



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CONSTRUCCIÓN DE UN FOTOÁNODO DE
ZnO/Au/PEDOT:PSS PARA SU POSIBLE
APLICACIÓN EN CELDAS
FOTOELECTROQUÍMICAS”**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

DANIELA BADILLO VILCHIS

ASESOR INTERNO:

Dr. Óscar Fernando Olea Mejía

ASESOR EXTERNO:

Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO, JULIO 2016



ÍNDICE

ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ACRÓNIMOS	xiii
RESUMEN	xvii
GENERALIDADES	xix
Celdas fotovoltaicas	xix
Celdas Grätzel.....	xxi
Funcionamiento de celdas fotoelectroquímicas	xxii
CAPÍTULO I	1
1. ANTECEDENTES	2
1.1 Nanotecnología y Nanomateriales.....	2
1.1.1 Nanomateriales	2
1.1.1.1 Clasificación de nanomateriales	3
1.1.1.2 Propiedades de los nanomateriales	3
1.1.1.2.1 Propiedades Ópticas	4
1.1.1.2.2 Propiedades Térmicas.....	4
1.1.1.2.3 Propiedades Magnéticas.....	4
1.1.1.2.4 Propiedades Mecánicas	5
1.1.1.2.5 Propiedades Eléctricas	5
1.2.1.3 Nanomateriales de óxidos metálicos.....	5
1.2.1.3.1 Óxido de Zinc (ZnO).....	6
1.2.1.4 Nanopartículas metálicas (MNPs).....	7
1.2.1.4.1 Nanopartículas de oro (Au _{NPS}).....	8
1.2.2 Polímeros semiconductores	9
1.2.2.1 Poli (3, 4-etilendioxitiofeno) sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS)	9
CAPÍTULO II	11
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	12
2.1 Justificación	12
2.2 Hipótesis.....	12

2.3 Objetivos	12
2.3.1 Objetivo general.....	12
2.3.2 Objetivos particulares	12
CAPÍTULO III	13
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	14
3.1 Sistema electroquímico empleado.....	14
3.1.1 Construcción del electrodo de vidrio-óxido de indio estaño	14
3.1.2 Contraelectrodo (CE)	15
3.1.3 Electrodo de referencia	15
3.2 Generación del sistema vidrio-ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS	16
3.2.1 Electrodeposición de nanopelícula de ZnO (ZnO_{NPL}).....	17
3.2.2 Electrodeposición de nanoestructuras de ZnO (ZnO_{NPp}).....	17
3.2.3 Electrodeposición de nanopartículas de Au (Au_{NPs}).....	17
3.2.4 Recubrimiento del electrodo de vidrio-ITO/ ZnO_{NPp} / Au_{NPs} con PEDOT:PSS	17
3.3 Construcción del contraelectrodo de la celda fotoelectroquímica	18
3.3.1 Construcción de CE de plata.....	18
3.3.2 Construcción de CE de grafito	19
3.3.2.1 Elaboración de pasta de grafito.....	19
3.3.2.2 Recubrimiento de CE de vidrio-ITO	19
3.4 Elaboración de electrolito	20
3.5 Construcción de la celda fotoelectroquímica	20
3.4 Técnicas de caracterización.....	21
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	21
3.4.3 Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	21
3.4.4 Voltamperometría cíclica	21
3.4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	22
3.4.5 Curvas de corriente vs voltaje (i vs V).....	22
CAPÍTULO IV	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
4.1 Caracterización de los sistemas vidrio-ITO/ ZnO_{NPp} y vidrio-ITO/ ZnO_{NPp} / Au_{NPs}	26

4.2 Caracterización electroquímica.....	30
4.3 Caracterización del sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPs} /Au _{NPs} /PEDOT:PSS	32
4.3.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	32
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	33
4.4 Curvas de corriente vs voltaje (i vs V) de la celda fotoelectroquímica	35
CAPÍTULO V	38
5. CONCLUSIONES	39
TRABAJOS A FUTURO	41
ANEXOS	43
A.1 Barrera de Schottky	43
A.2 Radiación electromagnética	44
A.3 Espectroscopia Ultravioleta	45
A.4 Espectroscopia atómica de rayos X	49
A.5 Emisión de rayos X.....	49
A.5 Ley de Bragg (difracción de rayos X)	49
A.5 Microscopía electrónica de barrido	50
A.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	52
A.7 Efecto Fotovoltaico	53
A.8 Cronoamperometría	53
A.8.1 Cronoamperometría por pulsos.....	54
A.9 Apantallamiento electromagnético	55
A.10 Voltamperometría cíclica.....	55
A.11 Espectrofotometria UV-Vis de PEDOT:PSS	56
A.12 Curvas de corriente vs voltaje (i vs V) para celdas fotoelectroquímicas	57
A.13 Cálculos de resistencias para la celda fotoelectroquímica.	57
A.14 Cálculos de eficiencia para la celda fotoelectroquímica.	59
BIBLIOGRAFÍA	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de capacidad mundial total de energía solar FV, 2004-2014.[2].....	xix
Figura 2. Representación gráfica de los distintos tipos de celdas solares y sus eficiencias desde 1975 a 2016, publicada por National Center for Photovoltaics.[4]	xx
Figura 3. Representación esquemática del principio operacional de las DSSC.....	xxi
Figura 4. Diagrama del sistema generado ilustrando el movimiento de pares electrón-hueco en celdas DSSC.....	xxii
Figura 5. Escala métrica comparativa mostrando el rango de nanomateriales desde 10^{-9} a 10^{-7} m.....	2
Figura 6. Tipos de NPs determinadas por el tamaño de sus elementos estructurales.....	3
Figura 7. a) Estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita de ZnO, b) estructura tetraédrica de ZnO. En a) y b) se muestran los iones de O^{2-} como esferas azules y los iones de Zn^{2+} como esferas rojas.....	6
Figura 8. Representación esquemática de la interacción de radiación electromagnética en una nanopartícula metálica.....	8
Figura 9. Estructura del polímero semiconductor PEDOT:PSS.....	10
Figura 10. Sistema de tres electrodos empleado para la electrogeneración de ZnO_{NPP} y Au_{NPs}	14
Figura 11. Representación esquemática del ET de vidrio-ITO.....	15
Figura 12. Representación esquemática de CE de platino.....	15
Figura 13. Representación esquemática de la configuración de un ESC.....	16
Figura 14. Diagrama representativo del sistema vidrio-ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS.....	16
Figura 15. a) Representación esquemática para construcción de CE de plata; b) fotografía del CE obtenido al final de su construcción.....	19
Figura 16. a) Representación esquemática para construcción de CE de grafito; b) fotografía del CE obtenido al final de su construcción.....	19
Figura 17. Representación esquemática de los diferentes dispositivos generados.....	20
Figura 18. Representación esquemática de la celda fotoelectroquímica a) utilizando CE de plata y b) utilizando CE de grafito.....	21
Figura 19. Autolab LED Driver Kit empleado para la obtención de curvas i vs V	22
Figura 20. Cronoamperograma generado por la electrodeposición de ZnO sobre la superficie del electrodo vidrio-ITO.....	24
Figura 21. Voltamperograma de $HAuCl_4$ 1 mM sobre vidrio-ITO/ ZnO_{NPP}	25
Figura 22. Transitorios de corriente generados para los distintos t_{RXN} en la electrodeposición de Au_{NPs}	26
Figura 23. Ajuste de los transitorios de corriente obtenidos para la deposición de oro durante a) 1 s; b) 3 s; y c) 5 s al modelo de Bosco y Rangarajan.....	26

Figura 24. Micrografía SEM del sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} con una distancia de a) 2 μm y b) 1 μm , mostrando en ambos casos la presencia de nanoestructuras en forma de nanopilares; c) detalle sobre una de las columnas hexagonales de ZnO donde se observa su construcción a partir de placas apiladas.	27
Figura 25. Micrografía SEM del sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} /Au _{NPS} y un aumento de la misma resaltando la presencia de Au _{NPS}	28
Figura 26. Distribución de tamaño de Au _{NPS} para a) $t_{RXN} = 1 \text{ s}$ y b) $t_{RXN} = 3 \text{ s}$	28
Figura 27. a) Difractograma obtenido del sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} donde * es referente a los patrones de difracción de ITO y \cdot patrones de difracción de ZnO; b) difractograma de XRD para estructura de tipo wurtzita de ZnO.	29
Figura 28. Difractograma del sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} /Au _{NPS} donde * es referente al patrón de difracción de ITO, \cdot patrones de difracción de ZnO y $^{\circ}$ para los patrones de difracción de Au.	30
Figura 29. Voltamperograma generado para Au _{NPS} utilizando una disolución 1 M de HClO ₄ como electrolito soporte a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}	31
Figura 30. Voltamperograma generado para el sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} /Au _{NPS} utilizando una disolución 1M de HClO ₄ como electrolito soporte con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1}	31
Figura 31. Espectro UV-vis comparativo del sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} /Au _{NPS} /PEDOT:PSS.	32
Figura 32. Micrografía AFM obtenida para el sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} /Au _{NPS} /PEDOT:PSS.	33
Figura 33. Micrografía SEM del sistema vidrio-ITO/ZnO _{NPP} /Au _{NPS} /PEDOT:PSS.	34
Figura 34. Representación esquemática de los diferentes dispositivos generados utilizando CE de grafito.	34
Figura 35. Curvas de J vs V de celda fotoelectroquímica al utilizar LED con luz roja-naranja a una longitud de onda λ a 617 nm para los dispositivos DAAg1, DAAg3 y DAAg5.	36
Figura 36. Curvas de J vs V de celda fotoelectroquímica al utilizar LED azul a una longitud de onda de 470 nm.	37
Figura 37. Diagrama de la barrera de Schottky.	43
Figura 38. Diagrama esquemático de barrera de Schottky y mecanismo de transferencia de cargas en DSSC.	44
Figura 39. Esquema representativo del espectro electromagnético. [65]	44
Figura 40. Representación esquemática de atenuación de un haz de radiación mediante una disolución absorbente.	46
Figura 41. Representación esquemática de un espectrofotómetro de a) un haz y b) doble haz.	48
Figura 42. Difracción de rayos X por medio de un cristal.	50
Figura 43. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.	51
Figura 44. Representación esquemática de un microscopio de AFM.	53

Figura 45. Diagrama generado para cronoamperometría (E vs t) donde E_1 es el potencial de equilibrio y E_2 el potencial aplicado.[75]	54
Figura 46. Diagrama generado para cronoamperometría por pulsos (E vs t) donde E_1 es el potencial de equilibrio y E_2 el potencial aplicado.[54]	55
Figura 47. Ejemplo de voltamperograma cíclico en sentido catódico.	56
Figura 48. Espectro UV-vis de dilución 1:50 PEDOT:PSS en agua desionizada.	56
Figura 49. Respuesta de la celda fotoelectroquímica utilizando DAAg1 al ser irradiada con $P_s = 0.01\text{W/cm}^2$ de luz azul representando las pendientes de resistencia en serie (pendiente roja) y resistencia de shunt (pendiente negra).....	58
Figura 50. Respuesta de la celda fotoelectroquímica utilizando DAAg1 al ser irradiada con $P_s = 0.01\text{W/cm}^2$ de luz azul.....	59

ACRÓNIMOS

Å	Angström
°C	Grados Celsius
λ	Longitud de onda
λ_{Au}	Longitud de onda máxima para nanopartículas de oro
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Longitud de onda máxima
λ_{ZnO}	Longitud de onda máxima para óxido de Zn
σ	Desviación estándar
η	Eficiencia de la celda fotoelectroquímica
μm	Micras
A	Absorbancia
A	Ampere
a	Absortividad molar
Au_{NPs}	Nanopartículas de oro
b	Longitud de la celda
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
C	Concentración
c	Velocidad de la luz
CA	Cronoamperometría
CE	Contraelectrodo
cm	Centímetros
cm^2	Centímetro cuadrado
d	Diámetro promedio

DMSO	Dimetilsulfóxido
DSSC	Celdas solares sensibilizadas con colorante
E^*	Estado excitado de mayor energía
E_0	Estado fundamental de energía mínima
E_1	Potencial constante
E_{ap}	Potencial aplicado
E_i	Potencial inicial
E_f	Potencial final
EJ	Exa Joule
ER	Electrodo de referencia
ESC	Electrodo saturado de Calomel
ET	Electrodo de trabajo
eV	Electrón volts
FA	Fotoánodo
FF	Factor de llenado
FV	Fotovoltaica
h	Hora
$HAuCl_4$	Ácido tetracloroáurico
$HClO_4$	Ácido perclórico
I_m	Corriente máxima
I_{sc}	Corriente de cortocircuito
ITO	Óxido de indio-estaño
J	Densidad de corriente
keV	Kiloelectrón Volt
KCl	Cloruro de potasio

M	Concentración molar
m	Metro
meV	Milielectrón Volts
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mM	Concentración milimolar
MNPs	Nanopartículas metálicas
m_{RS}	Pendiente resistencia en serie
m_{R_s}	Pendiente resistencia de shunt
mV	Mili Volt
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
OPE	Óxido de polietileno
P	Potencia incidente de salida
P_0	Potencia incidente inicial
P_m	Potencia máxima
P_s	Potencia de luz irradiada
PEDOT:PSS	Poli(3, 4-etilendioxitiofeno) sulfonato de poliestireno
PEG	Polietilenglicol
PVP	Polivinilpirrolidona
RPS	Resonancia plasmónica de superficie
R_{sh}	Resistencia de shunt
R_s	Resistencia en serie
s	Segundo
SEM	Microscopía electrónica de barrido

T	Temperatura
<i>T</i>	Transmitancia
t	Tiempo
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
t_{off}	Tiempo de apagado
t_{on}	Tiempo de encendido
t_{RXN}	Tiempo de reacción
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
V	Volts
ν	Frecuencia
V_m	Potencial máximo
V_{OC}	Potencial de circuito abierto
vs	Versus
W	Watt
XRD	Difracción de rayos X
ZnO	Óxido de zinc
ZnO_{NPL}	Nanopelícula de óxido de zinc
ZnO_{NPP}	Nanoestructuras de óxido de zinc
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de zinc hexahidratado

RESUMEN

En el proyecto presente de tesis se logró, a partir de técnicas electroquímicas, construir un fotoánodo (FA) en base a nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) con nanopartículas de oro ancladas a éstas, para posteriormente, recubrir el sistema con el polímero semiconductor poli(3, 4-etilendioxitiofeno) sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS).

El ZnO es un óxido metálico semiconductor de tipo n que posee diversas morfologías nanoestructurales. Es un material cuyo uso en celdas fotoelectroquímicas ha ido en aumento. De igual manera, el oro, a niveles nanométricos, presenta diversas propiedades que lo convierten en un material interesante para aplicar en este tipo de celdas ya que se ha demostrado que puede incrementar la eficiencia de las mismas.

Al buscar incrementar la eficiencia del sistema se ha incorporado una película de polímero PEDOT:PSS para así evaluar el efecto que tiene éste sobre el FA construido.

En la primera parte de este proyecto se realiza la síntesis de nanoestructuras de ZnO sobre un sustrato conductor, así como la deposición de nanopartículas de Au sobre la superficie de éstas, aplicando técnicas electroquímicas en ambos casos.

En la segunda parte, se recubre el sistema anteriormente generado (ZnO/Au) con una película de PEDOT:PSS.

Finalmente, se evaluaron las propiedades conductoras y la eficiencia del sistema ZnO/Au/PEDOT:PSS empleando caracterizaciones electroquímicas.

GENERALIDADES

*"If it is a miracle, any sort of evidence will answer.
But if it is a fact, proof is necessary."
-Mark Twain*

GENERALIDADES

Celdas fotovoltaicas

La energía proveniente del sol es la principal fuente de energía en la tierra. Ésta llega en forma de radiación electromagnética^a y es absorbida en la atmósfera. La cantidad de energía solar disponible anualmente es de 3, 850,000 EJ, y la principal fuente de aprovechamiento de dicha energía es la tecnología solar fotovoltaica.[1]

La energía solar fotovoltaica (FV) ha ganado importancia en la generación de electricidad en algunos países. En 2014, ésta registró un crecimiento anual con un estimado de 40 GW instalados, lo que da una capacidad mundial total de aproximadamente 117 GW, como se puede observar en la Figura 1.[2]

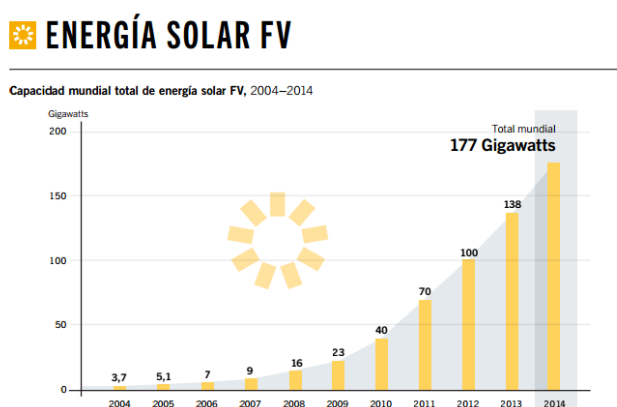


Figura 1. Gráfico de capacidad mundial total de energía solar FV, 2004-2014.[2]

La energía FV es obtenida a través de la conversión de luz en energía eléctrica a niveles atómicos empleando dispositivos conocidos como celdas fotovoltaicas. Estos dispositivos absorben radiación solar cuantizada (fotones) e internamente convierten esta energía solar en electricidad de corriente continua, sin ocasionar contaminación química durante el proceso.[3]

Fundamentalmente, este dispositivo debe cumplir con dos funciones: fotogenerar portadores de carga (huecos y electrones) en un material que absorba en el espectro visible y la separación de los portadores de carga a un contacto conductor el cual transporte los portadores de carga. Esta conversión se conoce como efecto fotovoltaico.^b

Existen distintos tipos de celdas las cuales cumplen con dichas funciones; éstas son indicadas según sus características, año de construcción y eficiencia (en el laboratorio) en la Figura 2.

^a Para más información sobre radiación electromagnética consultar la sección de anexos.

^b Para más información sobre efecto fotovoltaico consultar la sección de anexos.

Best Research-Cell Efficiencies

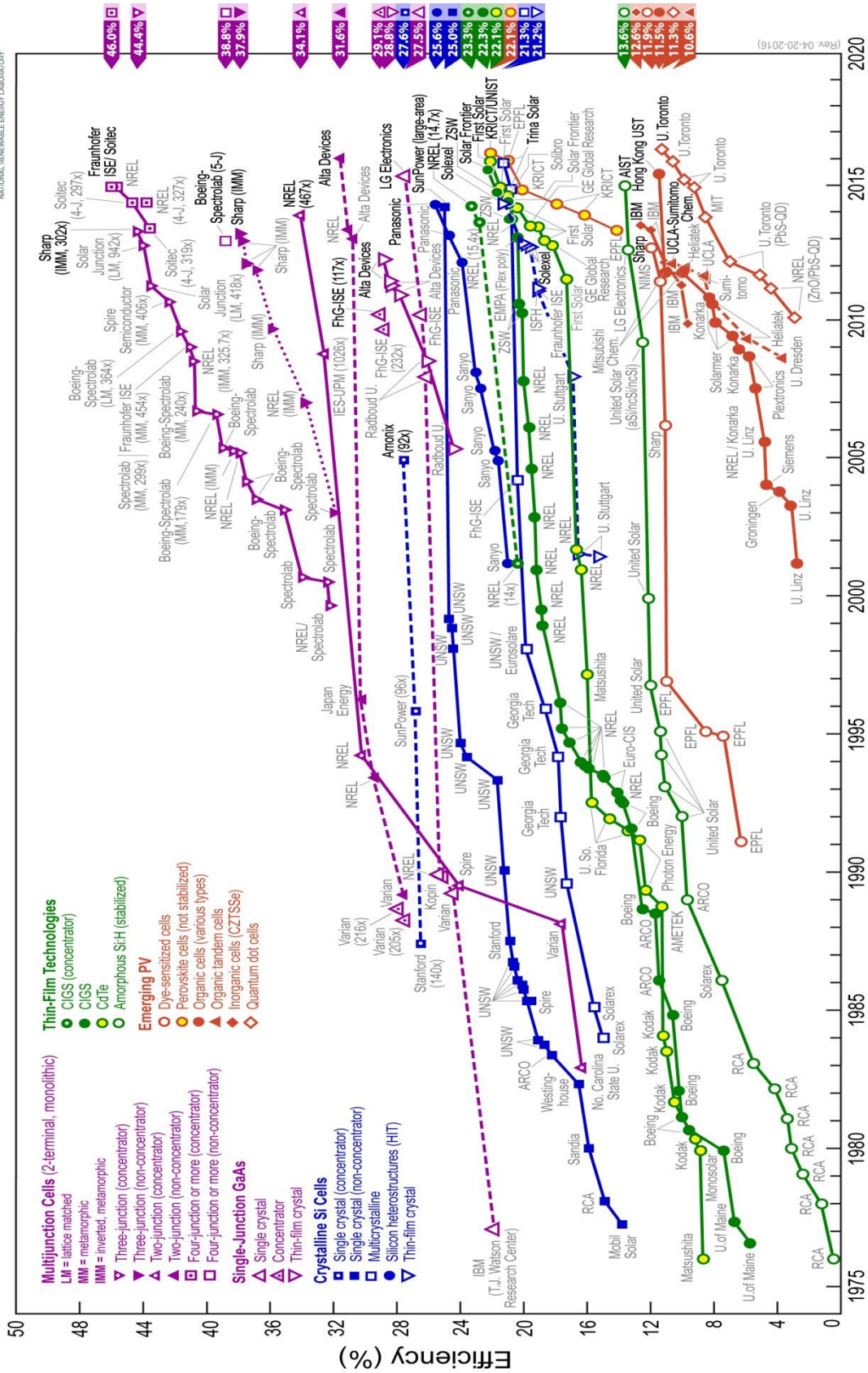


Figura 2. Representación gráfica de los distintos tipos de celdas solares y sus eficiencias desde 1975 a 2016, publicada por National Center for Photovoltaics.[4]

Celdas Grätzel

Michael Grätzel es conocido como el “padre” de la tercera generación de celdas solares sensibilizadas por colorante, DSSC por su nombre en inglés “dye-sensitized solar cells”. La tecnología aplicada para este tipo de celdas es también conocida como “fotosíntesis artificial” al tratar de imitar el proceso de fotosíntesis con el uso de un colorante.[5]

Para la construcción de estas celdas, primeramente se depositan nanopartículas (NPs) de TiO_2 sobre el electrodo conductor (ánodo), otorgando suficiente área superficial para absorber moléculas de colorante. Tras la absorción de fotones, los electrones de las moléculas de colorante se excitan desde los orbitales moleculares de mayor energía (HOMO) hasta los orbitales de menor energía (LUMO). Una vez que el electrón se encuentra en LUMO, éste es inyectado a la banda de conducción de la película nanoestructurada de TiO_2 , provocando que las moléculas de colorante se oxiden. El electrón introducido es transportado entre las NPs de TiO_2 hasta el contacto, para después ser extraído en forma de energía eléctrica. En este diseño de dispositivo fotoelectroquímico se utilizan electrolitos que contengan iones redox (ejemplo, el par redox yoduro/triyoduro I^-/I_3^-) como mediadores de electrones entre el colorante fotosensible y el contraelectrodo. Las moléculas de colorante oxidadas son regeneradas al recibir electrones provenientes de los iones reducidos I^- , los cuales tras donar sus electrones se oxidan a I_3^- , como se puede observar en Figura 3. El movimiento de electrones en la banda de conducción del semiconductor va acompañado por la difusión de huecos compensadores de carga en la capa de electrolito cercana a la superficie de las NPs.[6]

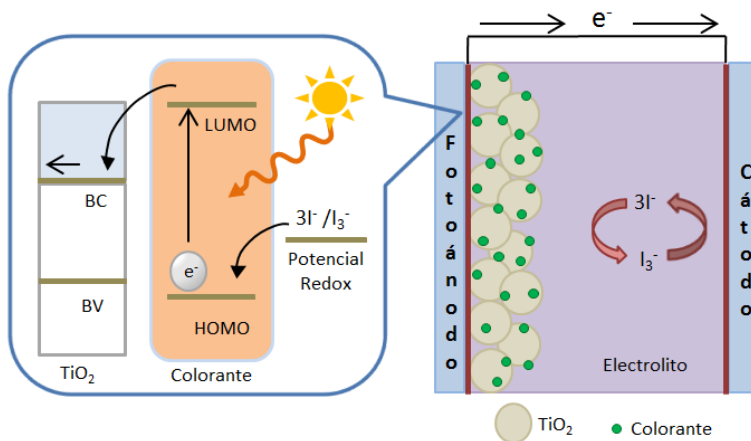


Figura 3. Representación esquemática del principio operacional de las DSSC

Las celdas Grätzel se han convertido en un punto importante de investigación debido a varias ventajas como: bajos costos de producción, procesos sencillos de fabricación, buenas eficiencias de conversión fotoeléctrica (mayores al 10%) y la posibilidad de trabajar con materiales más ligeros y flexibles. Debido a estas razones es de esperarse que con el

tiempo el equilibrio de la economía cambie lo suficiente para impulsar aún más la investigación y producción las DSSCs.[7, 8]

Funcionamiento de celdas fotoelectroquímicas

La operación de las celdas fotoelectroquímicas se basa en la habilidad del semiconductor presente en el dispositivo para convertir la luz solar en electricidad a través del efecto fotovoltaico. Cuando la luz solar incide sobre la celda, los fotones pueden ser reflejados o absorbidos por ésta y solo los fotones que son absorbidos contribuyen a la generación de electricidad. Para que dichos fotones puedan ser absorbidos, su energía debe ser mayor al valor de banda prohibida de la celda.[9]

Los fotones absorbidos generan pares de portadores de carga (electrones y huecos), es decir, algunos electrones son liberados de sus átomos, permitiendo que éstos fluyan a través del material para producir electricidad. Por otro lado, las cargas positivas complementarias que también son creadas, conocidas como “huecos”, fluyen en sentido opuesto a los electrones en la celda.[9]

En el caso de las celdas DSSC, el transporte de portadores de carga se ilustra en la Figura 4, dentro del sistema.

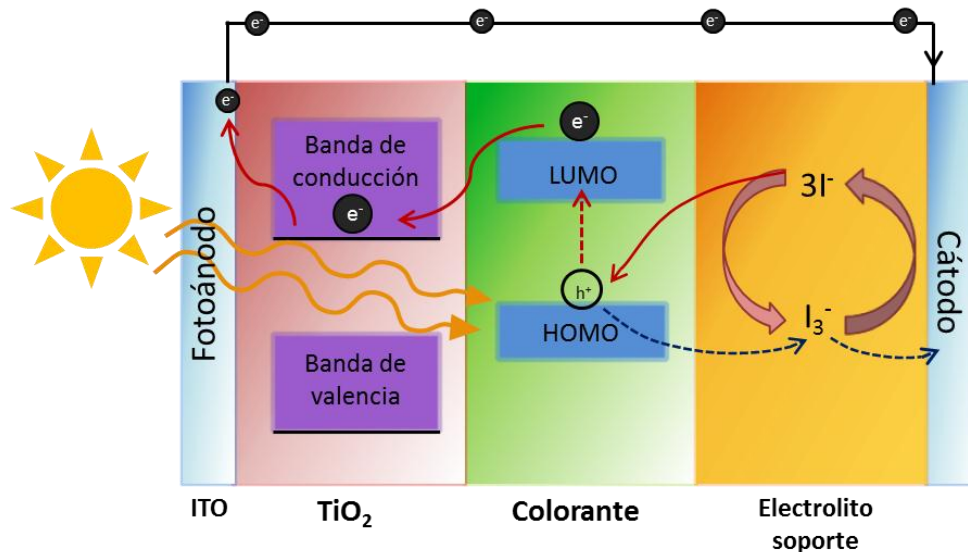


Figura 4. Diagrama del sistema generado ilustrando el movimiento de pares electrón-hueco en celdas DSSC.

En este tipo de celdas la eficiencia depende de 4 niveles de energía:

1. El orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) del colorante.
2. El orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) del colorante.
3. La banda de conducción del TiO₂.
4. El potencial redox del electrolito.

En las últimas décadas se han hecho diversos cambios en el diseño de las celdas, modificando los electrodos utilizados, empleando otros métodos de síntesis, utilizando nuevos colorantes, etc.

Con estas modificaciones se ha buscado llevar la absorción de las celdas al intervalo del espectro visible, y así poder incrementar la eficiencia. Ya que al someter éstas a la suficiente cantidad de energía se podrá fomentar el transporte de portadores de carga (electrones y huecos) dentro del sistema.[10] Algunas de estas modificaciones se realizan en prototipos de celdas ya existentes o por combinación de las mismas, resultando en celdas solares híbridas, plásticas, plasmónicas, celdas de perovskita, entre otras.[11]

La mayor parte de la eficiencia de una celda se debe al diseño y construcción del FA. Dicho FA debe cumplir con ciertos requerimientos para poder llevar a cabo un correcto funcionamiento:

- Debe ser económico y fácilmente reproducible a grandes escalas.
- Debe ser resistente para poder ser manipulado en la construcción del sistema.
- Debe constar de nanoestructuras óptimas que permitan optimizar el efecto fotovoltaico; bajo índice de recombinación de carga y reducir las interfases/límites de grano que favorezcan dicha recombinación; defectos insignificantes y centros que favorezcan vías térmicas o radiactivas y rápido transporte de electrones a un sustrato conductor.[12]

Recientemente se han construido distintos tipos de FAs variando las técnicas de construcción y materiales utilizados. Yatskyv *et al.* Desarrolló un detector ultravioleta (UV) de grafito/ZnO aplicando crecimiento hidrotérmico de nanopilares de ZnO y deposición de grafito coloidal. En ese proyecto se demostró que dichas nanoestructuras tienen una alta sensibilidad a la luz UV con un alto grado de reproducibilidad, proponiendo al ZnO como un buen candidato para su aplicación en FAs.[13]

Asimismo, se han investigado diversas estructuras de ZnO para ser aplicadas en DSSCs. Tras los estudios se ha descubierto que una red de nanocables o nanopilares son estructuras favorables para la recolección de electrones, sin embargo, su aplicación en DSSC no ha tenido muy buenos resultados, ya que a pesar de que este tipo de morfologías proveen caminos más directos para la conducción de electrones desde el punto de inyección hasta el electrodo recolector, los porcentajes de eficiencia reportados aún no son tan buenos como los reportados para aquellas celdas utilizando NPs de TiO₂. Sin embargo, se han obtenido mejores resultados utilizando estructuras de nanoflores de ZnO generadas mediante crecimiento hidrotérmico a bajas temperaturas, con eficiencias 90% en comparación a las celdas que utilizan otro tipo de nanoestructuras de ZnO.[14]

Se han llevado a cabo otros estudios en los cuales se incorporan NPs de oro en DSSC con nanoestructuras de ZnO para disminuir la recombinación en los fotoelectrodos gracias a la existencia de la barrera de Schottky, en las cuales se obtuvieron mejoras de eficiencia de 2.41% a 3.27% en comparación a aquellas que no incorporan estas NPs metálicas.[15]

Adicionalmente, en 2012 se reportó una eficiencia de 5.1% en DSSC con partículas submicrónicas de SiO₂/TiO₂ incorporadas en los FAs nanoestructurados de TiO₂, debido al efecto de dispersión de la luz de estas partículas agregadas.[16]

CAPÍTULO I

Antecedentes

"The farther backward you can look, the farther forward you will see"
- Winston S. Churchill

1. ANTECEDENTES

1.1 Nanotecnología y Nanomateriales

El prefijo “nano”, derivado del griego “*nanos*”, se ha convertido en un prefijo muy utilizado hoy en día. Actualmente, el prefijo se refiere al grado dimensional de un objeto. Tomando esto en consideración, un nanómetro (nm) se define como una unidad métrica la cual denota una billonésima parte de un metro, o 10^{-9} m. El campo de la ciencia dedicado al estudio de materiales cuyos rangos de dimensión se encuentran dentro de esta escala (1-100 nm) es la nanotecnología.[17] En la Figura 5 se muestra una escala comparativa de distintas especies que van desde el tamaño de un átomo hasta el de una naranja, mostrando de igual manera el rango que abarcan los nanomateriales.

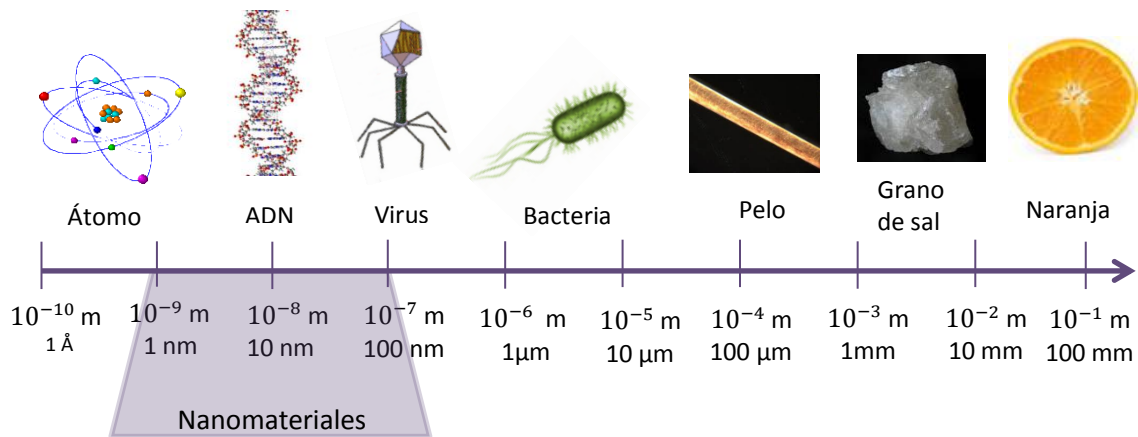


Figura 5. Escala métrica comparativa mostrando el rango de nanomateriales desde 10^{-9} a 10^{-7} m.

Los materiales a escala micrométrica, en su mayoría, exhiben propiedades físicas iguales a aquellos en su forma a másica; sin embargo, materiales a escala nanométrica pueden exhibir propiedades diferentes de sus homólogos a mayores escalas.[18]

La investigación sobre nanomateriales ha sido impulsada por sus aplicaciones tecnológicas, por ejemplo como catalizadores y pigmentos. Esto es debido a su gran área superficial en relación al volumen, lo cual incrementa su actividad química. Gracias a este incremento de actividad, existen importantes ventajas en costos de fabricación de catalizadores de nanomateriales.[19]

1.1.1 Nanomateriales

El límite definido del tamaño de los nanomateriales se ha establecido que varía desde debajo de 1 micrómetro hasta 1 nanómetro. Sin embargo, dicho límite de tamaño es constantemente definido por la naturaleza del material utilizado así como en ciertos casos por los mismos investigadores que los generan, o por sus mismas formas, ya que éstos pueden tener formas amorfas o cristalinas.[17]

1.1.1.1 Clasificación de nanomateriales

Los nanomateriales pueden ser clasificados de acuerdo a su dimensión, origen, composición, aplicaciones, etc. Algunas de sus clasificaciones más comunes se mencionan a continuación:

De acuerdo a su dimensión, éstas pueden catalogarse en 4 grupos distintos (Figura 6):

- Dimensión cero (0D): son aquellos materiales menores a 100 nm en todas las dimensiones. Un ejemplo de estas son las nanoesferas y nanoclústeres.
- Unidimensional (1D): son aquellas NPs menores a 100 nm en al menos una dimensión, tales como nanotubos, nanopilares y nanofibras.
- Bidimensional (2D): Son aquellos materiales que tienen dos dimensiones en la escala nanométrica; en esta categoría se incluyen las nanopelículas con un grosor menor a 100 nm.
- Tridimensional (3D): son aquellos materiales con todas las dimensiones mayores a 100 nm. En este grupo se incluyen películas delgadas depositadas bajo condiciones que generan porosidad de escalas atómicas, coloides y NPs libres con varias morfologías.[7,10]

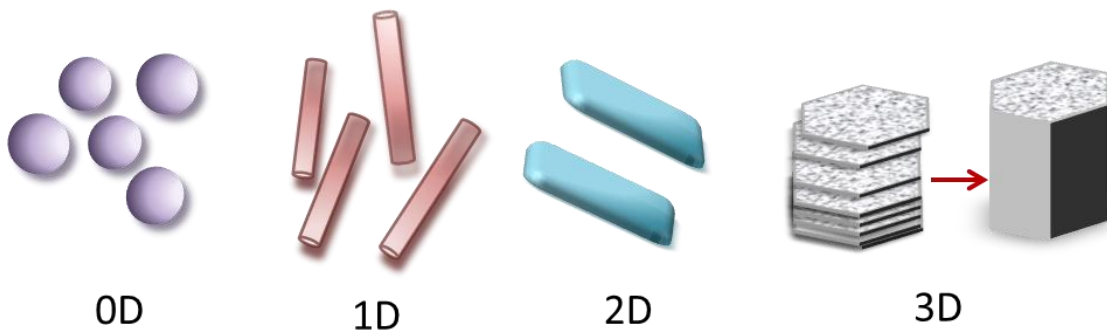


Figura 6. Tipos de NPs determinadas por el tamaño de sus elementos estructurales.

De acuerdo a su composición química los nanomateriales se dividen en nanometales, nanocerámicos, nanopolímeros, nanovidrios y nanocristales. Igualmente, de acuerdo a las propiedades del material éstos pueden ser nanomateriales magnéticos, superconductores, termoeléctricos y semiconductores, entre otros. Asimismo se pueden clasificar según sus aplicaciones como nanomateriales eléctricos, optoelectrónicos, de almacenaje energético, sensores, biomédica, etc.[21]

1.1.1.2 Propiedades de los nanomateriales

Los nanomateriales, poseen características distintas a las que presentan materiales de la misma naturaleza pero en macroescala, tales como: alta emisión y absorción óptica, mejores propiedades estructurales que sus homólogos másicos, uniformidad morfológica,

compatibilidad de crecimiento para determinados procesos de deposición y confinamiento de energía potencial.[22]

Estas características se observan debido a que los nanomateriales poseen una mayor proporción de átomos en la superficie que en el volumen. Otras propiedades también se encuentran en función del tamaño de partícula, como color, y el punto de fusión. Por ejemplo, a medida que el tamaño de partícula decrece, el punto de fusión disminuye.[23]

A continuación se describirán algunas propiedades de estos materiales:

1.1.1.2.1 Propiedades Ópticas

Como se mencionó con anterioridad, la disminución de escala en los materiales conlleva a un cambio de color en los mismos, como es el caso de los metales, que al encontrarse como partículas nanométricas se muestran de color negro, ya que éstas tienen un índice muy bajo de reflexión de la luz (menor al 1%).[24]

En el caso de las nanopartículas metálicas (MNPs), éstas presentan una resonancia en el espectro electromagnético, conocido como resonancia de plasmón superficial (RPS^c). Los electrones de la superficie de estos materiales son capaces de interactuar con la radiación electromagnética de una manera muy compleja, altamente dependiente del tamaño, forma, cristalinidad y naturaleza química de las NPs, además de las condiciones físicas y químicas del medio alrededor estas.[24]

1.1.1.2.2 Propiedades Térmicas

Cuando una dimensión se reduce a niveles nanométricos el transporte de fotones en el material cambiará significativamente debido al confinamiento de éstos, lo que lleva a la modificación de las propiedades térmicas. Además, su conductividad puede ser fácilmente modificada y controlada por la adición de elementos químicos en pequeñas cantidades, los cuales son conocidos como impurezas o dopantes.[25]

Un material tiene un punto de fusión fijo a escalas macrométricas, mientras que este punto se reduciría significativamente al estar en su forma nanométrica.

Por ejemplo, el punto de fusión del oro a escala macrométrica es de 1,064°C. Sin embargo, al reducir su tamaño de partícula a 3 nm, el punto de fusión de esta especie será poco menor a 800°C.[26]

1.2.1.2.3 Propiedades Magnéticas

Cuando algunos materiales son cambiados de escalas másicas a nanométricas, pueden presentarse muchos cambios respecto a sus propiedades magnéticas.

^c Para mayor información sobre RPS consultar página 7.

Se observa en clústeres (aproximadamente menos de 80 átomos) de sustancias no magnéticas un momento magnético espontáneo, mientras que en el caso de NPs magnéticas el momento magnético se reduce conforme es reducida su escala. Es el caso del Fe, Co, Ni y Gd, los cuales a escalas macroscópicas son ferromagnéticos^d, pero exhiben superparamagnetismo^e a niveles nanométricos.[27]

1.2.1.2.4 Propiedades Mecánicas

Las partículas de nanomateriales presentan interesantes propiedades de dureza, elasticidad, fuerza, flexibilidad, resistencia a fractura, etc. dependiendo de su naturaleza. Estas propiedades en particular se deben a dos motivos. El primero, la modificación de la longitud de enlace, al alterar éste la fuerza de enlace cambia. Por lo tanto, también cambian las propiedades mecánicas del material, como la resistencia a fractura. Así, entre menor sea la longitud de enlace se obtendrán materiales más fuertes y rígidos.[28] El segundo motivo está relacionado con el tamaño limitado de unidades del material, el cual disminuye la probabilidad de que se presente un gran número de defectos en la estructura.[29]

1.2.1.2.5 Propiedades Eléctricas

En el área de nanomateriales, el movimiento electrónico está restringido dentro de las NPs en niveles energéticos discretos (por lo que ocurre la cuantización de electrones). Como resultado, metales utilizados como conductores, tales como el cobre, pierden su conductividad conforme es reducido a tamaño nanométrico, mientras que materiales aislantes, como el dióxido de silicio, pierden sus propiedades aislantes y muestran propiedades semiconductoras.[30]

1.2.1.3 Nanomateriales de óxidos metálicos

En general, gran parte del área de los nanomateriales está constituido por los óxidos metálicos semiconductores, tales como: óxido de hierro, óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de cobre, entre otros. Estos cobran gran relevancia, ya que presentan propiedades estructurales y electrónicas únicas, llevando a la revelación de propiedades fisicoquímicas interesantes. La disminución en tamaño promedio lleva a un cambio en la ancho de la banda prohibida, y distorsiones en la celda unitaria (induciendo perturbaciones estructurales).[31] Como se mencionó anteriormente, las propiedades aquí mencionadas se encuentran en función de su tamaño y su morfología, por lo que surge el interés en

^d Ferromagnetismo: fenómeno que se presenta debido a una interacción intensa entre los electrones de una banda parcialmente llena del metal o entre los electrones localizados que forman momentos magnéticos en moléculas o átomos vecinos.[82]

^e Superparamagnetismo: Fenómeno que se presenta a niveles nanométricos en el que la especie posee algunas propiedades similares a los materiales paramagnéticos (cero magnetización en ausencia de un campo magnético aplicado) así como también tienen alta susceptibilidad magnética similar a los materiales ferromagnéticos.[83]

obtener nanoestructuras de óxidos metálicos semiconductores de diferentes dimensiones y formas.

Recientemente, se ha avanzado significativamente en la síntesis de nanoestructuras de estas especies, las cuales tienen tamaños que van desde 1 a 100 nm y presentan diversas morfologías, dentro de éstas las más conocidas incluyen: nanocables, nanopilares, nanotetrápodos, nanocinturones y nanoflores.[32]

Entre los nanomateriales de óxidos metálicos semiconductores, el óxido de zinc (ZnO) destaca, no solo por sus propiedades electrónicas, sino por la sencillez de obtención en una variedad de morfologías, empleando distintas técnicas de síntesis.[33] Debido a ello, surge el interés por su estudio para su aplicación en una variedad de áreas.

1.2.1.3.1 Óxido de Zinc (ZnO)

El ZnO es un importante y versátil semiconductor no estequiométrico de tipo n. Es uno de los compuestos semiconductores de los grupos II y VI, es imperfecto o no estequiométrico, [34] con una energía de banda prohibida directa de 3.37 eV y una energía de enlace de 60 meV.

La estructura tipo wurtzita que posee el ZnO es una red hexagonal, y se caracteriza por tener dos redes interconectadas de Zn^{2+} y O^{2-} , de tal manera que cada ion de zinc está rodeado por un tetraedro de iones de oxígeno, y viceversa, como se puede observar en la Figura 7.

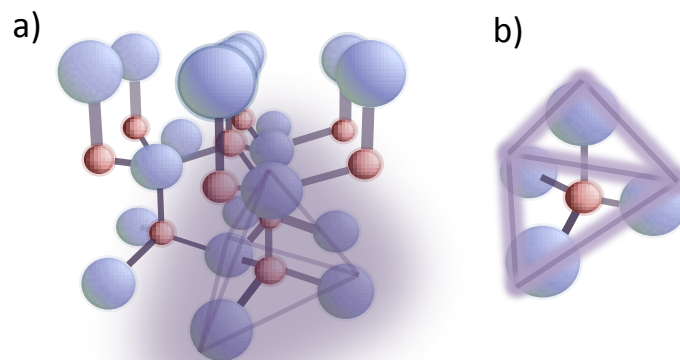


Figura 7. a) Estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita de ZnO, b) estructura tetraédrica de ZnO. En a) y b) se muestran los iones de O^{2-} como esferas azules y los iones de Zn^{2+} como esferas rojas.

Este tipo de coordinación tetraédrica da lugar a una simetría polar a lo largo del eje hexagonal. Esta polaridad es responsable de diversas propiedades de ZnO, incluyendo su piezoelectricidad y la polarización espontánea, y es también un factor clave en el crecimiento de cristales, el grabado y la generación de defectos.[35]

El ZnO es fácilmente manipulable para formar distintas morfologías en términos de síntesis de nanoestructuras, debiendo esta característica a su estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Hasta la fecha se han logrado obtener una gran variedad de morfologías, incluyendo, nanocinturones, nanoplaquetas, nanoarcos, nanodiscos, nanoflores, nanocables, “nanotetrapods” y nanopilares. [36] Gracias a su variedad morfológica, el ZnO es un material prometedor en la fabricación de dispositivos nanométricos, como lo son, transistores, sensores de gas, ventanas ópticas, sistemas emisores de luz, por mencionar algunos.[37]

1.2.1.4 Nanopartículas metálicas (MNPs)

Las MNPs son de particular interés por su facilidad para ser sintetizadas y modificadas químicamente. Asimismo, éstas ofrecen una ventaja sobre otros sistemas debido a que sus constantes ópticas (o dieléctricas) son similares a aquellas de sus homólogos.[38] Por otro lado, poseen una alta energía superficial, lo cual les otorga una habilidad para adsorber moléculas sobre su superficie. Esta propiedad es altamente empleada tanto en catálisis como en analítica (sondas analíticas).

Michael Faraday fue el primero en identificar y estudiar las MNPs cuando investigó el color rojo rubí de las suspensiones coloidales de oro y publicó que dicho color se debía al tamaño tan pequeño de las partículas.[39] Sin embargo, no fue hasta las consideraciones teóricas realizadas por Mie que se explicó que las distintas coloraciones de las NPs de oro se debían a absorciones en la región del espectro visible, ocasionado por “plasmones”. [40]

Las propiedades ópticas de las MNPs son dominadas por las oscilaciones colectivas de electrones conductores. Esta respuesta es el resultado de la interacción de electrones de conducción libres con radiación electromagnética, propiedad observada principalmente en Au, Ag, y Cu. El campo eléctrico proveniente de la radiación incidente induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, mientras que una fuerza de restauración intenta compensarlo, resultando en un movimiento ondulatorio, como se puede observar en la Figura 8. A este fenómeno se le conoce como resonancia plasmónica de superficie (RPS).[41]

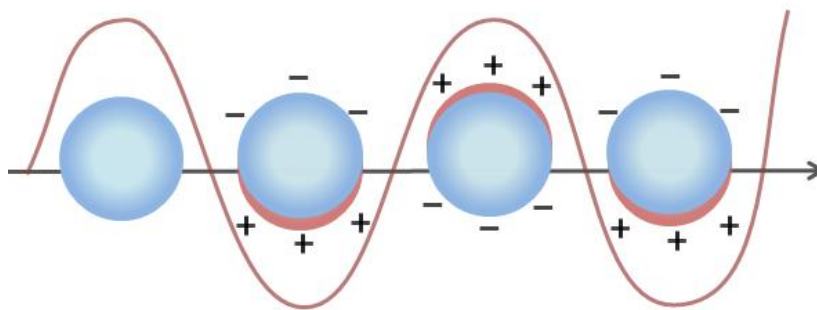


Figura 8. Representación esquemática de la interacción de radiación electromagnética en una nanopartícula metálica

1.2.1.4.1 Nanopartículas de oro (Au_{NPs})

El oro siempre ha sido de gran interés, ya que posee una gran combinación de propiedades físicas y químicas, tanto a niveles macroscópicos como microscópicos.

Una de las ventajas de trabajar con oro es su facilidad para producir varios tipos de nanoestructuras y nanoclústeres, los cuales pueden asumir formas diferentes, incluidas esferas, pilares, discos, cubos, cinturones, pirámides y estrellas, en una variedad de tamaños, según las técnicas y parámetros utilizados.[32]

El campo de aplicaciones para Au_{NPs} ha crecido rápidamente en áreas como la electrónica, en terapia fotodinámica en el tratamiento de tumores, sensores, como biomarcadores, como catalizadores, entre otras.[42]

A niveles nanométricos, su inusual configuración electrónica se suma a otros efectos presentes debido a sus dimensiones tan pequeñas como:

- Más átomos superficiales con respecto a su volumen
- Propiedades ópticas
- Efectos cuánticos que explican el cambio de carácter metálico a semiconductor de las partículas muy pequeñas (< 5 nm).[43]

Se ha demostrado que la eficiencia tanto de las celdas solares como de electrodos fotocatalíticos de películas delgadas puede incrementarse en la presencia de nanopartículas metálicas a causa de sus efectos plasmónicos superficiales.[44]

Se han incorporado Au_{NPs} en celdas solares de tal manera que las capas fotoactivas de la celda se benefician por su gran absorción de luz. Por ejemplo, en el caso de las DSSC se han incrustado Au_{NPs} en una capa delgada de TiO_2 debajo de la capa de colorante, con el fin de mejorar la absorción de luz en la sección representativa de la celda.[44]

El recubrimiento de las Au_{NPs} con TiO_2 es crítico para evitar la corrosión de las NPs en presencia de electrolitos líquidos. También se ha realizado un recubrimiento superficial con

Au_{NPs} en las celdas de silicio para mejorar el rendimiento del dispositivo mediante la ampliación de su rango de longitud de onda y su absorción de luz.[44]

Se han sintetizado nanopilares de ZnO decorados con Au_{NPs} para su uso en DSSC. Gracias a la formación de la barrera de Schottky^f en la interfase ZnO/Au y a la mejora de absorción óptica de los fotoelectrodos ZnO/Au se ha logrado un incremento de eficiencia en estas celdas en comparación a aquellas que no incorporan Au_{NPs}. [15]

1.2.2 Polímeros semiconductores

Hoy en día los polímeros orgánicos son usados no únicamente como aislantes, sino también como conductores de electricidad, en diversas áreas, desde la electrónica hasta la biomedicina. Este tipo de polímeros son ideales para su aplicación en celdas solares ya que se ha comprobado su gran utilidad al remplazar metales en éstas.[45]

El desarrollo de polímeros semiconductores ha sido muy relevante en la última década, especialmente en el área de energía fotovoltaica al incluirlos en celdas solares. Estos materiales destacan por sus propiedades tanto ópticas como electrónicas, bajo costo, y versatilidad para su síntesis.[46]

Actualmente se han estudiado gran cantidad de polímeros debido a su facilidad de comportarse como conductores de huecos, y por ser catalogados como materiales de tipo p. Uno de los polímeros más utilizado es el PEDOT: PSS, al ser un polímero conductor de huecos empleado particularmente en las celdas orgánicas para mejorar la colección de huecos en el FA.[47]

1.2.2.1 Poli (3, 4-etilendioxitiofeno) sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS)

El polímero semiconductor poli(3, 4-etilendioxitiofeno) sulfonato de poliestireno, mejor conocido como PEDOT:PSS (Figura 9), ha sido ampliamente utilizado en varios dispositivos optoelectrónicos orgánicos. Este tipo de polímero cuenta con una alta conductividad eléctrica y buena resistencia a la oxidación, lo cual lo hacen adecuado para apantallamiento electromagnético.^g Por estas razones, el PEDOT:PSS ha surgido como un material prometedor para electrodos de celdas orgánicas, al ser usado normalmente como “portador” de huecos para dichos electrodos.[38, 39]

^f Para más información sobre barrera de Schottky consultar la sección de anexos.

^g Para más información sobre apantallamiento electromagnético consultar sección anexos.

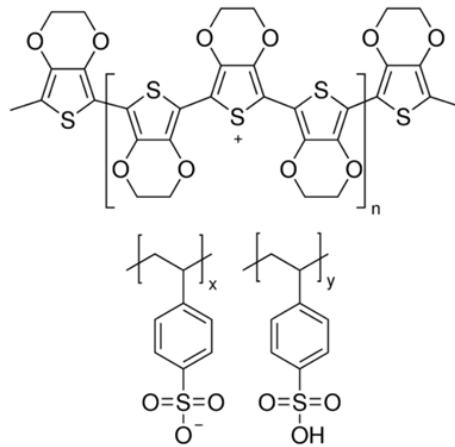


Figura 9. Estructura del polímero semiconductor PEDOT:PSS.

El grosor, color y conductividad de las películas de PEDOT:PSS tiende a variar un poco de acuerdo al proceso y condiciones que se utilicen para su deposición. En el caso de las muestras producidas por *spin coating* a altas velocidades, éstas tienden a ser películas delgadas (grosos menores a 1 μm), con alta transmisión y mayor resistencia superficial, por lo que dicho método es uno de los ideales para la deposición de este polímero en celdas fotoelectroquímicas.[46, 47]

Por otra parte, el método de *dip-coating* puede proporcionar una deposición de PEDOT:PSS de manera fácil y rápida, dando como resultado películas homogéneas (sin presencia de huecos) y de gran área superficial. Además, este método minimiza la pérdida del material utilizado e incluso puede ser utilizado para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de grandes escalas.[52]

CAPÍTULO II

Descripción del proyecto

"If passion drives you, let reason hold the reins"
-Benjamin Franklin

2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

2.1 Justificación

Actualmente el interés por las fuentes alternativas de energía ha aumentado, en especial por la energía solar. Se han realizado estudios en los que se indica la cantidad de energía solar disponible mundialmente y la cantidad que es utilizada en conversión fotovoltaica. Sin embargo la cifra indicando el aprovechamiento de dicha energía aún es muy baja, por diversas razones como gasto económico para la construcción de celdas, insuficiente eficiencia de las mismas, etc. por lo que con este proyecto se pretende construir un fotoánodo implementando reactivos que incrementen la eficiencia de las celdas y los cuales no impliquen un gasto monetario muy alto en su construcción.

2.2 Hipótesis

La respuesta optoelectroquímica del sistema vidrio-ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS generado dependerá del nivel de recubrimiento con Au_{NPs}. Dicha respuesta mejorará al disminuir los tiempos de reacción en la electrodeposición de las NPs. De igual manera, la eficiencia del sistema se verá incrementada al incorporar una película delgada de PEDOT:PSS.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Construir un fotoánodo (FA) constituido por nanoestructuras de ZnO (ZnO_{NPs}) decoradas con Au_{NPs} utilizando técnicas electroquímicas y posteriormente recubrir el sistema con un polímero semiconductor (PEDOT:PSS) para su posible uso en celdas fotoelectroquímicas evaluando la eficiencia de la misma.

2.3.2 Objetivos particulares

- Electrodepositar ZnO_{NPs} sobre un sustrato de vidrio-ITO (óxido de indio-estaño) aplicando la técnica de cronoamperometría y caracterizar el sistema generado por métodos espectrofotométricos, microscópicos, y electroquímicos.
- Anclar Au_{NPs} a la superficie del sistema ITO/ZnO_{NPs} por la técnica de amperometría de pulsos.
- Caracterizar los productos obtenidos al finalizar cada procedimiento mediante las técnicas pertinentes.
- Recubrir el sistema ITO/ZnO_{NPs}/Au_{NPs} con un polímero semiconductor: poli (3, 4-etilenodioxitiofeno) sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS).
- Caracterizar y evaluar las propiedades conductoras del sistema ITO/ZnO_{NPs}/Au_{NPs}/PEDOT:PSS.

CAPÍTULO III

Metodología

Experimental

"Bring the past only if you're going to build from it."

-Doménico Cieri Estrada

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Sistema electroquímico empleado

Para la electrogeneración de ZnO_{NPp} y de Au_{NPs} se utilizó una celda de 30 mL empleando un sistema de tres electrodos (Figura 10). Donde una lámina de Pt fungió como contraelectrodo (CE), como electrodo de referencia (ER) se utilizó un electrodo saturado de Calomel (ESC). El electrodo de trabajo (ET) empleado varió dependiendo de la electrodeposición a realizar.

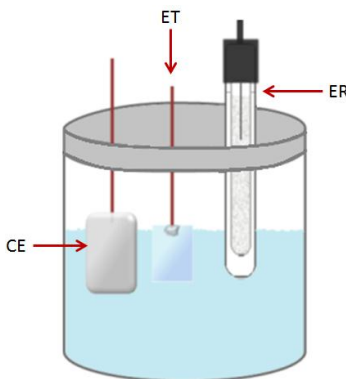


Figura 10. Sistema de tres electrodos empleado para la electrogeneración de ZnO_{NPp} y Au_{NPs}

3.1.1 Construcción del electrodo de vidrio-óxido de indio estaño

Para la construcción del electrodo se utilizó una placa de vidrio recubierta con óxido de indio estaño (vidrio-ITO, marca Cytodiagnosics con una resistencia de 8-12 Ω), en la cual se identificó la superficie conductora con ayuda de un multímetro. En la cara contraria (no conductora) se hicieron cortes de 1.25 cm X 1.25 cm con ayuda de un lápiz de punta de tungsteno.

Las placas de vidrio-ITO cortadas se sometieron a un lavado especial con ultrasonido, el cual consistió en sumergir las placas en acetona hasta cubrir por completo la superficie, y llevar a cabo su sonicación en un baño Ultrasonico Elmasonic S 30 (H) durante 10 minutos.

Transcurrido dicho tiempo, se repitió el mismo procedimiento con isopropanol, seguido de agua desionizada y por último con acetona para después dejar secar las placas de vidrio-ITO a temperatura ambiente.

Una vez secas las placas, se aplicó resina de plata conductora (CircuitWorks), con la cual se adhirió un alambre de cobre de 5 cm a la cara conductora de la placa. Posteriormente, se dejó secar la resina del electrodo en un horno a 100 °C durante 15 minutos. Finalmente, se recubrió la parte de la resina con barniz transparente para evitar que reaccionara con cualquier medio al que se expusiera en el futuro, dando como resultado un sistema como el que se representa en la Figura 11.

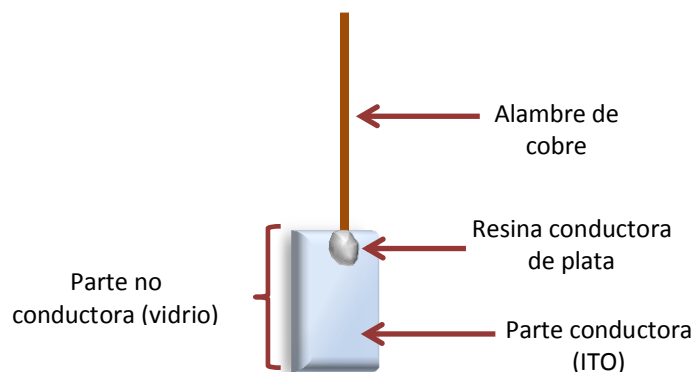


Figura 11. Representación esquemática del ET de vidrio-ITO.

El electrodo de vidrio-ITO construido fue empleado como ET en la electrodeposición de ZnO.

3.1.2 Contraelectrodo (CE)

El CE utilizado fue una placa de Pt de 1.25 cm X 1.25 cm, donde una de sus caras se llevó a terminación espejo. La parte contraria a ésta fue adherida de igual forma con resina conductora de plata a un alambre de cobre de 5 cm (Figura 12).

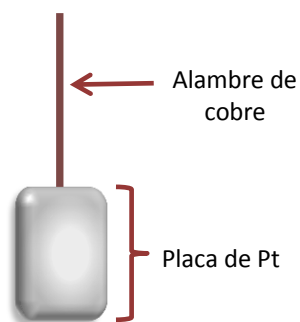


Figura 12. Representación esquemática de CE de platino.

Para la limpieza de este electrodo se utilizó una disolución piraña 1:1 de ácido sulfúrico, H_2SO_4 (Aldrich, 95-98% de pureza), y peróxido de hidrogeno, H_2O_2 (Fermont, 30% de pureza), en la cual se sumergió la placa de Pt durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se retiró la placa y se lavó con abundante agua desionizada para eliminar cualquier resto de disolución o impureza.

3.1.3 Electrodo de referencia

Como ER se utilizó un ESC, el cual está formado por una cápsula de vidrio, rellena por una disolución saturada de KCl y en su extremo inferior está cerrado por un tapón cerámico poroso que permite el contacto con la disolución electrolítica, mientras que el contacto eléctrico con el mercurio se establece a través de un alambre de platino (Figura 13).

Dentro de la cápsula se encuentra el elemento de referencia, mercurio/cloruro mercurioso. El potencial de este electrodo se basa en la siguiente semireacción:

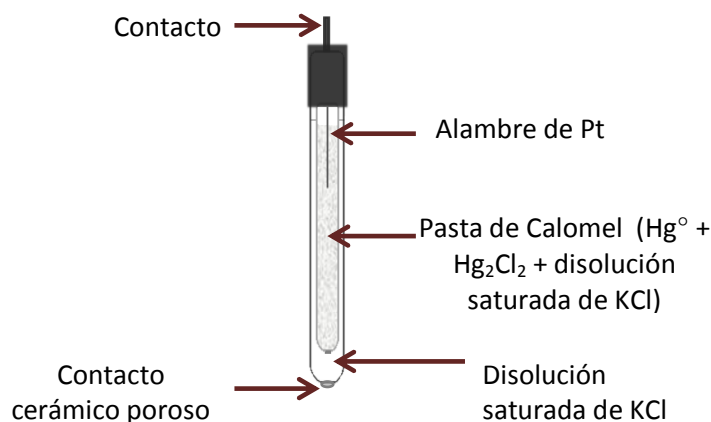
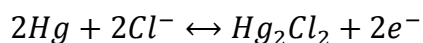


Figura 13. Representación esquemática de la configuración de un ESC.

3.2 Generación del sistema vidrio-ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS

La obtención del sistema vidrio-ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS por métodos electroquímicos y de recubrimiento es detallado a continuación. Cabe mencionar que la electrodeposición de nanoestructuras de ZnO se realizó en dos etapas. La primera etapa consistió en la electrodeposición de una nanopelícula de ZnO (ZnO_{NPL}) sobre el sustrato vidrio-ITO. Esta película funge como semilla de ZnO_{NPP}, las cuales se electrodepositaron en la segunda etapa. Esta técnica de obtención es dominada en el grupo de investigación, por lo cual se conocen los parámetros de reacción a utilizar.

Una vez que se preparó el sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPL}, se procedió a la electrodeposición directa de Au_{NPs} sobre la superficie de ZnO_{NPP}.

Finalmente, se recubrió tanto por *spin-coating* como por *dip-coating* con PEDOT:PSS el sistema vidrio-ITO/ZnO/Au, dando como resultado el sistema vidrio-ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS que se muestra en la Figura 14.

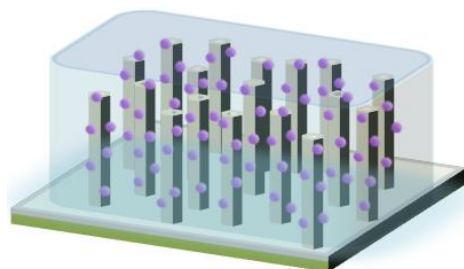


Figura 14. Diagrama representativo del sistema vidrio-ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS.

3.2.1 Electrodeposición de nanopelícula de ZnO (ZnO_{NPL})

Para realizar la electrodeposición de la ZnO_{NPL} se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100. La reacción se llevó a cabo en una celda de 30 mL de capacidad con 25 mL de una disolución acuosa 0.1 M de KCl (Vetec, 99 % de pureza) actuando como electrolito soporte, y 0.5 mM de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 98 % de pureza) como precursor de ZnO. La electrodeposición se realizó empleando la técnica de cronoamperometría^h aplicando un potencial constante de $E_{ap} = -1.2$ V vs ESC durante un tiempo de reacción de $t_{RXN} = 3600$ s a una temperatura de $T = 25$ °C. Se utilizó un sistema de tres electrodos como el que se muestra en la Figura 10, donde el sustrato vidrio-ITO es el ET. Al finalizar el tiempo de reacción, se retiró el ET y se dejó secar a temperatura ambiente para después sumergirlo en agua desionizada y someterlo a sonicación durante 1 minuto para eliminar impurezas que pudieran estar presentes en el electrodo. Posteriormente el ET se secó aplicando un flujo de nitrógeno gaseoso (N_2).

3.2.2 Electrodeposición de nanoestructuras de ZnO (ZnO_{NPP})

Para llevar a cabo la electrodeposición de ZnO_{NPP} se utilizó un sistema de tres electrodos semejante al mencionado anteriormente. En este caso el ET utilizado es el sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPL} previamente obtenido. Se utilizaron 25 mL de una disolución acuosa 0.5 mM de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con 1% de óxido de polietileno, OPE (Aldrich, $M_v = 10,000$) como electrolito soporte y precursor. Nuevamente, se empleó la técnica de cronoamperometría con ayuda de un potenciostato-galvanostato Autolab. Se aplicó un $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC a una temperatura de $T = 80$ °C durante $t_{RXN} = 3600$ s. Concluido t_{RXN} se retiró el ET y se dejó secar a temperatura ambiente, para posteriormente someterlo a sonicación durante 1 minuto sumergido en agua desionizada. Finalmente, éste se secó con un flujo de N_2 .

3.2.3 Electrodeposición de nanopartículas de Au (Au_{NPS})

Para la electrodeposición de Au_{NPS} se utilizó un sistema de tres electrodos, en el cual el sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPP} fue el ET, una lámina de Pt fungió como CE, y como ER un ESC, en una disolución acuosa 1 mM de $HAuCl_4$ (Aldrich, 99% de pureza) la cual actuó como electrolito soporte y como precursor de Au_{NPS} . El sistema se purgó con nitrógeno gas por un tiempo de 20 minutos. Posteriormente, la síntesis se llevó a cabo en un potenciostato-galvanostato Autolab, con la técnica de cronoamperometríaⁱ por pulsos con $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC, con un tiempo de encendido $t_{on} = 0.1$ s y un tiempo de apagado $t_{off} = 0.2$ s a $T = 25$ °C. La variable a estudiar en esta etapa es el tiempo de deposición, tomando como valores $t_{RXN} = 1, 3$ y 5 s. Una vez finalizado el tiempo de reacción se retiró el ET y se sometió a sonicación por 1 minuto sumergido en agua desionizada y posteriormente se secó con N_2 .

3.2.4 Recubrimiento del electrodo de vidrio-ITO/ ZnO_{NPP} / Au_{NPS} con PEDOT:PSS

^h Para más información sobre cronoamperometría consultar la sección de anexos

ⁱ Para más información sobre cronoamperometría por pulsos consultar la sección de anexos

Para llevar a cabo el recubrimiento de los sistemas vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS} donde los electrodepositos de Au_{NPS} fueron de $t_{RXN} = 1, 3$ y 5 s, con PEDOT:PSS, se utilizaron dos técnicas. Esto con la finalidad de determinar cuál técnica permitía obtener la mejor cobertura con el polímero conductor.

Para la primera técnica se realizó la deposición de la película por medio de *spin-coating*. Para ello, se colocaron 20 μ L de PEDOT:PSS (Aldrich, 1.3 wt% dispersión en H₂O) sobre el sistema de vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS} previamente obtenido y se llevó a cabo el *spin-coating* a 4000 rpm durante 30 s. Posteriormente, el electrodo se dejó secar a $T = 110$ °C.

En el caso de la segunda técnica se realizó el depósito por medio de *dip-coating*. Para esta metodología, 1 mL de PEDOT:PSS se diluyó con agua desionizada en una relación 1:5 y se sometió a sonicación por 2 minutos. Posteriormente se sumergió el sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS} en la dilución por 5 minutos para asegurar el correcto recubrimiento del electrodo. Una vez concluido este tiempo, se dejó secar el sistema por 12 h en un desecador, para posteriormente llevarlo a una $T = 110$ °C durante 1 h.

En total se obtuvieron seis sistemas recubiertos:

- a) Tres sistemas vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS}/PEDOT:PSS recubiertos por *spin-coating*.
- b) Tres sistemas vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS}/PEDOT:PSS recubiertos por *dip-coating*.

3.3 Construcción del contraelectrodo de la celda fotoelectroquímica

Para esta parte de la metodología se construyeron 2 distintos tipos de CE para su uso y comparación en la celda fotoelectroquímica.

3.3.1 Construcción de CE de plata

El primer CE fue elaborado con una resina conductora de plata (CircuitWorks), aplicando dicha resina sobre la superficie conductora de un sustrato vidrio-ITO, mediante técnica de Dr. Blade. Es decir, una gota de la resina se colocó en el extremo del sustrato, al cual en cada uno de sus lados se colocó cinta adhesiva transparente. Después, con una navaja, se dispersó la resina sobre el sustrato, intentando generar una superficie homogénea. Posteriormente, se dejó secar el CE a $T = 110$ °C por 1 h (Figura 15).

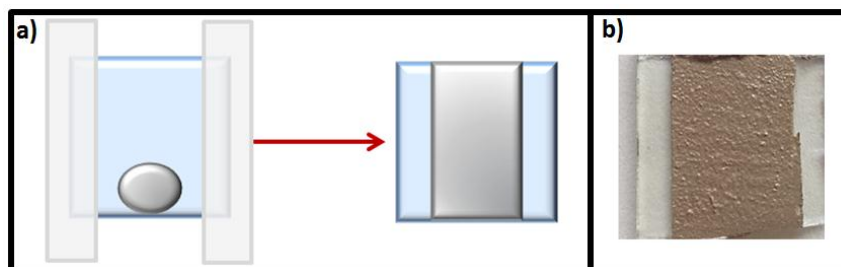


Figura 15. a) Representación esquemática para construcción de CE de plata; b) fotografía del CE obtenido al final de su construcción.

3.3.2 Construcción de CE de grafito

El segundo CE construido fue un electrodo de grafito. Esta sección se divide en dos partes. Primeramente se elaboró una pasta de grafito a base de diferentes disolventes. La segunda parte, consistió en su aplicación sobre la superficie de un sustrato vidrio-ITO mediante la técnica de Dr. Blade. El CE de grafito se sometió a un tratamiento térmico antes de que se empleara en la construcción de la celda fotoelectroquímica.

3.3.2.1 Elaboración de pasta de grafito

Para la elaboración de la pasta de grafito se mezclaron 4.5 mL de PEDOT:PSS y 1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO, Aldrich, 99% de pureza) y se dejó agitando la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente para producir una mezcla uniforme y alcanzar cierta viscosidad. Concluido el tiempo de agitación se agregó 1 g de polivinilpirrolidona (PVP, Sigma Aldrich, P.M.= 10, 000) y 1.5 g de polvo de grafito (Aldrich, < 20 μm). La mezcla se dejó en agitación continua por 12 h. Finalmente se incorporó 1 g de polietilenglicol (PEG, Sigma, P.M.= 600) a la mezcla y se dejó agitando por 12 h. [53]

3.3.2.2 Recubrimiento de CE de vidrio-ITO

Se depositó una gota de la mezcla de grafito en un sustrato de vidrio-ITO sobre la parte conductora, y se extendió la mezcla a lo largo del sustrato aplicando técnica de Dr. Blade (análogo al procedimiento de la sección 3.3.1, p. 18). Posteriormente, se dejó secar el electrodo a 100°C durante 1 h (Figura 16).

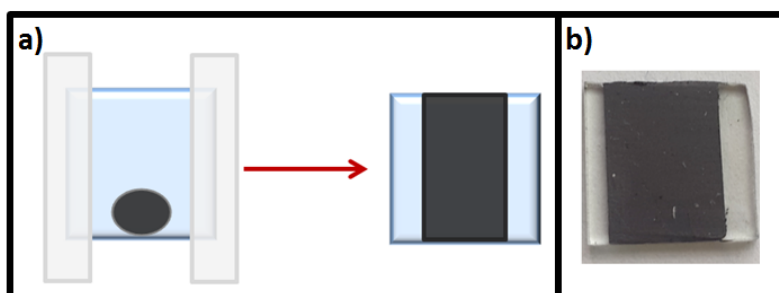


Figura 16. a) Representación esquemática para construcción de CE de grafito; b) fotografía del CE obtenido al final de su construcción.

3.4 Elaboración de electrolito

Se prepararon 10 mL de una disolución 0.1 M de I_2 (Aldrich, 99.99%), 0.1 M de LiI (Aldrich, 99.99%), 0.6 M yoduro de 1-metil-3-propil imidazolio (Aldrich, 98%) y 0.5 M terbutilpiridina (Aldrich, 96%) en acetonitrilo anhidro. Se dejó la mezcla en agitación constante durante 10 h antes de utilizar el electrolito en la construcción de la celda.[54]

3.5 Construcción de la celda fotoelectroquímica

Se construyeron diferentes prototipos de celdas fotoelectroquímicas, donde lo que cambió fue el orden de los elementos de la celda (Figura 17). Se buscó comparar el FA construido con otros sistemas, es decir, en ausencia de PEDOT:PSS y en ausencia de Au_{NPs} para determinar su desempeño. En la Figura 17a, se muestra el orden CE/electrolito/FA (FA = ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS). En la Figura 17b, el orden es CE/electrolito/FA (FA = ITO/ZnO/Au). Un tercer prototipo es representado por la Figura 17c, donde no hay electrolito presente, y solo están los elementos CE/FA (FA = ITO/ZnO/Au/PEDOT:PSS). Finalmente, un cuarto prototipo se propuso (Figura 17d), donde en el sistema consiste de CE/electrolito/FA (FA = ITO/ZnO).

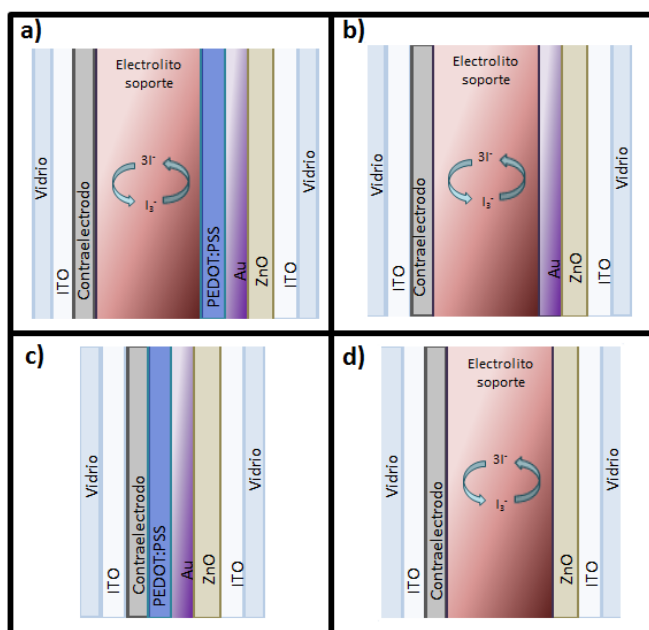


Figura 17. Representación esquemática de los diferentes dispositivos generados.

Sobre el CE a utilizar (grafito o plata) se depositaron 10 μ L del electrolito previamente preparado. Dependiendo del prototipo de la celda (Figura 17) a preparar. Se colocó el FA correspondiente un poco desplazado con respecto al CE y se selló el sistema con silicón (Figura 18).

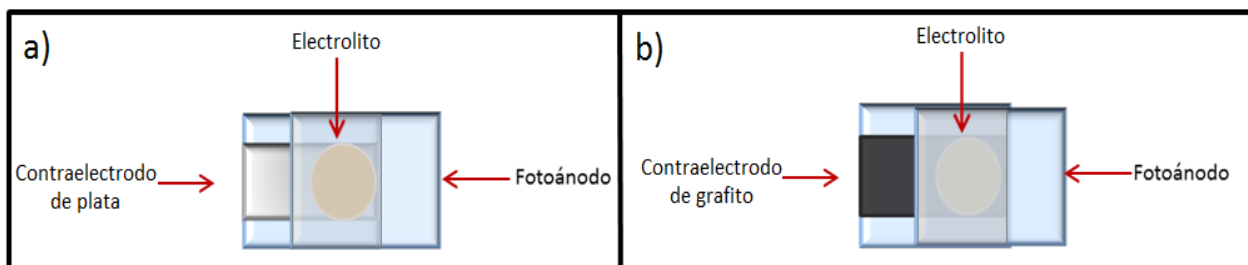


Figura 18. Representación esquemática de la celda fotoelectroquímica a) utilizando CE de plata y b) utilizando CE de grafito.

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio de morfología y tamaño de las ZnO_{NPd} y Au_{NPs} de los sistemas obtenidos se realizó mediante SEM, para lo cual se empleó un microscopio TESCAN modelo VEGA 3 SBU, con un filamento de tungsteno. Las micrografías se obtuvieron a un voltaje de 20 KV a alto vacío.

Igualmente se obtuvieron micrografías SEM-UHR empleando un microscopio electrónico de barrido de ultra alta resolución de doble haz FEI-Helios Nanolab 600, operado a un voltaje acelerado de 5 KV.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de las estructuras cristalinas de ZnO y Au presentes en el sistema se llevó a cabo mediante la técnica de DRX. Se empleó un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación CuK_{α} y detector Linxeye. La muestra se barrió en un intervalo de 10° a 80° a una velocidad de $0.03^{\circ} s^{-1}$.

3.4.3 Espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Los sistemas vidrio-ITO/ ZnO_{NPd} , vidrio-ITO/ ZnO_{NPd}/Au_{NPs} y vidrio-ITO/ $ZnO_{NPd}/Au_{NPs}/PEDOT:PSS$ se caracterizaron mediante espectrofotometría UV-Vis en el modo de absorbancia. Para ello se utilizó un espectrofotómetro de UV-Vis Genesys 10S Thermo/Scientific. Los espectros se generaron de 190 nm a 1100 nm, con una velocidad de barrido de $1 nm s^{-1}$.

3.4.4 Voltamperometría cíclica

En la determinación de las Au_{NPs} se utilizó un sistema de tres electrodos fungiendo como CE una lámina de Pt, como ER un ESC y para ET se construyó un electrodo de pasta de grafito mezclando 20 mg de polvo de grafito con 5 mg de Au_{NPs} secas. Este electrodo fue utilizado únicamente para realizar la caracterización comparativa entre las Au_{NPs} y las Au_{NPs} presentes en el sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPd}/Au_{NPs} . Se empleó una disolución acuosa 1 M de

HClO₄ (Aldrich, 70.6% de pureza) como electrolito soporte, el cual fue purgado con N₂ por 20 minutos. Una vez finalizado el tiempo de burbujeo, se efectuó la voltamperometría cíclica con un barrido de potencial de E_i= -0.6 V vs ESC a E_f= 1.3 V vs ESC y una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

La finalidad del estudio fue determinar las especies presentes, es decir, ZnO y Au sobre el sustrato de vidrio-ITO. Para ello, se utilizó un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100, con un sistema de tres electrodos, siendo el ET el sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPs}/Au_{NPs}, el CE una lámina de Pt y el ER un ESC. De igual manera, se empleó una disolución 1 M de HClO₄ como electrolito soporte, que fue purgado con N₂ por 20 minutos. Terminado el tiempo de burbujeo, voltamperograma con un barrido de potencial de E_i= -0.6 V vs ESC a E_f= 1.3 V vs ESC y una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.

3.4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El estudio de la morfología del polímero depositado sobre el sistema se llevó a cabo mediante la técnica de AFM (atomic force microscopy, por sus siglas en inglés) con ayuda de un microscopio Asylum Research modelo MFP-3D Origin. Se utilizaron puntas de silicio Asylum Research modelo AC 240TS-R3 (f = 45 – 95 KHz) con un radio de punta de 9±2 nm. Se midieron zonas de 2mm X 2mm en presencia de aire en modo tapping en un área de 10 μm X 10 μm. El número de líneas de barrido fue de 426, con una velocidad de barrido de 0.25 Hz.

3.4.5 Curvas de corriente vs voltaje (i vs V)

La generación de curvas de i vs V se llevó a cabo en un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT100 acoplado a un Autolab LED Driver Kit (Figura 19). Se emplearon dos LEDs con diferentes longitudes de onda, rojo-naranja a 617 nm y azul a 470 nm. La distancia entre la celda y la fuente de luz fue ajustada a 10 cm.



Figura 19. Autolab LED Driver Kit empleado para la obtención de curvas i vs V.

Se llevó a cabo un barrido de voltaje a partir del potencial de circuito abierto (V_{oc}) hasta 0 V, determinando la respuesta de corriente de la celda. La velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹ en ambos casos.

CAPÍTULO IV

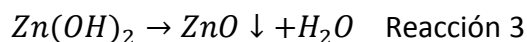
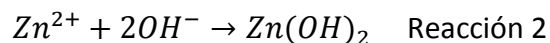
Resultados y Discusión

*"In youth we learn; in age we understand."
- Marie von Ebner-Eschenbach*

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las ZnO_{NPL} se obtuvieron sobre sustratos de vidrio-ITO, aplicando la técnica de cronoamperometría con un $E_{ap} = -1.2$ V vs ESC a $T = 25$ °C durante $t_{RXN} = 3600$ s. Dichas nanopelículas sirvieron como semilla para posteriormente electrogenerar ZnO_{NPP} utilizando de igual manera la técnica de cronoamperometría, en este caso con un $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC, con una $T = 80$ °C durante $t_{RXN} = 3600$ s.

El proceso de electrogeneración de ZnO_{NPP} se lleva a cabo al presentarse diversas reacciones. Inicialmente, ocurre la electroreducción de los iones nitrato (NO_3^-), procedentes de la disolución de $Zn(NO_3)_2$, a iones nitrito (NO_2^-) (Reacción 1). Consecuentemente, se generan iones hidroxilo (OH^-), los cuales reaccionan con el Zn^{2+} presente en el medio, formando así $Zn(OH)_2$ sobre la superficie del ET (Reacción 2), el cual al deshidratarse rápidamente resulta en una deposición de ZnO sobre el ET (Reacción 3).



Los cronoamperogramas generados para la electrodeposición de ZnO sobre ITO muestran como la superficie de ITO va cambiando conforme el ZnO crece sobre la superficie (Figura 20).

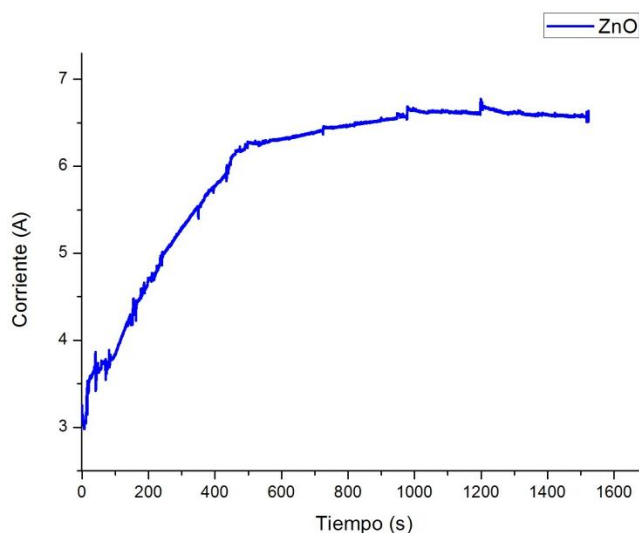


Figura 20. Cronoamperograma generado por la electrodeposición de ZnO sobre la superficie del electrodo vidrio-ITO.

Una vez generados los sistemas vidrio-ITO/ ZnO_{NPP} , se procedió a la decoración de su superficie con Au_{NPS} . La electrodeposición se llevó a cabo a $E_{ap} = -0.9$ V vs ESC, un valor por

encima del valor de reducción de oro ($E_{R_{Au}} = -0.73 \text{ V vs ESC}$) para asegurar su presencia en la superficie de ZnO_{NPP} (Figura 21).

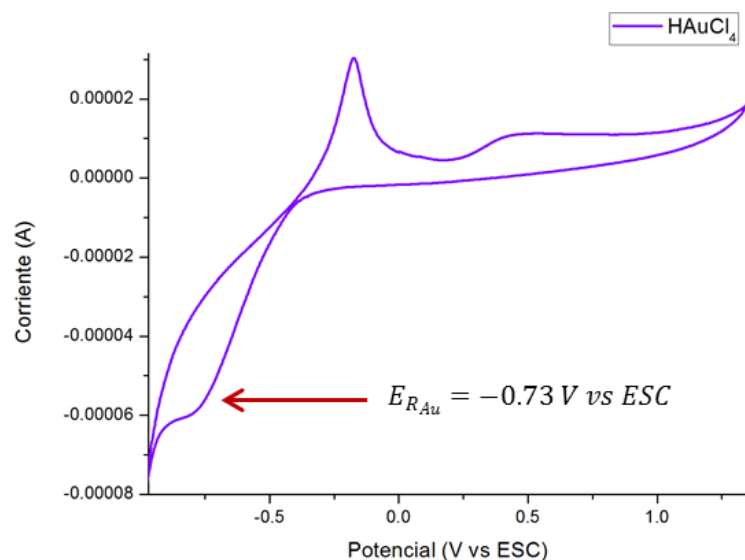


Figura 21. Voltamperograma de HAuCl_4 1 mM sobre vidrio-ITO/ ZnO_{NPP} .

Para esta parte del proyecto se estudiaron tres tiempos de electrodeposición, $t_{\text{RXN}} = 1, 3$ y 5 s. Para ello, se obtuvieron los transitorios de corriente para cada tiempo. En estos casos se observa que al iniciar la reacción existe una disminución en la corriente a lo largo del tiempo (Figura 22). Este comportamiento se debe a la modificación que sufre la superficie del electrodo conforme el tiempo de reacción aumenta. La respuesta observada es la esperada para electrodeposiciones de clústeres, en el que el valor de E_{ap} se encuentra por debajo del potencial de deposición (es decir, es un subpotencial). En nuestro caso, ésta no es la situación, ya que el potencial aplicado es un sobrepotencial con respecto al potencial de reducción de oro. Probablemente, este comportamiento se deba a la presencia de defectos en la superficie de las nanoestructuras de ZnO . Los defectos actúan como sitios de crecimiento, lo que permitiría que no se observara una nucleación. Al aplicar el modelo de Bosco y Rangarajan [55] sobre los transitorios de corriente, se obtiene que los procesos son puramente de desorción-adsorción instantánea, sin contribución alguna de nucleación y crecimiento (Figura 23).

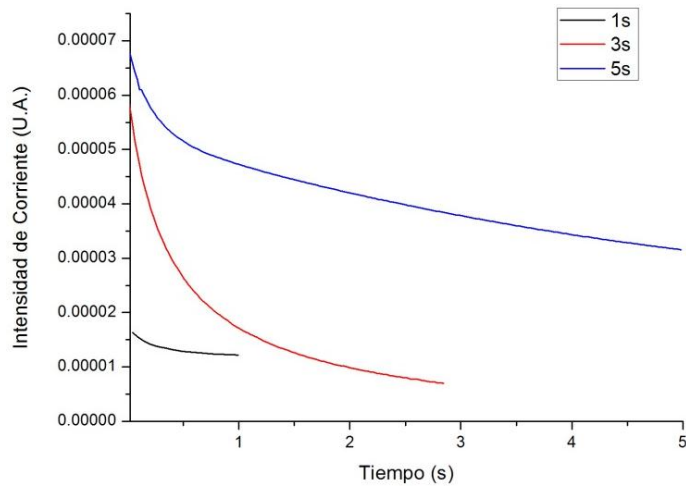


Figura 22. Transitorios de corriente generados para los distintos t_{RXN} en la electrodeposición de Au_{NPs} .

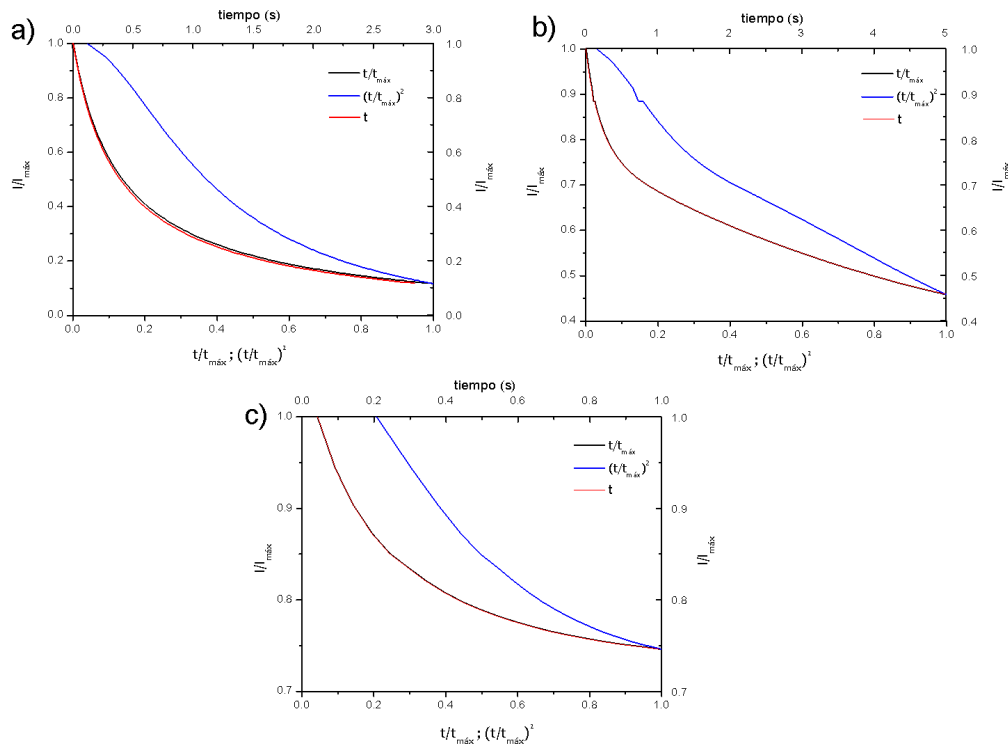


Figura 23. Ajuste de los transitorios de corriente obtenidos para la deposición de oro durante a) 1 s; b) 3 s; y c) 5 s al modelo de Bosco y Rangarajan.

4.1 Caracterización de los sistemas vidrio-ITO/ ZnO_{NPd} y vidrio-ITO/ ZnO_{NPd}/Au_{NPs}

En la Figura 24 se muestran tres micrografías obtenidas del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPd} a diferentes aumentos. En las primeras dos micrografías se observa la morfología de las ZnO_{NPd} electrodepositadas. Dichas estructuras se presentan en forma de columnas

hexagonales a lo largo del eje c, o nanopilares, los cuales presentan un diámetro promedio de $d = 348 \text{ nm}$ con una desviación estándar de $\sigma = 63 \text{ nm}$.

Un estudio más profundo, permitió establecer que las columnas hexagonales están compuestas por placas apiladas (Figura 24c). Es decir, se trata de nanoestructuras 3D. Este tipo de estructuras proveen una mayor área de superficie en comparación con estructuras 1D, lo cual se traduce en mayor sitio de anclaje para las Au_{NPs} y mayor inyección de electrones al semiconductor.

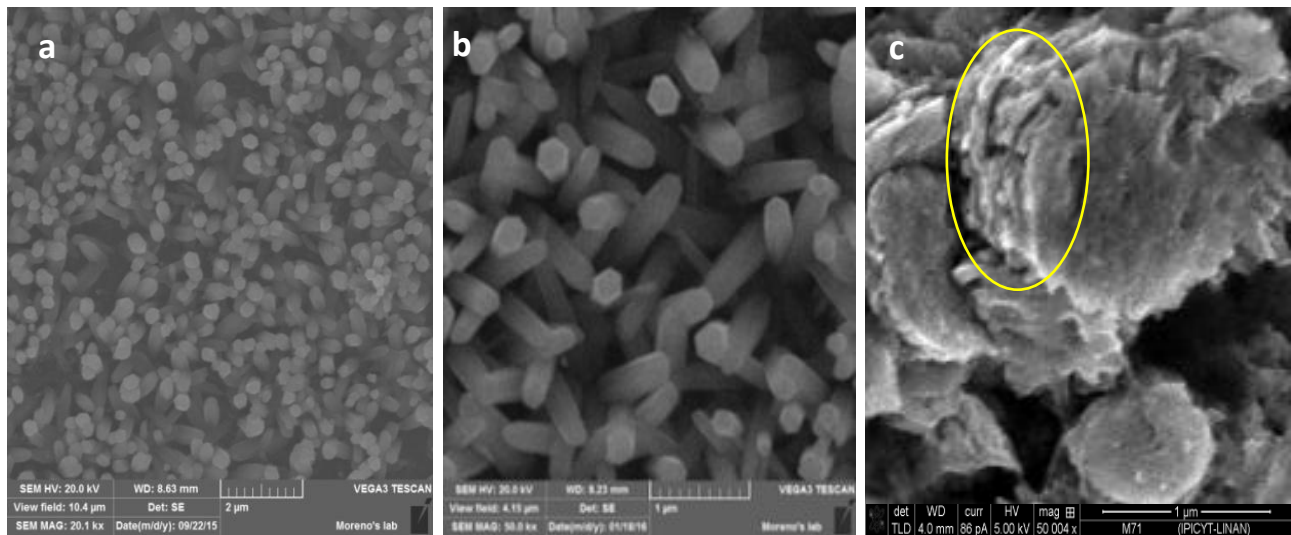


Figura 24. Micrografía SEM del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPp} con una distancia de a) $2 \mu\text{m}$ y b) $1 \mu\text{m}$, mostrando en ambos casos la presencia de nanoestructuras en forma de nanopilares; c) detalle sobre una de las columnas hexagonales de ZnO donde se observa su construcción a partir de placas apiladas.

Así mismo, se realizó la caracterización de las Au_{NPs} electrodepositadas sobre el sistema por UHR-SEM. En las micrografías es posible observar que dichas NPs fueron depositadas sobre los defectos de la superficie de las ZnO_{NPp} aplicando la técnica de cronoamperometría por pulsos con los parámetros ya mencionados en la sección de metodología (p. 17).

Al observar la micrografía del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPp} / Au_{NPs} (Figura 25) se puede apreciar la presencia de Au_{NPs} distribuidas homogéneamente sobre las distintas ZnO_{NPp} . Estas NPs presentan una moda de $d = 6 \text{ nm}$ con una distribución de tamaño muy amplia para un $t_{\text{RXN}} = 1 \text{ s}$, mientras que para un $t_{\text{RXN}} = 3 \text{ s}$ éstas poseen un diámetro promedio de $d = 21 \text{ nm}$ y una desviación estándar de $\sigma = 9 \text{ nm}$ (Figura 26).

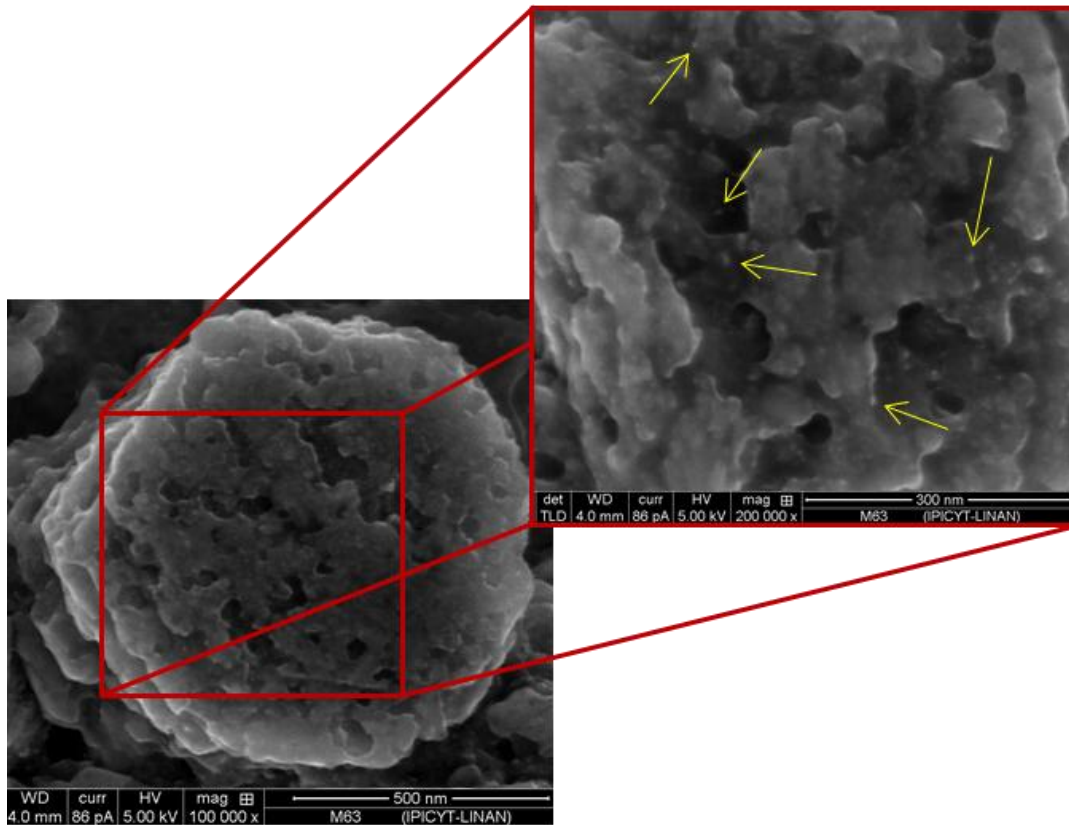


Figura 25. Micrografía SEM del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPd} / Au_{NPs} y un aumento de la misma resaltando la presencia de Au_{NPs} .

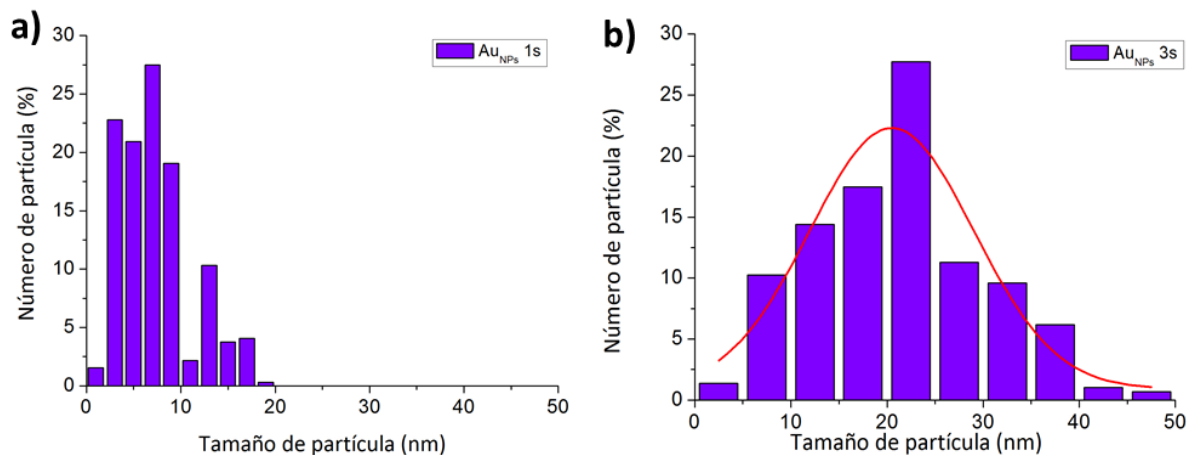


Figura 26. Distribución de tamaño de Au_{NPs} para a) $t_{RXN} = 1$ s y b) $t_{RXN} = 3$ s.

Por otra parte, se compararon los sistemas vidrio-ITO/ ZnO_{NPd} y vidrio-ITO/ ZnO_{NPd} / Au_{NPs} por difracción de rayos X (DRX), con la finalidad de detectar la presencia de Au_{NPs} .

En el difractograma correspondiente al sistema vidrio-ITO/ ZnO (Figura 27a) se observa que a $2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ, 36.3^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.8^\circ$ y 72.6° se presentan picos relacionados con las

direcciones cristalográficas de la wurtzita, los cuales se compararon con aquellos presentes en la carta JCPDS 70-2551 del ZnO (Figura 27b).

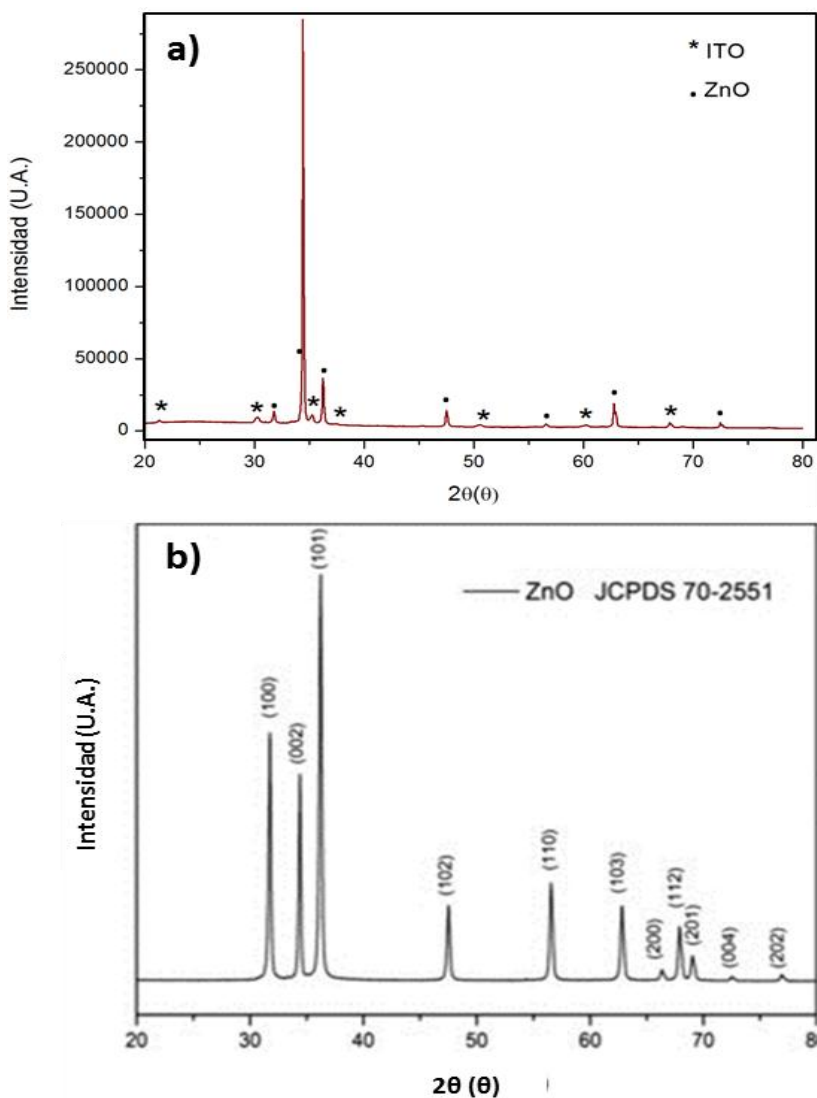


Figura 27. a) Difractograma obtenido del sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPp} donde * es referente a los patrones de difracción de ITO y • patrones de difracción de ZnO; b) difractograma de XRD para estructura de tipo wurtzita de ZnO.

Para el mismo sistema también se pueden apreciar algunos picos correspondientes a la difracción del ITO (Figura 27a), los cuales se encuentran a $2\theta = 21.3^\circ, 30.3^\circ, 35.3^\circ, 37.4^\circ, 50.6^\circ, 60.2^\circ$ y 67.8° .

El difractograma del sistema vidrio-ITO/ZnO/Au, mostrado en la Figura 28, muestra picos a $2\theta = 38.3^\circ, 44.4^\circ, 64.5^\circ$ y 77.7° , característicos de la estructura cúbica centrada en las caras (CCC) que presenta el Au en las direcciones cristalográficas (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1).

Sin embargo, los picos pueden deberse al ruido y no a la presencia de oro. Ya que la presencia de Au_{NPs} no puede ser confirmada en el difractograma debido a la baja cantidad de oro presente en la muestra, se decidió determinar la presencia de Au_{NPs} en el sistema empleando otros métodos analíticos, como voltamperometría cíclica y espectrofotometría UV-Vis.

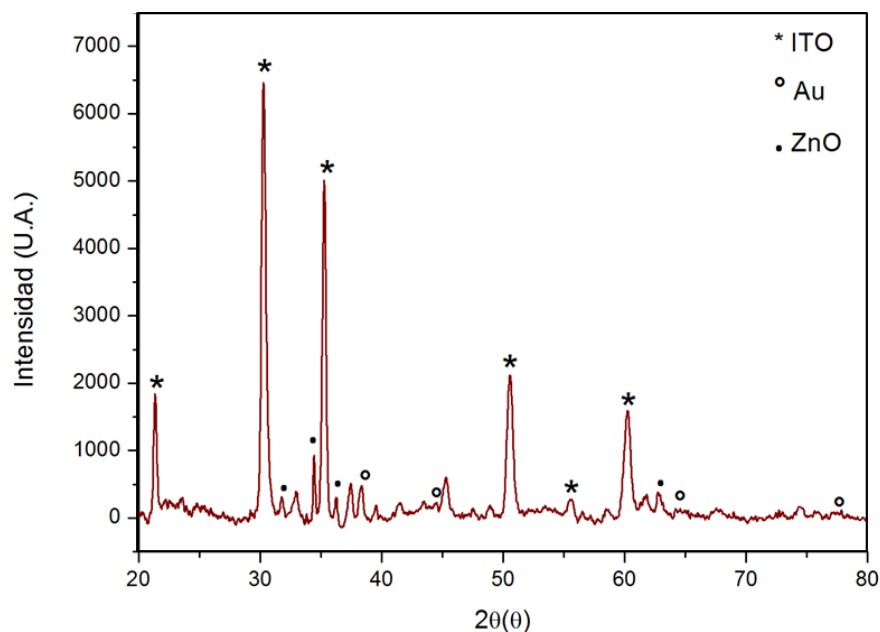


Figura 28. Difractograma del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPD} / Au_{NPs} donde * es referente al patrón de difracción de ITO, • patrones de difracción de ZnO y ° para los patrones de difracción de Au.

4.2 Caracterización electroquímica

Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica^j para determinar la presencia de las especies depositadas (ZnO y del Au) sobre el sustrato de vidrio-ITO.

Con la finalidad de determinar los potenciales de oxidación y reducción de Au_{NPs} y poder hacer la comparación con los resultados obtenidos del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPD} / Au_{NPs} , primero se obtuvo el voltamperograma de las Au_{NPs} . Para este estudio, se utilizó como ET un electrodo de pasta de grafito, en el cual se incorporaron 5 mg de Au_{NPs} .

En el voltamperograma generado para Au_{NPs} (Figura 29) se aprecia una señal en el proceso catódico a $E_1 = 0.85$ V vs ESC correspondiente a la reducción de oro.

^j Para más información sobre voltamperometría cíclica consultar la sección de anexos.

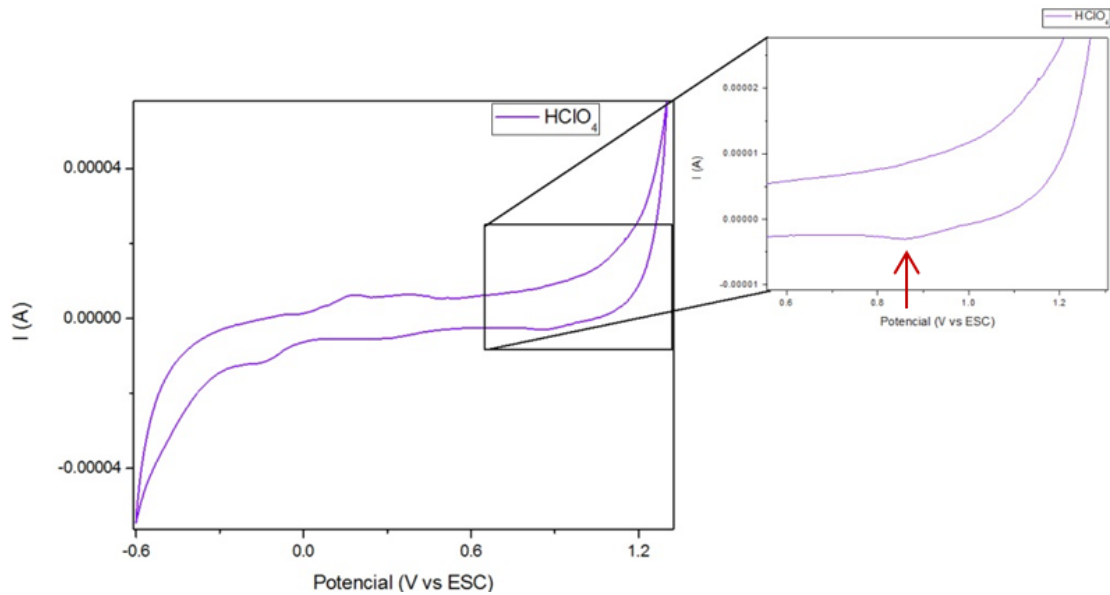


Figura 29. Voltamperograma generado para Au_{NPs} utilizando una disolución 1 M de HClO_4 como electrolito soporte a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

En el voltamperograma obtenido del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPs} / Au_{NPs} (Figura 30) se pueden observar dos señales en el proceso anódico a $E_1= 0.36 \text{ V vs ESC}$, característica de la formación de ZnO y la segunda a $E_1= 0.97 \text{ V vs ESC}$ debido a la oxidación de oro. Por otro lado, en el proceso catódico son apreciables dos señales distintas: la primera a $E_1= 0.26 \text{ V vs ESC}$ correspondiente a la formación de hidróxidos de zinc y la segunda a $E_2= 0.82 \text{ V vs ESC}$ indicativo de la reducción de oro.

De manera que se confirma la presencia de oro para el sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPs} / Au_{NPs} , donde las Au_{NPs} electrodepositadas sobre el sistema quedaron ancladas sobre los defectos de las nanoestructuras de ZnO generadas anteriormente.

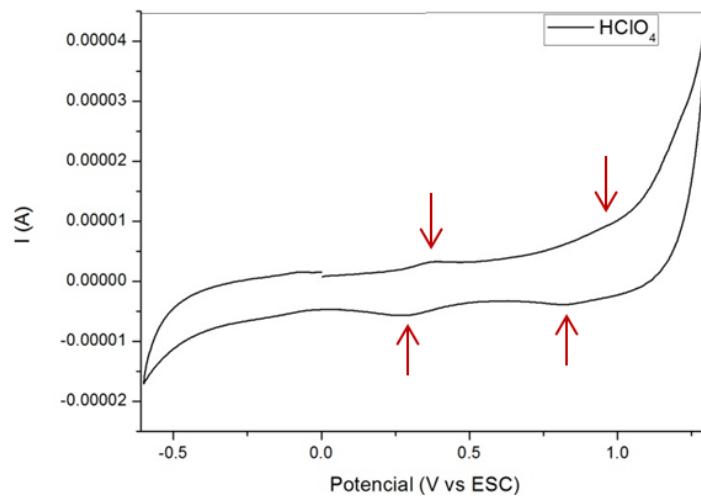


Figura 30. Voltamperograma generado para el sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPs} / Au_{NPs} utilizando una disolución 1M de HClO_4 como electrolito soporte con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

Una vez caracterizado el sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS}, se procedió a realizar el estudio del sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS}/PEDOT:PSS, el cual se obtuvo aplicando las técnicas de *spin-coating* y *dip-coating*.

El sistema final se caracterizó por espectrofotometría UV-Vis, FTIR, AFM, SEM y realizando curvas i-V.

4.3 Caracterización del sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS}/PEDOT:PSS

Se midieron los espectros de UV-Vis de cada sistema para obtener la longitud de onda máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) de las especies depositadas y su contribución óptica en el sistema final.

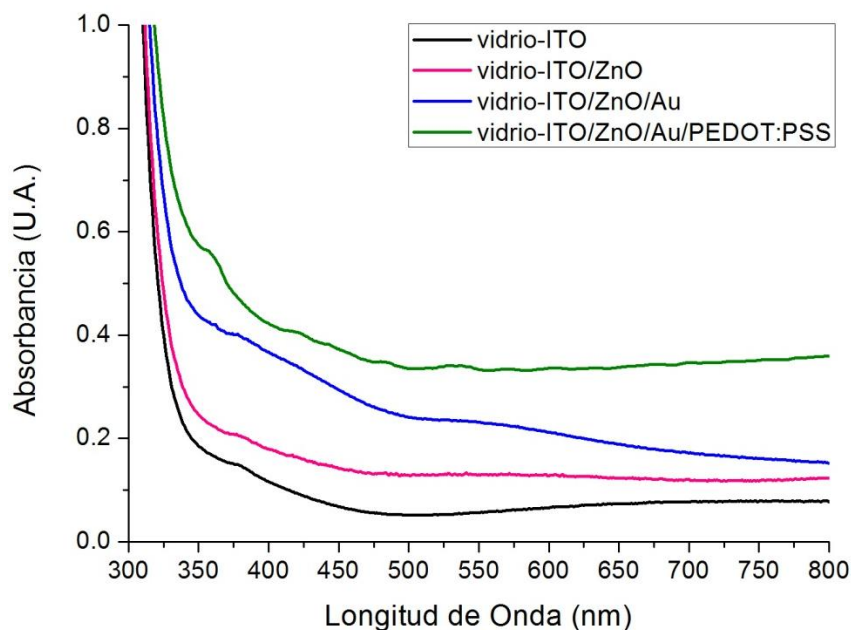


Figura 31. Espectro UV-vis comparativo del sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS}/PEDOT:PSS.

En la Figura 31 se aprecia la señal característica del ZnO a una longitud de onda (λ_{ZnO}) de 380 nm, misma que se sigue presentando en el sistema conforme se van incorporando las distintas especies. De igual manera, se observa el máximo de absorbancia para Au, relacionado con la RPS de Au_{NPS} electrodepositadas a λ_{Au} = 540-555 nm, la cual es también visible en el espectro generado para el PEDOT:PSS^k, cuya señal característica comienza a notarse cerca de 500 nm y va aumentando a mayores λ . [55, 56]

4.3.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Tras la deposición de PEDOT:PSS sobre el sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPP}/Au_{NPS} se realizó la caracterización de éste mediante AFM, para evaluar la morfología de la película de polímero y su correcta deposición. Se obtuvo la micrografía mostrada en la Figura 32 en la cual se puede apreciar una película homogénea del polímero utilizado. En cuanto a su

^k Para más información sobre espectro UV-vis generado para PEDOT:PSS consultar la sección de anexos.

morfología, se puede apreciar una estructura granular, que se pueden asignar a NPs de polímero presentes en la disolución. Esta morfología se debe a la capacidad de disolución del polímero. Por lo tanto, su grado de agregación, dependerá del sustrato y de su concentración en la disolución empleada.

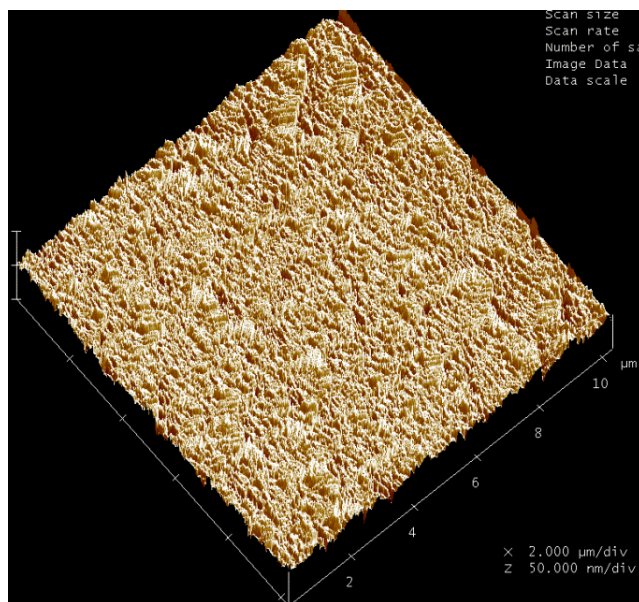


Figura 32. Micrografía AFM obtenida para el sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPs} / Au_{NPs} /PEDOT:PSS.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó la caracterización del sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPs} / Au_{NPs} /PEDOT:PSS por SEM para estudiar y determinar si el sistema vidrio-ITO/ ZnO_{NPs} / Au_{NPs} se veía afectado por la presencia del PEDOT:PSS (Figura 33). La micrografía muestra la presencia de las nanoestructuras de ZnO. Éstas pueden ser apreciadas aun después de la deposición de PEDOT:PSS sobre las mismas. Igualmente, se puede observar que los espacios entre las nanoestructuras se encuentran recubiertos con el polímero, por lo que el contacto entre todos los componentes del sistema puede ser alcanzado, evitando así posibles falsos contactos con el resto de los componentes de una celda fotoelectroquímica.

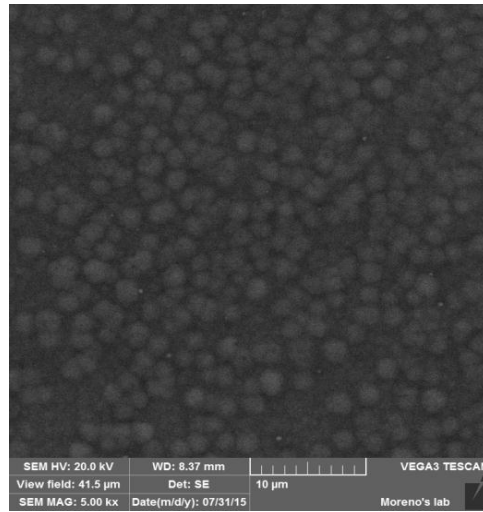


Figura 33. Micrografía SEM del sistema vidrio-ITO/ZnO_{NPp}/Au_{NPs}/PEDOT:PSS.

Una vez caracterizado el sistema, y confirmado el recubrimiento con PEDOT:PSS de vidrio-ITO/ZnO_{NPp}/Au_{NPs}, se prosiguió a la construcción de diferentes dispositivos. La construcción de todos estos prototipos fue con la intención de hacer comparativas con los diferentes modelos.

Los dispositivos fotoelectroquímicos generados se encuentran representados en la Figura 34. En ella se puede ver que el orden de los componentes cambia. El par redox empleado fue I^-/I_3^- , mientras que el CE empleado fue una placa de vidrio-ITO recubierta con grafito o plata, según se especifique.

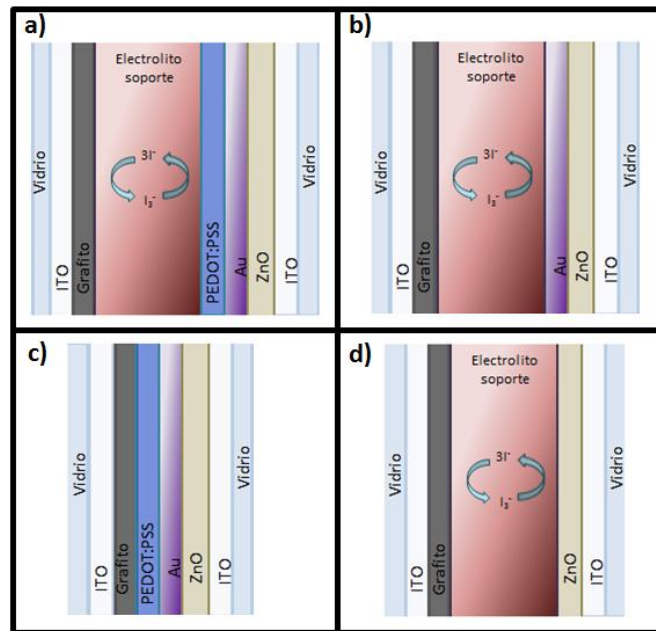


Figura 34. Representación esquemática de los diferentes dispositivos generados utilizando CE de grafito.

El electrolito empleado en este trabajo es ampliamente utilizado en celdas fotoelectroquímicas debido a su lenta cinética de recombinación. El par redox I^-/I_3^- permite la rápida difusión del medio dentro de los poros del material, y el sistema de dos electrones permite que pase una mayor cantidad de corriente, dependiendo de la concentración del electrolito. Desafortunadamente, este sistema es muy corrosivo y disuelve muchos de los metales comúnmente utilizados en los electrodos de las celdas, como plata, cobre, aluminio y oro. [58] En este caso, al entrar en contacto el electrolito sobre el FA construido, tanto las Au_{NPs} como las ZnO_{NPd} fueron disueltas por la especie I_3^- resultante de la reacción de I_2 y I^- , dando como resultado una falta de contacto adecuado dentro de la celda (prototipos presentados en la Figura 34b y d).[59] Se descartaron entonces a los prototipos donde no hay PEDOT:PSS presente en el FA, ya que el dispositivo final se pierde.

Por otro lado, el sistema ejemplificado en la Figura 34a, presenta una alta resistencia a la corrosión de la especie I_3^- . El arreglo del FA, impide que tanto las nanoestructuras de ZnO como Au_{NPs} sean degradados. El polímero PEDOT:PSS actúa como una barrera, el cual permite que el sistema tolere la presencia de las especies redox I^-/I_3^- . El transporte de carga iónica se lleva a cabo, debido a que las especies yoduro difunden desde el electrolito hacia el polímero, quedando “atrapadas” dentro de la película de PEDOT:PSS. Por otro lado, el tiempo de vida de PEDOT:PSS puede verse comprometido, ya que las especies yoduro también pueden ser sobre-oxidadas (dopaje tipo p), lo que permitiría reducir la conductividad de la película de PEDOT:PSS.[51] Esta última parte fue explorada, encontrándose que el PEDOT:PSS depositado por *spin-coating* se comprometía al momento de añadirse el electrolito. Por otro lado, el revestimiento de PEDOT:PSS por *dip-coating* mostró un mayor robustez frente al electrolito, eligiéndose este método para la construcción de los dispositivos fotoelectroquímicos. Un problema claro y obvio fue observado en estos prototipos con CE de grafito. Al colocar el electrolito con el CE, el depósito de grafito perdía su estabilidad al disolverse. Por esta razón, se construyeron dispositivos empleando entonces como CE, la pasta de Ag.

Para el prototipo presentado en la Figura 34a no se observaron problemas en la construcción. Por lo tanto, se decidió estudiarlo junto con el prototipo presentado en la Figura 34c para su evaluación electroquímica. Para ambos casos, se decidió emplear tanto los CE de grafito como los de resina de Ag.

4.4 Curvas de corriente vs voltaje (i vs V) de la celda fotoelectroquímica

Se evaluó la respuesta de las celdas fotoelectroquímicas construidas con dos LEDs con longitudes de onda, rojo-naranja a 617 nm y azul a 470 nm. Los dispositivos utilizados fueron nueve, los cuales se describen en la Tabla 1. La diferencia entre los dispositivos construidos se basa en el prototipo y en la naturaleza del CE empleado.

Tabla 1. Dispositivos fotoelectroquímicos construidos para su evaluación de curvas i-V.

FA en función de Au _{NPs}	Prototipo A	Prototipo C	
	CE de Ag	CE de grafito	CE de Ag
1 s	DAAg1	DCG1	DCAg1
3 s	DAAg3	DCG3	DCAg3
5 s	DAAg5	DCG5	DCAg5

Se registró la respuesta óptica para los dispositivos del prototipo A de la Tabla 1 al ser expuestos a la luz del LED rojo-naranja. Los resultados se muestran en la Figura 35.

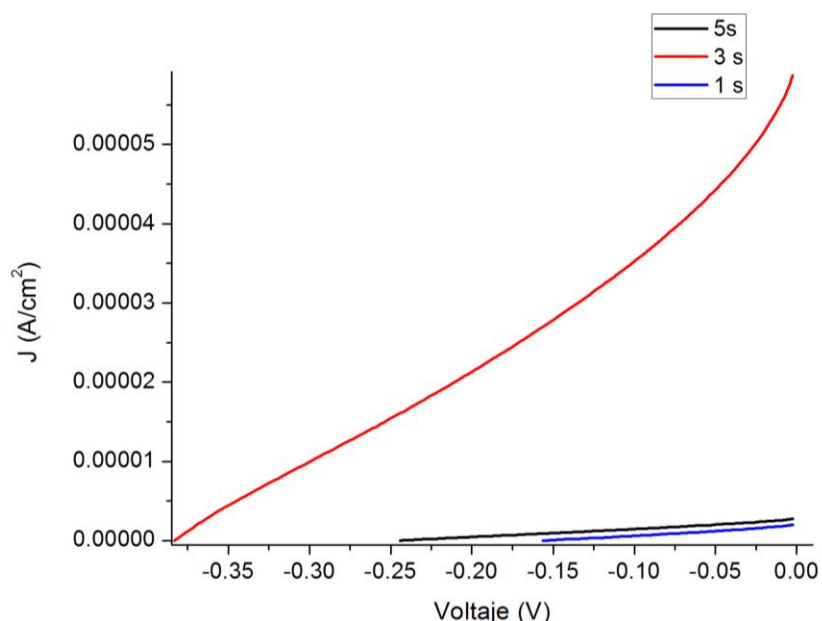


Figura 35. Curvas de J vs V de celda fotoelectroquímica al utilizar LED con luz roja-naranja a una longitud de onda a 617 nm para los dispositivos DAAg1, DAAg3 y DAAg5.

En los tres dispositivos (DAAg1, DAAg3 y DAAg5), y sobre todo en el dispositivo DAAg3 se observa una respuesta no-ohmica. Este tipo de respuesta probablemente se deba a falsos contactos entre los electrodos. El tradicional modelo para corrientes de shunt predice una respuesta lineal, y cualquier desviación de este comportamiento implica presencia de corrientes no-ohmicas de shunt.[60] Esta falta de contacto óptimo entre los electrodos son los causantes de que la respuesta de los dispositivos no fuera la esperada.

Sin embargo, resulta interesante que la respuesta más intensa haya sido registrada para el dispositivo DAAg3, lo cual es un indicativo de que la respuesta óptica podría resultar prometedora, si los problemas de contacto son resueltos en el prototipo.

De igual manera, se generaron las curvas de J vs V para los tres sistemas utilizando un CE de plata y luz azul. La luz azul se utilizó debido a que es la más cercana al ultravioleta, zona

donde el ZnO es fotoactivo debido a su alto valor de banda prohibida. Al implementar dicha metodología se obtuvieron mejores respuestas, especialmente por parte del DAAg1 (Figura 36). A pesar de emplear otra longitud de onda en el estudio, los dispositivos DAAg3 y DAAg5 siguieron presentando corrientes no-ohmicas de shunt. Vale la pena mencionar, que nuevamente el dispositivo DAAg3 presenta la mayor respuesta óptica, aun cuando la respuesta generada no sea la deseada.

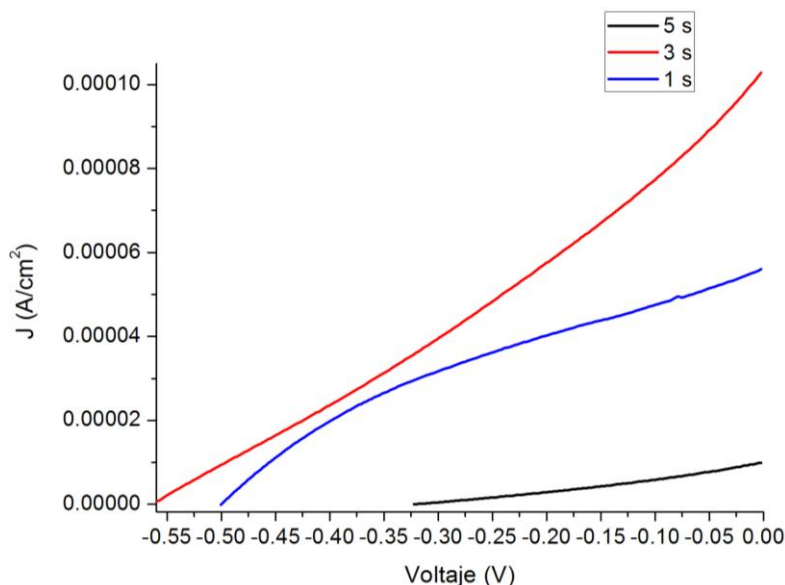


Figura 36. Curvas de J vs V de celda fotoelectroquímica al utilizar LED azul a una longitud de onda de 470 nm.

En el grafito del dispositivo DAAg1, se observa que la morfología no es completamente rectangular. En realidad, se pueden observar dos pendientes, una con respecto a I_{SC} y otra con respecto a V_{OC} , las cuales se relacionan con las resistencias en serie y en shunt (paralelo) que el sistema presenta. La resistencia en serie (R_s) presenta un valor de $4629.6 \Omega \text{ cm}^2$ de mientras que la resistencia de shunt (R_{sh}) presenta un valor de $13986 \Omega \text{ cm}^2$.¹

Se realizaron los cálculos debidos^m para la obtención de la eficiencia de la celda DAAg1 al haber sido irradiada con distintas potencias, de 0.01 y 0.025 W/cm^2 con luz azul. Para el primer caso se obtuvo un valor de “fill factor” (FF) de 34.07% y una eficiencia de 0.10% mientras que para el segundo caso la eficiencia obtenida fue de 0.04% .

Por otro lado, la respuesta óptica de los prototipos tipo C fue nula para ambos CE utilizados. Al no haber presente un electrolito con un par redox como el I^-/I_3^- no se pudo llevar a cabo una correcta transferencia de carga, así como la falta de contacto entre ambos electrodos del sistema, por lo que estos prototipos no presentan un correcto funcionamiento.

¹ Para más información sobre los cálculos realizados consultar la sección de anexos.

^m Para más información sobre los cálculos realizados consultar la sección de anexos.

CAPÍTULO V

Conclusiones

*"There are no happy endings.
Endings are the saddest part,
so just give me a happy middle
and a very happy start."*

-Shel Silverstein

5. CONCLUSIONES

Se logró la correcta electrogeneración de nanoestructuras de ZnO sobre sustratos de vidrio-ITO debido a los parámetros previamente definidos por el equipo de investigación, indicativo de la posibilidad de reproducción del experimento.

Así mismo, se comprobó que la electrodeposición de Au_{NPs} sobre las ZnO_{NPp} fue exitosa al poder anclar las mismas en los defectos de superficie de las estructuras. Se comprobó que al electrodepositar Au_{NPs} con diferentes t_{RXN} , se obtienen diferentes tamaños promedio de partícula. Sin embargo, al incrementar los tiempos comienzan a formarse aglomerados de Au.

Al utilizar la técnica de *spin coating* para la deposición de PEDOT:PSS no se logra obtener una película de grosor adecuado que cumpla con el funcionamiento esperado del sistema, dando como resultado la degradación de los componentes dentro de la celda fotoelectroquímica. Sin embargo, al evaluar los sistemas en los que se realizó un depósito de PEDOT:PSS por *dip-coating* éstos demostraron respuesta positiva al estar en contacto con el electrolito dentro de la celda.

De igual manera se llevó a cabo una comparación de los sistemas fotoelectroquímicos al utilizar un CE de plata y de grafito. La mejor estabilidad del dispositivo se obtuvo al utilizar el CE de resina de Ag, ya que al incorporar un CE de grafito éste se veía destruido por el electrolito, lo que ocasionaba un incorrecto contacto en la celda. Así, el CE de plata resultó ser más robusto ante el electrolito.

Se observaron diferentes problemas durante la construcción de los dispositivos fotoelectroquímicos, entre los cuales se mencionan: falsos contactos entre los electrodos, fuga del electrolito y degradación del sistema debido al prolongado contacto con el electrolito sin tener una película de PEDOT:PSS del grosor adecuado.

Fue evaluada y comparada la eficiencia de la celda fotoelectroquímica elaborada con los distintos FAs con tiempos de deposición de Au_{NPs} de 1, 3 y 5 segundos, al incidir sobre las mismas diferentes longitudes de onda. En casi todos los casos se obtuvieron respuestas no-ohmicas, probablemente debidas a fallas en la construcción de los dispositivos. Aun así se logró determinar que el prototipo que presentaba una mayor respuesta óptica era el DAAg3, el sistema con 3 segundos de deposición de Au_{NPs} .

Se obtuvo una respuesta positiva para el prototipo DAAg1, sistema con 1 segundo de deposición de Au_{NPs} . El dispositivo posee una eficiencia de 0.1 % al utilizar una intensidad incidente de luz de 0.01 W/cm^2 , empleando luz azul.

La eficiencia del sistema no se ve incrementada, sin embargo esto parece deberse a problemas de conexión entre los electrodos y errores humanos, como un cierre incorrecto de la celda y mala manipulación del sistema al momento de realizar las respectivas mediciones.

TRABAJOS A FUTURO

Se buscará la implementación de NPs bimetálicas Au/Cu en el sistema para evaluar su eficiencia y funcionamiento.

De igual manera se espera realizar la comparación de distintos sistemas al utilizar fotoánodos construidos con Au_{NPs} y NPs bimetálicas Au/Cu mediante técnicas de deposición tanto coloidal como electroquímica.

ANEXOS

"In life, unlike chess, the game continues after checkmate"
- Isaac Asimov

ANEXOS

A.1 Barrera de Schottky

El contacto generado entre un material semiconductor y un metal es conocido como la barrera de Schottky, la cual surge de la separación de cargas en la interfaz metal-semiconductor.[61]

Partiendo de un semiconductor de tipo n (ZnO), con el nivel de Fermi situado a la altura energética a la que aparecen los niveles donadores, y un metal con su nivel de Fermi más abajo, los electrones de los niveles donadores buscarán situarse en los niveles de menor energía del metal, el cual ganará una carga negativa mientras que el semiconductor una carga positiva, que se opondrá al proceso de transferencia electrónica hasta que se llegue a un equilibrio (Figura 37).

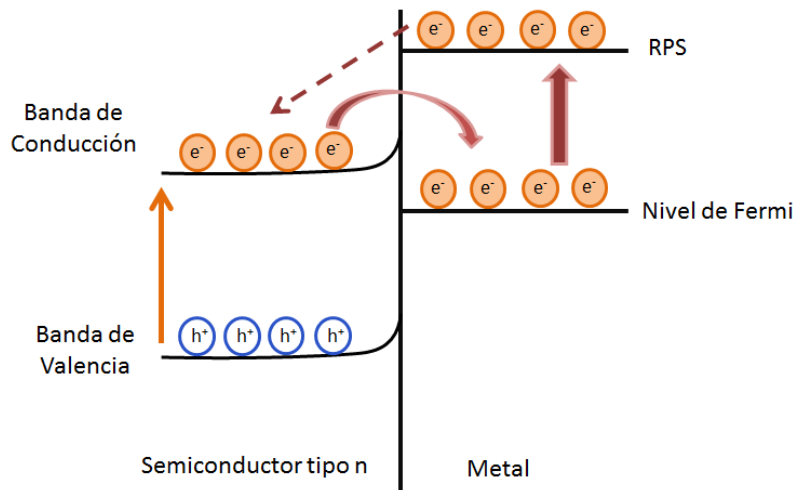


Figura 37. Diagrama de la barrera de Schottky.

En las celdas que presentan la barrera de Schottky los fotones son absorbidos en la zona de unión formándose los pares electrón-hueco que son impulsados por el campo eléctrico formado en la unión: los electrones hacia el interior del semiconductor y los huecos hacia el metal.[62]

Tras someter a radiación electromagnética una DSSC, los electrones excitados del colorante son inyectados en las Au_{NPs} incrustadas sobre superficie de las nanoestructuras de ZnO, resultando en una acumulación de carga negativa en las Au_{NPs} . Como resultado, la energía de Fermi de dichas NPs se acerca a la banda de conducción (BC) del ZnO y ocurre una transferencia de electrones desde las NPs al ZnO para establecer un equilibrio de cargas en el sistema, incluso puede suceder que algunos de los electrones provenientes del colorante sean inyectados directamente hacia el ZnO. En contraste, debido a la existencia de la barrera de Schottky en la interfaz ZnO/Au, los electrones en la BC del ZnO no pueden

regresar, por lo que continúan fluyendo impidiendo su recombinación (Figura 38), dando como resultado una mejora en la corriente fotoeléctrica.[15]

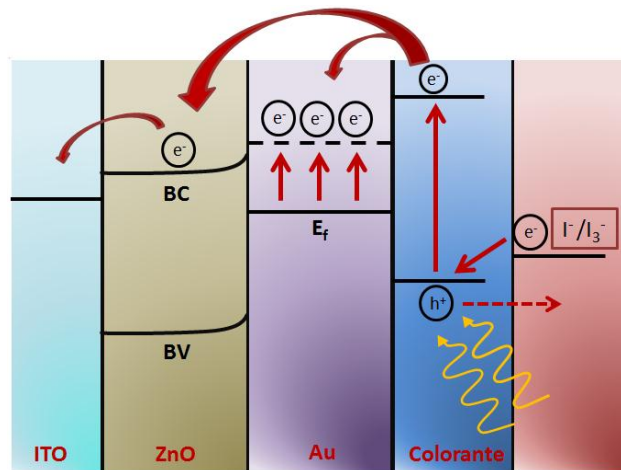


Figura 38. Diagrama esquemático de barrera de Schottky y mecanismo de transferencia de cargas en DSSC.

A.2 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es una forma de energía liberada y absorbida por partículas cargadas. Esta radiación tiene propiedades específicas tanto eléctricas como magnéticas, abarca todos los tipos de energía radiante[63] y tiene un comportamiento dual. En algunos aspectos, tiene las propiedades de una partícula (llamada fotón) mientras que en otros se comporta como una onda de energía.

Como todas las ondas, la radiación electromagnética se caracteriza por una longitud de onda (λ), una frecuencia (ν), y una amplitud.

Cuando esta radiación es separada en sus componentes de longitudes de onda diferentes se produce un espectro[64], el cual es conocido como espectro electromagnético, y se divide en distintas regiones como se puede observar en la Figura 39.

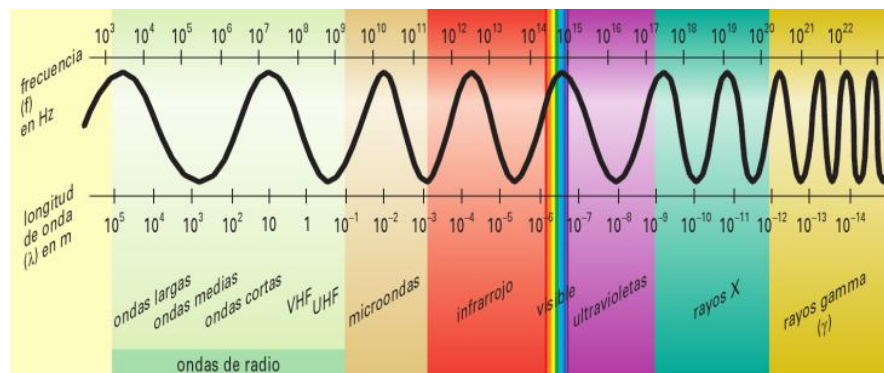


Figura 39. Esquema representativo del espectro electromagnético. [65]

El espectro electromagnético es definido por tres factores básicos, los cuales son ν , λ , y energía de fotón, (E). Estos factores se relacionan mediante algunas ecuaciones mostradas a continuación (Ec. A1):

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Ec. A1

Donde c se refiere a la velocidad del recorrido de toda radiación electromagnética en el vacío, cuyo valor constante es de $2.997925458 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, mejor conocido como “velocidad de la luz”. λ es la distancia de un máximo de onda al siguiente, mientras que ν es el número de ondas que pasan por un punto fijo por unidad de tiempo, dado por lo regular en segundos recíprocos, s^{-1} , o Hertz, Hz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$).[66]

La energía radiante, expresada por E , se transmite en cantidades discretas llamadas *cuantos* y la cantidad correspondiente a un cuanto (1 fotón) de una frecuencia dada se expresa por la ecuación de Planck Ec. A2 [67]:

$$E = h \cdot \nu$$

Ec. A2

Donde

$$h = \text{Constante de Planck } (6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})$$

Al sustituir la ecuación Ec. A1 en la Ec. A2 se obtiene la relación entre los tres factores que intervienen en la determinación de energía radiante (Ec. A3):

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

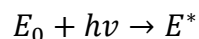
Ec. A3 Ecuación de Planck

La ecuación fundamental de la teoría cuántica de Planck (Ec. A3) [67] indica que la energía de un fotón dado varía directamente con su ν pero inversamente con su λ . Es decir, las frecuencias altas y longitudes de onda cortas corresponden a una radiación de alta energía, mientras que las frecuencias bajas y longitudes de onda largas corresponden a radiaciones de baja energía.[66]

A.3 Espectroscopia Ultravioleta

La región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético se extiende del extremo de longitud de onda corta de la región visible ($4 \times 10^{-7} \text{ m}$) al extremo de longitud de onda larga de la región de rayos X (10^{-8} m).[66]

La absorción de radiación electromagnética implica el paso de una especie de su estado fundamental de mínima energía (E_0) a un estado excitado (E^*) de mayor energía[68] como se puede observar en la Ec. A4



Ec. A4

Un espectro UV se puede registrar al irradiar la muestra de interés con luz UV que cambia continuamente su λ . Cuando ésta corresponde al nivel de energía requerido para excitar un electrón a un nivel más alto, dicha energía es absorbida.

La espectroscopia UV permite dos modos de análisis, absorbancia y transmitancia. En el caso de análisis por absorbancia, se genera un espectro que es único y propio de cada especie a analizar, ya que la diferencia de energía entre los distintos niveles para cada especie es característica de la misma. Esto permite emplear dichos espectros para la identificación de analitos.[68]

Por lo regular, los espectros de UV son bastante sencillos, ya que con frecuencia solo se muestra un pico, en donde éste es ancho e identificamos su posición anotando la longitud de onda en la parte más alta, lo que conocemos como $\lambda_{m\acute{a}x}$. [66]

Los métodos cuantitativos de absorción requieren de dos medidas: una antes de que el haz pase a través del medio que contiene el analito (P_0) y otra después (P).

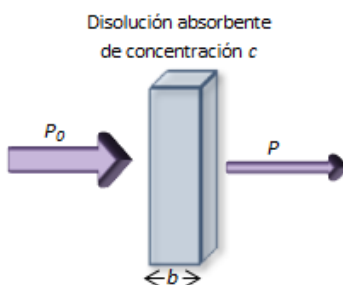


Figura 40. Representación esquemática de atenuación de un haz de radiación mediante una disolución absorbente.

Como se muestra en la Figura 40, después de haber pasado un haz de radiación a través de un medio que tiene un espesor de b en cm y una concentración (C) de una especie absorbente, la potencia del rayo se atenúa desde P_0 a P , esto como consecuencia de las interacciones entre los fotones y los átomos o moléculas absorbentes de la muestra.

El modo de transmitancia (T) se define como la fracción de radiación incidente transmitida por el medio (Ec. A5), a menudo expresada como porcentaje (Ec. A6):

$$T = \frac{P_0}{P}$$

Ec. A5

$$\% T = \frac{P_0}{P} \times 100 \%$$

Ec. A6

En el caso de la absorbancia, (*A*) ocurre lo contrario, ya que ésta aumenta cuando se incrementa la atenuación de un haz, al pasar por un medio.

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer, la *A* está relacionada linealmente con la *C* de las especies absorbentes y con la longitud de la trayectoria de la radiación en el medio absorbente (*b*) y se expresa mediante la Ec. A7 [69]

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

Ec. A7

donde *a* es una constante de proporcionalidad conocida como absorptividad y su magnitud depende de las unidades de *b* y *C*. Para disoluciones de una especie absorbente, *b* está con frecuencia en cm y *C* en gramos por litro.[70]

Tanto *A* como *T* pueden ser medidas mediante un haz filtrado de radiación visible y con ayuda de un instrumento llamado espectrofotómetro, el cual es un instrumento que proporciona información relacionada con la intensidad de radiación en función de la λ o de la ν . Está equipado con una o más rendijas de salida y transductores fotoeléctricos que facilitan la determinación de la relación entre la potencia radiante de dos haces en función de λ , usa filtros o monocromadores para aislar una parte del espectro y poder medirla.[70]

En general, este instrumento debe ser capaz de producir un ancho de banda lo suficientemente estrecho para separar la línea que se ha elegido para realizar la medición de otras líneas que podrían interferir o disminuir la sensibilidad de la determinación.[70]

Los instrumentos para medir la radiación UV y UV-Vis están compuestos por uno o más de los siguientes componentes:

- a) Fuentes: pueden ser lámparas de deuterio e hidrógeno, de filamentos de tungsteno, diodos emisores de luz o lámparas de arco de xenón. La última, como es el caso del equipo utilizado para este proyecto, produce una radiación intensa al

pasar la corriente a través de una atmósfera de xenón. El espectro es continuo en un intervalo comprendido entre casi 200 y 1000 nm.

- b) Selectores de onda
- c) Recipientes para la muestra
- d) Transductores de la radiación
- e) Procesadores de señal y dispositivos de lectura

En la Figura 41 se muestra una comparación de dos tipos de espectrofotómetros, el primero siendo de un solo haz y el segundo de doble haz, especificando las partes de cada uno:

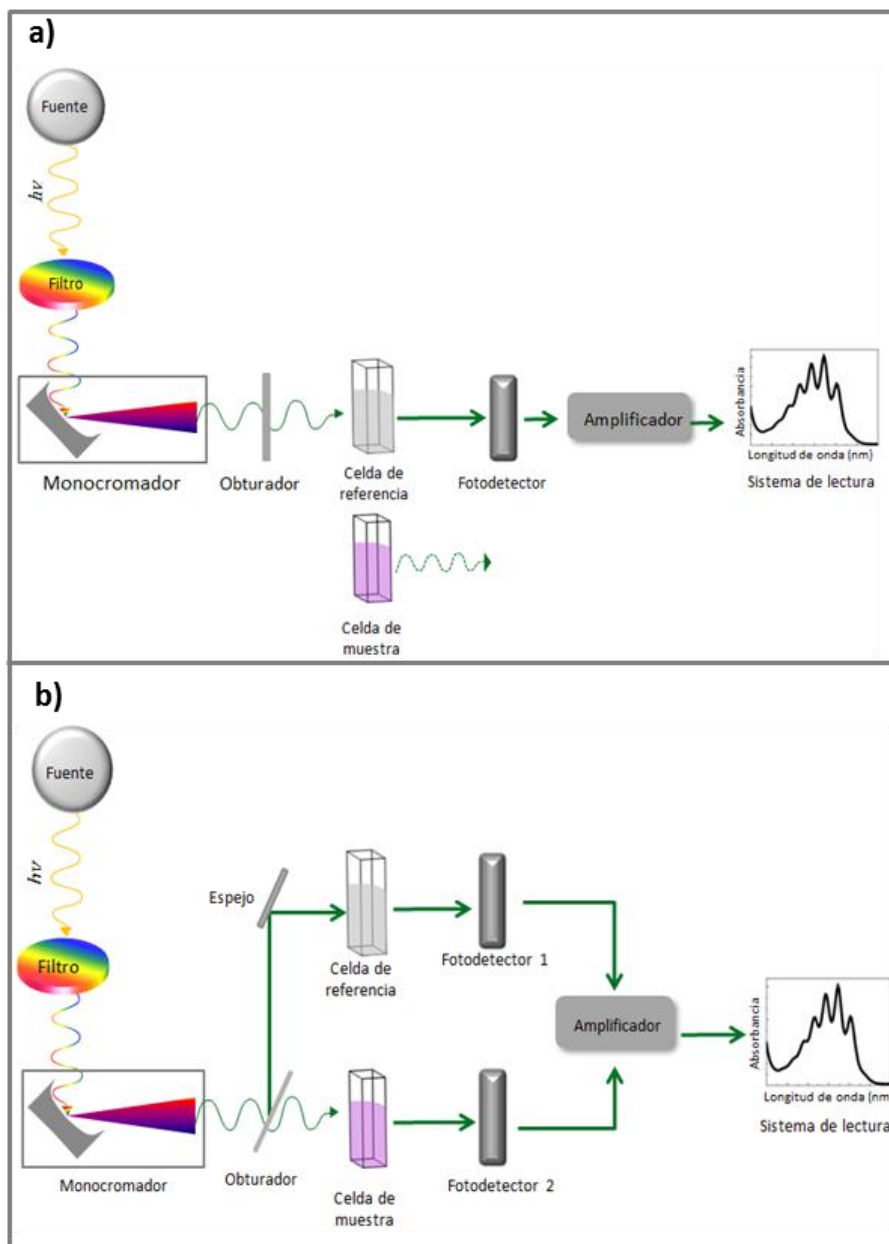


Figura 41. Representación esquemática de un espectrofotómetro de a) un haz y b) doble haz.

A.4 Espectroscopia atómica de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las λ de los rayos X están entre 10^{-5} Å y 100 Å aproximadamente. Sin embargo la espectroscopia de rayos X ordinaria se limita a la región de casi 0.1 Å a 25 Å.[70]

A.5 Emisión de rayos X

Los rayos X se obtienen principalmente de 3 maneras:

- Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- Al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la λ de la radiación. El resultado es la difracción.[70]

A.5 Ley de Bragg (difracción de rayos X)

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, mientras que la fracción restante pasa a la tercera capa, y así sucesivamente, como se muestra en la Figura 42.

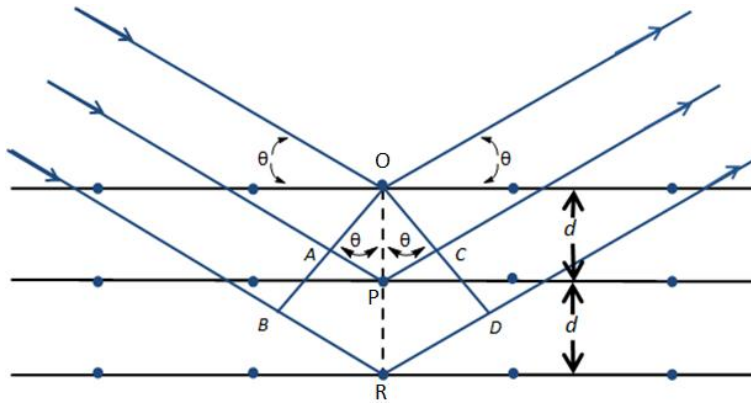


Figura 42. Difracción de rayos X por medio de un cristal

El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. La difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los puntos O, P y R mostrados en la Figura 42 donde d es la distancia interplanar del cristal. Así pues los rayos X parecen ser reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Ec. A8

Los instrumentos utilizados para la difracción de los rayos X están constituidos por componentes cuyas funciones son análogas a las de los que se emplean en las mediciones en espectroscopia óptica. Estos instrumentos se describen a menudo como instrumentos que dispersan la λ o la energía, lo cual depende del método mediante el cual descompongan el espectro.[70]

A.5 Microscopía electrónica de barrido

La resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción respecto a la λ de la luz. La mayor parte de la información de resolución superior se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopía electrónica: microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés *scanning electron microscopy* y la microscopía electrónica de transmisión, TEM por sus siglas en inglés *transmission electron microscopy*.

A pesar de que ambos métodos mencionados tienen muchas similitudes, se puede pensar que SEM proporciona imágenes de morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la microscopía TEM investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano.

Para obtener una imagen por SEM, se utiliza un microscopio electrónico de barrido (Figura 43) en el cual se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas especializadas. El patrón de barrido de trama resultante recorre la superficie en línea recta en la dirección x para después volver a su posición inicial y finalmente se desplaza hacia abajo en la dirección y . El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido sondeada por completo. En el caso del barrido analógico se recibe una señal por encima de la superficie (dirección z), y se almacena en una computadora donde en última instancia se convierte en una imagen. En este proceso se generan varios tipos de electrones desde la superficie, incluidos electrones retrodispersos, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas las respuestas pueden ser detectadas mediante diferentes dispositivos. En los instrumentos para SEM los electrones retrodispersos y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen.

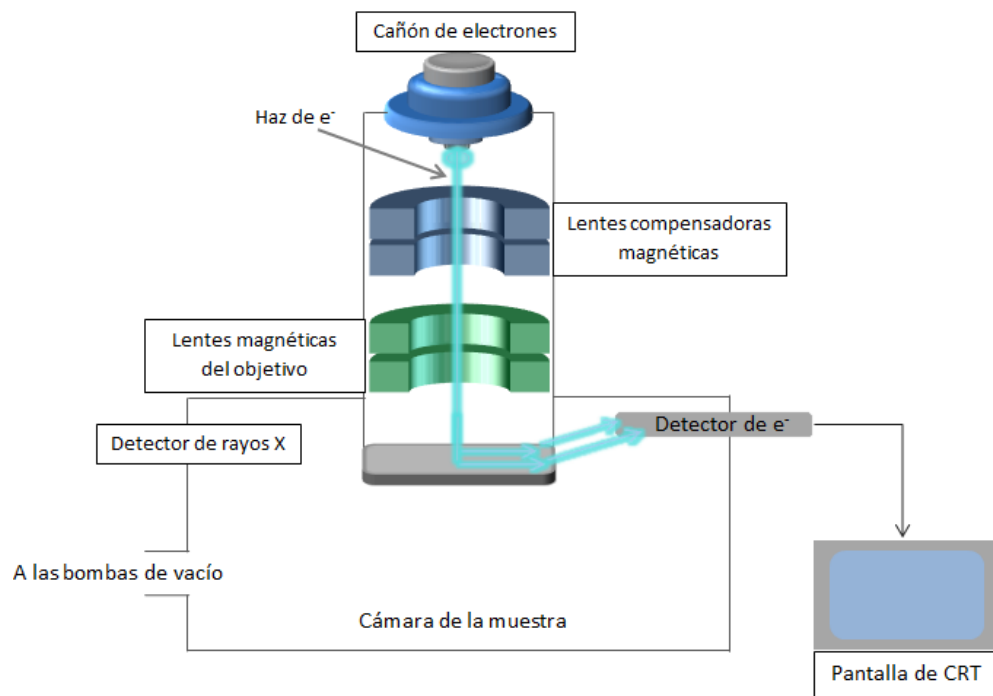


Figura 43. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido.

El funcionamiento del equipo es el siguiente. Los electrones provenientes del cañón son acelerados hasta una energía entre 1 y 30 keV generando un haz. Los sistemas magnéticos de las lentes condensadoras y de las lentes del objetivo reducen las dimensiones del haz hasta un punto con un diámetro de 2 a 10 nm cuando llega a la muestra. El sistema de lentes condensadoras se encarga de que el haz de electrones llegue a la lente del objetivo,

y ésta determina el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra.[70]

A.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy* por sus siglas en inglés AFM) es un método que sirve para poder observar detalladamente la forma o morfología de cierta superficie en tres dimensiones (3D), hasta la escala nanométrica. La técnica de AFM puede producir imágenes de todo tipo de materiales, sin importar su rigidez, dureza, conductividad, opacidad, etc. Generalmente las imágenes de las muestras analizadas se generan en presencia de aire, aunque también pueden generarse en medio líquido o en algunos casos en vacío. En cada punto o pixel dentro de una matriz bidimensional sobre la superficie se realiza una medición de la altura de dicha superficie utilizando una sonda afilada de fuerza sólida, es decir, a través de tacto genera una imagen de la superficie.

El rango típico de medida de estos experimentos es de varios micrómetros verticalmente con resolución de altura subnanométrica y varias decenas de micrómetros lateralmente, que van hasta $\sim 100 \mu\text{m}$, con una resolución lateral máxima de $\sim 1 \text{ nm}$. Gracias a este tipo de mediciones se pueden obtener imágenes en perspectiva 3D.

Este tipo de técnica puede determinar la morfología o altura de una superficie conforme la va sondeando con un objeto afilado mediante la medición del desplazamiento vertical necesario para llevarlo a cabo. Este sondeo, sin embargo, puede ser muy sutil, ya que las distintas alturas son medidas indirectamente. En los microscopios AFM la punta afilada (también conocida como aguja o sonda) está unida a un microcantiléver flexible, el cual se dobla tras la influencia de una fuerza. El movimiento es similar a aquel de una punta unida a un resorte. El doblamiento es medido mediante el reflejo de un rayo láser emitido desde el cantiléver hacia un fotodiodo dividido.[71] Dicho proceso es ejemplificado en la Figura 44.

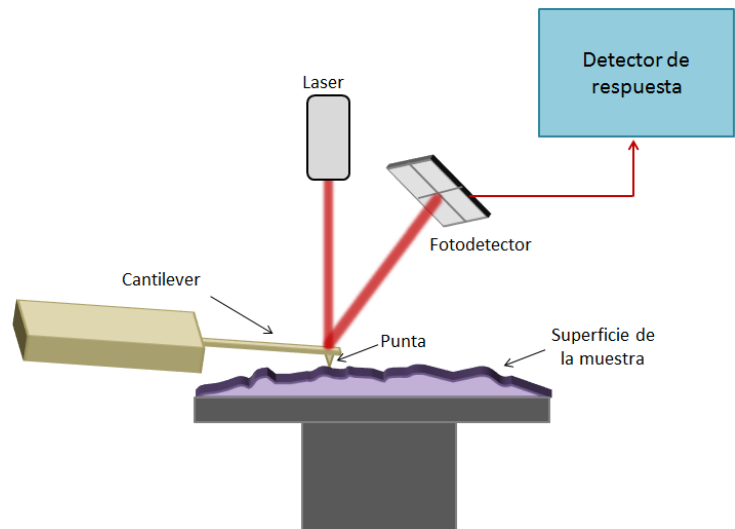


Figura 44. Representación esquemática de un microscopio de AFM.

A.7 Efecto Fotovoltaico

El efecto fotovoltaico consiste en la conversión de luz en electricidad.[72] Al presentarse este fenómeno la luz genera cierto voltaje a través de un semiconductor. En este aspecto la luz únicamente produce un exceso de electrones libres, los cuales, en respuesta se mueven a campos cercanos y se depositan en regiones en donde producen una acumulación de carga negativa.[73]

Este efecto es desencadenado por los fotones incidentes provenientes de la luz, generando pares electrón-hueco, los cuales se dirigen en direcciones contrarias dentro del sistema, específicamente, los electrones se dirigen a la región negativa. Es decir, hacia el semiconductor de tipo n, y los huecos se dirigen hacia la región en donde se encuentra el semiconductor de tipo p.[74]

A.8 Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es una técnica comúnmente utilizada en electroanalítica para determinar coeficientes de difusión y para la investigación de mecanismos y cinética. La técnica de CA implica pasar el potencial aplicado al electrodo de trabajo, donde inicialmente se lleva a cabo a un valor en el que no ocurren procesos faradaicos; esta región es conocida como E_1 . Sin embargo, también se puede encontrar una región con un potencial negativo en la que la cinética de reducción del electrolito en el sistema ocurre tan rápidamente que no puede coexistir electrolito sin reducir con el electrodo, por lo que su concentración superficial se acerca a cero. Dicha región se considera como E_2 , en la que existe una región de transferencia de masa limitada (Figura 45).

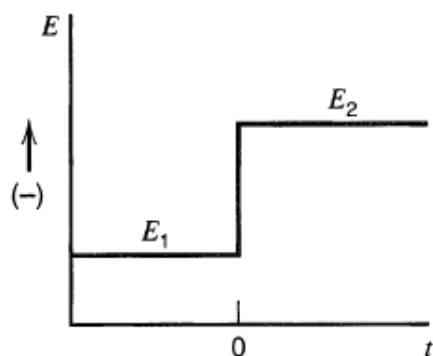


Figura 45. Diagrama generado para cronoamperometría (E vs t) donde E_1 es el potencial de equilibrio y E_2 el potencial aplicado.[75]

Para que este proceso se lleve a cabo primero, el electrodo debe reducir el electrolito cercano a la región estable. Este suceso requiere una gran cantidad de corriente, ya que ocurre instantáneamente. Dicha corriente fluye subsecuentemente para mantener la condición de reducción total en la superficie del electrodo. La reducción inicial crea un gradiente de concentración que produce un flujo continuo del electrolito a la superficie del electrodo. Como este electrolito proveniente no puede coexistir con el electrodo en E_2 , éste debe ser eliminado mediante reducción.[75]

El proceso de transporte de masa se rige únicamente por difusión, y como tal la curva corriente-tiempo generada en esta técnica refleja el cambio de concentración en la superficie de los electrodos. Esto implica el continuo crecimiento de la capa de difusión asociado con el agotamiento de la sustancia reaccionante. Por lo tanto, se observa una disminución en el gradiente de concentración a medida que avanza el tiempo. [76]

Esta es una técnica en la que se varía rápidamente el potencial de un electrodo de trabajo, sumergido en una disolución en reposo, mientras se mide la corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el CE.[77]

A.8.1 Cronoamperometría por pulsos

Se considera la transición de E_1 a E_2 en un $t = 0$ s, como se explicó en el apartado de cronoamperometría. Durante un cierto periodo, ocurre una acumulación del producto reducido en la región cercana al electrodo. Sin embargo, en la segunda fase del experimento después de t siendo un valor cualquiera distinto a cero, el potencial regresa a E_1 , donde solo la forma oxidada es estable en el electrodo. La especie reducida no puede coexistir ahí, por lo que una alta corriente anódica fluye conforme reinicia la oxidación. Este tipo de experimento es conocido como cronoamperometría de doble potencial y su respuesta se ilustra en la Figura 46.

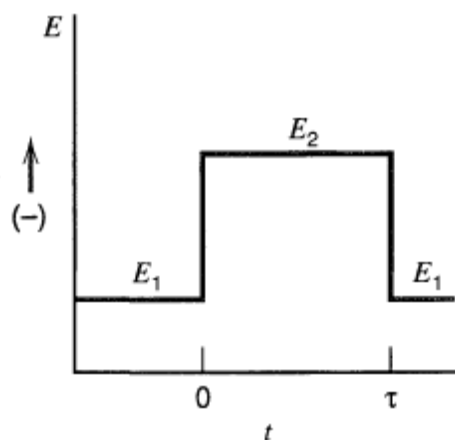


Figura 46. Diagrama generado para cronoamperometría por pulsos (E vs t) donde E_1 es el potencial de equilibrio y E_2 el potencial aplicado.[54]

A.9 Apantallamiento electromagnético

El apantallamiento electromagnético, comúnmente referido solo como apantallamiento, reduce o evita el acoplamiento de energía electromagnética no deseada proveniente del ambiente exterior en un dispositivo electrónico, mientras que también reduce la transmisión de emisiones no deseadas desde el dispositivo hacia el ambiente exterior.

En general, el apantallamiento puede conseguirse utilizando una pantalla o barrera conductora o metálica adecuada entre dos regiones del espacio tal que controle o detenga la transmisión de campos eléctricos y magnéticos de un lado a otro y viceversa.[78]

A.10 Voltamperometría cíclica

En este tipo de caracterización se aplica un cierto potencial al electrodo de trabajo. Este potencial va cambiando con el tiempo que se lleve a cabo este experimento.

El experimento recopila los datos de la corriente que fluye a través del electrodo de trabajo como una función del potencial aplicado y se genera una gráfica de corriente vs potencial, la cual es conocida como voltamperograma (Figura 47). El potencial del electrodo de trabajo tiene un valor inicial de E_1 , el cual comúnmente es un valor donde no existe flujo de corriente. Generalmente, este valor se elige conforme a un voltaje en el cual la especie a estudiar no se reduzca u oxide. El potencial es después impuesto en forma de un barrido lineal hasta un voltaje E_2 , en el cual la dirección del escaneo es revertido, y el potencial del electrodo de trabajo es regresado a su valor original. El valor de E_2 es usualmente definido de tal manera que el intervalo de potencial ($E_2 - E_1$) contenga el proceso de oxidación y/o reducción de la especie a estudiar.[79]

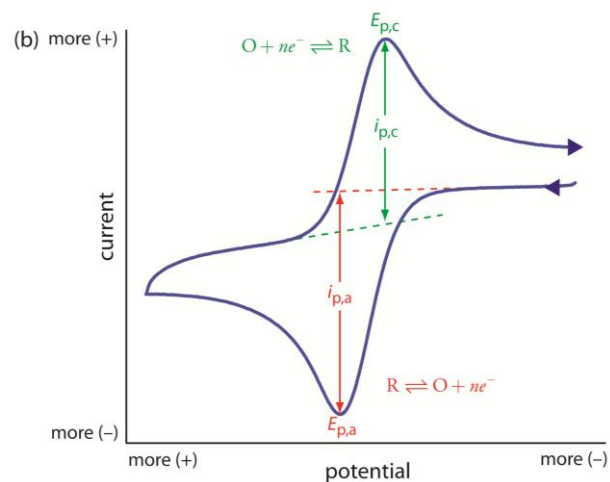


Figura 47. Ejemplo de voltamperograma cíclico en sentido catódico.

A.11 Espectrofotometría UV-Vis de PEDOT:PSS

Se midió el espectro de UV-Vis de una disolución 1:50 de PEDOT:PSS (Figura 48) como referencia para la señal característica de la especie a bajas concentraciones.

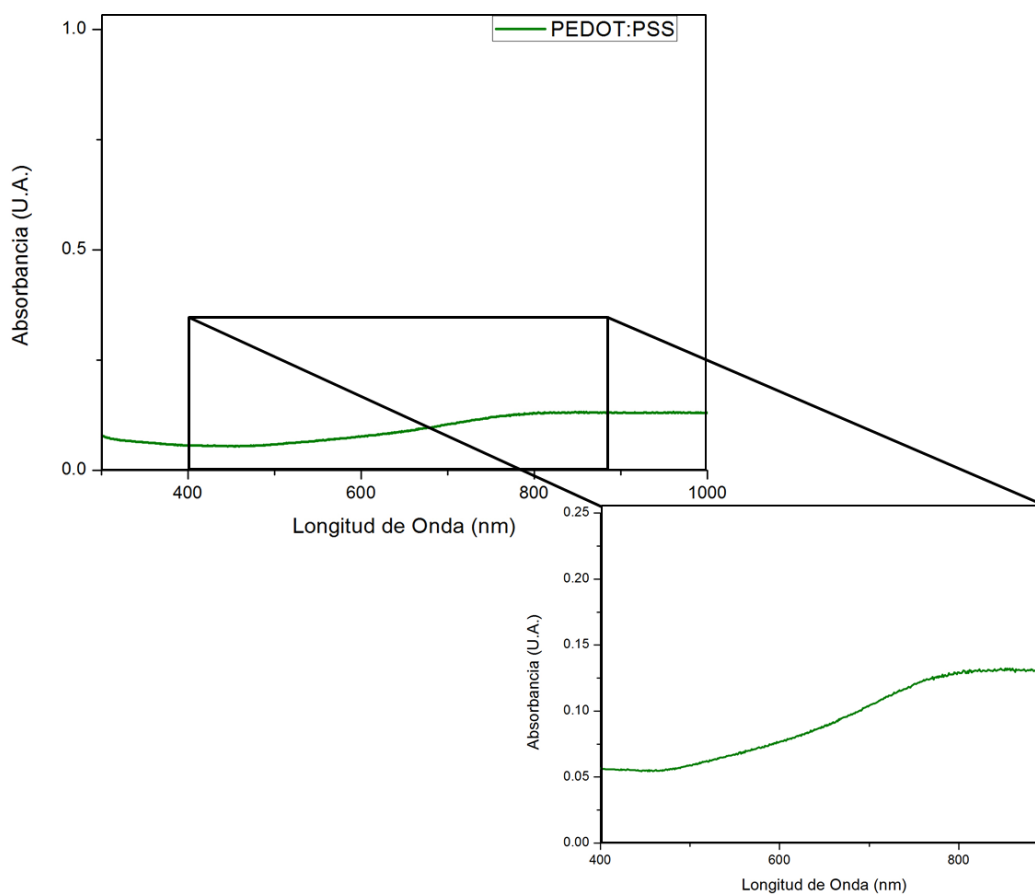


Figura 48. Espectro UV-vis de dilución 1:50 PEDOT:PSS en agua desionizada.

A.12 Curvas de corriente vs voltaje (i vs V) para celdas fotoelectroquímicas

Las curvas corriente-voltaje de las celdas solares describen importantes parámetros operacionales de dicha celda. Dentro de éstos se tiene la corriente de cortocircuito (I_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y la corriente (I_m) y voltaje (V_m) en el punto de potencia máxima (P_m).[80] A partir de estos datos se puede obtener el “fill factor” (FF) como se muestra en la Ec. A9:

$$F.F. = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{P_m}{V_{oc} I_{sc}} \times 100\%$$

Ec. A9

El FF es definido como la relación de la P_m de salida de una celda solar con el producto de su V_{oc} y la I_{sc} . Cabe mencionar que este FF no depende del área del dispositivo analizado.[81]

Para obtener la eficiencia de una celda, se debe contar con los parámetros antes mencionados. Dicha eficiencia es dada por la Ec. A10:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_s} \times FF$$

Ec. A10

Donde P_s es la potencia de luz irradiada hacia la celda y es dada en W/m^2 o W/cm^2 .

A.13 Cálculos de resistencias para la celda fotoelectroquímica.

Para la obtención de los valores de resistencia en serie y de shunt se calcularon las pendientes de ambos casos, a partir de la curva obtenida para la celda fotoelectroquímica utilizando el DAAg1 como se muestra en la Figura 49.

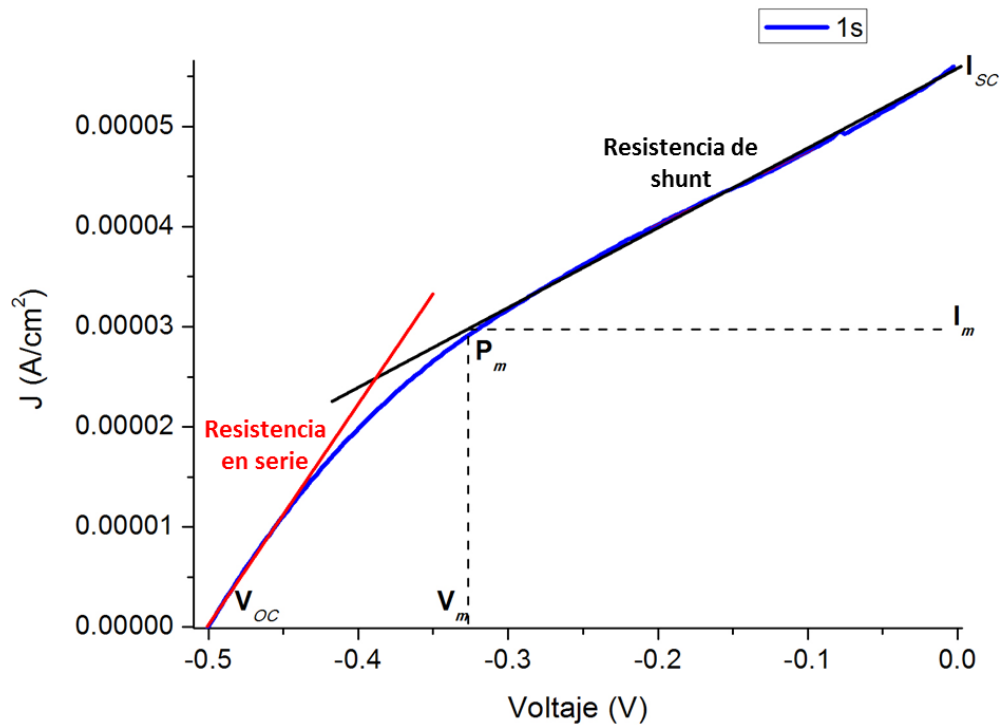


Figura 49. Respuesta de la celda fotoelectroquímica utilizando DAAg1 al ser irradiada con $PS = 0.01W/cm^2$ de luz azul representando las pendientes de resistencia en serie (pendiente roja) y resistencia de shunt (pendiente negra).

Se obtuvieron los valores de ambas pendientes de manera gráfica, utilizando el programa OriginPro 8. Dichos valores se muestran a continuación:

$$Pendiente\ resistencia\ en\ serie\ (m_{R_s}) = 2.16 \times 10^{-4}$$

$$Pendiente\ resistencia\ de\ shunt\ (m_{R_{sh}}) = 7.15 \times 10^{-5}$$

Los valores de ambas resistencias se calcularon mediante las pendientes inversas como se muestra en las Ec. A 11 y Ec. A 12:

$$R_s = \frac{1}{m_{R_s}} = \frac{1}{2.16 \times 10^{-4}} = 4629.6 \Omega cm^2$$

Ec. A 11

$$R_{sh} = \frac{1}{m_{R_{sh}}} = \frac{1}{7.15 \times 10^{-5}} = 13986 \Omega cm^2$$

Ec. A 12

A.14 Cálculos de eficiencia para la celda fotoelectroquímica.

Se irradió la celda construida con dos distintas potencias, $P_s = 0.01$ y 0.025 W/cm^2 de luz azul, las cuales se utilizaron para obtener el porcentaje de eficiencia de la celda con respecto a éstas.

Se analizó la curva obtenida para la celda fotoelectroquímica usando DAAg1 (Figura 50). A partir de ella se obtuvieron los valores necesarios para llevar a cabo los cálculos pertinentes para la obtención del valor de FF y de eficiencia según las ecuaciones Ec. A9 y Ec. A10.

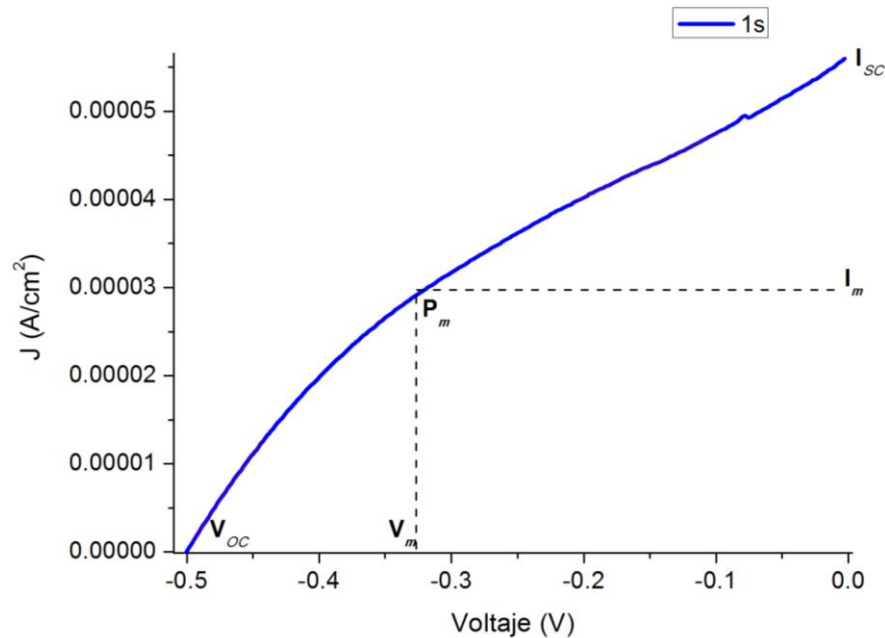


Figura 50. Respuesta de la celda fotoelectroquímica utilizando DAAg1 al ser irradiada con $P_s = 0.01 \text{ W/cm}^2$ de luz azul.

Aplicando la ecuación Ec. A13 se obtiene el valor de P_m

$$P_m = V_m \times I_m = (-0.321 \text{ V}) \times \left(2.9741 \times 10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right) = -9.54 \times 10^{-6} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

Ec. A13

Para la obtención del valor de FF se utilizan los valores respectivos a partir de la curva J vs V (Figura 50) donde J es la densidad de corriente por cm^2 del área de la celda fotoelectroquímica analizada.

Siendo:

$$P_m = -9.54 \times 10^{-6} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

$$V_{OC} = -0.50 \text{ V}$$

$$I_{SC} = 5.6 \times 10^{-5} \frac{A}{cm^2}$$

Aplicando la Ec. A9

$$F.F. = \frac{-9.54 \times 10^{-6} \frac{W}{cm^2}}{(-0.50 V) \times (5.6 \times 10^{-5} \frac{A}{cm^2})} \times 100\% = 34.07\%$$

Ec. A14

Para calcular el valor de la eficiencia de la celda DAAg1 se utiliza la Ec. A10, donde:

$$P_{S1} = 1 \times 10^{-2} \frac{W}{cm^2}$$

$$P_{S2} = 2.5 \times 10^{-2} \frac{W}{cm^2}$$

$$\eta_1 = \frac{(-0.50 V) \times (5.6 \times 10^{-5} \frac{A}{cm^2})}{(1 \times 10^{-2} \frac{W}{cm^2})} \times (34.07\%) = 0.095 \sim 0.1\%$$

Ec. A15

$$\eta_2 = \frac{(-0.50 V) \times (5.6 \times 10^{-5} \frac{A}{cm^2})}{(2.5 \times 10^{-2} \frac{W}{cm^2})} \times (34.07\%) = 0.038 \sim 0.04\%$$

Ec. A16

BIBLIOGRAFÍA

*"We must be willing to get rid of the life we planned,
so as to have the life that is waiting for us"*

-Joseph Campbell

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Singh Solanki, *Solar Photovoltaic Technology and Systems: A Manual for Technicians, Trainers and Engineers*. Bombay: PHI Learning, 2013.
- [2] “Renewable Energy Policy Network for the 21st Century.” [En línea]. Disponible: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/GSR2015_Key-Findings_SPANISH.pdf. [Consultado: 28-Mar-2016].
- [3] A. Kirk, *Solar Photovoltaic Cells: Photons to Electricity*. U.S.A.: Elsevier, 2014.
- [4] “The National Center for Photovoltaics.” [En línea]. Disponible: <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [5] V. Puntès y J. Cavallé Saldaña, *Nanotechnology: Engines On*. Barcelona: Nanowiki.info, 2011.
- [6] K. E. Jasim, “Dye Sensitized Solar Cells - Working Principles , Challenges and Opportunities,” 2007.
- [7] R. Kelsall, I. W. Hamley, y M. Geoghegan, *Nanoscale Science and Technology*. John Wiley & Sons, 2005.
- [8] R. A. Lewis Jones, *Soft Machines: Nanotechnology and Life*. Oxford University Press, 2004.
- [9] H. Braun, M. Banavar, y A. Spanias, *Signal Processing for Solar Array Monitoring, Fault Detection and Optimization*. Nebraska: Morgan & Claypool Publishers, 2012.
- [10] J. Randolph y G. M. Masters, *Energy for Sustainability: Technology, Planning, Policy*. Island Press, 2008.
- [11] S. C. Ameta y R. Ameta, *Solar Energy Conversion and Storage: Photochemical Modes*. CRC Press, 2015.
- [12] R. Schlögl, *Chemical Energy Storage*. Walter de Gruyter, 2013.
- [13] R. Yatskiv, J. Grym, y M. Verde, “Graphite/ZnO nanorods junction for ultraviolet photodetectors,” *Solid. State. Electron.*, vol. 105, pp. 70–73, 2015.
- [14] C. Y. Jiang, X. W. Sun, G. Q. Lo, D. L. Kwong, J. X. Wang, C. Y. Jiang, X. W. Sun, G. Q. Lo, y D. L. Kwong, “Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode,” vol. 263501, no. May, pp. 14–17, 2016.
- [15] T. Bora, H. H. Kyaw, S. Sarkar, S. K. Pal, y J. Dutta, “Highly efficient ZnO / Au Schottky barrier dye-sensitized solar cells : Role of gold nanoparticles on the charge-transfer process,” pp. 681–690, 2011.

- [16] Y. Wang, E. Chen, H. Lai, B. Lu, Z. Hu, X. Qin, W. Shi, and G. Du, "Enhanced light scattering and photovoltaic performance for dye-sensitized solar cells by embedding submicron SiO₂ / TiO₂ core / shell particles in photoanode," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 5407–5413, 2013.
- [17] C. Buzea, I. Pacheco, and K. Robbie, "Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity," *Biointerphases*, vol. 2, no. 4, pp. 1–102, 2007.
- [18] G. Cao y Y. Wang, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. U.S.A.: World Scientific, 2011.
- [19] A. S. Edelstein y R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, 2a edición. U.S.A.: CRC Press, 1998.
- [20] A. Singh, *Engineered Nanoparticles: Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*. U.S.A.: Academic Press, 2015.
- [21] F. Ko y Y. Wan, *Introduction to Nanofiber Materials*. United Kingdom: Cambridge University Press, 2014.
- [22] J. Liu y S. Bashir, *Advanced Nanomaterials and Their applications in Renewable Energy*. U.S.A.: Elsevier, 2015.
- [23] J. Cegarra Sánchez, *Metodología Científica y Tecnológica*. Barcelona: Ediciones Díaz de Santos, 2011.
- [24] D. Cruz, M. Rodríguez, J. López, V. Herrera, A. Orive, y A. Creus, "Nanopartículas Metálicas y Plasmones de Superficie: Una Relación Profunda," *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 3, no. 2, pp. 67–78, 2011.
- [25] N. Pazos Peinado, *Tecnología de los Metales y Procesos de Manufactura*. Caracas: Universidad Católica Andrés Bello, 2006.
- [26] G. Schmid y B. Corain, "Nanoparticulated Gold : Syntheses , Structures , Electronics , and Reactivities," pp. 3081–3098, 2003.
- [27] M. Naidu, *Applied Physics*. India: Pearson Education, 2009.
- [28] "Propiedades Mecánicas de los Nanomateriales." [En línea]. Disponible: <http://phys.org/news/2016-01-mechanical-properties-nanomaterials-due-electric.html>. [Consultado: 21-Mar-2016].
- [29] R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.
- [30] D. Shi, Z. Guo, and N. Bedford, *Nanomaterials and Devices*. U.S.A.: Elsevier, 2014.
- [31] "Metal Oxide Nanoparticles." [En línea]. Disponible: REF, <https://www.bnl.gov/isd/documents/41042.pdf>. [Consultado: 05-Mar-2016].

- [32] H. Baharvand y N. Aghdami, *Stem Cell Nanoengineering*. Cánada: John Wiley & Sons, 2015.
- [33] A. Djurišić, X. Chen, Y. H. Leung, y C. N. Alan Man, "ZnO nanostructures: growth, properties and applications," *Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 6526–6535, 2012.
- [34] L. Moreno y P. Arango, "Caracterización Estructural y Morfológica de Películas de ZnO Crecidas Sobre Sustratos de Vidrio," *Dyna*, vol. 151, pp. 37–45, 2006.
- [35] V. Coleman y C. Jagadish, "Basic Properties and Applications of ZnO," *Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures*, pp. 1–20, 2006.
- [36] L. Yan, A. Uddin, y H. Wang, "ZnO Tetrapods : Synthesis and Applications in Solar Cells Review Article," 2015.
- [37] A. Londoño, J. Jurado, y C. Vargas, "Estudio Vibracional de Nanoestructuras de ZnO Sinterizadas por Reacción en Estado Sólido," *Rev. Colomb. Física*, vol. 44, no. 1, pp. 71–75, 2012.
- [38] D. Fedlheim y C. Foss, *Nanopartículas Metálicas: Síntesis, Caracterización y Aplicaciones*. U.S.A.: CRC Press, 2001.
- [39] K. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*. John Wiley & Sons, 2004.
- [40] R. Johnston y J. Wilcoxon, *Metal Nanoparticles and Nanoalloys*. Oxford U.K.: Elsevier, 2012.
- [41] L. Liz-Marzán, "Nanometales: Formación y Color," *Mater. Today*, pp. 26–31, 2004.
- [42] "Gold Nanoparticles." [En línea]. Disponible: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>. [Consultado: 12-Feb-2016].
- [43] C. Louis y O. Pluchery, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. Singapore: World Scientific, 2012.
- [44] P. Shanlin y G. Arunava, "Surface-enhanced Solar Energy Conversion Systems Using Gold and Silver Nanoparticles," *Mater. Matters*, vol. 7, no. 4, 2012.
- [45] J. G. Drobny, *Polymers for Electricity and Electronics: Materials, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [46] C. Liu, K. Wang, y A. J. Heeger, "Low Bandgap Semiconducting Polymers for Polymeric Photovoltaics," *Chem. Soc. Rev.*, 2015.
- [47] O. Barbosa-garcía, J. L. Maldonado, G. Ramos-ortiz, M. Rodríguez, E. Pérez-, M. A. Meneses-ava, J. L. Pichardo, N. Ornelas, P. Luis, y L. De Alba, "Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable," vol. 22, pp. 36–48, 2012.
- [48] S. Schwertheim, O. Grewe, I. Hamm, T. Mueller, R. Pichner, y W. R. Fahrner,

“PEDOT : PSS layers as replacements for the transparent conductive coatings of organic solar cells,” vol. 100, pp. 1639–1642, 2010.

- [49] “PEDOT:PSS.” [En línea]. Disponible: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/483095?lang=es®ion=MX>. [Consultado: 18-Apr-2016].
- [50] S.-S. Sun y N. Serdar Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*. CRC Press, 2005.
- [51] A. Kancierzewska, E. Dobruchowska, A. Baranzahi, E. Carlegrim, y M. Fahlman, “Study on Poly (3 , 4-ethylene dioxythiophene) - Poly (styrenesulfonate) as a plastic counter electrode in dye sensitized solar cells,” vol. 9, no. 4, pp. 1052–1059, 2007.
- [52] L. Huang, Z. Hu, K. Zhang, P. Chen, y Y. Zhu, “Dip-coating of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 578, pp. 161–166, 2015.
- [53] Y. U. E. Gentian, W. U. Jihuai, X. Yaoming, L. I. N. Jianming, H. Miaoliang, F. A. N. Leqing, y Y. A. O. Ying, “A dye-sensitized solar cell based on PEDOT : PSS counter electrode,” vol. 58, no. 4, pp. 559–566, 2013.
- [54] S. Chengwu, D. Songyuan, W. Kongjia, y P. Xu, “Influence of 1-methyl-3-propylimidazolium iodide on I³⁻ / I redox behavior and photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells,” vol. 86, pp. 527–535, 2005.
- [55] D. A. Links, “Nanoscale Mixed monolayer protected gold atom – oxide cluster synthesis and characterization,” pp. 4130–4137, 2012.
- [56] A. Palma-cando y B. A. Frontana-uribe, “Electrodepósitos de Poli-3,4-etilendioxitiofeno sobre electrodos transparentes de óxido de Indio y Estaño . Control del Espesor y,” no. June 2016, 2013.
- [57] Q. Zhao, R. Jamal, L. Zhang, M. Wang, y T. Abdiryim, “The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method,” vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2014.
- [58] B. E. Hardin, H. J. Snaith, y M. D. Mcgehee, “The renaissance of dye-sensitized solar cells,” vol. 6, no. February, 2012.
- [59] S. L. Filbrun y J. D. Driskell, “A fluorescence-based method to directly quantify antibodies immobilized on gold nanoparticles,” pp. 16–18, 2016.
- [60] B. L. Williams, S. Smit, B. J. Kniknie, K. J. Bakker, W. Keuning, W. M. M. Kessels, R. E. I. Schropp, y M. Creatore, “Identifying parasitic current pathways in CIGS solar cells by modelling dark J – V response,” no. January, pp. 1516–1525, 2015.
- [61] B. L. Sharma, *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [62] J. González Velasco, *Energías Renovables*. Reverte, 2009.
- [63] A. Manickavasagan y H. Jayasuriya, *Imaging with Electromagnetic Spectrum: Applications in Food and Agriculture*. Nueva York: Springer, 2014.
- [64] T. Brown, E. LeMay, y B. Bursten, *Química la Ciencia Central*, 2a edición. México, D.F.: Prentice-Hall, 1993.
- [65] D. M. Andrés Cabrerizo, J. L. Antón Bozal, y J. Barrio Pérez, *Física y Química*, 4a Edición. Editex, 2008.
- [66] J. McMurry, *Química Orgánica*, 8a Edición. México, D.F.: Cengage Learning, 2012.
- [67] C. Valenzuela Calahorro, *Química general: Introducción a la Química Teórica*. España: Universidad de Salamanca, 1995.
- [68] S. Gómez Ruiz, M. I. Sierra Alonso, y D. Pérez Quintanilla, *Análisis Instrumental*. España: Netbiblio, S. L., 2010.
- [69] D. Skoog, D. West, J. Holler, y S. Crouch, *Química Analítica*, 7a edición. México, D.F.: McGraw-Hill, 2000.
- [70] D. Skoog, J. Holler, y S. Crouch, *Principios de Análisis Instrumental*. México, D.F.: Cengage Learning, 2008.
- [71] G. Haugstad, *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [72] J. Mendez Muñoz y R. Cuervo García, *Energía Solar Fotovoltaica*. FC Editorial, 2007.
- [73] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Corporation, 2012.
- [74] D. M. Kim y Y.-H. Jeong, *Nanowire Field Effect Transistors: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [75] A. J. Bard, L. R. Faulkner, N. York, C. @bullet, W. Brisbane, and S. E. Toronto, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 1944.
- [76] D. A. C. Brownson y C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer, 2014.
- [77] D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*. Reverte, 2006.
- [78] D. L. Sengupta y V. V. Liepa, *Applied Electromagnetics and Electromagnetic Compatibility*. John Wiley & Sons, 2005.
- [79] R. G. Compton y C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*. World Scientific, 2011.
- [80] G. P. Smestad, *Optoelectronics of Solar Cells*. SPIE Press, 2002.
- [81] A. R. Jha, *Solar Cell Technology and Applications*. CRC Press, 2009.

- [82] T. Paul Allen y M. Gene, *Física para la ciencia y la tecnología*. Reverte, 2005.
- [83] D. M. Kane, A. Micolich, y J. Rabeau, *Nanotechnology in Australia: Showcase of Early Career Research*. U.S.A.: Pan Stanford Publishing, 2011.