004) 73.
30. L. Kavan y M. Grätzel, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 643.
31. L.M. Peter y D. Vanmaekelbergh, en 'Advances in Electrochemical Science and Engineering' Vol. 6 (editado por R.C. Alkire y D.M. Kolb), Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
32. M.A. Butler, *Appl. Phys.* **48** (1977) 1914.
33. W.W. Gärtner, *Phys. Rev.* **116** (1959) 84.

34. S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson y S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5552.
35. D. Vanmaekelbergh y P.E. de Jongh, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 747.
36. A.L. Linsebigler, G. Lu y T. Yates Jr., *Chem. Rev.* **95** (1995) 735.
37. W. Li, Y. Wang, H. Lin, S.I. Shah, C.P. Huang, D.J. Doren, S.A. Rykov, J.G. Chen y M.A. Barteu, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4143.
38. X. Li, P.-L. Yue y C. Kotal, *New J. Chem.* **27** (2003) 1264.
39. J.-H. An, B.-H. Kim, J.-H. Jeong, D.-M. Kim, Y.-S. Jeon, K.-O. Jeon y K.-S. Hwang, *J. Ceram. Proc. Res.* **6** (2005) 163.
40. J.-D. Kim, S.-I. Pyun y M. Seo, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1123.
41. H.O. Flinkea, Ed., 'Studies in Physical and Theoretical Chemistry', Vol. 55 Chapter 2, Elsevier, Amsterdam (1988) p. 46.
42. F. Cao, G. Oskam, P.C. Searson, J.M. Stipkala, T.A. Heimer, F. Farzad y G.J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **99** (1995) 11974 y las referencias que allí se citan.
43. A. Hagfeldt, A. Björkstén y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 8045.
44. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff y A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E293.
45. G. Garcia-Belmonte, V. Kytin, T. Dittrich y J. Bisquert, *J. Appl. Chem.* **94** (2003) 5261.
46. I. Abayev, A.Zaban, F. Fabregat-Santiago y J. Bisquert, *J. Phys. Stat. Sol. (a)* **196** (2003) R4.
47. S. Cherian y C.C. Wamser, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3624.
48. C. Cachet y R. Wiert, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 145.
49. M. Grätzel, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4** (1999) 314.
50. F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban y P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 334.
51. W. Li, C. Ni, H. Lin, C.P. Huang y S.I. Shah, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 6663.
52. M.A. Barakat, G. Hayes y S.I. Shah, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5** (2005) 759.
53. M. Moonsori, P. Rangsunvigit, S. Chavadej, E. Gulari y *Chem. Eng. J.* **97** (2004) 241.
54. K. Mogyorósi, I. Dékány y J.H. Fendler, *Langmuir* **19** (2003) 2938.
55. Y.V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, K. Kunst, L. Mazerolles y C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal. B-Environ.* **54** (2004) 51.
56. J. Gautron, P. Lemasson y J.-F. Marucco, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **70** (1980) 81.
57. S.N. Subbarao, Y.H. Yun, R. Kershaw, K. Dwight y A. World, *Mater. Res. Bull.* **13** (1978) 1461.
58. W. Li, A.I. Frenkel, J.C. Woicik, C. Ni y S.I. Shah, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 155315(1)-155315(6).
59. A.T. Paxton y L. Thien-Nga, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 1579.
60. S.T. Martin, C.L. Morrison y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13695.
61. J.R. Simpson, H.D. Drew, S.R. Shinde, R.J. Choudhary, S.B. Ogale y T. Venkatesan, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 193205(1)-193205(4).
62. A. Lussier, J. Dvorak, Y.U. Idzerda, S.B. Ogale, S.R. Shinde, R.J. Choudary y T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 7190.
63. 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.
64. F. Di Quarto, M. Santamarina, P. Skeldon y G.E. Thompson, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1143.
65. J.C.S. Fernandes, R. Picciochi, M.D. Belo, T.M. Silva, M.G.S Ferreira y I.T.E. Fonseca, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4701.

66. M.A.V. Devanathan y B.V.K.S.R.A. Tilak, *Chem. Rev.* **65** (1965) 635-684.
67. A.W. Bott, *Current Separations* **17** :3 (1998) 87.
68. T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* **364** (1994) 111.
69. Z. Kerner y T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* **448** (1998) 139.
70. Z. Kerner y T. Pajkossy, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 207.
71. N.R. Armstrong, A.W.C. Lin, M. Fujihira y T. Kuwana, *Anal. Chem.* **48** (1976) 741.
72. H. Gerischer en *'The CRC Handbook of Solid State'* (editado por P.J. Gellings y H.J.M. Bouwmeester, CRC Press, New York, 1997, p. 45.
- Un cambio del nivel de dopado (N_D) en un óxido semiconductor puede desplazar la posición de su nivel de Fermi (E_F) o su potencial de banda plana (E_{fb})²⁹ de acuerdo con la ecuación 1 reportada⁶ para un semiconductor tipo "n"
- $$N_D = N_C \exp\left(\frac{E_{F,fb} - E_{CB}}{k_B T}\right)$$
- donde E_{CB} es el potencial de banda de conducción, k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y N_C es la densidad de estados energéticos en la banda de conducción.
73. N. Sato, *'Electrochemistry at metal and Semiconductor Electrodes'*, Elsevier, Amsterdam, 1998, p.181.
- El pH predominante del electrolito contenido en películas altamente porosas de TiO_2 fue calculado usando la ecuación como $E_{fb} = E_{fb}^0 + 2.303 \frac{RT}{F} (pH_{ZPC} - pH)$,⁸ donde R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, E_{fb} es el potencial de banda plana cuando en un sistema semiconductor-electrolito la carga superficial en el semiconductor es diferente de cero (la caída de potencial a través de la interfase, V_H , también se vuelve diferente de cero), E_{fb}^0 es el potencial de banda plana en el punto isoeléctrico (en este caso $V_H=0$) y, pH_{ZPC} es el pH del electrolito en el punto isoeléctrico (sección 1.1.1).
74. F. Nüesch, K. Kamarás y L. Zuppireli, *Chem. Phys. Letters* **283** (1998) 194.
75. S. Licht en *'Encyclopedia of Electrochemistry'* Vol. 6 (editado por A.J. Bard y M. Stratmann, S. Licht), Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 317.
76. J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 5360.
77. M. Turrión, J. Bisquert y P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 9397.
78. I. Mora-Serón y J. Bisquert, *Nano Letters* **3** (2003) 945.
79. S.A. Haque, Y. Tachibana, R.L. Willis, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug y J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. B* **104** (2002) 538.
80. A. Zaban, A. Meier y B.A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7985.
81. P.E. de Jongh y D. Vanmaekelbergh, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3427.
82. A. Kambili, A.B. Walker, F.L. Qiu, A.C. Fisher, A.D. Savin y L.M. Peter, *Physica E* **14** (2002) 203.
83. J. Bisquert, A. Zaban y P. Salvador, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 8774.
84. F. Fabregat-Santiago, J. García-Cañadas, E. Palomares, J.N. Clifford, S.A. Haque, J.R. Durrant, G. Garcia-Belmonte y J. Bisquert, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 6903 y las referencias aquí citadas.
85. A. Zaban, S.G. Chen, S. Chappel y B.A. Gregg, *Chem. Commun.* (2000) 2231.
86. F. Lenzmann, M. Nanu, O. Kijatkina y A. Belaidi, *Thin Solid Films* **451-452** (2004) 639.
87. J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 13541.
88. A. Pitarch, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró y J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004) 2983.
89. F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo y A. Hagfeldt, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87** (2005) 117.

90. Q. Wang, J.-E. Moser y M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 14945.
91. T. Hoshikawa, R. Kikuchi y K. Eguchi, *J. Electroanal. Chem.* **588** (2006) 59.
92. A. Zaban, M. Greenshtein y J. Bisquert, *Chem. Phys. Chem.* **4** (2003) 859.
93. J. Schefold, *J. Electroanal. Chem.* **341** (1992) 111.
94. H. Paulsson, L. Kloo, A. Hagfeldt y G. Boschloo, *J. Electroanal. Chem.* **586** (2006) 56.
95. C.H. Seaman, *Solar Energy* **29** (1982) 291.
96. R. Kötz y M. Carlen, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2483.
97. H.J. Gores y J.M.G. Barthel, *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 919.
98. J. Kněžínek, M. Kocian, J. Vondrak y M. Sedláříková, 'Electrolytes for the electrochemical supercapacitors', 5th Advanced Batteries and Accumulators-ABA, 2004.
99. D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25** (1954) 676.
100. M.A. Green, 'Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion', Springer, Berlin, 2003.
101. D.L. Vangeneugden, D.J.M. Vanderzande, J. Salbeck, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, C.J. Brabec, S.E. Shaheen and N.S. Sariciftci, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 11106.
102. B. Sun, E. Marx and N.C. Greenham, *Nano Letters* **3** (2003) 961.
103. S. Yoo, B. Domercq and B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5427.
104. N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski y M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1216.
105. A. Kay y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6272.
106. A. Kay, R. Humpry-Baker y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 952.
107. Y. Ren, Z. Zhang, E. Gao, S. Fang, S. Cai, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 445.
108. T. Ma, K. Inoue, K. Yao, H. Noma, T. Shuji, E. Abe, J. Yu, X. Wang y B. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **537** (2002) 31.
109. T. Miyasaka y T.N. Murakami, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3932.
110. T.N. Murakami, N. Kawashima y T. Miyasaka, *Chem. Commun.* (2005) 3346.
111. J. Manríquez y L.A. Godínez, *Thin Solid Films* (2006) en prensa.
112. S.G. Chen, S. Chappel, Y. Diamant and A. Zaban, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4629.
113. G.R. Newkome, C.N. Moorefield y F. Vögtle, 'Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives', VCH, Weinheim, 1996.
114. F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz y B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 987.
115. D.A. Tomalia, A. Naylor y W.A. Goddard III, *Angew. Chem.* **29** (1990) 138.
116. J.M.J. Fréchet, *Science* **263** (1994) 1710.
117. P.K. Maiti, T. Çağın, G. Wang and W.A. Goddard III, *Macromolecules* **37** (2004) 6236.
118. A. Ulman, *Chem. Rev.* **96** (1996) 1533
119. M. Lahav, V. Heleg-Shabtai, J. Wasserman, E. Katz, I. Willner, H. Dürr, Y.-Z. Hu y H. Bossmann, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11480.
120. I. Willner, M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon y E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6581.
121. K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama y H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **70** (2001) 151.
122. N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel y J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 9342.
123. C. Zeyer, H.R. Grüniger y O. Dossenbach, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 304.
124. Catálogo GE de lámparas halógenas.

125. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley y J.G. Graselli, *'The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules'*, Academic Press, San Diego, 1991.
126. E. Bustos, J. Manríquez, L. Echevoyen, L.A. Godínez, *Chem. Commun.* (2005) 1613.
127. M. Wells, R.M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3988.
128. T. Ma, K. Inoue, K. Yao, H. Noma, T. Shuji, E. Abe, J. Yu, X. Wang y B. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **537** (2002) 31.
129. H. Tokuhisa, M. Zhao, L.A. Baker, V.T. Phan, D.L. Dermony, M.E. Garcia, R.F. Peez, R.M. Crooks and T.M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 4492.
130. J. Manríquez, E. Juaristi, O. Muñoz-Muñiz, Luis A. Godínez, *Langmuir* **19** (2003) 7315.
131. A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **157** (2006) 11.
132. W. West en 'Proceedings of the Vogel Centennial Symposium' *Photogr. Sci. Eng.* **18** (1974) 35.
133. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 269.
134. K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda y V.P.S. Perera, *Chem. Commun.* (1999) 15.
135. D. Matthews, P. Infelta y M. Grätzel *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44** (1996) 119.
136. D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemoles y I. Riess *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2053.
137. S.Y. Huang, G. Schlichthörl, A.J. Nozik, M. Grätzel y A.J. Frank *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2576.
138. K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama y H. Arakawa, *Langmuir* **20** (2004) 4205.
139. V. Aranyos, J. Hjelm, A. Hagfeldt y H. Grennberg, *Dalton. Trans.* (2003) 1280.
140. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi y M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2** (2003) 402.
141. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, R. Humpry-Baker, J.E. Moser y M. Grätzel, *Adv. Mater.* **15** (2003) 2101.
142. P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humpry-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S.M. Zakeeruddin y M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 17553.
143. P. Wang, R. Humpry-Baker, J.-E. Moser, S.M. Zakeeruddin y M. Grätzel, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3246.
144. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, R. Humpry-Baker, P. Comte, V. Aranyos, A. Hagfeldt, M.K. Nazeeruddin y M. Grätzel, *Adv. Mater.* **20** (2004) 1806.
145. J. Ferber, R. Stangl y J. Luther *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **53** (1998) 29.
146. M. Kaneko, T. Hoshi, Y. Kaburagi y H. Ueno, *J. Electroanal. Chem.* **572** (2004) 21.
147. P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.-E. Moser y M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 13280.
148. H. Nusbaumer, S.M. Zakeeruddin, J.-E. Moser y M. Grätzel, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 3756.
149. N.-G. Park, S.-H. Chang, J. van de Lagemaat, K.-J. Kim y A.J. Frank, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** (2000) 985.
150. S.M. Zakeeruddin, M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, F.P. Rotzinger, R. Humpry-Baker, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 5937.
151. P.A. Anderson, F.R. Keene, T.J. Meyer, J.A. Moss, G.F. Strouse y J.A. Treadway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 3820.

152. S. Glazier, J.A. Barron, P.L. Houston y H.D. Abruña, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9993.
153. D. Gust and T.A. Moore, *The Porphyrin Handbook: Electron Transfer* Vol. 8 (editado por K.M. Kadish, K.M. Smith y R. Guilard), Academic Press, San Diego, 2002, p. 153.
154. J.-P. Collin, V. Heitz y J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **32** (1991) 5977.
155. J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel y J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 5679.
156. L. Flamigni, N. Armaroli, F. Barigelletti, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-O. Dalbavie, V. Heitz y J.-P. Sauvage, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5936.
157. E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni y J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 147.
158. A. Harriman, F. Odobel y J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 9461.
159. L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli y J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **4** (1998) 1744.
160. C.M. Elliott, J.R. Dunkle y S.C. Paulson, *Langmuir* **21** (2005) 8605.
161. E.B. Fleischer y A.M. Shachter, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3763.
162. A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz y A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 164.
163. C.O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 6250.
164. W. Sphani y G. Galzaferri, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 450.
165. G.R. Newkome, T.J. Cho, C.N. Moorefield, R. Cush, P.S. Russo, L.A. Godínez, M.J. Saunders y P. Mohapatra, *Chem. Eur. J.* **8** (2002) 2946.
166. V. Heitz, S. Chardon-Nobalt y J.-P. Sauvage, *tetrahedron. Lett.* **32** (1991) 197.
167. E.C. Constable, P. Harverson, D.R. Smith y L. Whall, *Polyhedron* **16** (1997) 3615.
168. P. Böhnote, E. Gogniat, S. Tingry, C.Barbé, N. Vlachopoulos, F. Lenzmann, P. Comte y M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 1498.
169. G.R. Newkome, E. He, L.A. Godínez y G.R. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 9993.
170. V.D. Parkers, en *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* Vol. XI (editado por A.J. Bard y H. Lund), Marcel Dekker, New York, 1978, p. 276.
171. G.D. Storrier, S.B. Colbran y D.C. Craig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1351.
172. S.-H. Wang, P. Wang, C.N. Moorefield, L.A. Godínez, J. Manríquez, E. Bustos y G.R. Newkome, *Chem. Commun.* (2005) 4672.
173. I. Mayer, M.N. Eberlin, D.M. Tomazela, H.E. Toma y K. Araki, *J. Mex. Chem. Soc.* **49** (2005) 180.
174. K.M. Kadish, L.R. Sigue, R.K. Rhodes y L.A. Bottomley, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1274.
175. A.F. Nogueira, A.L.B. Formiga, H. Winnischofer, M. Nakamura, F.M. Englmann, K. Araki y H.E. Toma, *Photochem. Photobiol. Sci.* **3** (2004) 56.
176. J. Wienke, T.J. Schaafsma y A. Goossens, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 2702.
177. N. Araki, M. Obata, A. Ichimura, Y. Amao, K. Mitsuo, K. Asai y S. Yano, *Electrochim. Acta* **51** (2005) 677.
178. B.J. Holliday y C.A. Mirkin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **40** (2001) 2022.
179. S. Leininger, B. Olenyuk y P.J. Stang, *Chem. Rev.* **100** (2000) 853.
180. G.F. Swiegers y T.J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **225** (2002) 91.
181. S. Schmatloch y U.S. Schubert, *Chem. Unserer Zeit* **37** (2003) 180.
182. W.R. McWhinnie y J.D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **11** (1969) 135.
183. D.J. Berg, J.M. Boncella y R.A. Anderson, *Organometallics* **21** (2002) 4622.
184. W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **230** (2002) 127.

185. W. Kaim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 171.
186. S. Serroni, S. Campagna, F. Puntoriero, C. Di Pietro, N.D. McClenaghan y F. Loiseau, *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001) 367.
187. J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001) 386.
188. J.A. Joule, *Adv. Heterocycl. Chem.* **35** (1996) 1838.
189. G. Inzelt, *J. Solid State Electrochem.* **7** (2003) 503.
190. G.R. Newkome, T.J. Cho, C.N. Moorefield, P.P. Mohapatra y L.A. Godínez, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 1493.
191. M. Beley, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, F. Haisel y A. Miech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 3157.
192. X.-Y. Wang, A.D. Guerso y R.H. Schmehl, *Chem. Commun.* (2002) 2344.
193. G. Wolfbauer, A.M. Bond, G.B. Deacon, D.R. MacFarlane y L. Spiccia, *J. Electroanal. Chem.* **490** (2000) 7.
194. I. Amato, *Science* **260** (1993) 753.
195. A. Juris, M. Venturi, P. Ceroni, V. Balzani, S. Campagna y S. Serroni, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **66** (2001) 1.
196. J.M. Tour, M. Kozaki y J.M. Seminario, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8486.
197. J.M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 791.
198. R.L. Carroll y C.B. Gorman, *Angew. Chem.* **114** (2002) 4556.
199. R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik y L.K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 181.
200. G.E. Oosterom, J.N.H. Reek y P.C.J. Kamer, *Angew. Chem.* **113** (2001) 1878.
201. L.J. Twyman, A.S.H. King y I.K. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **31** (2002) 69.
202. R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 146.
203. D. Astruc y F. Chardac, *Chem. Rev.* **101** (2001) 2991.
204. G. Chelucci y R.P. Thummel, *Chem. Rev.* **102** (2002) 3129.
205. V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni y M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.* **132** (1994) 1.
206. V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna y S. Serroni, *Chem. Rev.* **96** (1996) 759.
207. V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni y M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 26.
208. S. Campagna, C. Di Pietro, F. Loiseau, B. Maubert, N. McCenaghan, R. Passalacqua, F. Puntoriero, V. Ricevuto y S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.* **229** (2002) 67.
209. O.L.P. De Jesús, I.R. Ihre, L. Gagne, J.M.J. Fréchet y F.C. Szoka Jr., *Bioconj. Chem.* **13** (2002) 453.
210. G.M. Dykes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76** (2001) 903.
211. K. Fujimoto, *Drug Delivery Syst.* **16** (2001) 155.
212. M. Liu y J.M.J. Fréchet, *Pharm. Sci. Technol. Today* **2** (1999) 393.
213. M. Liu, K. Kono y J.M.J. Fréchet, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **37** (1999) 3492.
214. M. Liu, K. Kono y J.M.J. Fréchet, *J. Controlled Release* **65** (2000) 121.
215. A.K. Patri, I.J. Majoros y J.R. Baker Jr., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6** (2002) 466.
216. M. Krämer, J.-F. Stumbé, H. Turk, S. Krause, A. Komp, L. Delineau, S. Prokhorova, H. Kautz y R. Haag, *Angew. Chem.* **114** (2002) 4426.
217. C.N. Moorefield y G.R. Newkome, *C. R. Chim.* **6** (2003) 715.
218. G.R. Newkome, C.N. Moorefield, G.R. Baker, M.J. Saunders y S.H. Grossman, *Angew. Chem.* **103** (1991) 1207.
219. G.R. Newkome, C.N. Moorefield, G.R. Baker, M.J. Saunders y S.H. Grossman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 1178.

220. G.R. Newkome, E. He, C.N. Moorefield, *Chem. Rev.* **99** (1999) 1689.
221. K.E. Schmalenberg, L. Frachiger, L. Nikkhouy-Albers y K.E. Uhrich, *Biomacromolecules* **2** (2001) 851.
222. C. Kim, S.J. Lee, I.H. Lee, K.T. Kim, H.H. Song y H.-J. Jeon, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3638.
223. L.R. MacGillivray y J.L. Atwood, *Angew. Chem.* **111** (1999) 1080.
224. S.I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L.S. Li, K.E. Huggins, M. Keser y A. Amstutz, *Science* **276** (1997) 384.
225. J.M. Tour, *Chem. Rev.* **96** (1996) 537.
226. G.R. Desiraju, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2541.
227. M.D. Hollinsworth, *Science* **295** (2002) 2410.
228. K.T. Holman, A.M. Pivovar, J.A. Swift y M.D. Ward, *Acc. Chem. Rev.* **34** (2001) 107.
229. M.W. Hosseini y A.D. Cain, *Chem. Commun.* (1998) 727.
230. S. Mann, *Angew. Chem.* **112** (2000) 3532.
231. M.J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **23** (1994) 283.
232. J. Manríquez, S.-H. Hwang, T.J. Cho, C.N. Moorefield, G.R. Newkome y L.A. Godínez, *ECS Trans.* **3** (2006) 1.
233. T.J. Cho, C.N. Moorefield, S.-H. Hwang, P. Wang, L.A. Godínez, E. Bustos y G.R. Newkome, *Eur. J. Org. Chem.* (2006) 4193.
234. S.-H. Hwang, C.N. Moorefield, F.R. Fronczek, O. Lukoyanova, L. Echegoyen y G.R. Newkome, *Chem. Commun.* (2005) 713.
235. G.R. Newkome, T.J. Cho, C.N. Moorefield, R. Cush, P.S. Russo, L.A. Godínez, M.J. Saunders y P. Mohapatra, *Chem. Eur. J.* **13** (2002) 2946.
236. R.C. Reed and R.M. Wightman, en '*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*', Vol. XV, A.J. Bard and H. Lund, editors, p.33, Marcel Dekker, New York, 1984.
237. J. Volke y F. Liška, 'Electrochemistry in Organic Synthesis', Springer-Verlag, Berlin, 1994, 90-91.
238. J. R. Macdonald y W.B. Johnson en '*Impedance Spectroscopy: Emphazing Solid Materials and Systems*', (editado por J.R. Macdonald), John Wiley and Sons, New York, 1987.