MARCOR, LORENA PAOLA
Investigacion y desa

2013 72655

72655

Clasif:
T.802

72655

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO
BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICO-QUÍMICAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CREER...CREAR...CRECER

TESIS DOCTORAL

DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

"INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR"

LORENA PAOLA MACOR

2013

El presente trabajo para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas fue realizado en el Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Química y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

Doctorando: *Lic. Lorena Paola Macor.*

Director de Tesis: *Dr. Luis Alberto Otero.*

Co-Director de Tesis: *Dr. Fernando Gabriel Fungo.*

Comisión de Tesis:

Dr. Osvaldo Cámara *Dra. María C. Miras* *Dr. Gabriel Planes*

15 de marzo de 2013

A Sergio,
por tu constante apoyo y comprensión,
sin los cuales no lo hubiese logrado.

"Si realmente quieres hacer algo, encontraras la manera.
Si no, encontrarás la excusa"...
Jim Rohn

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas las personas que en mayor o menor medida me ayudaron a concretar esta etapa de mi vida:

***A mi familia**, que siempre me ofreció TODO incondicionalmente.*

***Sergio y Agustín**, mis dos grandes motivos... Mi papa **Aldo** y mi mamá **Alicia**, y mis hermanas **Luci y Any**... Mis sobrinas/o **Pauli, Vero, Mechy, Ale, Emi, Caty, Elo y Maia**... Mis nonos **Ana y Aldo**, y los que ya no están **Paulina y Fermín**... Mis cuñados/as **Fabián, Vanina, Daniel, Gustavo y Mercedes**...*

*Mis suegros **Marti y Carlitos**... Mis tios/as y primos/as...*

*A mi director **Luis** y co-director **Fernando**, por brindarme la oportunidad y el apoyo para poder realizar este doctorado.*

*A los jurados de ésta tesis: **Osvaldo, Cristina y Gabriel** por los aportes realizados y a la **Universidad Nacional de Río Cuarto** y **CONICET**, por haberme ofrecido los medios necesarios para la realización de esta tesis...*

*Al grupo de trabajo al que pertenezco: **Toto, Daniel, Daniela, Luciana, Javier, Miguel, Nair, Belén, Marisa y Gabriela**... y los que vendrán...*

*A mis amigos de la uni, que nacieron ahí pero perduraron en el tiempo, **Jóse, Eli y Mati**...y Alvaro...*

A mis compañeras/os y amigos/os de trabajo que me acompañaron, me ayudaron y me escucharon cada día. Lau, Clau, Eve, Javi, Jime T., Jime M., Naty, Ale, Jorge, Diana, Euge, Andrés, Fede, Pablo, Caro, Angélica y a los que ya se fueron...

A Rosita, Negrita, Chacho, Marisel, Daniela y Graciela por toda la ayuda brindada...

A los integrantes del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Fisicoquímicas y naturales, de la Universidad Nacional de Río Cuarto, a los responsables y a los docentes del Doctorado en Ciencias Químicas por brindarme lo necesario para esta tesis...

A todos y cada uno de ustedes, Muchas pero muchas Gracias...

Lore

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se llevó adelante el desarrollo y estudio de nuevos materiales y dispositivos optoelectrónicos orgánicos. Particularmente, se presenta el diseño, síntesis, caracterización y evaluación de nuevos colorantes para ser aplicados en la sensibilización espectral de óxidos semiconductores de amplio *band gap*, para la producción de celdas solares de tercera generación.

Se realizó el estudio y caracterización de sensibilizadores del tipo organometálicos, entre los que cabe destacar las porfirinas, ftalocianinas y naftalocianinas, analizando su capacidad para utilizarlos como receptores de luz en celdas solares sensibilizadas espectralmente. Este tipo de colorantes poseen sistemas conjugados-π extendidos en el plano, los que les confieren diversas longitudes de onda de absorción y elevados coeficientes de extinción, además de una excelente estabilidad química y térmica. En particular, las naftalocianinas mostraron resultados muy prometedores ya que generaron sensibilización en la zona infrarroja del espectro solar, donde hasta el momento no se había logrado sensibilizar, y además presentaron una débil absorción en el visible permitiendo posibles aplicaciones futuras como ventanas fotovoltaicas semitransparentes.

Por otra parte se realizó la síntesis, caracterización y aplicación de sensibilizadores del tipo inorgánicos puros, como lo son los puntos cuánticos coloidales (QDs) y las nanovarillas (NR) de seleniuro de cadmio. El uso de nanopartículas semiconductoras como receptores de luz es de particular interés debido a la posibilidad de variar la zona de sensibilización con la sola modificación del tamaño de las nanopartículas. Además los QDs y NR poseen altos coeficientes de extinción y tienen la capacidad de generar múltiples portadores de carga por fotón incidente, lo que los hace aún más interesantes para aplicarlos en DSSC. Las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos coloidales alcanzaron fotocorrientes de 6,1 mA/cm^2 y eficiencias mayores al 1%, siendo las más efectivas encontradas hasta ese momento.

Además, se realizó la síntesis, caracterización y aplicación de complejos de cobalto como alternativa de electrolito redox en celdas solares sensibilizadas con QDs y NR, debido a que el convencional electrolito redox a base de iodo afecta la estabilidad de las nanopartículas semiconductoras. Los complejos de cobalto son efectivos como material transportador de huecos, tanto en colorantes inorgánicos como en los organometálicos.

Finalmente, se realizó la caracterización y aplicación de sensibilizadores del tipo puramente orgánicos, para su aplicación en celdas solares de sensibilización espectral. Los colorantes utilizados presentan la configuración donor- puente π conjugado-aceptor, siendo en todos los casos el grupo donor de electrones la difenilamina y el grupo aceptor el ácido cianoacético. La variación del puente π conjugado mediante la inserción de diferentes grupos funcionales genera resultados muy importantes, tal que cuando se utilizan los colorantes con configuración spiro como espaciador se obtienen eficiencias de un orden de magnitud mayor.

ABSTRACT

During the development of this thesis new materials and organic optoelectronic devices were generated and investigated. Particularly, the design, synthesis, characterization and evaluation of new dyes are presented to be applied in the spectral sensitization of semiconductor oxides of wide band gap, for the production of third generation solar cells.

It has been performed a study and characterization of sensitizers of the organometallic type like porphyrins, phthalocyanines and naphthalocyanines analyzing their capacity to use them as light-absorbing dyes in spectral sensitized solar cells. These dyes have π-conjugated systems extended on the plane that provide several absorption wavelengths and high extinction coefficients. Besides, they have a great thermal and chemical stability. Particularly, the naphthalocyanines showed very promising results, because they generated sensitization in the IR zone of the solar spectrum, where sensitization had not been achieved before. In addition, they showed a weak absorption in the visible region, allowing possible future application like photovoltaic windows.

On the other hand, it has been carried out the synthesis, characterization and application of purely inorganic sensitizers like colloids quantum dots and nanorods of Cadmium Selenide. The use of semiconductor nanoparticles as light-harvesting is particularly interesting due to the possibility of modifying the sensitization region, by changing only the size of nanoparticles. Besides, QDs and NR have high extinction coefficients and the ability to generate multiple carriers, which makes them more interesting for DSSC. The quantum dots sensitized solar cells reached a photocurrent of 6.1 mA/cm^2 and efficiency greater than 1 %, being the most effective until that time.

Moreover, the synthesis, characterization and application of cobalt complex were performed. The cobalt complexes are an alternative redox mediators in solar cells sensitized with QDs and NR, because the conventional redox couple based on iodide, affect the stability of the semiconductor nanoparticles. The cobalt complexes are effective as hole transporters, in both inorganic and organometallic dyes.

Finally, it has been made the characterization and application of purely organic sensitizers for their application in dye sensitized solar cells. The dyes used have a donor - conjugated π bridge - acceptor configuration. The electron donor group was always diphenylamine, whereas the electron acceptor group was always cyanoacetic acid. Very significant results were found when the conjugated π bridge was modified; for example, when dyes with spiro configurations functioning as spacer were used, an order of magnitude greater efficiency was obtained.

RESUMEN DEL CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

ASPECTOS EXPERIMENTALES

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

REFERENCIAS

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPITULO I 1

INTRODUCCIÓN 1

1.1 - DEMANDA ENERGÉTICA MUNDIAL: ¿COMO SATISFACERLA SIN AFECTAR EL MEDIO AMBIENTE? 1
1.2 - DESARROLLO DE LOS DISPOSITIVOS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR 4
1.3 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE 9
1.4 - APLICACIONES DE LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE. 12
1.5 - CAMBIOS PENDIENTES PARA LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE. 14

CAPITULO II 19

OBJETIVOS 19

2.1 - OBJETIVOS GENERALES 19
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS 21

CAPITULO III 25

FUNDAMENTOS TEÓRICOS 25

3.1 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y DE FLUORESCENCIA (EMISIÓN) 25
3.1.1 – ABSORCIÓN DE RADIACIÓN Y ESTADOS EXCITADOS. 25
3.1.2 – EL DIAGRAMA DE JABLONSKI Y LOS PROCESOS FOTOQUÍMICOS INVOLUCRADOS. 26
3.1.3 - PROCESOS Y MECANISMOS DE INHIBICIÓN DE FLUORESCENCIA. 30

3.1.4 - TRANSFERENCIA DE ENERGÍA. 31
3.1.5 - INHIBICIÓN POR TRANSFERENCIA DE ELECTRONES. 33
3.2 - ELECTROQUÍMICA 39
3.2.1 - PROCESOS DE ELECTRODOS 39
3.2.2 - POTENCIALES Y TERMODINÁMICA DE CELDAS 39
3.2.3 - HEMIREACCIONES Y POTENCIALES REDOX 41
3.2.4 - VARIABLES EXPERIMENTALES EN CELDAS ELECTROQUÍMICAS 42
3.2.5 - CINÉTICA DE REACCIONES DE ELECTRODO 43
3.2.6 - FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN DE ELECTRODO 44
3.2.7 - CINÉTICA DE CONTROL DIFUSIONAL 45
3.2.8 - VOLTAMETRÍA LINEAL Y CÍCLICA 47
3.2.9 - DETERMINACIÓN DE POTENCIALES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN 52
3.3 - FOTOELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES 55
3.3.1 - NIVELES DE ENERGÍA EN METALES. 55
3.3.2 - NIVELES DE ENERGÍA EN SEMICONDUCTORES 57
3.3.3 - TIPOS DE SEMICONDUCTORES. 58
3.3.4 - DENSIDAD DE ESTADOS Y CONCENTRACIÓN DE TRANSPORTADORES: 59
3.3.4.1 - Semiconductores intrínsecos. 59
3.3.4.2 - Semiconductores extrínsecos. 62
3.3.4.3 - Semiconductores degenerados. 63
3.3.4.4 - Defectos de Red Cristalina. 64
3.3.5 - CUASI-NIVELES DE FERMI. 67
3.3.6 - PROPIEDADES ÓPTICAS- EFECTO DE LA CUANTIZACIÓN POR TAMAÑO 68
3.3.7 - INTERFASE SEMICONDUCTOR-SOLUCIÓN. 75
3.3.8 - Fotoefectos en electrodos semiconductores. 82
3.3.9 - POSICIÓN DE LAS BANDAS EN SEMICONDUCTORES. 84
3.3.10 - TEORÍA DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES. 85
3.3.10.1 - Teoría de Marcus. 86
3.3.10.2 - Modelo de Gerischer. 93
3.3.10.3 - Reacciones de moléculas excitadas sobre electrodos 97
3.3.11 - PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES DE MOLÉCULAS SOBRE ELECTRODOS 99

3.3.11.1 - Electrodos Metálicos. 99
3.3.11.2 - Electrodos semiconductores. 102
3.3.12 - Sensibilización Espectral en Semiconductores Nanoestructurados. 105
3.3.13 - Diseño y Funcionamiento de Celdas Solares Nanoestructuradas 105
3.3.14 - Rendimiento de fotocorriente y eficiencia de conversión de energía 109
3.3.15 - Aspectos Cinéticos de la Transferencia Heterogénea de Cargas entre un Sensibilizador Excitado y Semiconductores 112
3.4 – Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial 117
3.4.1 - Introducción. 117
3.4.2 - Estructura electrónica de la superficie. 117
3.4.3 – Efecto fotovoltaico en la superficie 120
3.4.4 - Métodos experimentales. 123
3.4.4.1 - Técnica: Kelvin Probe 123
3.4.4.2 - Aproximación Semiconductor-Aislante-Metal 125
3.5 - Química Computacional 127
3.5.1 - Introducción. 127
3.5.2 - Métodos de Cálculo. 127
3.5.3 - Mecánica Molecular 128
3.5.4 - Mecánica Cuántica 129

CAPITULO IV 135

ASPECTOS EXPERIMENTALES 135

4.1 - Técnicas de Estudio. 135
4.1.1 - Espectroscopia U.V-Visible: 135
4.1.2 - Espectroscopia de Excitación y de Emisión: 135
4.1.3 - Voltametría Cíclica y Voltametría de Pulso diferencial: 136
4.1.4 - Cálculos Semiempíricos. 137
4.1.5 - Caracterización de parámetros de eficiencia en Celdas Solares 137

4.1.6 - Espectroscopia de Fotovoltaje superficial.....139
4.1.7 - Fotoelectroquímica de Electrodos Nanoestructurados Sensibilizados por Colorantes.....142
4.2 - Celdas Solares Sensibilizadas Espectralmente.....145
4.2.1 - Preparación del electrodo de trabajo FTO/TiO_2.....145
4.2.2 - Fijación del colorante sobre el film de Óxido de Titanio.....147
4.2.3 - Preparación del Contraelectrodo.....148
4.2.4 - Preparación del Electrolito Redox.....148
4.2.5 - Montaje de la celda solar sensibilizada espectralmente.....149

CAPITULO V.....153

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....153

5.1 - Sistemas organometálicos.....157
5.1.1 - Celdas Solares Sensibilizadas con Porfirinas.....157
5.1.1.1 - Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....158
5.1.1.2 - Espectroscopia de Emisión.....160
5.1.1.3 - Electroquímica.....161
5.1.1.4 - Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga.....162
5.1.1.5 - Eficiencia de conversión de energía.....164
5.1.2 - Estudio de ftalocianinas para su aplicación en celdas solares.....167
5.1.2.1 - Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....168
5.1.2.2 - Espectroscopia de Excitación y de Emisión.....169
5.1.2.3 - Electroquímica:.....170
5.1.3 - Celdas solares sensibilizadas con Naftalocianinas.....173
5.1.3.1 - Síntesis de naftalocianinas.....174
5.1.3.1.1 - Síntesis de ACNT:.....174
5.1.3.1.2 - Síntesis de RNT:.....175
5.1.3.2 - Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....176
5.1.3.3 - Espectroscopia de Excitación y Emisión.....177

5.1.3.4 - Electroquímica: 178
5.1.3.5 - Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga 179
5.1.3.6 - Fotoelectroquímica 181
5.1.3.7 - Eficiencia de conversión de energía. 182
5.1.3.8 - Estudio de nuevos sensibilizadores 183
5.2 – SISTEMAS INORGÁNICOS PUROS 185
5.2.1 – ESTUDIO DE NANOVARILLAS DE SELENIURO DE CADMIO PARA SER APLICADAS EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE. 185
5.2.1.1 – SÍNTESIS DE NANOVARILLAS DE SELENIURO DE CADMIO 185
5.2.1.2 - Caracterización de NR-CdSe mediante Espectroscopia Ultravioleta-Visible, Espectroscopia de emisión y TEM. 186
5.2.1.3 - Intercambio de ligandos en nanovarillas de seleniuro de cadmio. 188
5.2.1.4 – Medidas de decaimiento de fluorescencia de nanovarillas de seleniuro de cadmio. 189
5.2.1.5 – Medidas de espectroscopia de Fotovoltaje superficial de nanovarillas de seleniuro de cadmio sobre óxido de titanio. 192
5.2.1.6 - Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga 193
5.2.1.7 - Fotoelectroquímica 194
5.2.2 – CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES DE SELENIURO DE CADMIO. 197
5.2.2.1 - Síntesis de puntos cuánticos coloidales de seleniuro de cadmio 197
5.2.2.2 - Caracterización de QDs-CdSe mediante Espectroscopia Ultravioleta-Visible y Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) 198
5.2.2.3 - Intercambio de ligandos en Puntos cuánticos coloidales de Seleniuro de Cadmio. 200
5.2.2.4 - Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga. 201
5.2.2.5 – Eficiencia de conversión de energía de celdas solares sensibilizadas por Qd-CdSe-Piridina. 203
5.2.2.6 – Fotoelectroquímica de celdas solares sensibilizadas por QD-CdSe-TOP. 204
5.2.2.7 - Eficiencia de conversión de energía de celdas solares sensibilizadas por Qd-CdSe-TOP. 205
5.2.2.7.1- Dependencia de los parámetros característicos con distintos tipos de pastas. 205
5.2.2.7.2- Dependencia de los parámetros característicos con distintos tiempos de adsorción... 207
5.2.2.7.3- Dependencia de los parámetros característicos con distintos tipos de adsorción. 208

5.2.2.7.4- Dependencia de los parámetros característicos con distintos tipos de contraelectrodos. 210
5.2.2.7.5- Dependencia de los parámetros característicos con el tiempo- Estabilidad....211
5.2.2.7.6- Curva Corriente-Potencial para celda solar sensibilizada por puntos cuánticos coloidales de CdSe-TOP. 212
5.3 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON SISTEMAS ORGÁNICOS DONOR-ESPACIADOR-ACEPTOR....215
5.3.1 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON NSD1....217
5.3.1.1 – Estructura molecular de NSD1 217
5.3.1.2 - Análisis de la geometría molecular. Cálculo de la distribución de densidad de orbitales moleculares. 217
5.3.1.3 - Espectroscopia Ultravioleta-Visible....218
5.3.1.4 - Espectroscopia de Emisión 220
5.3.1.5 - Electroquímica 220
5.3.1.6 - Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga 222
5.3.1.7 - Fotoelectroquímica 223
5.3.1.8 - Eficiencia de conversión de energía....224
5.3.2 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON NSD2....225
5.3.2.1 – Estructura molecular de NSD2 225
5.3.2.2 - Análisis de la geometría molecular. Cálculo de la distribución de densidad de orbitales moleculares. 225
5.3.2.3 - Espectroscopia Ultravioleta-Visible....226
5.3.2.4 - Espectroscopia de Emisión 228
5.3.2.5 - Electroquímica 228
5.3.2.6 - Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga 229
5.3.2.7 - Fotoelectroquímica 230
5.3.2.8 - Eficiencia de conversión de energía....231
5.3.3 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON SSD1 233
5.3.3.1 – Estructura molecular de SSD1....233
5.3.3.2 - Análisis de la geometría molecular. Cálculo de la distribución de densidad de orbitales moleculares. 234
5.3.3.3 - Espectroscopia Ultravioleta-Visible....235

5.3.3.3 - Espectroscopia de Emisión 236
5.3.3.4 - Electroquímica 237
5.3.3.5 - Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga 238
5.3.3.6- Fotoelectroquímica 239
5.3.3.7- Eficiencia de conversión de energía 240
5.3.4- CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON SSD2 243
5.3.4.1 – Estructura molecular de SSD2 243
5.3.4.2 - Análisis de la geometría molecular. Cálculo de la distribución de densidad de orbitales moleculares. 244
5.3.4.3 - Espectroscopia Ultravioleta-Visible 245
5.3.4.4 – Espectroscopia de Emisión 246
5.3.4.5 – Electroquímica 247
5.3.4.6 – Análisis Energético de los procesos de transferencia de carga 248
5.3.4.7 – Fotoelectroquímica 249
5.3.4.8 - Eficiencia de conversión de energía 250
5.3.5 - TABLA COMPARATIVA 251
5.4 – ESTUDIO DE COMPLEJOS DE COBALTO PARA SER APLICADOS EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE 253
5.4.1 - SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBALTO 253
5.4.2. - CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE Y VOLTAMETRÍA CÍCLICA. 254
5.4.3 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE UTILIZANDO COMPLEJOS DE COBALTO COMO ELECTROLITO REDOX. 255

CAPITULO VI 259

CONCLUSIONES 259

6.1 – CONCLUSIONES 259

CAPITULO VII 263

REFERENCIAS 263

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: CONSECUENCIAS DEL USO INDISCRIMINADO DE COMBUSTIBLES FÓSILES. 2

FIGURA 2: IMÁGENES DE DIVERSAS FUENTES DE ENERGÍA RENOVABLE. 4

FIGURA 3: EVOLUCIÓN CRONOLÓGICA DE LOS DISPOSITIVOS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR. 5

FIGURA 4: MECANISMO DE SENSIBILIZACIÓN ESPECTRAL. 11

FIGURA 5: CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES INTEGRADAS EN: (A) MOCHILAS Y (B) DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS PORTÁTILES, (C) LÁMPARAS Y VENTILADORES Y (D) INTEGRADAS EN VENTANAS Y TECHOS. 14

FIGURA 6: *ESTRUCTURA GENERAL DE: A) PORFIRINAS, B) TERBUTIL-FTALOCIANINAS, C) NAFTALOCIANINAS Y D) TERBUTIL-NAFTALOCIANINAS.* 21

FIGURA 7: PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES: QDS Y NANOVARILLAS: NR DE SELENIURO DE CADMIO. 22

FIGURA 8: *REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA TÍPICA DE SISTEMA D-π-A.* 23

FIGURA 9: COMPLEJO DE COBALTO UTILIZADO COMO ELECTROLITO REDOX. 23

FIGURA 10: DIAGRAMA Y EJEMPLO DE UNA MOLÉCULA CONSTITUIDA POR DOS CROMÓFOROS (UNO DADOR Y OTRO ACEPTOR DE ELECTRONES) SEPARADOS POR UN ESPACIADOR RÍGIDO UTILIZADA PARA EL ESTUDIO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES INTRAMOLECULAR EN DSSC. 36

FIGURA 11: PASOS INVOLUCRADOS EN EL PROCESO GLOBAL DE UNA REACCIÓN HETEROGÉNEA SOBRE UN ELECTRODO. 45

FIGURA 12: DIAGRAMA DEL CIRCUITO USADO EN LA TÉCNICA DE BARRIDO LINEAL DE POTENCIAL Y LA RESPUESTA DEL SISTEMA. 48

FIGURA 13: VOLTAMETRÍA CÍCLICA. A) PERTURBACIÓN POTENCIOSTÁTICA; B) RESPUESTA EN CORRIENTE. 49

FIGURA 14: DEPENDENCIA PARABÓLICA DE LA ENERGÍA DE UN ELECTRÓN LIBRE VS EL VECTOR ONDA. 56

FIGURA 15: DIAGRAMA DE ENERGÍA VS VECTOR DE ONDA DE UN SEMICONDUCTOR..... 58

FIGURA 16: DOPAJE DE UN CRISTAL SEMICONDUCTOR DE GERMANIO: (A): DOPADO TIPO N Y (B): DOPADO TIPO P. 59

FIGURA 17: *DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE LA DENSIDAD DE ESTADOS, PROBABILIDAD Y NÚMERO DE PORTADORES PARA ELECTRONES (E) Y HUECOS (H) DE UN SEMICONDUCTOR INTRÍNSECO CUYO NIVEL DE FERMI SE ENCUENTRA EN EL CENTRO DEL "BAND GAP".* 61

FIGURA 18: DIAGRAMAS DE ENERGÍA DE DISTINTOS TIPOS DE SEMICONDUCTORES. 64

FIGURA 19: *VACANCIAS DE OXÍGENO COMO DADORAS DE ELECTRONES.* 65

FIGURA 20: VACANCIAS DE CATIONES COMO ACEPTORES DE ELECTRONES. 66

FIGURA 21: POSIBLES TRANSICIONES ÓPTICAS EN SEMICONDUCTORES. 70

FIGURA 22: MODELO DE ORBITALES MOLECULARES PARA DISTINTOS TAMAÑOS DE PARTÍCULAS. 71

FIGURA 23: FUNCIONES DE DENSIDAD DE ESTADOS PARA FILMS, VARILLAS Y PUNTOS CUÁNTICOS. 72

FIGURA 24: *VARIACIÓN EN LA LONGITUD DE ONDA DE ABSORCIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS SEMICONDUCTORES DE CDSE CUANDO SE VARÍA EL TAMAÑO DE LA NANOPARTÍCULAS.* 74

FIGURA 25: *RELACIÓN ENTRE LOS NIVELES DE ENERGÍA, FUNCIÓN TRABAJO ELECTRÓN, Y AFINIDAD ELECTRÓNICA PARA: A) METAL, B) SEMICONDUCTOR.* 75

FIGURA 26: ENERGÉTICA DE LA INTERFASE SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO, ANTES Y DESPUÉS DE QUE UN SEMICONDUCTOR TIPO-N SE PONE EN CONTACTO CON UNA CUPLA REDOX 77

FIGURA 27: EFECTO DEL POTENCIAL APLICADO A UNA INTERFASE SEMICONDUCTOR-ELECTROLITO. 78

FIGURA 28: FORMACIÓN DE LA CAPA DE CARGA EN UNA PARTÍCULA SEMICONDUCTORA GRANDE Y UNA PEQUEÑA EN EQUILIBRIO CON UN SISTEMA REDOX EN SOLUCIÓN. 80

FIGURA 29: *DIAGRAMA DE INTERFASE PARA SEMICONDUCTOR TIPO-N-ELECTROLITO BAJO ILUMINACIÓN.* 82

FIGURA 30: *DIAGRAMA DE INTERFASE SEMICONDUCTOR TIPO-P-ELECTROLITO BAJO ILUMINACIÓN.* 83

FIGURA 31: CURVA I-V CORRESPONDIENTE A ELECTRODOS N Y P DE GAAS EN H_2SO_4 84

FIGURA 32: POSICIÓN DE LAS BANDAS DE CONDUCCIÓN Y DE VALENCIA DE UN NÚMERO DE MATERIALES IÓNICOS Y COVALENTES RESPECTO A DISTINTOS SISTEMAS DE REFERENCIA. 85

FIGURA 33: *PERFIL DE ENERGÍA LIBRE VS LA COORDENADA DE REACCIÓN Q PARA UN PROCESO NO ADIABÁTICO.* 87

FIGURA 34: *PERFIL DE ENERGÍA LIBRE VS LA COORDENADA DE REACCIÓN Q PARA UN PROCESO NO ADIABÁTICO.* 88

FIGURA 35: *PERFILES DE ENERGÍA LIBRE VS LA COORDENADA DE REACCIÓN Q PARA UNA REACCIÓN NO ADIABÁTICA.* 89

FIGURA 36: *PERFIL DE ENERGÍA LIBRE VS LA COORDENADA DE REACCIÓN Q PARA UN PROCESO ADIABÁTICO (A) Y NO ADIABÁTICO (B)* 91

FIGURA 37: *DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA UN CICLO DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN.* 94

FIGURA 38: A) ENERGÍA DE UN SISTEMA REDOX EN SUS FORMAS OXIDADAS Y REDUCIDAS. B) DISTRIBUCIÓN DE ESTADOS PARA LA ESPECIE OXIDADA Y REDUCIDA..... 95

FIGURA 39: DIAGRAMA DE ENERGÍA DE UN SISTEMA REDOX EN SU ESTADO EXCITADO Y FUNDAMENTAL..... 98

FIGURA 40: DIAGRAMA DE ENERGÍA Y DISTRIBUCIÓN DE ESTADOS PARA PROCESOS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN DE MOLÉCULAS EN SU ESTADO FUNDAMENTAL Y EXCITADO. 99

FIGURA 41: POSICIÓN RELATIVA DE ENERGÍA ENTRE EL NIVEL DE FERMI DEL METAL Y LOS ESTADOS OCUPADOS Y DESOCUPADOS DEL SISTEMA REDOX EN EL ELECTROLITO. EN EL EQUILIBRIO, POLARIZACIÓN ANÓDICA Y CATÓDICA.. 100

FIGURA 42: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA INTERFACIAL ENTRE UN METAL Y UNA MOLÉCULA EXCITADA..... 101

FIGURA 43: DIAGRAMAS DE ENERGÍA PARA LA TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA DE MOLÉCULAS EXCITADAS EN CONTACTO CON SEMICONDUCTORES. A) FOTOCORRIENTE ANÓDICA Y B) FOTOCORRIENTE CATÓDICA..... 103

FIGURA 44: FOTOCORRIENTE EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL APLICADO PARA UN SEMICONDUCTOR TIPO N, SENSIBILIZADO CON UNA MOLÉCULA, A DIFERENTES INTENSIDADES DE LUZ..... 104

FIGURA 45: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UNA DSSC. 107

FIGURA 46: *CURVA TÍPICA CORRIENTE-POTENCIAL.* 111

FIGURA 47: *CINÉTICA DE LOS PROCESOS CLAVES EN DSSC*..... 115

FIGURA 48: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA SCR EN LA SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR TIPO N EN EQUILIBRIO TÉRMICO. 119

FIGURA 49: *DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA SCR EN LA SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR TIPO N EN CONDICIONES DE ILUMINACIÓN SUPER-BAND GAP CON SEPARACIÓN DE PORTADORES DEBIDA A UN CAMPO ELÉCTRICO.* 120

FIGURA 50: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA SCR EN LA SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR TIPO N EN CONDICIONES DE ILUMINACIÓN SUPER-BAND GAP CON TRAMPAS DE ELECTRONES (I) Y HUECOS (II)..... 121

FIGURA 51: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA SCR EN LA SUPERFICIE DE UN SEMICONDUCTOR TIPO N EN CONDICIONES DE ILUMINACIÓN SUB-BAND GAP CON EXCITACIÓN DE (I) ELECTRONES O (II) HUECOS ATRAPADOS..... 122

FIGURA 52: DIAGRAMA DE BANDAS PARA UN CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS FORMADO POR DOS METALES, CON PLACAS PARALELAS SEPARADAS(A), EN CORTOCIRCUITO (B), O CONECTADOS A TRAVÉS DE UN POTENCIAL EXTERNO, IGUAL Y OPUESTO A LA DIFERENCIA DE POTENCIAL DE CONTACTO (C). 125

FIGURA 53: BLANCO OBTENIDO EN VOLTAMETRÍA CÍCLICA PARA EL SISTEMA ACN-HFFTBA (0.1M), A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 0,05 V/S..... 137

FIGURA 54: ILUSTRACIÓN DE LAS DEFINICIONES DE AM0, AM1 Y AM1.5..... 139

FIGURA 55: DIFERENCIA DE POTENCIAL DE CONTACTO PARA A) TiO_2 Y B) TiO_2-N3 142

FIGURA 56: INTENSIDAD DE LÁMPARA EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA..... 144

FIGURA 57: *ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA FORMA ANATASA.* 146

FIGURA 58: ESPECTROS DE ABSORCIÓN A) FTO/TiO_2/N3 Y B) FTO/TiO_2. 148

FIGURA 59: ESQUEMA DE MONTAJE DE UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA ESPECTRALMENTE. 150

FIGURA 60: PRINCIPIO DEL FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS SOLARES CONSTRUIDAS A PARTIR DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS SENSIBILIZADAS POR COLORANTES ORGÁNICOS. 154

FIGURA 61: ESTRUCTURAS MOLECULARES DE PORFIRINA LIBRE (**P**) Y PORFIRINA PALADIO (**PPD**). 158

FIGURA 62: ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN SOLUCIÓN DE DMF Y DE ADSORCIÓN SOBRE FTO/TiO_2 DE P Y PPD 159

FIGURA 63: ESPECTRO DE EMISIÓN DE P. λ_{EXC} = 550NM. 160

FIGURA 64: VOLTAGRAMA DE A) P Y B) PPD, EN DMF. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.1 V/SEG. 161

FIGURA 65: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA PORFIRINA LIBRE (P) Y PORFIRINA PALADIO (PPD). 164

FIGURA 66: MEDIDA DE CURVAS CORRIENTE-POTENCIAL PARA PORFIRINA LIBRE (P) Y PORFIRINA PALADIO (PPD). 165

FIGURA 67: ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LA TETRATERBUTILFTALOCIACINA (TTBFT) Y SILICIO-DIHIDROXI-TETRATERBUTILFTALOCIANINA (SITTBFT). 168

FIGURA 68: ESPECTROS DE ABSORCIÓN EN SOLUCIÓN DE DMF, A) TTBFT Y B) SITTBFT. 169

***FIGURA 69:** ESPECTROS DE EXCITACIÓN Y DE EMISIÓN* 170

FIGURA 70: VOLTAMETRÍA CÍCLICA COMPLETA DE TTBFT, EN DICLOROMETANO, VELOCIDAD DE BARRIDO 0.1V/SEG. 171

FIGURA 71: ESTRUCTURA MOLECULAR DE LAS NAFTALOCIANINAS UTILIZADAS EN LA SENSIBILIZACIÓN ESPECTRAL DE CELDAS SOLARES. 174

FIGURA 72: ESQUEMA SE SÍNTESIS DE SILICIO-BISSUCCINOL-NAFTALOCIANINA. 175

FIGURA 73: *ESQUEMA SE SÍNTESIS DE SILICIO-BISISOVALEROL-NAFTALOCIANINA.* 175

FIGURA 74: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE NAFTALOCIANINAS: A) EN SOLUCIÓN DE DMF, CLNT Y ACNT, B) SOBRE ELECTRODO FTO/TiO$_2$* 177

FIGURA 75: ESPECTROS DE FLUORESCENCIA DE NAFTALOCIANINAS EN SOLUCIÓN DE DMF: ESPECTROS DE EXCITACIÓN: CLNT Y ACNT, A λ_{EMIS} = 795 NM, ESPECTROS DE EMISIÓN: CLNT Y ACNT: λ_{EXC} = 710 NM. 178

FIGURA 76: VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL DE CLNT EN SOLUCIÓN DE DMF. 179

FIGURA 77: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA CLNT. 180

FIGURA 78: *ESPECTRO DE FOTOCORRIENTE, IPCE DE CLNT. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE CLNT SOBRE ELECTRODO* 181

FIGURA 79: MEDIDA DE CURVA CORRIENTE-POTENCIAL PARA CLNT. 182

FIGURA 80: ESTRUCTURA MOLECULAR DE SILICIO-TETRATERBUTILNAFTALOCIACINA (SiTBNT). 184

FIGURA 81: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE NR-CDSE, EN TOLUENO.* 187

FIGURA 82: *IMAGEN TEM DE NR-CDSE.* 187

FIGURA 83: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE NR-CDSE-ÁCIDO TIOGLICÓLICO. 189

FIGURA 84: IMAGEN TEM DE NR-CDSE-ÁCIDO TIOGLICÓLICO. 189

FIGURA 85: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE NR-CDSE, Y DE EMISIÓN A DISTINTOS AGREGADOS DE SC-TiO_2 EN TOLUENO. λ_{EXC}: 420NM. 190

FIGURA 86: ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y DE EMISIÓN DE NR-CDSE SOBRE FILMS DE SiO_2 Y TiO_2 (X5). λ_{EXC}: 420NM. 191

FIGURA 87: *ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL DE NR-CDSE/TiO_2 Y DE TiO_2/FTO. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE NR-CDSE-TOLUENO.* 192

FIGURA 88: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA NR-CDSE 194

FIGURA 89: ESPECTRO DE FOTOCORRIENTE (IPCE) OBTENIDO PARA NR-CDSE. 195

FIGURA 90: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE QDS-CDSE, EN TOLUENO. 198

FIGURA 91: IMAGEN TEM DE QDS-CDSE DE 3.66 NM DE DIÁMETRO. 198

FIGURA 92: *ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE CDSE-TOP Y CDSE-PIRIDINA.* 200

FIGURA 93: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA QDSSC UTILIZANDO QD-CDSE 15 HS Y COMO ELECTROLITO LA CUPLA Co^{+2}/Co^{+3} 202

FIGURA 94: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA QDSSC UTILIZANDO QD-CDSE 15 HS Y COMO ELECTROLITO LA CUPLA POLISULFURO. 202

FIGURA 95: CURVAS CORRIENTE- POTENCIAL PARA CELDAS SENSIBILIZADAS CON QD-CDSE-TOP Y QD-CDSE-PIRIDINA 203

FIGURA 96*: ESPECTRO DE FOTOCORRIENTE POR FOTÓN INCIDENTE (IPCE) PARA QDSSC*.... 204

FIGURA 97: DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA CELDA CON DISTINTOS TIPOS DE PASTA. 206

FIGURA 98: DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA CELDA CON DISTINTOS TIEMPOS DE ADSORCIÓN. 208

FIGURA 99: DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA CELDA CON LOS DISTINTOS TIPOS DE ADSORCIÓN. 209

FIGURA 100: DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA CELDA CON DISTINTOS CONTRAELECTRODOS.....210

FIGURA 101: ESTABILIDAD DE LA CELDA CON EL TIEMPO. 212

FIGURA 102: CURVA CORRIENTE-POTENCIAL PARA QDSSC SENSIBILIZADA CON CDSE-TOP. 213

FIGURA 103: *ESTRUCTURA DE* ***NSD1*** 217

FIGURA 104: ORBITALES MOLECULARES (AM1) DE NSD1. 218

FIGURA 105: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***NSD1****: EN SOLUCIÓN DE ACN, Y 1,2-DCE.*.....219

FIGURA 106: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***NSD1****: EN SOLUCIÓN DE ETANOL Y SOBRE ELECTRODO* FTO/TiO_2. 219

FIGURA 107: ESPECTRO DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE NSD1 EN ACN. $\lambda_{EXC} = 410$NM.....220

FIGURA 108: *VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL DE* ***NSD1*** *EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 221

FIGURA 109: *VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE* ***NSD1****, EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 221

FIGURA 110: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA NSD1. 222

FIGURA 111: ESPECTRO DE FOTOCORRIENTE, IPCE DE **NSD1**. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE **NSD1** SOBRE ELECTRODO.....223

FIGURA 112: MEDIDA DE CURVA CORRIENTE-POTENCIAL PARA **NSD1**.....224

FIGURA 113: *ESTRUCTURA DE* ***NSD2*** 225

FIGURA 114: ORBITALES MOLECULARES (AM1) DE NSD2. 226

FIGURA 115: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***NSD2****: EN SOLUCIÓN DE ACN, Y 1,2-DCE* 227

FIGURA 116: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***NSD2****: EN SOLUCIÓN DE ETANOL Y SOBRE ELECTRODO* FTO/TiO_2 227

FIGURA 117: *VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL DE* ***NSD2*** *EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 229

FIGURA 118: *VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE* ***NSD2****, EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 229

FIGURA 119: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA NSD2. 230

FIGURA 120: ESPECTRO DE FOTOCORRIENTE, IPCE DE NSD2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE **NSD2** SOBRE ELECTRODO. 231

FIGURA 121: MEDIDA DE CURVA CORRIENTE-POTENCIAL PARA **NSD2**. 232

FIGURA 122: ESTRUCTURA DE SSD1 233

FIGURA 123: ORBITALES MOLECULARES (AM1) DE SSD1. 235

FIGURA 124: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***SSD1****: EN SOLUCIÓN DE ACN Y 1,2-DCE.* 236

FIGURA 125: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***SSD1****: EN SOLUCIÓN DE ETANOL Y SOBRE ELECTRODO* FTO/TiO_2 236

FIGURA 126: ESPECTRO DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE SSD1 EN ACN. $\lambda_{EXC} = 390$NM..... 237

FIGURA 127: *VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL DE* ***SSD1*** *EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 238

FIGURA 128: *VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE* ***SSD1****, EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 238

FIGURA 129: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA SSD1. 239

FIGURA 130: ESPECTRO DE FOTOCORRIENTE, IPCE DE SSD1. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE **SSD1** SOBRE ELECTRODO. 240

FIGURA 131: MEDIDA DE CURVA CORRIENTE-POTENCIAL PARA **SSD1**. 241

FIGURA 132: ESTRUCTURA DE SSD2. 243

FIGURA 133: ORBITALES MOLECULARES (AM1) DE SSD2.....245

FIGURA 134: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***SSD2****: EN SOLUCIÓN DE ACN, Y 1,2-DCE.* 246

FIGURA 135: *ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE* ***SSD2****: EN SOLUCIÓN DE ETANOL Y SOBRE ELECTRODO FTO/*TiO_2. 246

FIGURA 136: *VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL DE* ***SSD2*** *EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 247

FIGURA 137: *VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE* ***SSD2****, EN ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO 0.05 V/SEG.* 247

FIGURA 138: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA SSD2. 248

FIGURA 139: ESPECTRO DE FOTOCORRIENTE, IPCE DE SSD2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE **SSD2** SOBRE ELECTRODO. 249

FIGURA 140: MEDIDA DE CURVA CORRIENTE-POTENCIAL PARA **SSD2**. 250

FIGURA 141: FOTOGRAFÍA DE LAS DSSC CON LOS DISTINTOS COLORANTES. 251

FIGURA 142: *ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO SINTETIZADOS.* 255

FIGURA 143: VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE $[Co(phen)_3](OTf)_2$. 255

FIGURA 144: VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE $[Co(phen)_3](OTf)_3$. 255

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA I: PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS TRES GENERACIONES DE CELDAS SOLARES. 6

ESQUEMA II: CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES DE ACUERDO CON SUS MATERIALES COMPONENTES. 8

ESQUEMA III: DIAGRAMA DE JABLONSKI. 27

ESQUEMA IV: PROCESOS FOTOQUÍMICOS QUE PUEDE SEGUIR UN DETERMINADO FLUORÓFORO. 30

ESQUEMA V: CLASIFICACIÓN PARA LOS PROCESOS DE INHIBICIÓN. 31

ESQUEMA VI: PRINCIPALES MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA. 32

ESQUEMA VII: DIAGRAMA DE JABLONSKI: LA INHIBICIÓN DE UNA MOLÉCULA EXCITADA A TRAVÉS DE UN MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES. 34

ESQUEMA VIII: VARIABLES EXPERIMENTALES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN DE ELECTRODO. 43

ESQUEMA IX: CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE CÁLCULO DE ENERGÍAS. 128

ESQUEMA X: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL EQUIPAMIENTO A UTILIZAR PARA REALIZAR LAS MEDIDAS DE FOTOVOLTAJE Y FOTOCORRIENTE. 138

ESQUEMA XI: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL EQUIPAMIENTO A UTILIZAR PARA REALIZAR LAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL. 141

ESQUEMA XII: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL EQUIPAMIENTO A UTILIZAR PARA REALIZAR LAS MEDIDAS FOTOELECTROQUÍMICAS..... 143

ESQUEMA XIII: *CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS DISTINTOS TIPOS DE SENSIBILIZADORES.* 156

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: RESUMEN DE LA RELACIÓN QUE EXISTE ENTRE LA DESVIACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRIA Y LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL SEMICONDUCTOR. 67

TABLA 2: PROPIEDADES DE LOS QDS-CDSE SINTETIZADOS. 199

TABLA 3: COMPARACIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS PARA CADA UNO DE LOS COLORANTES 251

TABLA 4: COMPARACIÓN DE PARÁMETROS FOTOVOLTAICOS PARA CELDAS SENSIBILIZADAS POR QD-CDSE-TOP Y Z907 Y ELECTROLITOS BASADOS EN YODO Y COBALTO.....256

GLOSARIO

χ: Afinidad Electrónica.

χ*: Afinidad Electrónica efectiva.

$\Delta\phi$s: Dipolos superficiales.

hv: Energía del fotón.

η: Eficiencia.

A: Aceptor.

ACN: Acetonitrilo.

ACNT: Silicio bisuccinol-naftalocianina.

AM1: Austin Model 1.

BC: Banda de conducción.

BV: Banda de Valencia.

CdSe: Seleniuro de Cadmio.

CLNT: Silicio biscloro-naftalocianina.

CLOA: Combinación Lineal de Orbitales Atómicos.

CPD: Diferencia de potencial de contacto.

Ct: Contraelectrodo.

D: Donor.

DCE: Dicloroetano.

DCM: Diclorometano.

DFA: Difenilamina.

DMF: Dimetilformamida.

DSSC: Dye Sensitized Solar Cells, Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante.

EAE: Escala Absoluta de Energía.

EE: Estado Excitado.

EF: Estado Fundamental.

E_c: Energía de la banda de conducción.

E_l: Nivel de vacio local.

E_v: Energía de la banda de valencia.

Et: Etanol.

FEM: Fuerza electromotriz.

FF: *Fill Factor*, Factor de forma o factor de llenado.

FTO: *Fluorin-Tin Oxide*, Oxido de Estaño dopado con Flúor.

HFFTBA: Hexafluor fosfato de tetrabutil amonio.

HOMO: *High Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular más alto Ocupado.

IPCE: Eficiencia en corriente por fotón incidente.

ITO: *Indium- Tin Oxide*, Oxido de Estaño dopado con Indio.

J_{SC}: Densidad de corriente de cortocircuito.

LUMO: *Low Occupied Molecular Orbital*, Orbital Molecular más bajo Desocupado.

MIS: Metal aislante semiconductor.

N3: Cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil -4,4'- dicarboxilato)- rutenio II.

N719: (di-tetrabutilamonio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil- 4,4'- dicarboxilato) rutenio II.

NHE: Electrodo Normal de Hidrógeno.

NMR: Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

NP: Nanopartícula.

NR: Nanorods, Nanovarillas Semiconductoras.

NSD1: Non Spiro Dye 1, colorante sin configuración spiro 1.

NSD2: Non Spiro Dye 2, colorante sin configuración spiro 2.

P: Porfirina Libre.

Pir: Piridina.

PPd: Porfirina Paladio.

Pt: Platino.

Q: Inhibidor o quencher.

QD: Quantum dots, Puntos Cuánticos Coloidales.

RNT: Silicio bisivovalerol-naftalocianina.

S_0, S_1,....S_n: Singletes 0, 1, n, respectivamente.

SCR: Superficie o región de carga en el espacio.

SITTBFT: Silicio tetraterbutil ftalocianina.

SnO_2: Óxido de estaño.

SPS: Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial.

SPS: Fotovoltaje Superficial.

SSD1: Sensitizer Spiro Dye 1, colorante con configuración spiro 1.

SSD2: Sensitizer Spiro Dye 2, colorante con configuración spiro 2.

T_0, T_1,....T_n: Tripletes 0, 1, n, respectivamente.

TCO: *Transparent Conducting Oxide*, Óxido conductor transparente.

TEM: Microscopía de Transmisión Electrónica.

TiO_2: Óxido de titanio.

Tol: Tolueno.

TOP: Trioctilfosfina.

TTBFT: Tetra terbutil ftalocianina libre.

TW: Terawat, $1x10^{12}$ Wats.

UV-Vis: Espectroscopia Ultravioleta-Visible.

VC: Voltametría cíclica.

V_{OC}: Voltaje de circuito abierto.

VPD: Voltametría de Pulso diferencial.

Z907: cis-disotiocianato-(2,2'-bipiridilo-4,4'-ácido dicarboxilico)-(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonil) rutenio(II).

ZnO: Óxido de Zinc.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 - DEMANDA ENERGÉTICA MUNDIAL: ¿COMO SATISFACERLA SIN AFECTAR EL MEDIO AMBIENTE?

La demanda energética global actual es de aproximadamente ***13 TW*** (13×10^{12} Watts/ s) (4×10^{20} Julios/ año) y sigue creciendo a medida que aumenta la población mundial y el número de dispositivos que funcionan a base de energía.[1] Si bien el sol provee a la tierra con abundante energía, que es utilizada por plantas, animales y bacterias para suplir sus necesidades energéticas, en la actualidad la energía solar y en general cualquier tipo de energía renovable es un factor relativamente poco importante en la producción de energía global. En su lugar, los combustibles fósiles -indirectamente formados por energía solar- son la fuente de energía más importante, ya que son responsables del 80 % de la producción energética mundial, aproximadamente.[2] Sin embargo, la aplicación a gran escala de combustibles fósiles ha producido diversos problemas medioambientales, debido a la generación de residuos contaminantes como el dióxido de carbono, los óxidos nitrosos y los óxidos sulfúricos (*Figura 1*). La concentración de dióxido de carbono en la atmosfera terrestre se ha acrecentado marcadamente desde la revolución industrial, causando un aumento del efecto invernadero que genera cambios en el clima global, como lo son el derretimiento del hielo ártico, aumento en la temperatura media oceánica y tormentas tropicales más fuertes, entre otros problemas.[3] Por otra parte, los óxidos nitrosos y sulfúricos son responsables de la llamada lluvia ácida, la cual tiene grandes efectos tanto en la piedra como en los bosques de diversas partes del mundo. Además de la polución ambiental, otro factor importante a tener en cuenta son las limitadas reservas de combustibles fósiles, ya que se estima que en los próximos 200 años se agotaran las provisiones de carbón en el mundo.[4,5]

Figura 1: *Consecuencias del uso indiscriminado de combustibles fósiles.*

Siguiendo en el curso de las energías no renovables encontramos las de fisión y fusión nuclear, pero estas alternativas no son buenas al presente debido a los terribles problemas medioambientales que genera el almacenamiento de los residuos nucleares. La energía de fusión nuclear seria un potencial candidato para el futuro debido a la enorme cantidad de reservas de tritio y deuterio, pero la indeseable producción de residuos radioactivos y la incertidumbre acerca de la disponibilidad de los reactores de fusión en los próximos años, dificultan su desarrollo.[6]

Retomando en el área de las energías alternativas renovables, podemos mencionar las que provienen de la tierra, el viento, el agua y el sol. En la actualidad, la energía

geotérmica produce más de 8 GW de potencia, con la oportunidad de extraer aun más, explorando áreas profundas de la corteza terrestre. Sin embargo, la explotación de este tipo de energía trae aparejada, además de un desbalance energético en capas profundas de la corteza terrestre, la emisión de pequeñas cantidades de oxido nitroso, dióxido de carbono y sulfuros, lo cual produce diversos grados de corrosión, afectando la estabilidad del medioambiente.

La energía eólica producida por el viento no genera emisiones de gases que afecten el medioambiente, pero solo puede ser utilizada efectivamente en un número limitado de ubicaciones, produciendo en ellas un efecto muy negativo sobre la avifauna propia del lugar. Además, los costos de instalación de los parques eólicos son elevados y se requieren grandes áreas para su establecimiento.

La energía hidroeléctrica considerada renovable y limpia, a pesar del efecto negativo que produce sobre la fauna ictícola, posee una capacidad de producción que ha sido esencialmente maximizada y su obtención está sujeta a la disponibilidad de fuentes.

La energía proveniente del sol es una fuente constantemente renovable (al menos en la escala geológica del tiempo) y de los $1{,}76 \times 10^{5}$ TW de potencia que llegan a la tierra, 600 TW lo hacen en áreas donde la colección de energía solar es posible. Además, no produce ruido, emisiones nocivas o gases contaminantes.

Existen dos estrategias principales para convertir la luz solar en energía utilizable. Una forma es mediante el uso de convertidores fototérmicos, que transforman luz en calor, el cual puede ser utilizado para la producción de agua caliente de uso domestico o calefacción. Otra forma es mediante el uso de convertidores fotovoltaicos, o celdas solares, que utilizan la luz para producir directamente electricidad. Es muy importante destacar que el intenso esfuerzo en investigación realizado en el área de las celdas solares ofrece un continuo incremento de las eficiencias alcanzadas, lo que diferencia este tipo de energía limpia y renovable con las mencionadas anteriormente.

En la *Figura 2* se pueden observar fotografías de diferentes fuentes de producción de energía renovable, como son la energía eólica, hidráulica, geotérmica y solar.

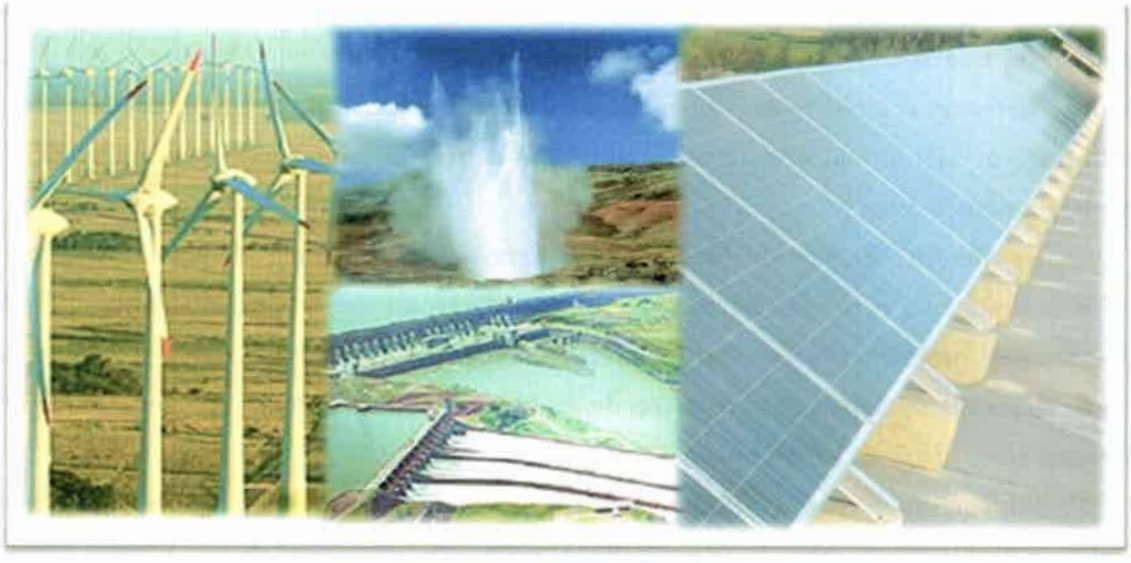


Figura 2: *Imágenes de diversas fuentes de energía renovable.*

1.2 - DESARROLLO DE LOS DISPOSITIVOS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR

El efecto fotovoltaico fue descubierto en 1839, cuando Becquerel observó que se podía generar un voltaje iluminando dos electrodos de metal inmersos en un electrolito redox. En 1877 se encontraron efectos similares utilizando selenio en estado sólido. En 1914 celdas solares basadas en selenio convertían la luz solar en electricidad con una eficiencia del 1%.[7,8] La explicación de este efecto es la siguiente: Cuando los fotones incidentes golpean los electrodos, algunos electrones se desprenden de la red y son deslocalizados, generando también el hueco correspondiente. Como los electrones y huecos se mueven en direcciones opuestas, se establece una pequeña corriente. Este efecto se observó en casi todos los materiales sólidos de esa época, pero recién en 1954 se construyó la primera celda solar de silicio cristalino.[8] Durante las décadas de 1960 y 1970 la tecnología de las celdas solares de silicio emergió como fuente de energía alternativa y el

incremento en la producción resultó en un decrecimiento de los costos, impulsando de esta forma su utilidad. Como en la industria de la microelectrónica, la tecnología solar se esfuerza constantemente para obtener mejores dispositivos, solo que en lugar de minimizar el tamaño la motivación es una mayor eficiencia y un menor costo.

En la **Figura 3** se puede observar cómo ha evolucionado en el tiempo la tecnología de las celdas solares a partir del descubrimiento fotoeléctrico.

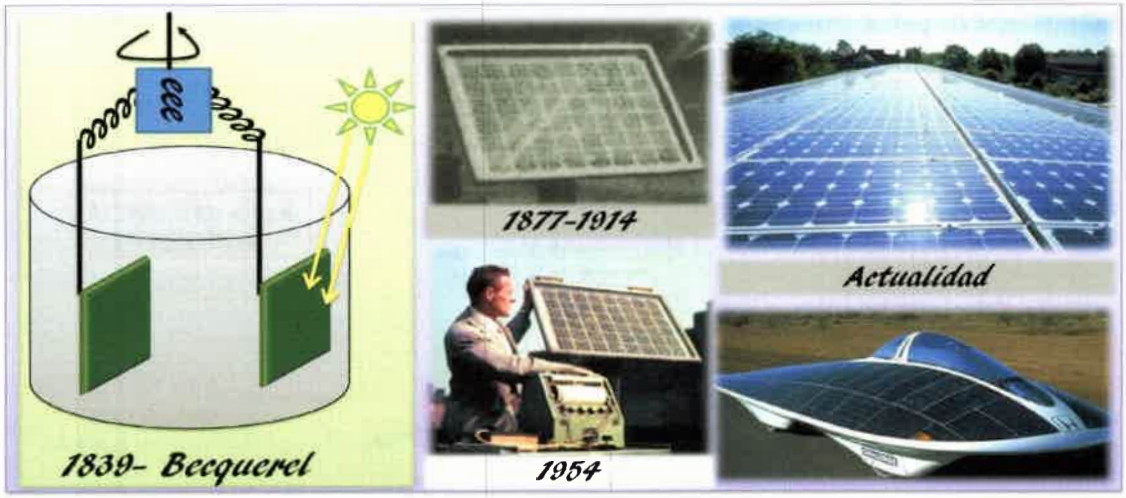


Figura 3: *Evolución cronológica de los dispositivos de conversión de energía solar.*

Desde el advenimiento de la energía solar como una tecnología factible para la producción de energía eléctrica han surgido diferentes movimientos o generaciones que son clasificadas de acuerdo con el orden cronológico en el que se descubrieron. La primera generación y la más antigua, está basada casi exclusivamente en la tecnología de silicio monocristalino, pero también incluye GaAs e InGaP. Esta tecnología es la más madura y avanzada del mercado, con eficiencias cercanas al 25 %,[9] aunque en la actualidad existen celdas denominadas de triple juntura que poseen hasta un 32% de eficiencia, pero su aplicación es espacial. La segunda generación de celdas solares que data de 1976 [10] consiste

en materiales de bajo costo como lo son el silicio amorfo y CdS, InSe, $CuInSe_2$ y CdTe policristalinos. Los dispositivos construidos con este tipo de materiales son mucho más económicos que los de primera generación pero las eficiencias obtenidas son menores, y en el intento de mejorarlas se incrementa el costo de manufacturación. Luego surge la tercera generación de celdas solares, con una tecnología bastante diferente ya que se trabaja con películas delgadas y amorfas y está caracterizada por bajo costo y alta eficiencia. Este tipo de celdas se centra en una eficiente utilización del espectro solar para aumentar el rendimiento. En el **Esquema I** se resumen las principales características de las tres generaciones de celdas solares.

Esquema I: *Principales características de las tres generaciones de celdas solares.*

Así como podemos organizar los diferentes tipos de celdas de acuerdo con su fecha de invención, también se puede organizar los distintos tipos de celdas solares en base a los materiales constituyentes de las mismas, encontrándose: Celdas Solares Inorgánicas, Celdas Solares Orgánicas y Celdas Solares Hibridas como se muestra en el

Esquema **II.**

Las *celdas solares inorgánicas*, tales como las basadas en silicio y compuestos de los grupos III y V, son las celdas solares dominantes del mercado con una eficiencia de conversión de hasta el 25%. Estas celdas típicamente están compuestas por dos electrodos metálicos que poseen una unión p-n y una capa antireflexión opcional, como se muestra en el

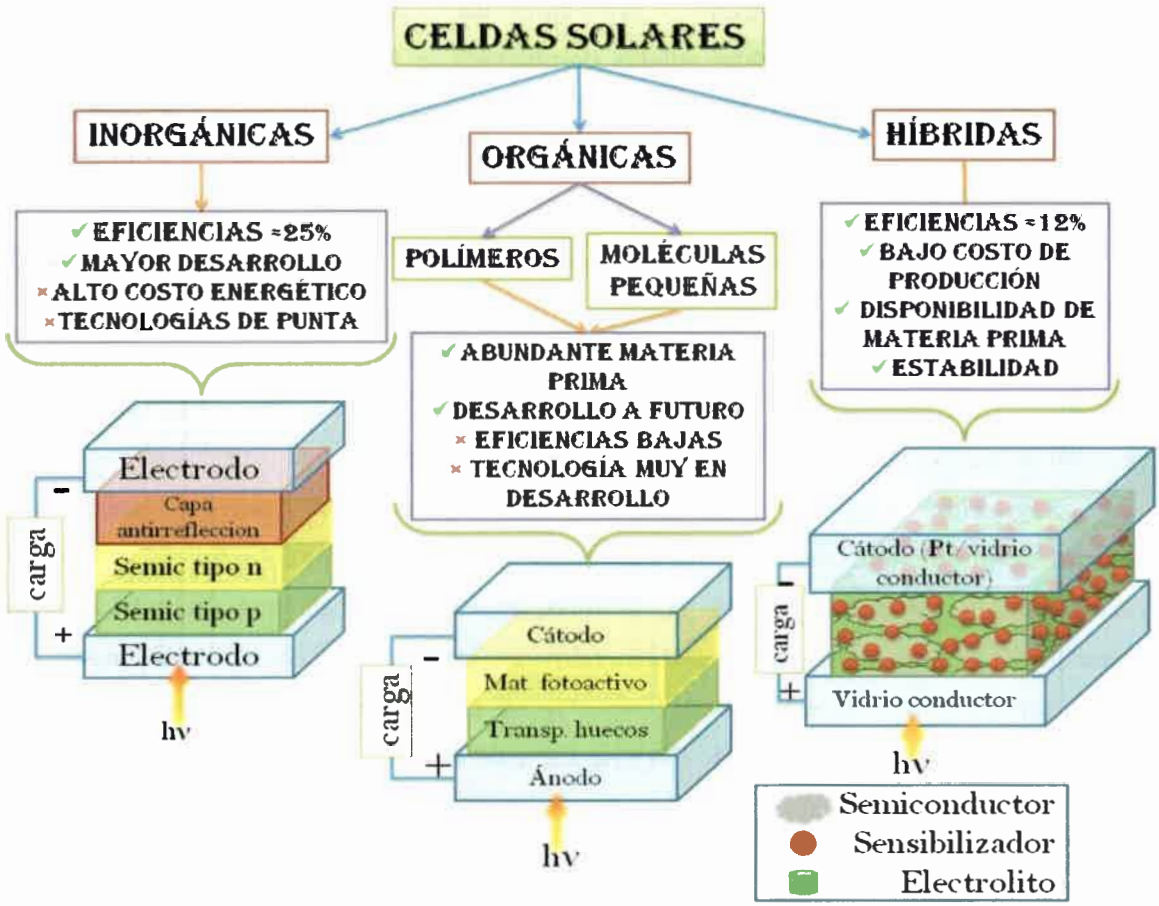
Esquema **II**. Esta categoría incluye las generaciones 1 y 2 mencionadas anteriormente.

Aunque las celdas solares inorgánicas gobiernan el mercado, los procesos de manufacturación involucrados como lo son el alto vacio, numerosos pasos litográficos, etc., generan elevados costos de producción y consumo energético.[11,12]

Las *celdas solares orgánicas* pueden ser divididas en dos categorías, según estén basadas en polímeros o en pequeñas moléculas. Las celdas solares orgánicas basadas en polímeros son flexibles y fáciles de fabricar, mientras que las que están basadas en pequeñas moléculas son estables.[13] Generalmente están compuestas por un ánodo que puede ser un vidrio o un plástico conductor sobre el cual está depositada una capa transportadora de huecos y sobre ella una capa de algún material fotoactivo. Luego el sistema se cierra con un cátodo metálico, generalmente calcio o aluminio, como se muestra en el

Esquema **II**. Estas celdas se clasifican dentro de lo que son la tercera generación de celdas solares, donde se utilizan capas delgadas y amorfas de diversos materiales.

Las celdas solares orgánicas tienen una relativamente baja eficiencia de conversión de energía y aún no han entrado en el mercado comercial, quizás debido a que son muy nuevas y relativamente poco eficientes.



Esquema II: *Clasificación de las celdas solares de acuerdo con sus materiales componentes.*

El tercer tipo de celda solar es una celda solar hibrida. Quizá, la más representativa en este área sea una celda solar sensibilizada por colorante (*Dye Sensitized Solar Cells, DSSC*). A su vez, para las DSSC existen diferentes clasificaciones de acuerdo con la naturaleza de los materiales componentes como lo son el colorante o el electrolito redox utilizado. La mayor eficiencia de conversión de energía obtenida para las DSSC es de 12,3 %.[14]

Una DSSC típica está compuesta por electrodo de trabajo que es un vidrio conductor sobre el cual se ha depositado una capa de un oxido semiconductor nanoporoso,

un colorante o sensibilizador adsorbido sobre este electrodo de trabajo, un mediador redox y un contraelectrodo formado por un vidrio conductor sobre el cual se ha depositado un metal, en una configuración sándwich como se muestra en el **Esquema II**. Estas celdas pueden ser clasificadas dentro de lo que son la tercera generación de celdas solares, donde se utilizan capas delgadas y amorfas de diversos materiales.

En la actualidad la mayor parte de la investigación en dispositivos fotovoltaicos está dirigida hacia estas celdas híbridas de la tercera generación, las cuales pueden ofrecer dispositivos de alta eficiencia a un costo económicamente viable.

1.3 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE.

Para el presente trabajo de tesis son de particular interés las celdas que operan bajo el mecanismo de sensibilización espectral. Los primeros resultados atractivos acerca del aumento del efecto fotovoltaico de un electrodo semiconductor por un sensibilizador datan desde 1887. En analogía al efecto de sensibilización en fotografía, Moser encontró que los electrodos de haluros de plata daban fotovovoltajes más altos en presencia del colorante eritrosina.[15] A partir de esto se concluye que el paso inicial en la sensibilización por colorantes en fotografía y en fotoelectroquímica es el mismo, es decir, la inyección de electrones fotoinducida. En la década de 1960, Gerischer comienza a estudiar la sensibilización espectral o por colorante de forma sistemática en sus laboratorios,[16,17] mientras que la primera demostración de que la sensibilización podía ser utilizada con fines prácticos en la generación de energía en forma no convencional fue realizada por H. Tributsch en el año 1972.[18,19]

Como se mencionó anteriormente, una de las formas de producir energía eléctrica a partir de energía solar es mediante el uso de electrodos semiconductores, tales como los de silicio, los cuales son utilizados como celdas solares en satélites artificiales.[20] Sin embargo, un problema persistente en el uso de fotocatálisis a través de semiconductores en la conversión de energía solar, es la falta de un fotocatalizador que sea estable durante largos períodos de operación, y tenga respuesta en la región de largas longitudes de onda del

espectro visible.[21] Una posible solución a estos problemas es el uso de colorantes estables, que absorban radiación en la zona espectral requerida.[22,23]

Los óxidos metálicos semiconductores como lo son el oxido de zinc y los dióxidos de estaño y titanio (ZnO, SnO_2, TiO_2) tienen un *band gap* de 3,2 eV, por lo que solo absorben radiación hasta 380nm aproximadamente.[24] En principio, la utilización de la región visible del espectro solar por parte de estos óxidos semiconductores puede ser producida mediante la deposición en la superficie (por adsorción física, química o unión covalente) de colorantes estables que absorban radiación en la región espectral deseada.[21,25] Debido a que estos colorantes actúan como dadores o aceptores de electrones en estado excitado, es posible generar fotocorriente utilizando luz cuya energía sea menor que el "band-gap" del semiconductor.[26,27]

Sin embargo, una complicación que presentan los dispositivos que funcionan bajo el mecanismo de sensibilización espectral es que sólo la primera monocapa del colorante realiza en forma efectiva la inyección de cargas. En los últimos años se comenzaron a desarrollar películas finas de semiconductores, preparadas a partir de soluciones coloidales. Utilizando partículas semiconductoras cuyo diámetro sea del orden de los nanómetros se logra aumentar considerablemente el área efectiva para el proceso de fotocatálisis, ya que éstas poseen una estructura altamente porosa, y pueden ser modificadas fácilmente por medio de colorantes, cuplas redox y partículas conductoras de bajo "band-gap". El uso de electrodos de gran área efectiva está relacionado con las estructuras que presentan la mayoría de las membranas biológicas, donde se encuentran los centros de reacción fotosintéticos, las cuales permiten maximizar la captación de la energía solar.[28]

El mecanismo de funcionamiento de una DSSC se puede describir como sigue: el sensibilizador absorbe luz e inyecta un electrón en la banda de conducción del electrodo semiconductor generando una fotocorriente anódica. Luego el sensibilizador oxidado es reducido por el mediador redox, y este último es reducido en el contraelectrodo cerrando de esta forma el circuito.[29] El proceso completo es mostrado en la *Figura* 4. La función del mediador redox o reductor de sacrificio es suprimir el proceso de recombinación entre el electrón fotoinyectado y el catión del colorante oxidado, favoreciendo de esta forma la eficiencia de inyección de cargas.

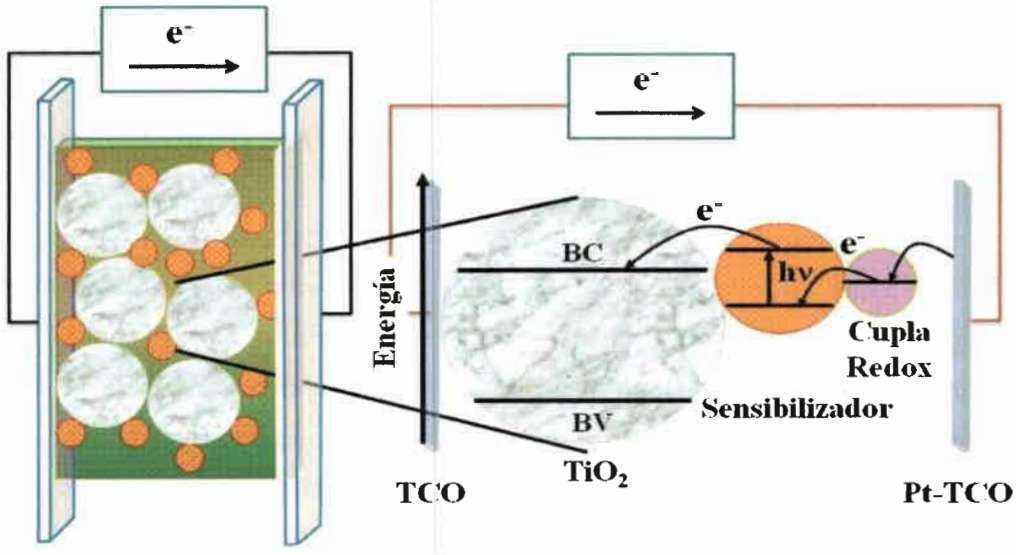


Figura 4: *Mecanismo de sensibilización espectral.*

Se ha demostrado que se puede aumentar la eficiencia de generación de corriente por fotón incidente usando TiO_2 nanoestructurado y diferentes complejos organometálicos como sensibilizadores.[30,31] Sin embargo, no fue sino hasta 1991 cuando M. Grätzel y B. O'Regan reportaron un importante incremento en la eficiencia de conversión de energía en celdas solares basadas en sensibilización espectral.[28,32,33] Para esto utilizaron complejos de rutenio como cromóforo (di-tetrabutilamonio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil- 4,4'-dicarboxilato) rutenio II (conocido como N719)[34] y cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil -4,4'- dicarboxilato)- rutenio II (conocido como N3)[35]) adsorbido sobre electrodos semiconductores formados a partir de nanopartículas de TiO_2 (Diámetro promedio ~50 Å) y utilizaron como cupla redox un electrolito a base de iodo debido a su adecuado potencial redox.[36] El contraelectrodo de encarga de catalizar la regeneración del I^- oxidado, siendo el platino el material más ampliamente utilizado para la construcción del mismo. Una eficiente regeneración del I^- oxidado incrementa la velocidad de difusión de I^- y finalmente aumenta la velocidad de reducción del sensibilizador oxidado.

Este tipo de dispositivos ha tenido un amplio interés, tanto científico como tecnológico, porque han logrado eficiencias elevadas y largos tiempos de estabilidad.[37,38]

1.4 - APLICACIONES DE LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE.

Debido a que las celdas solares sensibilizadas por colorantes tienen la ventaja de ser livianas, poseer bajo costo y ser flexibles, están siendo fabricadas para aplicaciones en los dispositivos de consumo. Por ejemplo, las DSSC son integradas como estaciones de carga en mochilas o dispositivos electrónicos portátiles, como se muestra en las *Figura 5 a y b.* Samsung ha construido baterías de DSSC para teléfonos móviles con un costo de entre un tercio y un quinto de los ya existentes productos fotovoltaicos basados en silicio.[39,40]

El funcionamiento de las DSSC es menos sensible a las condiciones de iluminación comparada con las celdas solares inorgánicas ya que debido a la rugosidad de la superficie del electrodo de trabajo, este puede absorber la luz incidente desde diferentes direcciones. Por lo tanto, son capaces de proporcionar electricidad aún en condiciones de baja iluminación, como se muestra en la *Figura 5-c*. En la misma se puede observar como por medio de un pequeña iluminación, ya sea interna o externa aplicada al dispositivo de conversión de energía, se genera una potencia eléctrica que puede producir iluminación o bien hacer funcionar un ventilador.[41]

Por otra parte, la energía fotovoltaica integrada, la cual emplea dispositivos fotovoltaicos en estructuras de construcción tales como ventanas, claraboyas, techos y paredes para generar y almacenar energía eléctrica, puede ser beneficiada con el uso de celdas solares sensibilizadas por colorante debido a su flexibilidad, fácil instalación y buen funcionamiento. La *Figura 5-d* muestra ejemplos de cómo se puede integrar las DSSC en ventanas y techos de casas y edificios.[42,43]

(a)

(b)

(c)

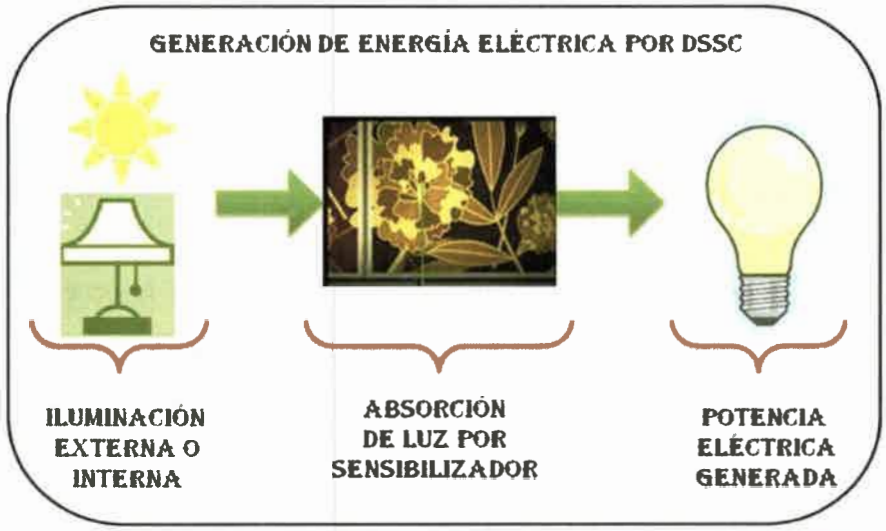

GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA POR DSSC
ILUMINACIÓN EXTERNA O INTERNA
ABSORCIÓN DE LUZ POR SENSIBILIZADOR
POTENCIA ELÉCTRICA GENERADA

Figura 5: *Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes integradas en: (a) Mochilas y (b) dispositivos electrónicos portátiles, (c) lámparas y ventiladores y (d) integradas en ventanas y techos.*

1.5 - CAMBIOS PENDIENTES PARA LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE.

Aunque las celdas solares sensibilizadas por colorantes tienen las ventajas de tener flexibilidad, transparencia, bajo costo y fácil fabricación, aún no están disponibles comercialmente a gran escala.

Como se dijo anteriormente, la mejor configuración que se ha encontrado contiene un ánodo de nanopartículas de TiO_2 sobre el cual hay un colorante a base de rutenio adsorbido, como N719 o N3, un mediador redox y como cátodo un contraelectrodo de platino, en una configuración sándwich. Sin embargo, es probable aún existan muchos cambios remanentes que permitan aumentar su viabilidad comercial ya sea por el incremento de la eficiencia o bien por una disminución aun mayor de los costos de los materiales constituyentes.

BIBLIOTECA UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

La máxima densidad de corriente obtenida para las DSSC es de 18,2 mA/cm^2,[44] la cual es en general mucho más baja que la obtenida para las celdas solares inorgánicas, especialmente las basadas en silicio. Un componte clave en el diseño de las DSSC es el electrodo de trabajo nanoporoso, con un tamaño de poro de aproximadamente 20 nm y una porosidad del 50%.[45] Pero, a pesar de que estos nanoporos incrementan la carga del colorante y mejoran la absorción de luz así como la interpenetración del electrolito líquido; también generan una interfase no uniforme, con bordes y defectos denominados trampas, las cuales suprimen los electrones por recombinación, disminuyendo así la corriente obtenida.[46] En una DSSC con una cupla redox de I^-/I_3^- en circunstancias ideales, la recombinación interfacial ocurre en microsegundos, lo cual es mucho más lento que el transporte de electrones dentro la capa nanoporosa.[47] Sin embargo, la realidad es que los defectos en las nanopartículas disminuyen marcadamente la velocidad de transporte del electrón, lo cual resulta en perdidas internas. Las perdidas ocurren en la interfase TiO_2/ electrolito, donde los electrones recombinan con el colorante oxidado o bien con el I_3^- antes de contribuir con la corriente externa.

La limitada absorción de luz es otro factor que disminuye la densidad de corriente. En una DSSC típica, la gran área superficial del electrodo de trabajo nanoporoso incrementa la absorción de luz unas 700 veces comparado con la superficie suavizada de un electrodo cristalino,[28] sin embargo esta medida no es suficiente. Así es que con el fin de mejorar la absorción de luz, se deben sintetizar sensibilizadores con altos coeficientes de absorción. El coeficiente de absorción de luz describe la capacidad de una especie química de absorber luz a una longitud de onda específica.[48] Existen diferentes tipos de colorantes que pueden ser utilizados en DSSC, como los organometálicos, o los orgánicos o inorgánicos puros. Los colorantes basados en Rutenio (II) como el N719 o N3 son del tipo organometálicos, y son con los cuales se han obtenido los mejores resultados para las DSSC. Óptimamente, un sensibilizador excelente para las DSSC debe absorber en la mayor parte del espectro visible, unirse fuertemente a la superficie del semiconductor, tener un potencial redox suficientemente alto para la regeneración posterior a la excitación y debe ser estable por muchos años a la exposición de la luz solar. Los complejos de rutenio cumplen con muchos de estos requisitos. Sin embargo presentan dos problemas

fundamentales, un bajo coeficiente de absorción y un elevado costo. Un coeficiente de extinción relativamente pequeño (N719: 14000 M^{-1} cm^{-1}) limita la cantidad de radiación que se puede captar de la luz solar, y por lo tanto la eficiencia que se puede obtener. Respecto del costo de estos colorantes, debido a que el Rutenio es un metal raro, poco abundante y por lo tanto caro, se disminuye la viabilidad de la producción de celdas solares sensibilizadas espectralmente a gran escala.

Por lo expuesto anteriormente, el principal propósito de esta tesis es trabajar en la búsqueda de nuevos sensibilizadores que procuren en un futuro cercano la producción de celdas solares eficientes como una alternativa viable para el abastecimiento de energía.

Porfirinas, ftalocianinas y naftalocianinas, que son colorantes del tipo organometálico, presentan interesantes características para su aplicación en DSSCs. Estos sensibilizadores poseen sistemas conjugados-π extendidos que les confieren distintas longitudes de onda de absorción, al mismo tiempo que presentan elevados coeficientes de extinción y excelente estabilidad tanto química como térmica frente a la luz solar. Además la incorporación de diversos grupos funcionales situados en posiciones estratégicas permite la modificación de las diferentes propiedades que presentan estos colorantes. [24,49-61]

La aplicación de sensibilizadores inorgánicos, como QD-CdSe y NR-CdSe como receptores de luz es de particular interés debido a la capacidad de sensibilizar distintas regiones del espectro solar. La utilización de QD-CdSe en DSSC ha sido ampliamente estudiada por diversos grupos de investigación debido a que poseen altos coeficientes de extinción y pueden generar múltiples portadores de carga por fotón incidente. Además la capacidad de sufrir cuantización por tamaño es una excelente propiedad que permite el máximo aprovechamiento de la radiación solar que llega a la tierra.[62-65] Por otra parte, a pesar de que aún no hay evidencia acerca de la utilización de NR-CdSe en DSSCs, estas poseen interesantes características para ser utilizadas con este fin, debido a que no solo tiene propiedades similares a QD-CdSe sino que además, las nanopartículas con forma de varilla poseen una elevada fracción de sus átomos constituyentes sobre su superficie, permitiendo que sus portadores de carga interactúen con el medio ambiente circundante, tal como es el caso de procesos redox y transferencia de energía, los que son de especial interés en la sensibilización espectral. [66-68]

Por otro lado, la utilización de sensibilizadores puramente orgánicos es muy interesante debido a que por su abundancia en la naturaleza permiten la producción de colorantes mucho más económicos. Además, los sensibilizadores que poseen la configuración donor-puente conjugado-aceptor tienen la capacidad de generar un estado de separación de cargas intramolecular bajo iluminación, lo cual los hace muy interesante para aplicarlos en DSSC, debido a que este estado puede ser utilizado para generar efectos fotoeléctricos con alta eficiencia.[69,70] Conjuntamente, el diseño de los colorantes puede ser tal que la fracción aceptora de electrones se encuentre integrada al grupo de anclaje hacia el óxido semiconductor, mientras que la fracción donora de electrones debe quedar alejada del fotoánodo para disminuir el proceso de recombinación de cargas una vez que el sensibilizador se encuentra fotooxidado.[71,72]

Finalmente, es importante mencionar que en celdas sensibilizadas por nanopartículas semiconductoras, la elección del electrolito es crítica en la determinación de la estabilidad y eficiencia total de la celda.[73,74] Desafortunadamente, el electrolito redox más eficiente y conocido, I^-/I_3^-, no puede ser utilizado en celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos coloidales debido a que se produce la disolución espontánea de los mismos, reduciendo de esta manera la estabilidad de la celda, lo que determina la obtención de eficiencias muy bajas. Por este motivo se han realizado muchos ensayos para reemplazar la cupla I^-/I_3^-, utilizando SNa_2 u otros materiales transportadores de huecos. Se ha encontrado que un buen material transportador de huecos son los complejos de cobalto, debido a su estabilidad química, baja volatilidad y transparencia óptica en la región visible.[75,76] Además, la reversibilidad electroquímica, la relativamente fácil modificación de sus propiedades físico-químicas (por ejemplo: potencial redox, solubilidad, tamaño) y su naturaleza no corrosiva lo hacen un material favorable como cupla redox alternativa al sistema ioduro/triioduro.[77-79]

CAPITULO II

OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVOS GENERALES

El propósito del presente trabajo de tesis es el estudio de nuevos materiales con aplicación en dispositivos fotovoltaicos de conversión de energía solar en energía eléctrica que posean alta eficiencia y bajo impacto ambiental. El objetivo general es realizar el diseño, síntesis, caracterización, y evaluación de celdas solares que funcionan bajo el mecanismo de sensibilización espectral. Para cumplimentar tales propósitos se propusieron diferentes objetivos específicos que se detallan a continuación.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar los procesos básicos de transferencia de carga en los dispositivos de conversión de energía solar que funcionan en base a la sensibilización espectral de electrodos de óxidos nanoestructurados.
- Analizar la capacidad de que poseen nuevos colorantes organometálicos para ser utilizados como receptores de luz en DSSC. Con este fin, se utilizarán tres tipos de colorantes: porfirinas, ftalocianinas y naftalocianinas. Sus estructuras pueden ser observadas en la ***Figura 6***.

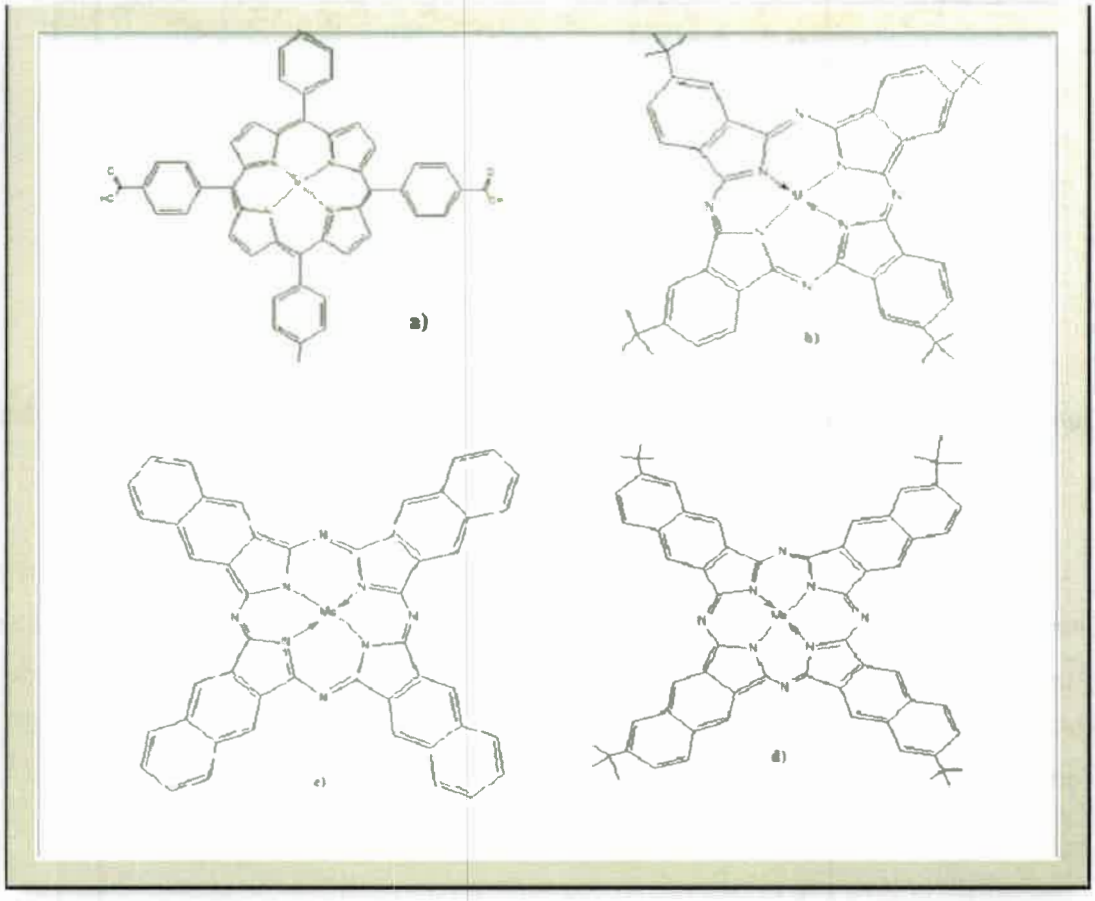


Figura 6: *Estructura general de: a) Porfirinas, b) Terbutil-Ftalocianinas, c) Naftalocianinas y d) Terbutil-Naftalocianinas.*

- Realizar la síntesis, caracterización y aplicación de nanopartículas semiconductoras, como puntos cuánticos coloidales (QDs) y nanovarillas (NR) de seleniuro de cadmio (**Figura 7**), las cuales pueden ser utilizados en la sensibilización espectral de óxidos semiconductores nanoestructurados de amplio *band gap*.

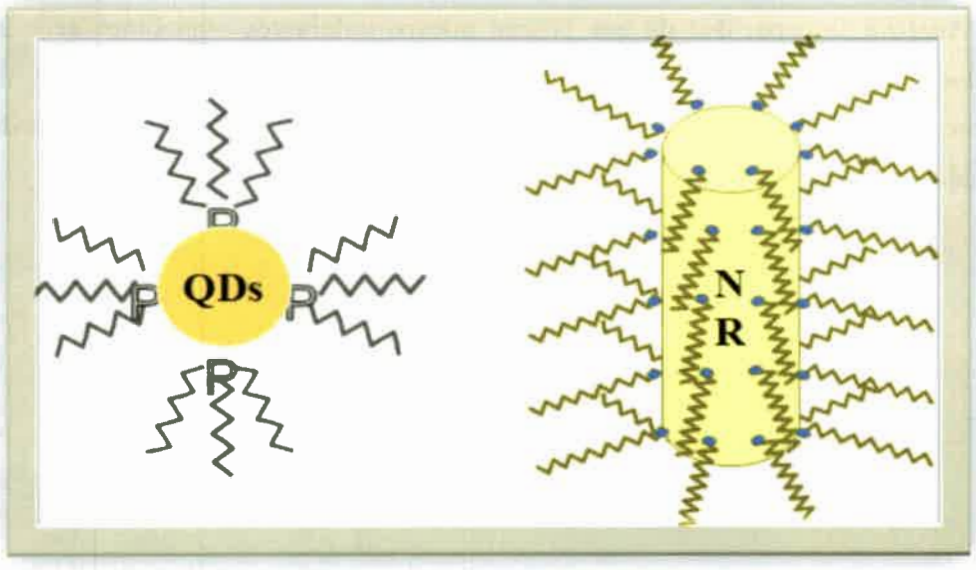


Figura 7: *Puntos Cuánticos Coloidales: QDs y Nanovarillas: NR de Seleniuro de Cadmio.*

- Analizar la capacidad de nuevos colorantes orgánicos que puedan reemplazar a los complejos organometálicos como receptores primarios de luz en DSSC. Los colorantes a utilizar presentan la configuración donor-puente π conjugado-aceptor (***Figura 8***), siendo en todos los casos grupo aceptor de electrones el acido cianoacético y el grupo donor de electrones la difenilamina (DFA).

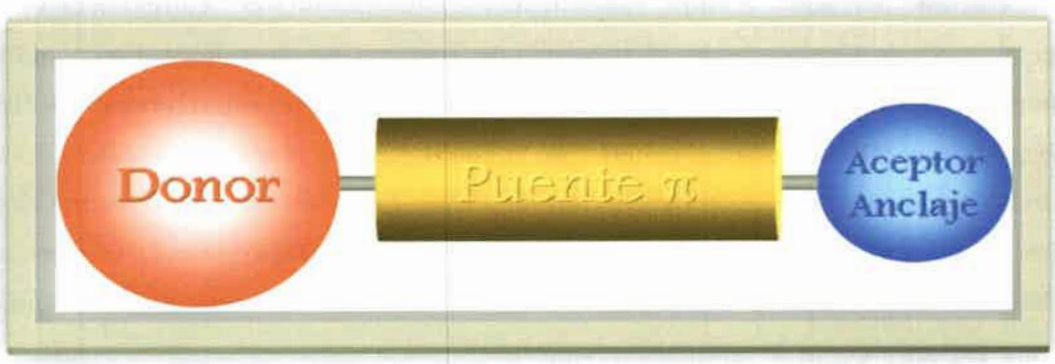


Figura 8: *Representación esquemática típica de sistema D-π-A.*

- Realizar la síntesis, caracterización y aplicación de complejos de cobalto (**Figura 9**) para ser utilizados como alternativa de electrolito redox, en las celdas solares sensibilizadas por QDs y NR.

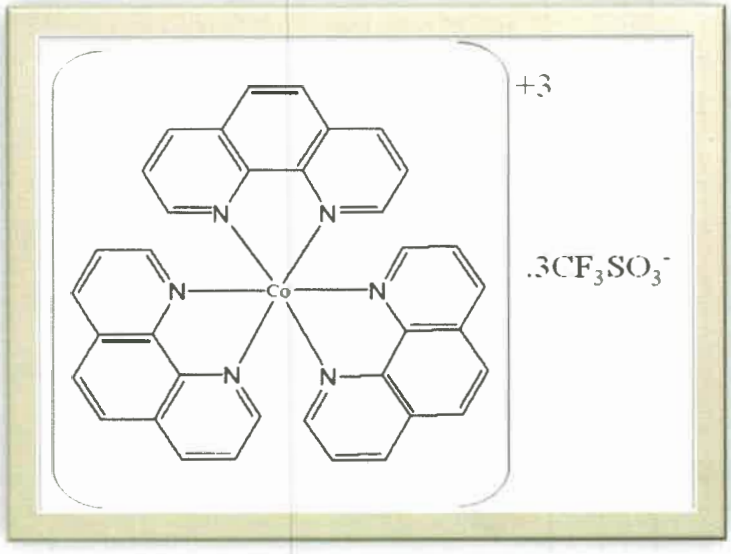


Figura 9: *Complejo de Cobalto utilizado como electrolito redox.*

- Utilizar técnicas como: Espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible, Espectroscopia de Fluorescencia, Microscopía de Transmisión electrónica, Electroquímica en solución, con el fin de estudiar y correlacionar las propiedades estructurales, fotofísicas y electroquímicas de los nuevos materiales sintéticos con sus propiedades electro-ópticas. Además para realizar la caracterización de los dispositivos fotovoltaicos ensamblados se utilizarán técnicas como Fotoelectroquímica (Curvas Corriente-Potencial, Eficiencia de Producción de Corriente por Fotón Incidente, Decaimiento de Fotovoltaje de Circuito abierto), Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial.

CAPITULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y DE FLUORESCENCIA (EMISIÓN)

3.1.1 – ABSORCIÓN DE RADIACIÓN Y ESTADOS EXCITADOS.

La absorción de radiación electromagnética por parte de una molécula se produce por la interacción que se genera entre los campos eléctricos de la radiación electromagnética y de la molécula. La radiación electromagnética es energía, por lo que cuando una molécula absorbe radiación, gana energía, la cual produce cambios en la estructura electrónica de las mismas. La estructura electrónica de una molécula puede describirse en términos del modelo de orbitales moleculares (OM), los cuales se forman por la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). Los OM formados son ocupados por electrones y poseen energías diferentes, siendo los de menor energía de enlace, mientras que los de antienlace son de mayor energía.

Cuando se produce la absorción de luz de una longitud de onda determinada por una molécula, la misma se excita, es decir, se produce la transición de un electrón de un orbital molecular ocupado, el de mayor energía, *(High Occupied Molecular Orbital, HOMO)* hacia un orbital molecular desocupado, el de menor energía, *(Low Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), (*aunque en ciertos casos puede que la transición ocurra hacia un nivel de mayor energía que el LUMO). Así tras la absorción de radiación electromagnética la molécula pasa de estar en un estado fundamental (EF) donde sus electrones se encuentran apareados, a un estado excitado (EE) donde sus electrones están desapareados. Así mismo, como el estado excitado contiene dos electrones desapareados en diferentes orbitales moleculares, éstos pueden ser del mismo spin (paralelos) o de diferente spin (opuestos).

Estos estados se denominan estados tripletes (T) y singletes (S) respectivamente, con propiedades químicas y físicas diferentes. Los estados excitados producidos por absorción de un fotón son normalmente estados singletes, debido a que la mayoría de las moléculas orgánicas tienen un estado fundamental singlete y las reglas de selección para la absorción de energía favorecen la conservación del spin durante el proceso de excitación.[80,81]

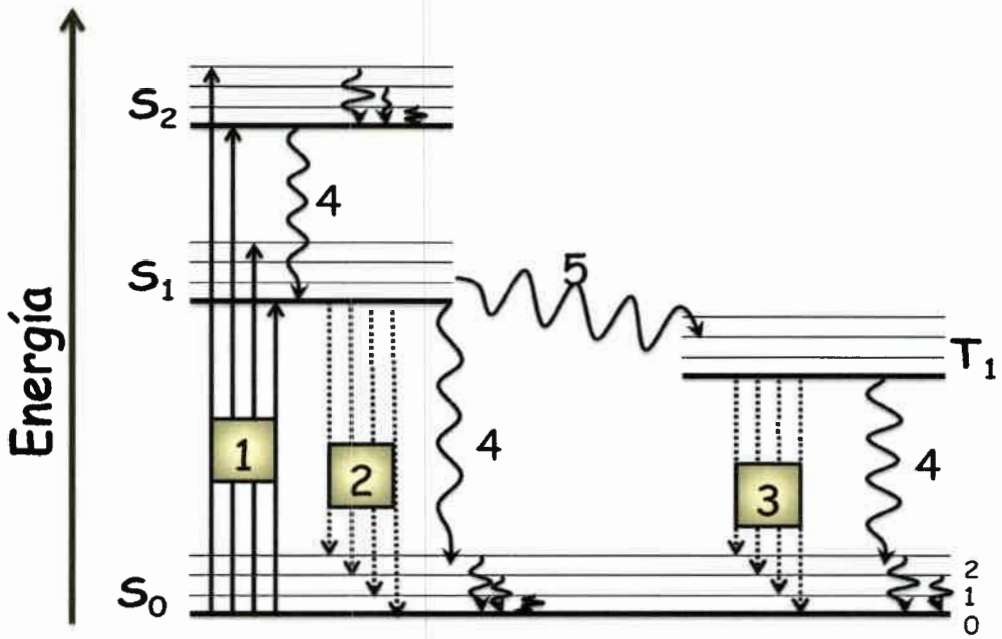
El proceso de emisión de luz de una sustancia desde el EE al EF se denomina Luminiscencia y se divide formalmente en dos categorías - Fluorescencia y Fosforescencia - dependiendo de la naturaleza del EE. Esto es, si el EE es un singlete (el electrón en EE tiene spin opuesto al electrón de EF) la vuelta al EF es permitida por spin y la emisión del fotón ocurre rápidamente. Este proceso es llamado fluorescencia. En cambio, si el EE es un triplete (los spines electrónicos del EE y EF tienen igual orientación) la vuelta al EF es prohibida por spin y la emisión del fotón ocurre lentamente. A este proceso se lo denomina fosforescencia.

3.1.2 – EL DIAGRAMA DE JABLONSKI Y LOS PROCESOS FOTOQUÍMICOS INVOLUCRADOS.

Los diagramas de Jablonski son utilizados como punto de partida en discusiones de absorción y emisión de luz debido a que los procesos que ocurren entre los EE y el EF pueden ser ilustrados en dichos diagramas, como se muestra en el *Esquema III*. En un diagrama de Jablonski los estados singletes y tripletes de los niveles electrónicos son ubicados y numerados en orden creciente de energía S_0, S_1,.....T_1, T_2,..... respectivamente (líneas horizontales gruesas). A su vez, en cada uno de estos niveles de energía electrónicos pueden existir un número determinado de niveles de energía vibracionales: 0, 1, 2, etc. (líneas horizontales delgadas).

Generalmente solo se representan los primeros estados excitados, encontrándose a los estados de la misma multiplicidad separados verticalmente - para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de luz -, mientras que los estados de diferente multiplicidad lo están vertical y horizontalmente.[82]

Debido a que es un diagrama general, se han excluido ciertos tipos de interacciones como inhibición (*quenching)* y/o transferencia de energía, los cuales modifican el aspecto del mismo.



Esquema III: *Diagrama de Jablonski.*

La absorción de luz por parte de una molécula que se encuentra en EF produce un estado singlete excitado (1). Este estado es transitorio y la energía absorbida es disipada por diferentes caminos. La eficiencia de las diferentes vías de desactivación es la que determina el tiempo de vida del EE. La pérdida de energía puede ser en forma de luz, es decir radiativamente (flechas punteadas) o en forma no radiativa (líneas onduladas). Los procesos radiativos son conocidos con el nombre de fluorescencia ($S_1 \rightarrow S_0$) (2) y fosforescencia ($T_1 \rightarrow S_0$) (3), y los procesos no radiativos son llamados de conversión interna (4) y de cruzamiento entre sistemas (5).

Desde un estado singlete excitado elevado, como S_2 en adelante, la conversión interna es normalmente más probable que la perdida de energía por fluorescencia. Este

hecho se debe a que existe un buen solapamiento entre las funciones de onda vibracionales de estados excitados elevados. En esas circunstancias, la fluorescencia tiene lugar solo desde S_1, independientemente de que cual haya sido la longitud de onda responsable de la excitación.

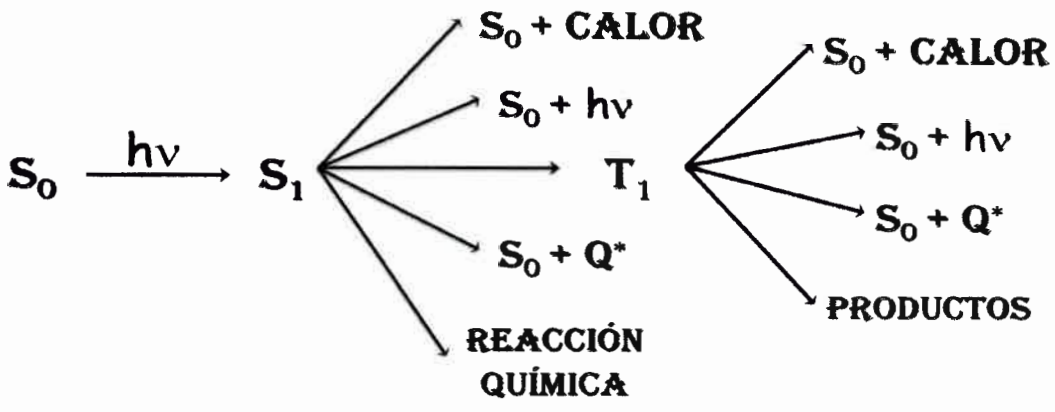
El cruce entre sistemas es un proceso en el cual se invierte el espín de un electrón excitado y da como resultado un cambio de multiplicidad en la molécula. Al igual que la conversión interna, la probabilidad de esta transición aumenta si las funciones de onda de los niveles vibracionales de dichos estados se solapan. Después del cruce entre sistemas a un estado triplete excitado la desactivación posterior puede tener lugar por conversión interna, externa o fosforescencia.

Como se observa en el *Esquema III*, el electrón promocionado a un nivel electrónico de mayor energía puede llegar a cualquiera de los diversos niveles vibracionales. Sin embargo, en disolución, el exceso de energía vibracional se pierde inmediatamente después como consecuencia de las colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y del disolvente; el resultado es una transferencia de energía y un incremento minúsculo en la temperatura del disolvente. Este proceso de relajación es tan eficaz que el tiempo de vida medio de una molécula excitada vibracionalmente es 10^{-12} s o menor, un periodo significativamente menor que el tiempo de vida medio de un estado excitado electrónicamente. Como consecuencia, la fluorescencia de la disolución, siempre incluye una transición desde el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado. Sin embargo, se producen varios picos muy próximos ya que el electrón puede volver a cualquiera de los niveles vibracionales del EF, y luego caerá rápidamente al nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental mediante una nueva relajación vibracional. Así, el espaciado entre los picos en el espectro de fluorescencia corresponde a la energía de los niveles vibracionales del EF, mientras que el espectro de absorción está relacionado con la energía de los niveles vibracionales del EE.

Una consecuencia de la eficacia de la relajación vibracional es que la banda de fluorescencia para una transición electrónica se desplaza hacia menores frecuencias o mayores longitudes de onda respecto de la banda de absorción. Además, se observa que ambos espectros están centrados alrededor de la banda 0-0 y podría esperarse que la banda

0-0 de emisión y absorción estén superpuestas. Esto último realmente es observado cuando el espectro es tomado en fase gaseosa o para un sistema extremadamente rígido, pero cuando los espectros de absorción y de emisión son tomados en solución muy rara vez se observa dicha superposición. La magnitud de la separación entre las bandas 0-0 del espectro de absorción y de emisión depende de la temperatura y de la naturaleza del solvente, y se explica teniendo en cuenta el principio de Franck-Condon.[83] Los equilibrios existentes en la caja de solvente que rodea la molécula en su estado fundamental y excitado serán afectados por los cambios de momento dipolar y de geometría en la molécula, originados con la excitación. La excitación electrónica es un proceso sumamente rápido ($\sim 10^{-15}$ s), lo que implica que, después de la absorción de luz, la molécula se encuentra rodeada por la caja de solvente del estado fundamental, la cual no tiene tiempo de reorganizarse. Como consecuencia, la interacción solvente-soluto será menos estabilizante que en el estado fundamental. Antes de que ocurra la emisión, la caja de solvente tiene suficiente tiempo para relajarse a una configuración apropiada para la especie excitada. Por lo tanto, la energía de la transición 0-0 en el proceso de emisión es menor que la de absorción, y así las bandas 0-0 se separaran.

Por otra parte, el estado excitado puede consumirse por medio de reacciones químicas, o por sufrir una transferencia de energía con otra molécula. La transferencia de energía es en general un proceso bimolecular, y frecuentemente es nombrado como "inhibición" o "*quenching*". En este proceso el estado excitado es convertido en estado fundamental en forma no radiativa por medio de una segunda molécula (inhibidor o "*quencher*", Q), la cual es excitada a un estado de mayor energía. Todos estos procesos pueden ser agrupados en un diagrama como el mostrado en el *Esquema IV*.



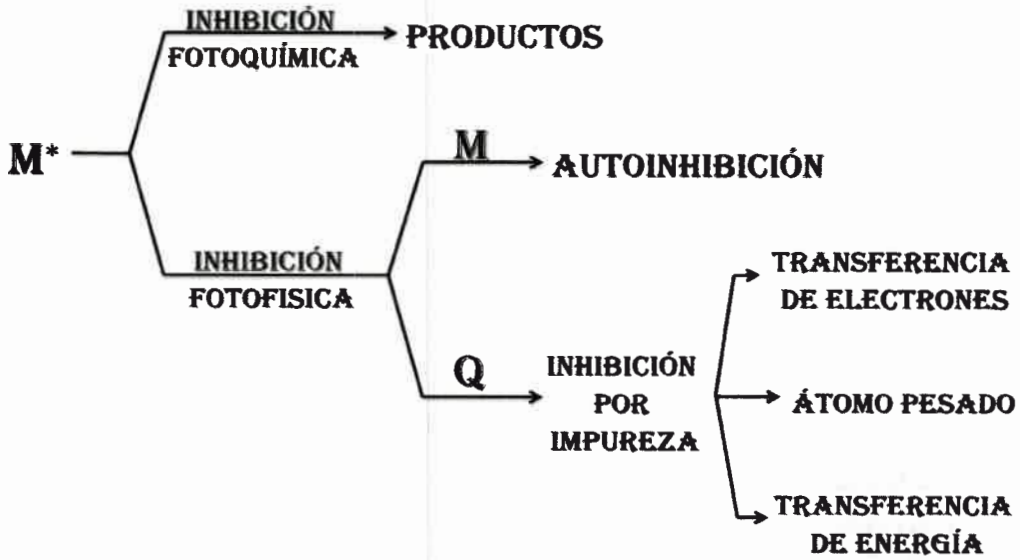
Esquema IV: *Procesos fotoquímicos que puede seguir un determinado fluoróforo.*

3.1.3 - PROCESOS Y MECANISMOS DE INHIBICIÓN DE FLUORESCENCIA.

Una sustancia que acelera el decaimiento de un estado electrónicamente excitado a su estado fundamental o a otro estado electrónico excitado de menor energía se denomina inhibidor o *"quencher"*. Por lo tanto si el estado excitado es fluorescente la inhibición se observará como una disminución de la intensidad de emisión. La inhibición de fluorescencia puede ser expresada de la siguiente manera:

$$M^* + Q \rightarrow M + Q + Energía \qquad (1)$$

donde M^* es algún estado excitado de la molécula M, y Q es el inhibidor. Esta ecuación muestra solo el proceso global, y no tiene en cuenta pasos intermedios entre el estado inicial y final. En el *Esquema V* se muestra una clasificación para distintos procesos de inhibición posibles.



Esquema V: *Clasificación para los procesos de inhibición.*

La inhibición por medio de reacciones fotoquímicas no son de interés para el presente trabajo de tesis y por lo tanto no será discutida aquí. Por otra parte, los procesos fotofísicos de inhibición de fluorescencia, los cuales no conducen a un nuevo producto, pueden ser divididos en: a) autoinhibición, en la que el inhibidor es la misma especie M; y b) inhibición por impurezas, donde el inhibidor es otra especie diferente a M. Esta última categoría puede ser subdividida en inhibición por transferencia de energía y electrones y por efecto de átomo pesado. A continuación se dará un resumen más detallado de los diferentes procesos que operan en la inhibición por impureza.

3.1.4 - TRANSFERENCIA DE ENERGÍA.

Si la molécula Q tiene un estado excitado Q^* de menor energía que M^* ($\Delta E = S_1 - S_0$, donde S_1 y S_0 son los estados excitados y fundamentales respectivamente), la energía de excitación de la molécula M^* puede ser transferida de acuerdo a la siguiente reacción:

$$M^* + Q \rightarrow M + Q^* \qquad (2)$$

La desactivación de Q^* a Q, por medio de caminos radiativos o no radiativos, completa el proceso global. En la práctica, el proceso de transferencia de energía se manifiesta en la inhibición de fluorescencia (o de la fotoquímica) asociada con M^*, y la consiguiente aparición de un nuevo estado fotoquímico característico de Q^*. El proceso de formación de un estado excitado de una molécula (Q) a partir de la absorción de fotones por parte de otra especie, es conocido también con el nombre de sensibilización.

Los principales mecanismos de transferencia de energía electrónica se muestran en el *Esquema VI.*

Esquema VI: *Principales mecanismos de transferencia de energía.*

- ***Transferencia de energía radiativa:*** La transferencia de energía entre dos moléculas puede ser representada por medio de las siguientes ecuaciones:

$$M^* \rightarrow M + h\nu \quad (3)$$

$$h\nu + Q \rightarrow Q^* \quad (4)$$

Para que este proceso funcione óptimamente, el aceptor Q debe absorber los fotones emitidos por M, por lo cual la probabilidad de la transferencia dependerá de:

- El rendimiento cuántico de emisión de la molécula M;
- El número de moléculas Q en el camino del fotón emitido;
- La capacidad de absorción de Q; y

- La extensión del solapamiento entre el espectro de emisión de M y el espectro de absorción de Q.

Este último requerimiento puede ser expresado matemáticamente por medio de la integral:[84]

$$\int_0^{\infty} F_M(\bar{\nu})\ \varepsilon_Q(\bar{\nu})\ d\nu \qquad (5)$$

Donde $F_M(\bar{\nu})$ y $\varepsilon_Q(\bar{\nu})$ son las funciones matemáticas que describen los espectros de emisión de M^* y de absorción de Q respectivamente. La eficiencia de tales transferencias también depende de la forma y el tamaño de la celda utilizada en el experimento.

La transferencia de energía radiativa frecuentemente es descripta como un mecanismo trivial, debido a su conceptual simplicidad.

- ***Transferencia de energía no radiativa:*** La transferencia de energía ocurre antes que ocurra la emisión, por lo que debe existir una interacción física entre el donor excitado y el aceptor. Las interacciones más importantes son del tipo electrostáticas (culómbicas) e interacciones de intercambio de electrones.

3.1.5 - INHIBICIÓN POR TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.

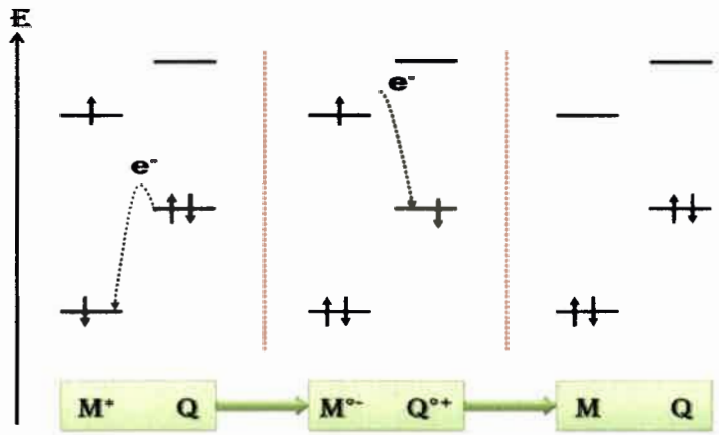
Para que una fotorreacción de transferencia de electrones donde participan dos moléculas neutras pueda considerarse como inhibición de fluorescencia por medio de un proceso fotofísico, el estado de separación de cargas que se forme debe recombinarse de forma tal que regenere los estados fundamentales de las especies de partida.

$$M^* + Q \rightarrow M^{-\bullet} + Q^{+\bullet} \rightarrow M + Q + Energía \qquad (6)$$

Por lo tanto, la inhibición de fluorescencia por transferencia de cargas es considerada como un proceso puramente fotofísico, a pesar de que involucra un cambio químico transitorio. De hecho, la transferencia de electrones es una reacción química, la

cual conduce a nuevos productos ($M^{-\bullet}$ y $Q^{+\bullet}$); estas especies pueden reaccionar para formar nuevas moléculas, en tal caso entraríamos en el campo de la fotoquímica.

En la *Esquema VII* se muestra en forma de un diagrama de Jablonski[82] la inhibición de una molécula excitada a través de un mecanismo de transferencia de electrones. En el diagrama se observa en primer lugar la formación del par iónico, en el cual se produce una recombinación de electrones que conduce a una desactivación total de la energía de excitación de la especie M^*.



Esquema VII: *Diagrama de Jablonski: la inhibición de una molécula excitada a través de un mecanismo de transferencia de electrones.*

La transferencia de electrones entre dos moléculas (M^* y Q) es un proceso importante en todas las reacciones químicas fotoestimuladas. A modo de ejemplo se pueden mencionar la fotosíntesis natural y la industria fotográfica.

El estado excitado de una molécula puede comportarse tanto como dador o como aceptor de electrones:

$$M^* + Q \rightarrow M^{+\bullet} + Q^{-\bullet} \quad \text{ó} \quad M^* + Q \rightarrow M^{-\bullet} + Q^{+\bullet} \qquad (7)$$

Estas propiedades de dador-aceptor son relativas, la dirección de la transferencia de electrones depende del balance de energía de la reacción. La pérdida de un electrón por M (

$M \rightarrow M^{\bullet +} + e^-$) es un proceso de oxidación electroquímico, y es caracterizado por el potencial de oxidación E_{ox}. Similarmente, E_{red} es el potencial de reducción de la reacción $Q + e^- \rightarrow Q^{\bullet -}$. Por lo tanto, la transferencia de electrones de M* a Q es equivalente a la combinación de las reacciones de oxidación y reducción:[85]

$$\Delta G / nF = E_{ox} - E_{red} + C - E^* \quad (8)$$

Donde E^* es la energía del estado excitado involucrado en el proceso fotoinducido. El término adicional C, representa la energía electrostática ganada cuando los dos iones ($M^{\bullet +}$ y $Q^{\bullet -}$) se acercan desde una distancia infinita a la distancia a la que ocurre la transferencia de electrones. Esta corrección es necesaria puesto que los potenciales de oxidación y reducción son medidos independientemente. Esto significa que la diferencia E_{ox} - E_{red} se aplica entre moléculas independientes, separadas por una distancia infinita. En el presente ejemplo se producirá una estabilización electrostática entre las especies opuestamente cargadas.

El término C, utilizando un modelo Coulómbico, se define simplemente como $C = qq'/r\varepsilon$, donde q y q' son las cargas de los iones, las cuales están separados por una distancia r en un solvente de constante dieléctrica ε. Esta ecuación no es válida para distancias muy pequeñas, donde no es posible que se encuentre solvente entre ambas cargas, y C se representa por medio de la siguiente modificación $C = qq'/r$.[85]

En muchos casos es necesario el contacto directo entre las moléculas dadora y aceptora para que ocurra una eficiente transferencia de electrones. Esto se debe al tiempo de vida corto del estado excitado, que en muchos casos es del orden del tiempo de encuentro, gobernado por la difusión de las moléculas. Sin embargo, es posible que ocurran transferencias de electrones entre moléculas distantes. Esto es por medio de distintos mecanismos, tales como el salto de electrones ("electron hopping"), efecto túnel ("electron tunnelling") y superintercambio ("superexchange").[86]

Un caso de transferencia de electrones fotoestimulada de interés particular para esta tesis es aquel en que el dador y el aceptor de electrones se encuentran unidos por medio de un enlace covalente, de forma que ambos son parte de una única molécula. En estos

sistemas se puede controlar la geometría y la distancia entre ambas especies por medio de espaciadores (formados por enlaces insaturados), los cuales se comportan como conductores eléctricos (*Figura 10*). La transferencia de electrones puede ocurrir a distancias tan largas como 20 Å, como resultado de la interacción a través del enlace.

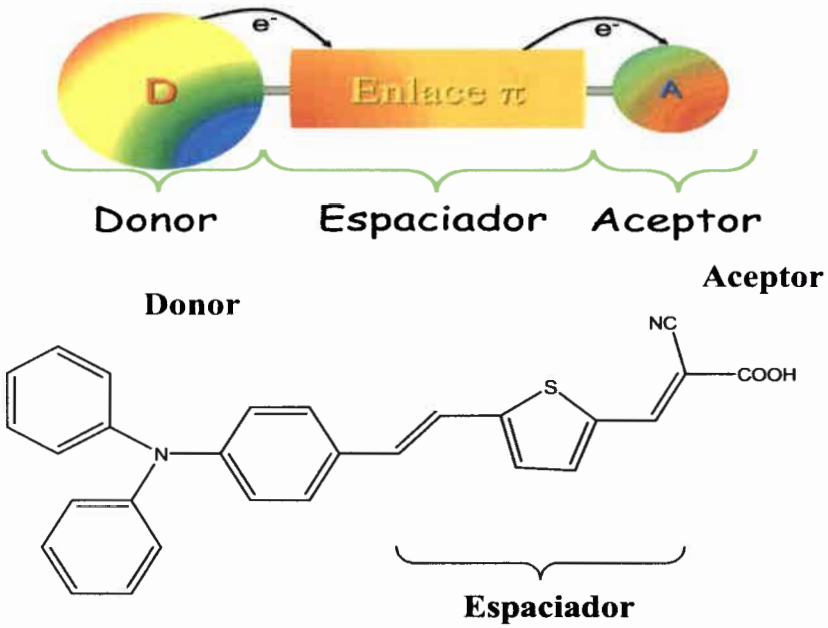


Figura 10: *Diagrama y Ejemplo de una molécula constituida por dos cromóforos (uno dador y otro aceptor de electrones) separados por un espaciador rígido utilizada para el estudio de transferencia de electrones intramolecular en DSSC.*[87]

En conclusión, para que ocurra una transferencia de electrones fotoestimulada de carácter eficiente, en muchos casos es necesario un contacto directo entre ambas moléculas. Sin embargo, como hemos visto, también es posible obtener estados de separación de cargas en sistemas unidos por espaciadores adecuados, ya que los mismos o bien permiten una apropiada interacción electrónica entre el dador y el aceptor, o le confieren una geometría adecuada al sistema. En el apartado ***3.3.11,*** se discuten los procesos de transferencia de electrones de moléculas sobre electrodos semiconductores.

Mayor detalle sobre procesos fotoquímicos y fotofísicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Principles of Fluorescence Spectroscopy

Third Edition, 2006

Joseph R. Lakowicz

University of Maryland School of Medicine

Baltimore, Maryland, USA

Springer

3.2 - ELECTROQUÍMICA

3.2.1 - PROCESOS DE ELECTRODOS

Existen dos tipos de procesos que pueden dar lugar a corrientes a través de una interfase electrodo/solución cuando se aplica un potencial externo.[88] Uno de estos tipos implica una transferencia directa de electrones vía una reacción de oxidación o reducción. Los procesos de esta clase se denominan *procesos faradaicos* debido a que están gobernados por la ley de Faraday, la cual predice que la extensión de la reacción química en un electrodo es proporcional a la intensidad de corriente; las corrientes resultantes se llaman *corrientes faradaicas.*[88]

En ciertas condiciones las celdas presentan un intervalo de potenciales en los cuales los procesos faradaicos están excluidos de los electrodos por razones cinéticas o termodinámicas. En estos casos, la corriente también tiene lugar como resultado de un proceso no faradaico. La adsorción y desorción de especies, formación de la doble capa, etc., no ocurren por medio de transferencia de cargas en la interfase, por dichos motivos son denominados como procesos *no faradaicos.*[88]

Los procesos faradaicos y no faradaicos pueden ocurrir al mismo tiempo cuando se presenta una transferencia de carga heterogénea en la interfase electrodo solución. De estos dos procesos, los faradaicos son de gran interés para el electroquímico, pero los procesos no faradaicos deben tenerse en cuenta de forma tal de no obtener resultados erróneos.

3.2.2 - POTENCIALES Y TERMODINÁMICA DE CELDAS

Debido a que la termodinámica trata sólo sistemas en equilibrio, el concepto de *reversibilidad* es importante en el tratamiento de procesos termodinámicos reales. Después de todo, el concepto de equilibrio da idea de un proceso que puede moverse en cualquiera de las direcciones opuestas de una posición de equilibrio en particular. El adjetivo

reversible es esencialmente uno, pero desafortunadamente en la literatura electroquímica puede tomar varios significados, y se necesita distinguir a tres de ellos:

a) ***Reversibilidad química****:*

Dado el siguiente proceso de oxidación de una especie reducida "R" sobre una superficie:

$$\mathbf{R \Rightarrow O + n\, e^-} \qquad \textbf{(9)}$$

Se dirá que el proceso electroquímico es reversible cuando el proceso de reducción de la especie oxidada "O" sea exactamente el opuesto al proceso anterior.

$$\mathbf{O + n\, e^- \Rightarrow R} \qquad \textbf{(10)}$$

b) Reversibilidad termodinámica:

Se dirá que un proceso es termodinámicamente reversible cuando un cambio infinitesimal en la fuerza directriz da lugar a que el proceso ocurra en esa dirección. Obviamente esto no puede suceder a menos que el sistema sienta sólo un cambio infinitesimal en la fuerza directriz en cualquier momento, o sea el sistema debe estar siempre en equilibrio. Un cambio reversible entre dos estados de un sistema es aquel que conecta una serie continua de estados de equilibrio, atravesados en un intervalo de tiempo infinito.

Debe tenerse en cuenta que si un proceso electroquímico es reversible químicamente, puede o no serlo termodinámicamente. Mientras que un proceso irreversible químicamente no puede ser reversible en el sentido termodinámico.

c) Reversibilidad práctica:

Dado que los procesos reales ocurren a velocidades finitas, éstos no pueden ser descriptos como reversibles en el sentido estricto de la termodinámica. Sin embargo, los procesos electroquímicos pueden ocurrir con suficiente rapidez de manera que las ecuaciones termodinámicas puedan ser aplicadas con bastante exactitud; en estas circunstancias dichos procesos son llamados "reversibles" en un sentido práctico. Por lo tanto, estos procesos cumplen con la ecuación de Nernst o alguna forma derivada de ella.

$$\nu_R R \Leftrightarrow \nu_O O + ne^- \tag{11}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} Ln \frac{\left[a_{(R)}\right]^{\nu_R}}{\left[a_{(o)}\right]^{\nu_O}} \tag{12}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} Ln \frac{\left(\gamma_{(R)}[R]\right)^{\nu_R}}{\left(\gamma_{(O)}[O]\right)^{\nu_O}} \tag{13}$$

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} Ln \frac{\left(\gamma_{(R)}\right)^{\nu_R}}{\left(\gamma_{(O)}\right)^{\nu_O}} \tag{14}$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} Ln \frac{[R]^{\nu_R}}{[O]^{\nu_O}} \tag{15}$$

Donde $a_{(O)}$ es la actividad de la forma oxidada y $a_{(R)}$ es de la forma reducida de la cupla redox, mientras que ν_O y ν_R representan los coeficientes estequiométricos de la ecuación 11, $\gamma_{(R)}$ y $\gamma_{(O)}$ son los coeficientes de actividad de la especie reducida y oxidada respectivamente. $E^{0'}$ se designa con el nombre de potencial formal. Este parámetro toma el valor del potencial de media celda vs. NHE cuando las concentraciones de las especies R y O son tales que la relación $[R]^{\nu_R}/[O]^{\nu_O}$ es la unidad. Además, deben ser especificadas las condiciones experimentales tales como la composición del medio. El potencial formal es de gran utilidad en la evaluación de potenciales de media celda debido a que los coeficientes de actividad en la mayoría de los sistemas son desconocidos.

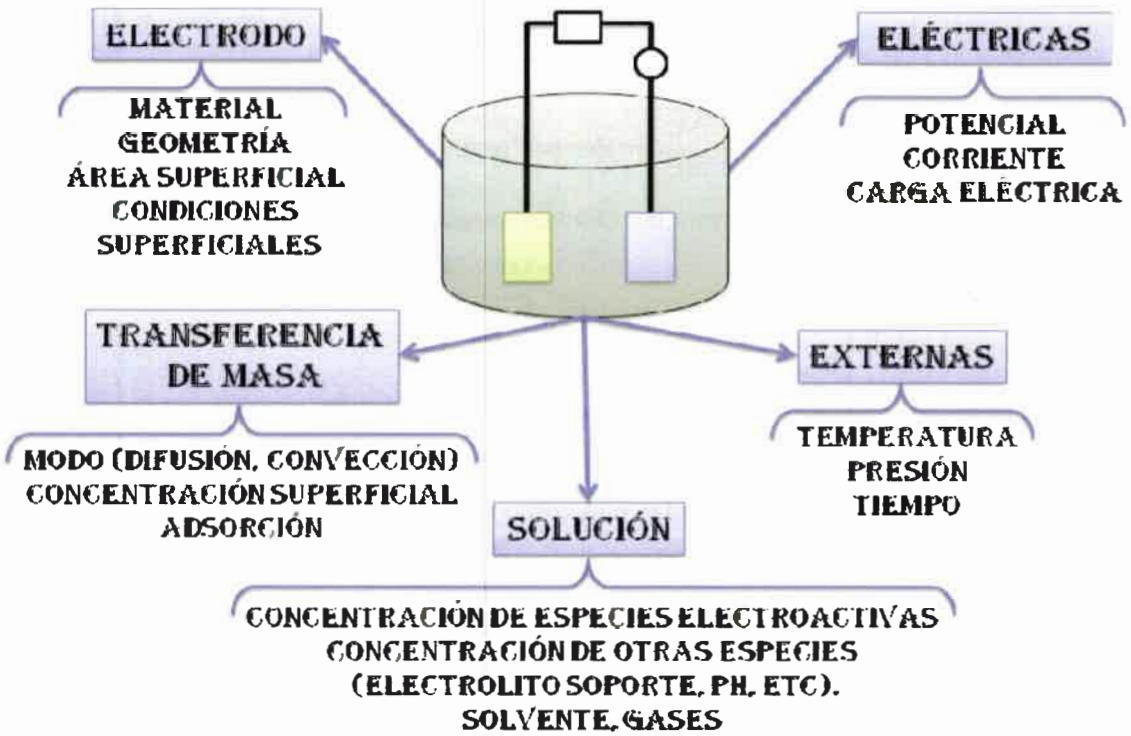
3.2.3 - HEMIREACCIONES Y POTENCIALES REDOX

Para establecer el potencial eléctrico absoluto de una fase se debe, por definición, evaluar el trabajo requerido para traer una carga de prueba positiva y de masa nula desde el infinito al interior de la fase. Desafortunadamente no se puede evaluar experimentalmente

la diferencia de potencial de una interfase electrodo-solución, ya que sólo es posible medir la diferencia de potencial entre dos conductores electrónicos. Por lo tanto, los potenciales de electrodos y la fuerza electromotriz (FEM) de las hemireacciones se deben referir a un sistema de referencia patrón. Un ejemplo de estos sistemas de referencia es el electrodo normal de hidrógeno (NHE), cuyo potencial absoluto se define como cero. Por razones prácticas se utilizan normalmente como electrodo de referencia interfases cuasi-idealmente no polarizables diferentes del electrodo normal de hidrógeno. Por ejemplo el electrodo de Calomel saturado (ECS, E^0_{298K}= 0.242 vs NHE) y el electrodo de plata\cloruro de plata ($Ag\backslash ClAg\backslash KCl_{sat}$, E^0_{298K}= 0.197 vs NHE).[89]

3.2.4 - VARIABLES EXPERIMENTALES EN CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Una forma de visualizar un experimento electroquímico es observando cómo responde el sistema en estudio bajo una cierta perturbación externa. La celda electroquímica puede considerarse como una "caja negra" a la cual se le aplica alguna perturbación (ej. un salto de potencial), y se mide la respuesta obtenida (ej. la variación de corriente resultante con el tiempo), manteniendo todas las otras variables constantes. El propósito de dicho experimento es obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc.) sobre el sistema químico, a partir de la perturbación y observación de su respuesta, teniendo en cuenta modelos apropiados para describir el sistema. La idea básica es la misma usada en otros tipos de experimentos. Por ejemplo, en espectroscopia, la perturbación es luz de diferentes longitudes de onda y la respuesta es la fracción de luz transmitida por el sistema a esas longitudes de onda, siendo en este caso el sistema modelo la ley de Beer y obteniéndose información relacionada a la concentración de las especies absorbentes, sus coeficientes de absorción molar, etc. En el *Esquema VIII* se muestran los parámetros de importancia en una celda electroquímica.



Esquema VIII: *Variables experimentales que afectan la velocidad de una reacción de electrodo.*

3.2.5 - CINÉTICA DE REACCIONES DE ELECTRODO

La ley de Faraday establece que la cantidad de material transformado en un proceso electroquímico es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que interviene en el proceso.

$$Q = n.F.N \qquad (16)$$

Donde Q es la carga eléctrica, n el número de electrones involucrados por mol en el proceso, F la constante de Faraday (carga de un mol de electrones) y N es el número de moles electrolizados. Derivando ambos miembros con respecto al tiempo se obtiene que:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = i = nF\frac{\partial N}{\partial t} \tag{17}$$

Donde i es la corriente eléctrica y $\frac{\partial N}{\partial t}$ (moles por segundos) es la velocidad con que ocurre el proceso electroquímico. Por último la velocidad puede ser expresada como:

$$v(moles\ s^{-1}\ cm^{-2}) = \frac{i}{NFA} = \frac{j}{nF} \tag{18}$$

Donde A es el área del electrodo en cm^2 y j es la densidad de corriente (A/cm^2). De lo expuesto anteriormente se puede ver que las técnicas electroquímicas en general son una herramienta muy poderosa, ya que éstas dan como resultado directamente la velocidad con que sucede la reacción, a través de la determinación de la corriente.

3.2.6 - FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN DE ELECTRODO

Considerando la reacción de electrodo $O + n\,e^- \Rightarrow R$ está compuesta de una serie de etapas que causan la conversión de la especie oxidada "O", a la especie reducida "R", la velocidad del proceso global está gobernada por cualquiera de los pasos intermedios que se muestran en la *Figura 11*.[90] Las etapas más importantes se resumen a continuación:

- *Transferencia de masa de una especie desde el seno de la solución al electrodo.*
- *Transferencia de electrones a la superficie del electrodo.*
- *Procesos de adsorción-desorción, formación de películas, reacciones químicas homogéneas, etc.*

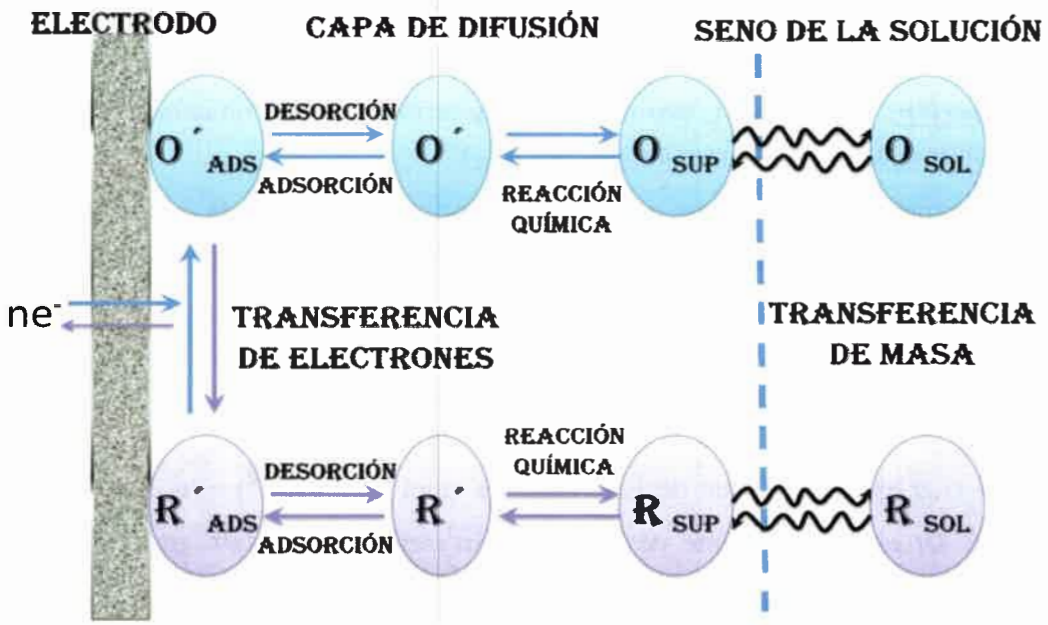


Figura 11: *Pasos involucrados en el proceso global de una reacción heterogénea sobre un electrodo.*

3.2.7 - CINÉTICA DE CONTROL DIFUSIONAL

En el apartado anterior se vio que los distintos procesos que están involucrados en una reacción heterogénea son los que determinan la velocidad de la reacción. Uno de los procesos que gobierna la velocidad de la reacción es la velocidad de transferencia del material electroactivo desde el seno de la solución al electrodo. Si además la transferencia de electrones es rápida se dice que la cinética electroquímica es de control difusional. Este tipo de sistemas se conocen con el nombre de reversible o Nernstsiano, ya que al obedecer las relaciones termodinámicas, en todo momento se cumple la ley de Nernst.

La transferencia de materia desde el seno de la solución al electrodo juega un rol muy importante en la dinámica electroquímica y está dominada por tres tipos de procesos:

a) ***Migración:*** Movimiento de una especie cargada bajo la influencia de un campo eléctrico o gradiente de potencial eléctrico.

b) ***Difusión:*** Movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de concentración.

c) ***Convección:*** Ésta puede provenir por agitación de la solución o movimiento hidrodinámico debido a gradientes de densidad.

La transferencia de masa a un electrodo está gobernada por la ecuación de Nernst-Planck, la cual para una transferencia de masa en una dimensión a lo largo del eje x puede ser escrita como:

$$J_{i(x,t)} = -Di\frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x} - \frac{ZiF}{RT}Di\,C_{i(x,t)}\frac{\partial \varphi_{(x,t)}}{\partial x} + C_{i(x,t)}\,v_{(x,t)} \qquad (19)$$

Donde *Ji (x,t)* es el flujo total de las *i* especies (mol seg^{-1} cm^{-2}) a la distancia x de la superficie, D*i* es el coeficiente de difusión (cm^2/seg), $\partial Ci\,(x,t)/\partial x$ es el gradiente de concentración a la distancia *x* y tiempo *t*, $\partial \phi\,(x,t)/\partial x$ es el gradiente de potencial, *Zi* y *Ci* son la carga y la concentración de las especies *i*, respectivamente y *v (x,t)* es la velocidad (cm/seg) con la cual un elemento de volumen de solución se mueve a lo largo del eje *x*. Los tres términos de la derecha representan la contribución de la difusión, migración y convección al flujo, respectivamente.

En electroquímica es común elegir condiciones de trabajo de forma tal que en la ecuación 19 solo se considere el término difusional.

Así la migración para un sustrato en estudio, y en el supuesto de que este tenga cargas, puede ser minimizada colocando un exceso de electrolito soporte (alrededor de 100 veces más concentrado (10^{-1} M) que el sustrato). De esta forma los iones del electrolito serán los encargados del movimiento migratorio.

Los movimientos convectivos pueden minimizarse sin agitar la solución y realizando las experiencias en tiempos menores que el minuto, de manera tal que la convección natural no interfiera. De esta forma el flujo total de materia estará gobernado solamente por el proceso de difusión (ecuación 20).

$$J_{i(x,t)} \cong -D_i\frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial x} \qquad (20)$$

Esta ecuación corresponde a la primera ley de Fick la cual establece que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración de la especie en consideración.[91]

La segunda ley de Fick relaciona los cambios de concentración con el tiempo según la ecuación 21.

$$\frac{\partial C_{i(x,t)}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_{i(x,t)}}{\partial x^2} \qquad (21)$$

Estas dos leyes son de fundamental importancia para los procesos de electrodos. Como puede apreciarse en la ecuación 21 la segunda ley es una ecuación diferencial de segundo orden, y *a cada especie* que interviene en el proceso de electrodo *se le debe asignar* una ecuación diferencial de este tipo. La solución de estas ecuaciones bajo las condiciones experimentales que operan en la celda electroquímica permite conocer cómo es la dependencia de la concentración con la distancia al electrodo y el tiempo, es decir conocer *Ci (x,t)* = f (x,t). Esto a su vez permitirá calcular la corriente i = g (x,t) (ecuación 22), el potencial de electrodo (ecuación 23) y demás parámetros de interés (A, n y Di).

$$\mathbf{i = nFAJi(x=0,t) = nFA\ Di}\left[\frac{\partial \mathbf{Ci(x,t)}}{\partial \mathbf{x}}\right]_{x=0} \qquad (22$$

$$E = E_f^0 + (RT/nF)\ ln\ C_O(x = 0,t)/C_R(x = 0,t) \qquad (23)$$

3.2.8 - VOLTAMETRÍA LINEAL Y CÍCLICA

La voltametría engloba un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre las especies electroactivas se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo. Cuando el potencial es variado con el tiempo a una velocidad constante, la técnica se denomina cronoamperometría de barrido lineal de potencial o voltametría lineal.[92] La *Figura 12*

muestra un diagrama en el cual se indican los componentes de una celda de tres electrodos, instrumento que permite efectuar las medidas voltamétricas de barrido lineal. Además se indica la señal de la perturbación impuesta al electrodo de trabajo y la respuesta obtenida en corriente. La celda está formada por tres electrodos sumergidos en una solución que contiene la especie a analizar, y el electrolito soporte. Uno de estos electrodos se denomina electrodo de trabajo, cuyo potencial es variado linealmente con el tiempo. El segundo es un electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante durante la medida. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar o contraelectrodo, de gran área respecto del electrodo de trabajo, de tal forma que el flujo de corriente sea controlado por el electrodo de trabajo.

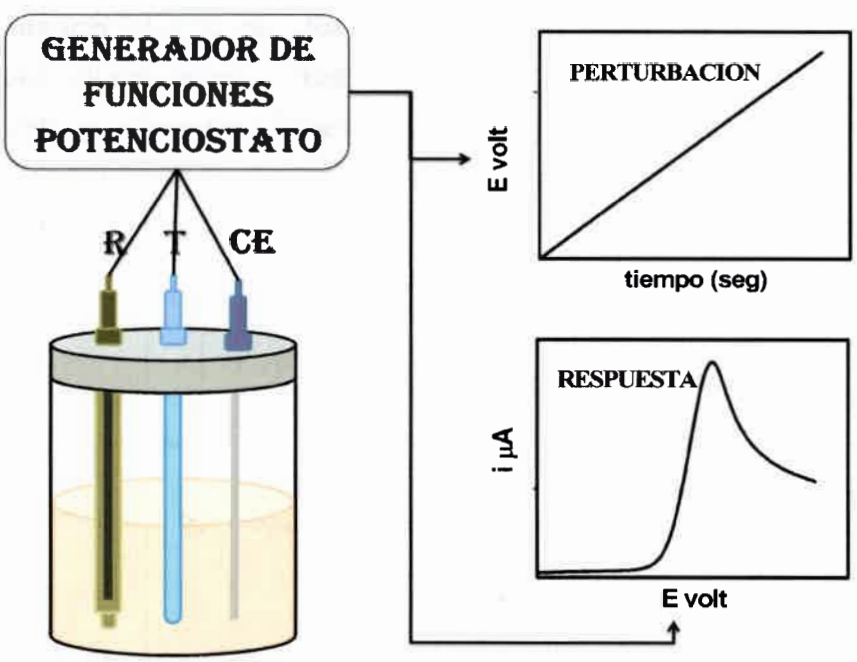


Figura 12: *Diagrama del circuito usado en la técnica de barrido lineal de potencial y la respuesta del sistema.*

En voltametría lineal el potencial es una función lineal del tiempo. Si luego de un cierto tiempo (t=λ), se invierte el sentido de barrido de potencial se observará un proceso

complementario, el de reducción, y la técnica se denominará voltametría de barrido cíclico (*Figura 13*).

La forma de la onda de corriente del proceso de electrodo simple sin complicaciones $R \Rightarrow O + n\,e^-$ puede explicarse teniendo en cuenta que a medida que el potencial del electrodo se hace más positivo, la concentración de la especie electroactiva "R" disminuye su concentración en la interface incrementándose el flujo de materia hacia la superficie y por lo tanto la corriente. Cuando el potencial del electrodo de trabajo es mayor que el E^0, la concentración de "R" sobre la superficie del electrodo tiende a cero y la difusión de la especie electroactiva y la corriente alcanzan un valor máximo. La onda complementaria puede explicarse teniendo en cuenta que al potencial E_λ existe un exceso de "O" sobre la superficie del electrodo. Por lo tanto, cuando el barrido de potencial cambia su dirección, el exceso de "O" comienza a reducirse dando lugar a una corriente catódica.

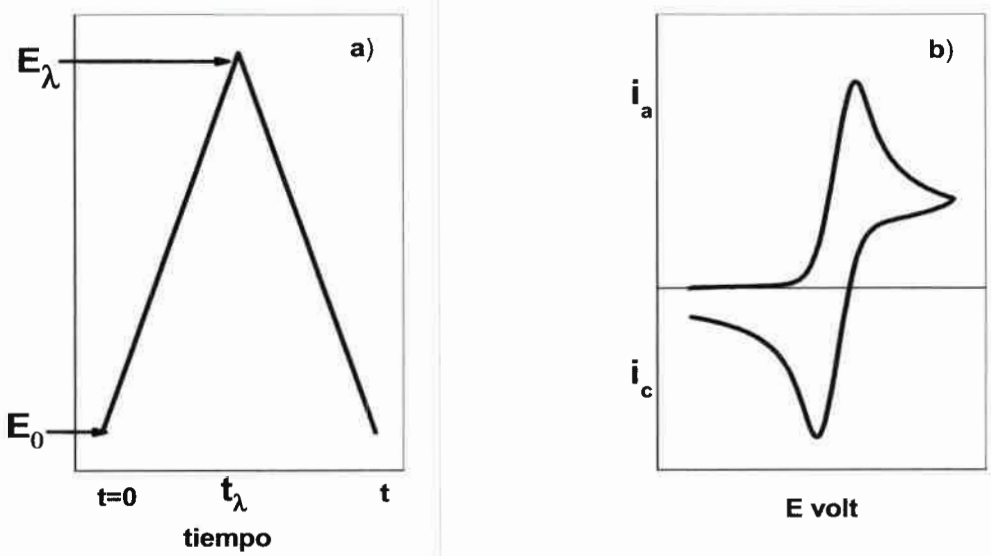


Figura 13: *Voltametría cíclica. a) Perturbación potenciostática; b) Respuesta en corriente.*

Teniendo en cuenta nuevamente la reacción de electrodo reversible $\mathbf{R \Leftrightarrow O + n\,e^-}$, para obtener el valor de la función corriente hay que resolver las ecuaciones diferenciales (segunda ley de Fick) para cada especie y aplicar las condiciones de contorno que describen el sistema.

$$\frac{\partial C_{R(x,t)}}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_{R(x,t)}}{\partial x^2} \tag{24}$$

$$\frac{\partial C_{O(x,t)}}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_{O(x,t)}}{\partial x^2} \tag{25}$$

Las condiciones iniciales de contorno (t=0 y para todo x y O ausente) son:

$$C_{R(x,0)} = C_R^* \quad \text{y} \quad C_{O(x,0)} = 0 \tag{26}$$

Las condiciones semi-infinita son:

t>0,

$$\lim_{x\to\infty} C_{R(x,t)} = C_R^* \qquad \lim_{x\to\infty} C_{O(x,t)} = 0 \tag{27}$$

La condición semi-infinita indica que a distancias grandes del electrodo la concentración alcanza un valor constante, el valor de la concentración inicial.

Por otra parte el balance de materia en la superficie del electrodo (siempre y cuando no haya adsorción de R u O, o acumulación de O sobre la superficie) exige que los flujos cumplan con:

$$D_R\left(\frac{\partial C_{R(x,t)}}{\partial x}\right)_{x=0} + D_O\left(\frac{\partial C_{O(x,t)}}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \tag{28}$$

En la técnica de voltametría la variación de potencial con el tiempo es expresada por:

$$E_{(t)} = E_i + vt \tag{29}$$

Donde E_i es el potencial inicial y v es la velocidad de cambio de potencial (V/s).

Las soluciones de las ecuaciones diferenciales junto con las condiciones de contorno del sistema, no serán discutidas en esta tesis, pero pueden encontrarse en bibliografía.[88] Como solución se obtiene una función numérica dependiente del potencial del electrodo de trabajo. Esta función permite calcular la corriente y se la conoce como función corriente ($\chi_{(\sigma,t)}$), mientras que la dependencia de la corriente con el potencial puede expresarse como:[93]

$$i = nFAC_O^*(\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi_{(\sigma,t)} \qquad (30)$$

La resolución numérica de $\chi_{(\sigma)}$ da como resultado tablas de la función corriente adimensional ($\chi_{(\sigma)}$) en función del potencial (n ($E-E_{1/2}$)), siendo E el potencial aplicado y $E_{1/2}$ el potencial de media onda. A partir de estas tablas es posible reconstruir los voltagramas teóricos con el uso de los parámetros necesarios.

La función $\chi_{(\sigma)}$ es máxima cuando n ($E-E_{1/2}$)= -28,5 mV, alcanzando un valor de 0,4463 a 25 °C. El máximo de corriente (corriente de pico) está dada por:

$$i_{pa} = 0{,}4463nFAC_O^* D_O^{1/2}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2} \qquad (31)$$

De las tablas de ($\chi_{(\sigma)}$) en función del potencial, el potencial de pico Ep está relacionado al $E_{1/2}$ mediante:

$$\mathbf{E_p = E_{1/2}\ (+/-)\ 1{,}109\ (RT/nF)} \qquad (32)$$

Donde el signo + es para la oxidación y el - para la reducción. A 25 ^{0}C $Ep-E_{1/2}$ es 28,50 mV/n.

El ancho de pico puede definirse como:

$$\mathbf{\Delta E = E_p - E_{p/2} = 2{,}3\ (RT/nF) = 60/n\ mV} \qquad (33)$$

Por lo tanto para una onda reversible, E_p es independiente de la velocidad de barrido, e i_p es proporcional a la $v^{1/2}$. Esta propiedad indica un control difusional. Una constante de interés en voltametría es $i_{p_a}/v^{1/2}C_O^* A$, llamada función corriente, la cual depende de $n^{3/2}$ y $D_O^{1/2}$. Esta constante puede utilizarse para determinar el número de electrones que intervienen en una reacción de electrodo, si se asume un valor de D_O.

3.2.9 - DETERMINACIÓN DE POTENCIALES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Tomando en cuenta el sistema reversible simple $\mathbf{R \Leftrightarrow O + n\,e^-}$ el potencial formal (E_F^0) de la cupla se encuentra centrado entre el potencial de pico anódico ($E_{p,a}$) y el potencial de pico catódico ($E_{p,c}$), pudiéndose calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:[88]

$$E_F^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \qquad (34)$$

En electroquímica además de los sistemas simples como el anteriormente descripto se puede encontrar sistemas más complicados, en los cuales a las transferencias de electrones pueden acoplarse reacciones químicas homogéneas, obteniéndose mecanismos del tipo electroquímico-químico (EQ), electroquímico-químico-electroquímico (EQE), etc. En estos casos se obtendrán diferentes respuestas electroquímicas en relación a la reacción reversible simple, de acuerdo al mecanismo que se trate en particular. Como en la sección anterior, para obtener las distintas respuestas en corriente y potencial se deben plantear ecuaciones diferenciales y tener en cuenta las distintas condiciones de contorno que describen al sistema. De este modo el análisis de datos se deberá hacer planteando modelos y comparándolos luego con los datos experimentales, los cuales de acuerdo al tipo de mecanismo presentaran mayor o menor complejidad. Estos tipos de mecanismos han sido ampliamente estudiados, y pueden encontrarse en la bibliografía adecuada.[88]

Mayor detalle sobre procesos electroquímicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

ELECTROCHEMICAL METHODS	***Handbook of Electrochemistry***
Fundamentals and Applications	*First edition, 2007*
SECOND EDITION, 2001	*Cynthia G. Zoski*
Allen J. Bard and Larry R. Faulkner	*New Mexico State University*
Department of Chemistry and Biochemistry,	*Department of Chemistry and Biochemistry*
University of Texas at Austin	*Las Cruces, New Mexico, USA*
JOHN WILEY & SONS, INC.	*Elsevier, Book Aid International, Sabre Foundation*

3.3 - FOTOELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES

3.3.1 - NIVELES DE ENERGÍA EN METALES.

Un electrón libre en el espacio puede describirse por medio de métodos mecánico-cuánticos. Teniendo en cuenta la dualidad onda partícula, la longitud de onda (λ) de la onda electrónica está relacionada al momento p por la ecuación de De Broglie:[94]

$$\lambda = h/p = h/mv \qquad (35)$$

En la cual h es la constante de Planck, m es la masa del electrón y v es la velocidad. La onda del electrón también puede describirse por el vector de onda k definido por la relación:

$$k = 2\pi/\lambda \qquad (36)$$

Combinando las ecuaciones (35) y (36) se obtiene:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{h} p \qquad (37)$$

La energía cinética de un electrón libre está dada por:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}\mathbf{m}\mathbf{v}^2 = \frac{\mathbf{h}}{8\pi^2\mathbf{m}}\mathbf{k}^2 \qquad (38)$$

En la ***Figura 14*** se muestra la relación parabólica entre la energía y el vector de onda k.

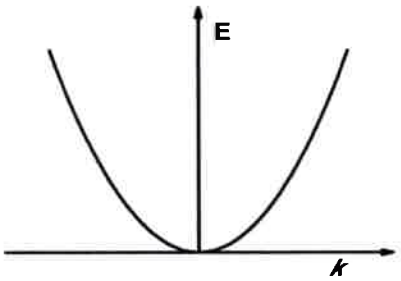


Figura 14: *Dependencia parabólica de la energía de un electrón libre vs el vector onda.*

Si se restringe el intervalo de libertad de la partícula en caja a un tratamiento mecánico cuántico, da como resultado que no todos los valores de energía están permitidos. El vector de onda correspondiente está dado ahora por:

$$k = \pi n / L \tag{39}$$

en la cual L es la longitud de la caja y n es un número entero distinto de cero. Insertando la ecuación 39 en la ecuación 38 se obtiene:

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \tag{40}$$

La relación entre la energía y el vector de onda es parabólica pero la energía del electrón puede tomar solo ciertos valores. Sin embargo el intervalo de valores permitidos de k es inversamente proporcional al valor de L, el rango de valores de energía es muy chico para un metal de tamaño razonable, por lo tanto la dependencia de E-k continua siendo cuasi-continuo.

3.3.2 - NIVELES DE ENERGÍA EN SEMICONDUCTORES.

La estructura de bandas de un sólido cristalino se obtiene resolviendo la ecuación de Schrodinger aproximada al problema de un electrón. En el caso de semiconductores o aislantes prácticamente no existen electrones libres. Este problema fue tenido en cuenta por el teorema de Bloch.[95] Este teorema establece que el perfil de energía potencial V(**r**) es periódico debido a la periodicidad de la red.

La solución de la función de onda de la ecuación de Schrodinger es:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{j\mathbf{kr}} U_n(\mathbf{kr}) \qquad (41)$$

donde $U_n(kr)$ es periódico en r con la periodicidad de red y n es el índice de banda. La solución de la ecuación de Schrodinger da como resultado dos bandas de energía separadas por una zona prohibida de energía, como se muestra en la *Figura 15*. En la ecuación 40 derivada para una partícula en una caja, se debe remplazar la masa por la masa efectiva. En este caso se obtiene:

$$E = \frac{h}{8\pi^2 m^*} k^2 \qquad (42)$$

en la cual m* es la masa efectiva del transportador de carga.

En todos los semiconductores, hay una zona prohibida en la cual no pueden existir estados energéticos. Las bandas de energía sólo están permitidas por encima y por debajo de esta zona prohibida. La banda superior se denomina banda de conducción (BC) mientras que la inferior se denomina banda de valencia (BV). La diferencia que existe entre la banda de conducción y la banda de valencia es conocida del inglés como *"band-gap"*. Esta palabra será normalmente utilizada para describir estas diferencias de energía.

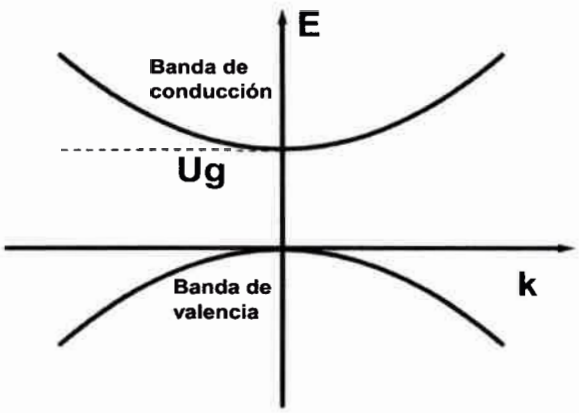


Figura 15: *Diagrama de energía vs vector de onda de un semiconductor.*

3.3.3 - TIPOS DE SEMICONDUCTORES.

Los semiconductores formados a partir de cristales extremadamente puros presentan una conductividad casi nula debido a la baja concentración de portadores de carga. Esto puede incrementarse por medio del "dopado" de dichos materiales. Cuando se introducen electrones en la BC o huecos en la BV por medio de la adición de especies donoras o aceptoras (llamadas dopantes) al semiconductor, se producen materiales extrínsecos. El efecto del dopaje es ilustrado en la *Figura 16*. Cada átomo de Germanio tiene 4 electrones de valencia y utiliza los mismos para formar 4 enlaces covalentes con los átomos de Germanio vecinos. Cuando dopamos al Germanio, que es un elemento del grupo IV, con un elemento del grupo V, como lo es el Arsénico, este forma los 4 enlaces covalentes y dona el quinto electrón a la red. Este electrón adicional ocupa un nivel en la banda de conducción, obteniéndose un semiconductor tipo n (*Figura 16*-a). Similarmente, si a un cristal puro de Germanio lo dopamos con un elemento del grupo III, como el Indio, se forman los 4 enlaces de valencia, pero a costa de que el Germanio transfiera un electrón al Indio, generando un hueco en la banda de conducción, dándose la formación de un semiconductor tipo p (*Figura 16*-b).

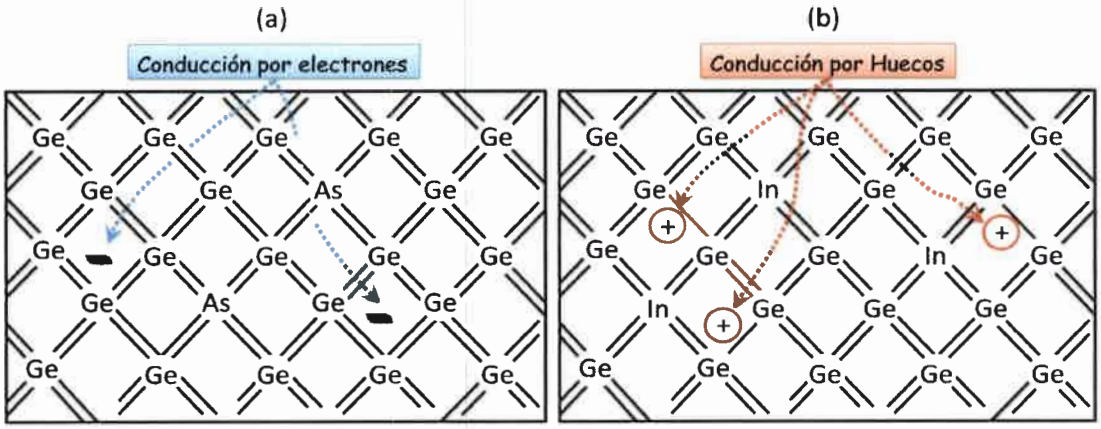


Figura 16: *Dopaje de un cristal semiconductor de Germanio: (a): Dopado tipo n y (b): Dopado tipo p.*

Algunos óxidos como TiO_2, SnO_2 pueden presentar defectos en su red cristalina, debido a desviaciones de la estequiometria. Estas desviaciones pueden dar lugar a la formación de centros dadores o aceptores de electrones (los cuales actuarán como dopantes), convirtiendo al óxido en un semiconductor tipo p o n.

En la siguiente sección se da una explicación más detallada de la conducción generada por medio de dopaje de semiconductores.

3.3.4 - DENSIDAD DE ESTADOS Y CONCENTRACIÓN DE TRANSPORTADORES:

3.3.4.1 - SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS.

La densidad de estados energéticos accesibles por unidad de energía que pueden ser ocupados por un electrón en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia está dada por:

$$D_e(E) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_e^*)^{3/2}(E - E_C)^{1/2} \qquad (43)$$

$$D_h(E) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_h^*)^{3/2}(E_V - E)^{1/2} \quad (44)$$

Donde E_c es el estado de menor energía que es accesible en la banda de conducción y E_v es el estado de mayor energía que es accesible en la banda de valencia. m_e^* y m_h^* son las masas efectivas de los portadores de carga. De acuerdo a la ecuaciones 43 y 44 la densidad de estados por intervalo de energía se incrementa con la raíz cuadrada de la energía.

La distribución Fermi-Dirac (*fe(E)*), permite calcular la probabilidad de que un electrón ocupe un estado electrónico de energía *U*, y está dada por:

$$fe(E) = \frac{1}{1+\exp[(E-E_F)/k\,T]} \quad (45)$$

donde E_F es el nivel de Fermi del semiconductor. (Nivel de Fermi: está definido como la energía donde la probabilidad de que un nivel sea ocupado por un electrón es ½.). La probabilidad de que un hueco ocupe un estado electrónico de energía *E*, será *1-fe (E)*.

El número de electrones por unidad de volumen e intervalo de energía, se obtiene multiplicando la densidad de estados energéticos $D_e(E)$ por la función probabilidad *fe(E)*. Teniéndose en cuenta que $(E-E_F)/kT << 1$,[97] se obtiene:

$$N_e(E) = \left(\frac{4\pi}{h^3}\right)(2m_e^*)^{3/2}(E-E_C)^{1/2}\exp[(E_F-E)/kT] \quad (46)$$

La densidad de electrones que ocupan los niveles de la banda de conducción se obtiene integrando $N_e(E)$ entre la energía de la banda de conducción e infinito, y está dada por la ecuación:

$$n^0 = \int_{E_C}^{\infty} N_c(E)\,dE \quad (47)$$

La solución de la integral da como resultado:

$$n^0 = N_C \exp[(E_F - E_C)/kT] \quad (48)$$

Donde N_c es la densidad de estados energéticos efectivos en la banda de conducción dada por:

$$N_C = \left(\frac{3}{h^3}\right)\left(2\pi m_e^* kT\right)^{3/2} \tag{49}$$

Similarmente puede obtenerse el número de huecos p^0 por unidad de volumen en la banda de valencia por medio de:

$$p^0 = N_V \exp[(E_V - E_F)/kT] \tag{50}$$

$$N_V = \left(\frac{3}{h^3}\right)\left(2\pi m_h^* kT\right)^{3/2} \tag{51}$$

Donde N_v es la densidad de estados efectivos de la banda de valencia.

En la Figura 17 se muestra un esquema de las funciones densidad de estados, probabilidad y el producto de éstas para un semiconductor en función de la energía.

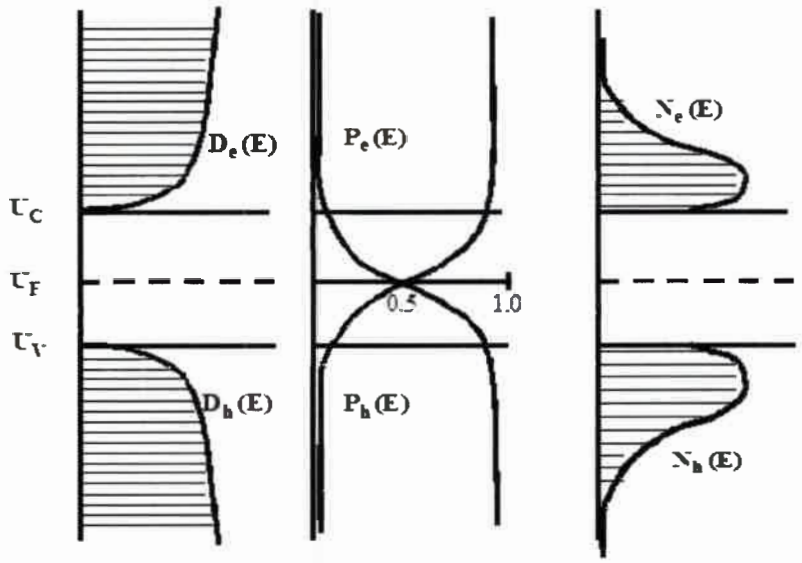


Figura 17: *Diagrama de distribución de la densidad de estados, probabilidad y número de portadores para electrones (e) y huecos (h) de un semiconductor intrínseco cuyo nivel de Fermi se encuentra en el centro del "band gap".*

A fin de preservar la neutralidad de cargas en un semiconductor intrínseco, la densidad de huecos y electrones debe ser la misma. Luego la posición del nivel de Fermi puede calcularse combinando las ecuaciones 48 y 50:

$$E_F = \frac{1}{2}(E_V + E_C) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{n^0}{p^0} \tag{52}$$

En esta ecuación se puede observar la dependencia del nivel de energía de Fermi con el número de portadores de carga y por lo tanto con el nivel de dopado. Además, el primer término de la derecha de esta ecuación muestra que un semiconductor intrínseco el nivel de Fermi se halla en medio de las bandas de conducción y de valencia, ya que el segundo término es nulo. La densidad de transportadores puede ser obtenida multiplicando las ecuaciones 48 y 50:

$$n^0 \, p^0 = N_C N_V \exp\left[-E_g / kT\right] \tag{53}$$

Obsérvese que n^0 y p^0 varían con el nivel de Fermi del semiconductor, pero su producto es independiente de éste y solo depende del "*band gap*" (E_g). La concentración será $n^0 = p^0$; $p = ni = pi$, donde *pi* y *ni* son los números de portadores de carga positivos y negativos por unidad de volumen respectivamente, para el material intrínseco. Por lo tanto en semiconductores que no contienen otros tipos de elementos que sean capaces de introducir modificaciones en el número de portadores de carga se cumple:

$$n^0 \, p^0 = p_i^2 = n_i^2 \tag{54}$$

3.3.4.2 - SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS.

Como se vio anteriormente se pueden introducir electrones en la banda de valencia o huecos en la banda de conducción de los semiconductores mediante la adición de especies dadoras o aceptoras de electrones. Cuando se agregan centros donores de electrones el semiconductor se comporta como un semiconductor tipo n en los que N_D es el número de

moléculas donoras por unidad de volumen. Si se adicionan centros aceptores con una densidad N_A se obtiene un semiconductor tipo p. Si tanto los dadores como aceptores de electrones se encuentran completamente ionizados, se cumple que:

$$n^0 = N_D \Rightarrow p^0 = p_i^2 / N_D \text{ (tipo-n)} \tag{55}$$

$$p^0 = N_A \Rightarrow n^0 = n_i^2 / N_A \text{ (tipo-p)} \tag{56}$$

En un semiconductor del tipo n se cumple que $n^0 >> p^0$. Por lo tanto si se tiene en cuenta la ecuación 52 puede verse que el nivel de Fermi se ubica cerca del plano inferior de la banda de conducción, mientras que en un semiconductor del tipo p, $n << p$ y en consecuencia el nivel de Fermi se halla cerca del plano superior de la banda de valencia.

3.3.4.3 - SEMICONDUCTORES DEGENERADOS.

En semiconductores con alto nivel de dopado, por ejemplo: los que se pueden construir con SnO_2 agregando Flúor como dador de electrones, conocido como FTO (Fluorine- Tin Oxide), puede ocurrir que la densidad de dadores (N_D) sea mayor que la densidad de estados efectivos (N_c), y por lo tanto el nivel de Fermi se ubica dentro de la banda de conducción. En consecuencia su capacidad de transportar carga eléctrica se asemeja a la de un metal.

En la *Figura 18* se muestran diagramas de los distintos tipos de semiconductores.

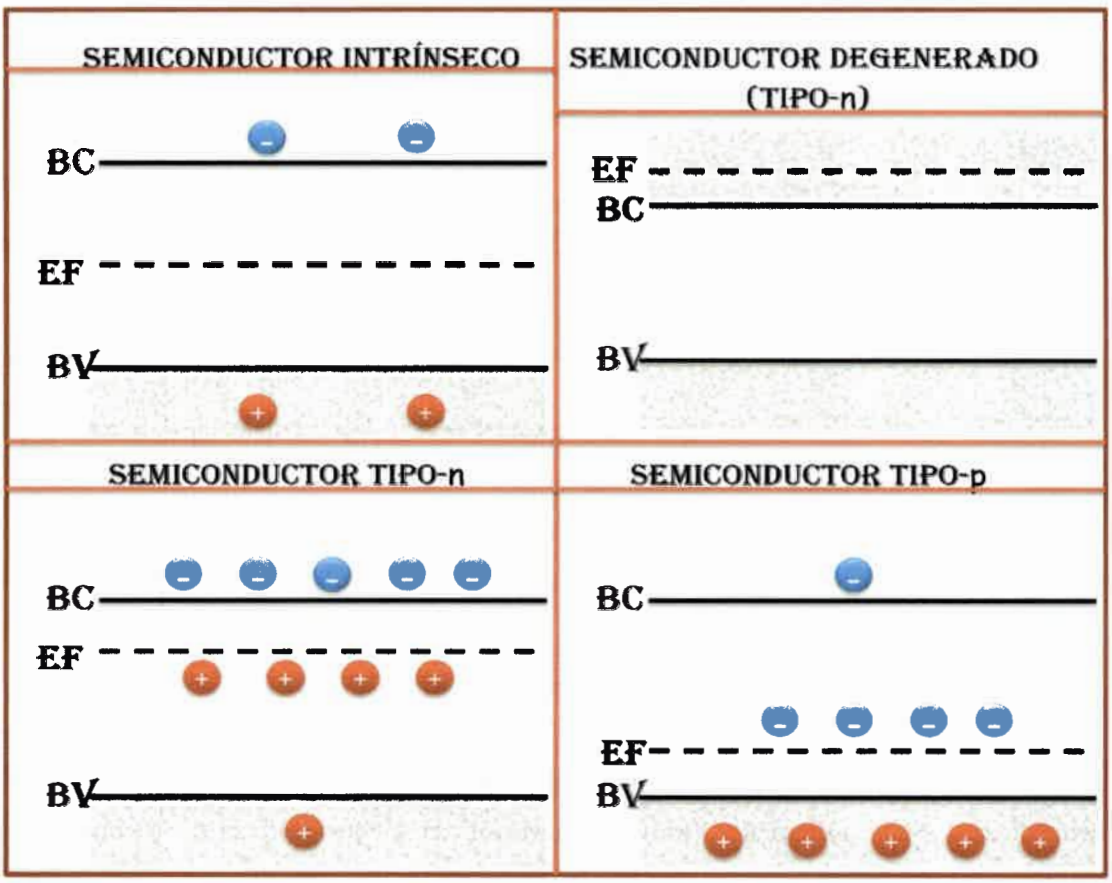


Figura 18: *Diagramas de energía de distintos tipos de semiconductores.*

3.3.4.4 - DEFECTOS DE RED CRISTALINA.

A pesar de que es posible producir partículas con un alto grado de cristalinidad, es inevitable la formación de defectos en la red cristalina. Debido a que la conducción eléctrica de la partícula es afectada por la naturaleza de los defectos de la red cristalina, se tratará este tema a continuación brevemente.

Para establecer una conexión entre los defectos de la estructura, desviación de la estequiometria y las propiedades electrónicas, examinaremos el caso de un óxido semiconductor de fórmula general MO (*Figura 19*).

La formación de la vacancia de un oxígeno puede ser escrita en términos de la notación de Kroger como:[96]

$$O_0 \rightleftharpoons V_0 + 1/2\ O_2 \quad (57)$$

donde O_0 es un oxígeno de la red y V_0 es la vacancia producida. La vacancia actúa como un dador de electrones y cede electrones a la banda de conducción en dos pasos subsecuentes:

$$V_0 \rightleftharpoons V_0^{\bullet} + e^-_{CB} \quad (58)$$

$$V_0^{\bullet} \rightleftharpoons V_0^{\bullet\bullet} + e^-_{CB} \quad (59)$$

De esta forma, un óxido con vacancias de oxígeno es un semiconductor de tipo n. Sumando las ecuaciones 57,58 y 59 se obtiene

$$O_0 \rightleftharpoons V_0^{\bullet\bullet} + 2e_{CB} + 1/2\ O_2 \quad (60)$$

Aplicando la ley de acción de masas se obtiene:

$$K = [V_0^{\bullet\bullet}][e^-_{cb}]^2\ P_{O_2}^{1/2} \quad (61)$$

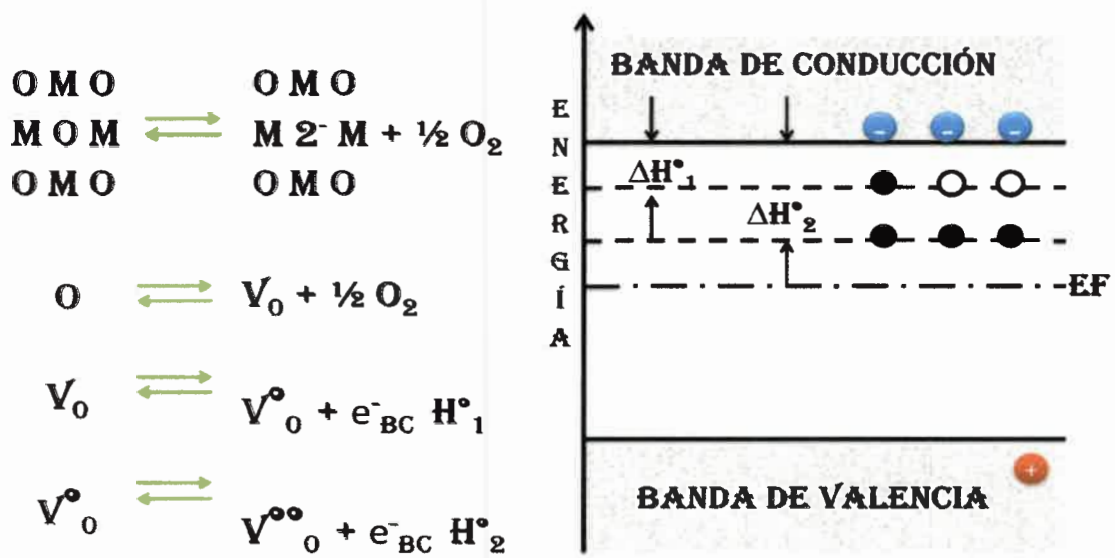


Figura 19: *Vacancias de oxígeno como dadoras de electrones.*

A altas temperaturas la ionización es completa. Con estas condiciones, se obtiene $2[V_0^{\bullet\bullet}] \equiv [e'_{cb}]$, y $[e'_{cb}] = (2K)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$. De esta ecuación se puede ver que la concentración de electrones (y por lo tanto la conductividad) decrece exponencialmente (1/6) con la presión parcial de oxígeno.[96] Similarmente a las vacancias de oxígeno, la presencia de un metal intersticial se comporta como un centro dador de electrones, confiriéndole al semiconductor conducción del tipo n.

Por el contrario, las vacancias de cationes (aceptores de electrones) le confieren al semiconductor conducción de tipo p como se observa en la *Figura 20.*

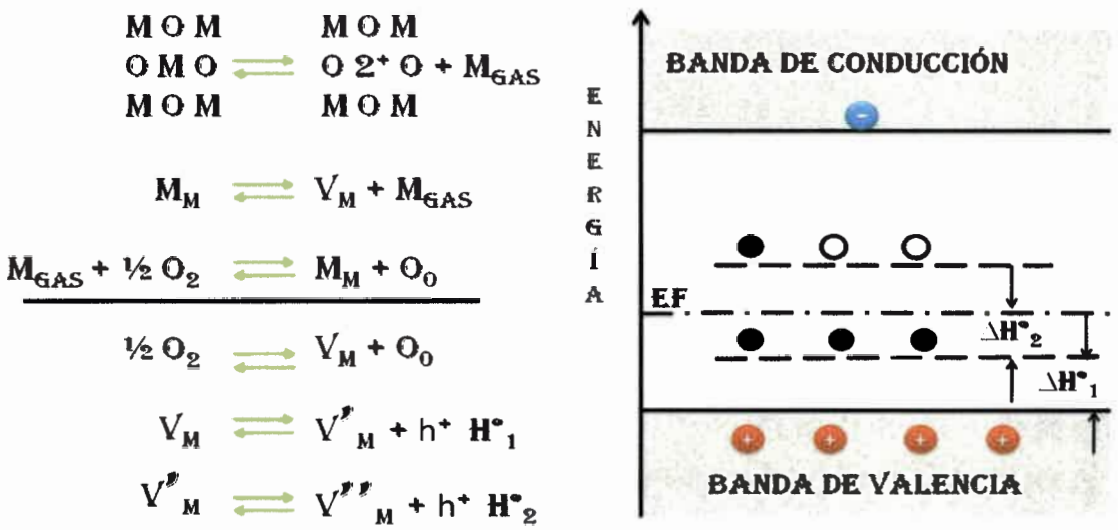


Figura 20: *Vacancias de cationes como aceptores de electrones.*

Por último, en la **Tabla 1** se resume la relación que existe entre la desviación de la estequiometria (defectos en la estructura) y las propiedades electrónicas del semiconductor.

DESVIACION DE ESTIQUIOMETRIA: OXIDOS	
Deficiencia de O_2	Exceso de O_2
TiO_{2-x}	NiO_{1+x}
ZnO_{1-x}	$Ag_2\ O_{1+x}$
$Fe_2\ O_{3-x}$	
Puntos de defectos (trampas)	Puntos de defectos (trampas)
Vacancias de oxígeno (V_O)	Vacancias de metal (V_M)
Intersticios metálicos	
Centros dadores	Centros aceptores
Conducción tipo n	Conducción tipo p

Tabla 1: *Resumen de la relación que existe entre la desviación de la estequiometria y las propiedades electrónicas del semiconductor.*

3.3.5 - CUASI-NIVELES DE FERMI.

En estado de equilibrio la energía del nivel del Fermi es constante, y la densidad de electrones y huecos puede calcularse de las ecuaciones 48 y 50 si se conoce el nivel de Fermi dentro de la zona prohibida. Cuando se perturba el equilibrio, por ejemplo por absorción de luz, la densidad de electrones y huecos se incrementan por encima de su valor de equilibrio y se tiene que $n\ p > n_i^2$. Se puede definir un cuasi nivel de Fermi para los electrones E_F^e y otro para los huecos E_F^h según las siguientes ecuaciones:

$$E_F^e = E_C + kT \ln \frac{n}{N_C} \tag{62}$$

$$E_F^h = E_V + kT \ln \frac{p}{N_V} \tag{63}$$

Donde $n = n^0 + \Delta n$ y $p = p^0 + \Delta p$. Δn y Δp se producen cuando existe desplazamiento de las condiciones de equilibrio. Bajo excitación de la luz se producen nuevos pares hueco-electrón con lo cual el valor de Δn es pequeño respecto a n por tratarse de un semiconductor del tipo n. Por lo tanto el cuasi-nivel de Fermi de los electrones no varía en forma significativa ($n + \Delta n \cong n$); mientras que Δp es comparable a p, por lo que el cuasi-nivel de Fermi de los huecos difieren del nivel de Fermi de equilibrio. Esto demuestra que los procesos fotoeléctricos en semiconductores son debidos a los portadores de cargas minoritarios (electrones en semiconductores del tipo p y huecos en semiconductores del tipo n).

3.3.6 - PROPIEDADES ÓPTICAS- EFECTO DE LA CUANTIZACIÓN POR TAMAÑO

El método más simple para probar la estructura de banda de un semiconductor es la medida del espectro de absorción. La absorción de luz por parte del semiconductor a una dada longitud de onda, λ_g, está relacionada con la energía del "*band-gap*" (E_g o U_g) del mismo por medio de la siguiente expresión:

$$\lambda_g(nm) = 1240/E_g(eV) \tag{64}$$

El coeficiente de absorción está definido como:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{Io}{I} \tag{65}$$

en donde *d* es el espesor del film de la muestra, e *Io* e *I* son las intensidades de la luz incidente y transmitida respectivamente.

La absorción fundamental refiere a la excitación banda a banda, que puede ser reconocida por un fuerte aumento en la absorción cuando la energía del fotón incidente es la adecuada. Sin embargo, debido a que las transiciones deben seguir ciertas reglas de selección, la determinación del gap de energía a partir de las medidas de absorción no es un procedimiento sencillo.

En una transición directa se requiere que el mínimo de energía de la banda de conducción se encuentre verticalmente encima del máximo de energía de la banda de valencia en un diagrama de energía electrónica en función del vector de onda. Para transiciones directas (transición 1, *Figura 21*) banda-banda se ha encontrado que el coeficiente de absorción está relacionado con la energía del fotón *Eph* por:[97]

$$\alpha = (\mathbf{Eph} - \mathbf{Eg})^{1/2} \qquad \textbf{(66)}$$

en donde *Eg* es el *band-gap* del semiconductor. [98]

Contrariamente a las transiciones directas, en las transiciones indirectas el mínimo de la banda de conducción no se encuentra ubicado verticalmente por encima de la banda de valencia, obteniéndose una relación cuadrática de la ecuación 66.[97]

En algunos semiconductores es posible observar un pico de absorción justo por debajo del *band gap* del semiconductor. La interpretación de esta transición interbanda es basada en un modelo de una partícula simple aunque en el estado final existan dos partículas, un electrón y un hueco. Esta partícula, llamada excitón, representa un estado enlazado, como resultado de la atracción culombica entre el electrón y el hueco, y puede moverse libremente dentro del cristal. La energía del excitón es cercana a la de la banda de conducción y puede separarse en un hueco y un electrón por excitación térmica [99]. (Transición 2, *Figura 21*). Por lo tanto, a bajas temperaturas se puede observar un fuerte pico de absorción justo antes del *band gap*, mientras que a temperatura ambiente sólo es visible la transición del *band gap* en el espectro de absorción. La situación es diferente en pequeñas partículas de semiconductores, como se verá más adelante.

Pueden existir otros tipos de transiciones como lo es, la excitación de un electrón desde un estado donor o impureza en la banda de conducción (transición 3, *Figura 21*). Debido a la baja concentración de impurezas el coeficiente de absorción es pequeño en varios órdenes de magnitud respecto de las transiciones directas. Además de estas transiciones también pueden observarse transiciones a energías de fotón mucho menores que el band-gap del semiconductor. Por otra parte, en semiconductores altamente dopados se generan transiciones intrabandas (transición 4, *Figura 21*).[99]

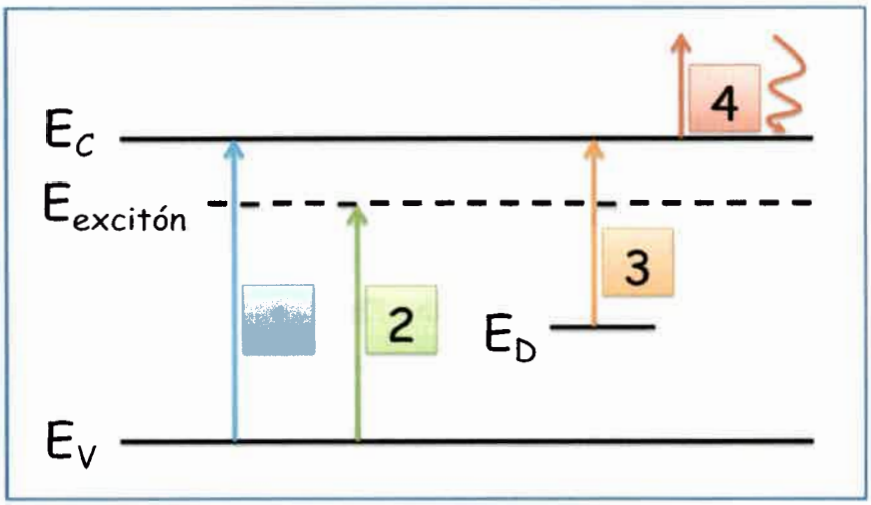


Figura 21: *Posibles transiciones ópticas en semiconductores.*

Ahora bien, retomando el caso de las nanopartículas semiconductoras y como se sabe de la mecánica cuántica elemental, cuando el tamaño de la partícula semiconductora es comparable o más pequeño que la longitud de onda de Broglie, la densidad de estados electrónicos decrece, es decir, los estados de energía comienzan a ser discretos más que continuos (*Figura 22*). La dimensión crítica para que aparezcan los efectos de cuantización depende de la masa efectiva, m*, de los portadores de carga electrónicos. De acuerdo a la distribución de densidad de estados electrónicos, las nanopartículas se encuentran entre los límites atómicos y moleculares de una densidad de estados discreta y una distribución continua de bandas.

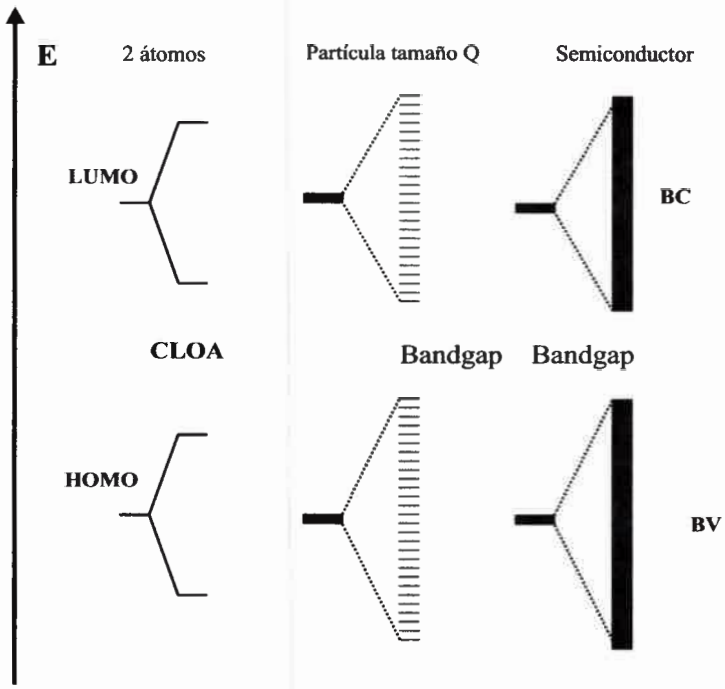


Figura 22: *Modelo de orbitales moleculares para distintos tamaños de partículas.*

Los portadores de carga en semiconductores pueden estar confinados en una, dos o tres dimensiones espaciales, entre la cuales podemos encontrar films, varillas y puntos cuánticos respectivamente; existiendo ciertas diferencias fundamentales entre los distintos tipos de cuantización. En particular, las densidades de los estados electrónicos (DOS) en función de la energía son bastante diferentes, como se puede observar en la *Figura 23*. Para los films cuánticos la densidad de estados electrónicos es una función escalonada, para los puntos cuánticos hay una serie de niveles discretos y para las varillas cuánticas, la distribución es intermedia entre los films y los puntos cuánticos.[100]

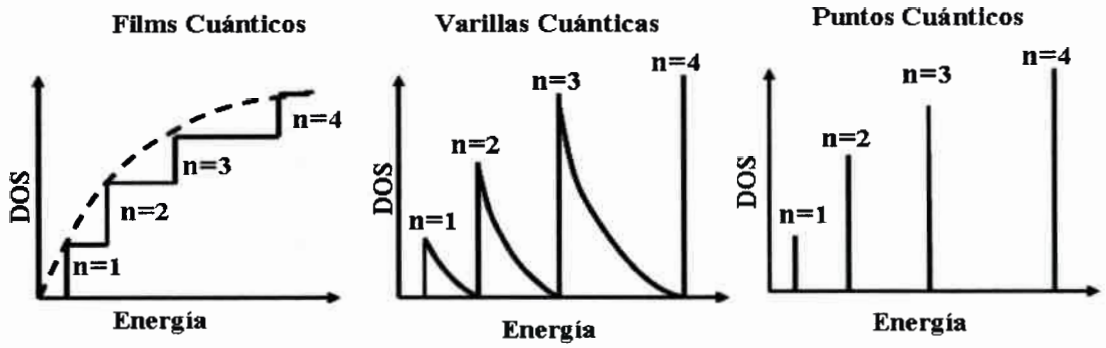


***Figura 23**: Funciones de densidad de estados para films, varillas y puntos cuánticos.*

En materiales bulk la energía de enlace de los excitones es pequeña y su radio es grande, por lo que a temperatura ambiente se disocian fácilmente en sus portadores libres, esto es, los electrones y huecos se mueven casi independientemente dentro del cristal. Brush y colaboradores[101,102] pensaron que los pares hueco-electrón fotogenerados pueden ser físicamente confinados haciendo que el radio del excitón sea más pequeño que el diámetro de la partícula.

El radio de un excitón de un semiconductor bulk puede ser calculado a partir de la siguiente relación, $R_{exc} = (h^2\varepsilon / 4\pi^2\varepsilon^2) * (1/m_e^* + 1/m_h^*)^{-1}$ correspondiéndose con el radio de Borh de un electrón en un átomo de H, modificado por la introducción de la constante dieléctrica y la masa reducida.

En el caso de partículas muy pequeñas, los fuertes confinamientos dan una elevación de los niveles de energía electrónicos, y en lugar de bandas se forman estados de energía discretos. Estos estados de energía son también llamados excitones aunque los electrones y huecos se mueven libremente dentro de la partícula.

El efecto del tamaño es generalmente descripto por la mecánica cuántica de "la partícula en la caja". La ecuación de Schrödinger está dada por:

$$\partial^2\psi / \partial r^2 = \frac{-8\pi m}{h}(E - \infty)\psi = 0 \qquad (67)$$

Donde la función de onda es cero fuera de la caja, y dentro de la caja es

$$\psi = C_1 \exp(i\xi) + C_2 \exp(-i\xi) \tag{68}$$

Siendo

$$\xi = (2mE)^{1/2} \frac{2\pi r}{h} \tag{69}$$

Resolviendo la ecuación 67 encontramos que

$$E = \frac{h^2}{8mR^2} n \qquad \text{Con n = 1, 2,3...} \tag{70}$$

cuando se utilizan coordenadas esféricas (m = masa del electrón; R = Radio de la partícula). Esta ecuación satisface las condiciones límites de continuidad a r = R. Si consideramos que el excitón consiste en un par hueco-electrón, podemos formular la ecuación de Schrödinger como sigue:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_e^2 \frac{h^2}{8\pi^2 m_h} \nabla_h^2 + V_0 \right] \Phi = E\Phi \tag{71}$$

Utilizando la función de onda $\Phi = \psi_i(r_e) * \psi_i(r_h)$ se puede resolver la ecuación anterior. Tomando el nivel de vacío como valor de referencia a infinito ($V_0=\infty$) se obtiene para la energía del más bajo estado excitado (equivalente a la región inferior de la banda de conducción)

$$E(R) = E_g + \frac{h^2}{8m_0 R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} \tag{72}$$

En la cual m_0 es la masa del electrón en el vacío, y m_h^* y m_e^* son las masas efectivas reducidas del hueco y electrón respectivamente. Como se mencionó anteriormente para concluir en la ecuación 72 se asumió que la partícula semiconductora consiste en una caja esférica con una caída de potencial infinito sobre sus paredes. El primer término de la derecha en esta ecuación es el "*band-gap*" de una macropartícula semiconductora y el resto representa la energía culombica producida por el confinamiento de cargas en la partícula.

De acuerdo a esta última ecuación, se espera observar grandes corrimientos en el *band gap* de partículas semiconductoras que posean una masa efectiva relativamente pequeña cuando se modifica el tamaño de las nanopartículas. Por ejemplo, en el caso de puntos cuánticos coloidales de CdSe, con $m_e^* = 0.13$ se observan grandes corrimientos en el *band gap*, y por lo tanto en el espectro de absorción, como se puede observar en la *Figura 24* mientras que en nanopartículas de TiO_2 que poseen $m_e^* = 30$, el *band gap* no se ve afectado por cambios en el tamaño de la misma.[103]

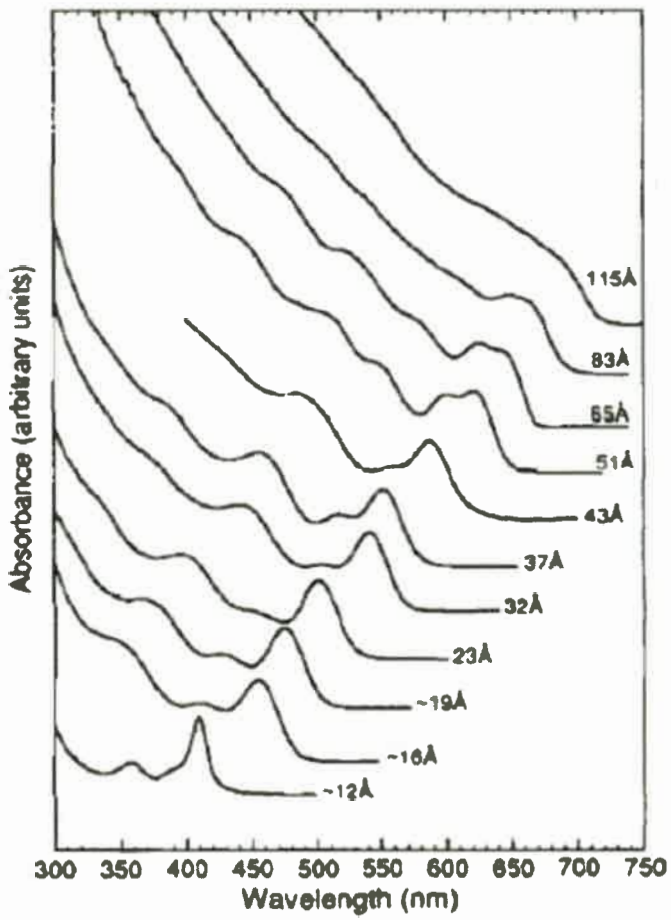


Figura 24: *Variación en la longitud de onda de absorción de Puntos cuánticos semiconductores de CdSe cuando se varía el tamaño de la nanopartículas.*

3.3.7 - INTERFASE SEMICONDUCTOR-SOLUCIÓN.

Antes de comenzar es necesario definir el nivel de fermi de una fase α, E_F^α, de manera tal de poder relacionar las propiedades electrónicas de los semiconductores con las propiedades de la solución. El E_F^α puede identificarse como el potencial electroquímico de un electrón en la α, μ_e^α, donde $e\phi^\alpha$ es el potencial interno de la fase α, por lo tanto:[100,104]

$$E_F^\alpha = \bar{\mu}_e^\alpha = \mu_e^\alpha - e\phi^\alpha \tag{73}$$

El valor absoluto de E_F depende de la elección del sistema de referencia. Frecuentemente se toma como cero la energía de un electrón libre en el vacío, con lo que el nivel de Fermi (E_F) en metales y semiconductores puede determinarse a partir de medidas de las funciones trabajo electrón o las afinidades electrónicas (*Figura 25*). Ya que la energía de los electrones se encuentra a menor energía en la mayoría de los materiales que en el vacío, los valores de la energía del nivel de Fermi normalmente son negativos.

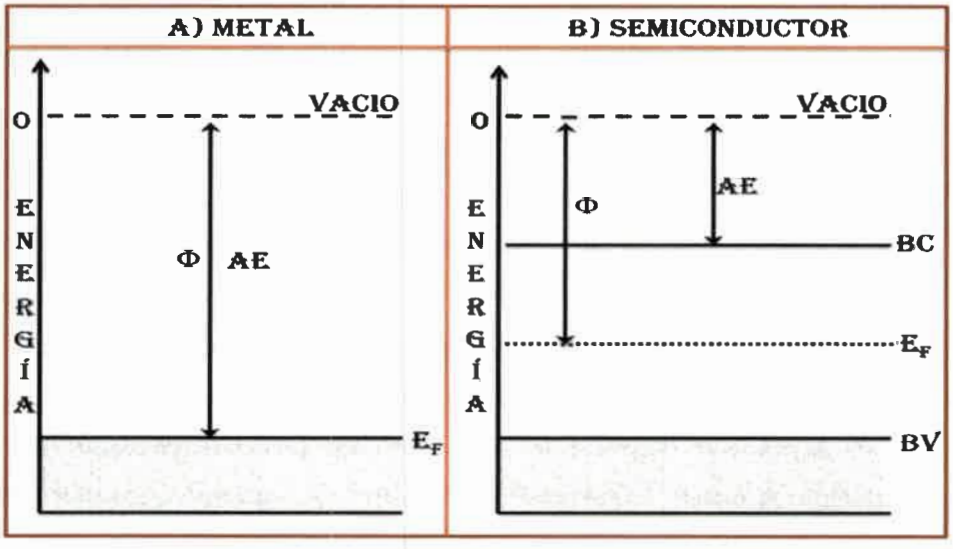


***Figura 25**: Relación entre los niveles de energía, función trabajo electrón (Φ), y afinidad electrónica (AE) para: a) metal, b) semiconductor.*

Al formarse una interfase semiconductor/solución, el nivel de Fermi en la fase solución puede identificarse como $\bar{\mu}_e^s$ por la ecuación anterior y se calcula en términos de valores de E^0. Para el propósito electroquímico es conveniente referir a los valores del electrodo normal de hidrógeno (NHE), pero en éste caso es más instructivo estimarlo con respecto al vacío. El valor del nivel de energía del NHE es alrededor de –4.5 eV respecto a la escala absoluta.[105] Por lo tanto la energía de un electrón en un sistema redox puede expresarse en la escala absoluta como:[106]

$$E_{abs} = -4.5eV - eE_0 \qquad (74)$$

donde E_0 es el potencial estándar de la cupla redox y e es la carga del electrón.

Ahora bien, considerando una interfase formada por un semiconductor y una cupla redox, cuando las mismas entran en contacto, sus niveles de fermi deben alcanzar el equilibrio. Para lograr esto, debe ocurrir una transferencia de carga en la interfase. Por ejemplo, si el nivel de fermi de un semiconductor tipo-n está por encima del potencial redox de la solución, para eliminar esta diferencia de potencial, los electrones deben fluir desde el semiconductor hacia la solución. Así, el semiconductor adquiere carga positiva y la solución se carga negativamente, como se muestra en la *Figura 26* (A y C). Similarmente, un semiconductor tipo-p adquirirá una carga negativa respecto de la solución, como se muestra en la *Figura 26* (B y D).

Para el caso de semiconductores moderadamente dopados, la densidad de estados disponibles en la superficie no es suficiente para acomodar este exceso de cargas. Por lo tanto, las cargas son distribuidas en una región o espacio de carga dentro del semiconductor a una distancia del orden de 10-1000 nm. El campo eléctrico resultante en esta región afecta la energía local de los electrones, haciendo que su potencial electroquímico sea diferente en el espacio de carga respecto del seno del semiconductor, produciendo la curvatura de las bandas. Por lo tanto, si ocurre una separación de carga en esta región, los electrones en la banda de conducción tienden a ir hacia el seno del semiconductor, mientras que los huecos en la banda de valencia tienden a ir hacia la superficie. De esta forma la región o espacio de carga es la responsable de que ocurra la separación de carga en la interfase semiconductor-

electrolito. La diferencia de potencial generada entre el seno y la interfase del semiconductor debido a la caída de potencial es una barrera de energía llamada $\Delta\phi$.

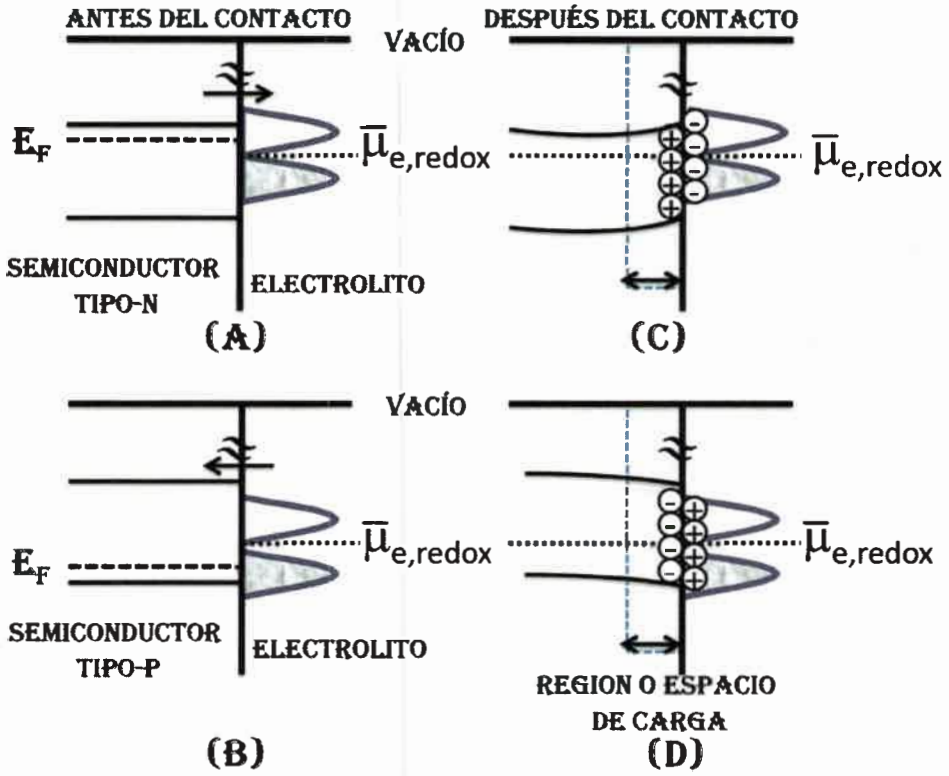


Figura 26: *Energética de la interfase semiconductor-electrolito, antes y después de que un semiconductor tipo-n (a y c) ó p (b y d) se pone en contacto con una cupla redox. Las flechas en a y b muestran la dirección del flujo de electrones antes de que el equilibrio sea alcanzado.*

Una gran ventaja que presenta el uso de semiconductores como electrodos es que se puede modular la interfase semiconductor-electrolito por la aplicación de potenciales, como se muestra en la **Figura 27**. En este caso, la figura muestra como se modifica la caída de potencial en la interfase de un semiconductor tipo-n-electrolito, $\Delta\phi$, a medida que se

incrementa el potencial aplicado negativamente de izquierda a derecha. Para el caso (A) el potencial aplicado es extremadamente positivo. Aquí el flujo de corriente es atribuido a procesos túnel, cuando el diodo se rompe. En las situaciones (B) y (C), ocurre la transferencia electrónica, sobrepasando la barrera de potencial, la cual es reducida progresivamente a medida que aumenta negativamente el potencial aplicado. La situación (D) es la única en la cual las bandas se hacen planas y la corriente incrementa exponencialmente. El potencial al cual ocurre esta situación se denomina potencial de banda plana (*flat band potential,* E_{FB}) y es muy importante debido a que es el único potencial aplicado en el cual no se forma la región o espacio de carga. Luego, si el potencial es incrementado aún mas, se produce la inversión de las bandas, y el semiconductor comienza a comportarse como un metal (F).

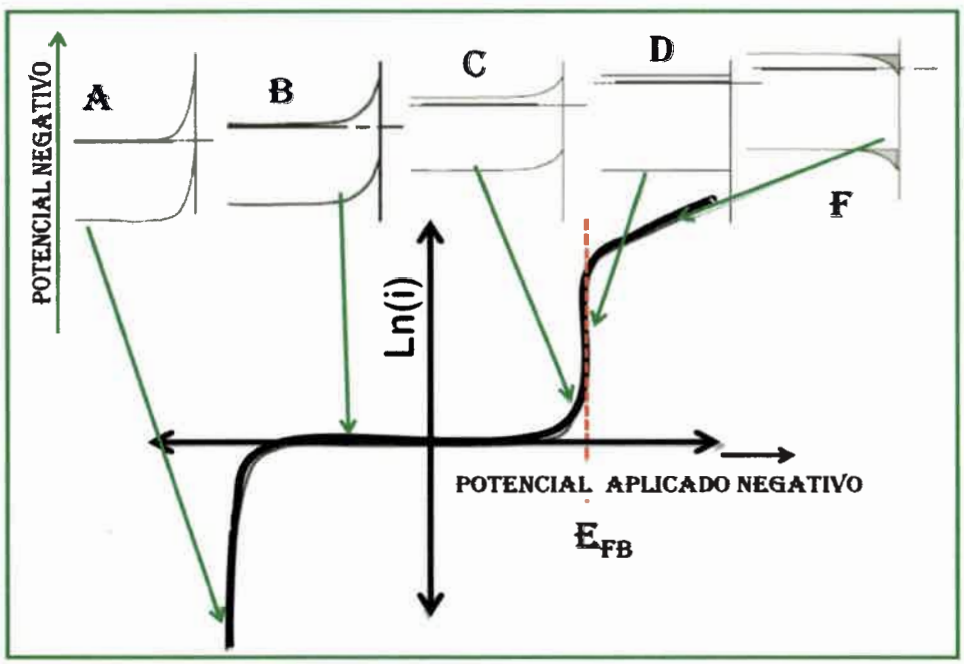


Figura 27: *Efecto del potencial aplicado a una interfase semiconductor-electrolito.*

Una descripción más cuantitativa de la distribución de cargas y potencial en un semiconductor puede ser obtenida por medio de la ecuación de Poisson.[107]

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0}[N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (75)$$

Donde ϕ es el potencial, x es la distancia desde la superficie de un electrodo semiconductor plano hacia el seno del semiconductor. N_A y N_D son las concentraciones de aceptores y dadores respectivamente, las cuales están determinadas por el dopado del semiconductor. ε y ε_0 son las permitividades eléctrica del material semiconductor y del vacío respectivamente. $n(x)$ y $p(x)$ son la densidad de electrones y huecos en función de la distancia x. Éstas pueden ser representadas por medio de una distribución del tipo de Boltzmann:

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{e\phi_{(x)}}{kT}\right) \quad (76)$$

$$p(x) = p_0 \exp\left(\frac{e\phi_{(x)}}{kT}\right) \quad (77)$$

Donde n_0 y p_0 son las densidades de los portadores de carga en el seno del semiconductor y e es la carga del electrón. La resolución completa de este sistema de ecuaciones puede encontrarse en bibliografía,[108] aquí solamente se presenta la expresión a la que se llega para describir la distribución de potencial:

$$\Delta\phi_{SC} = \frac{kT}{4e}\left(\frac{W}{L_D}\right) \quad (78)$$

$$L_D = \left(\varepsilon_0 \varepsilon kT / 2e^{2\,1} N\right)^{1/2} \quad (79)$$

Donde W es el ancho de la caída de potencial (*Figura 28*), ^{1}N es la concentración de dopante ionizado, expresado en número de iones por centímetro cubico y L_D es la longitud de Debye.[107]

La situación en semiconductores coloidales es diferente. Utilizando la ecuación de Poisson-Boltzman linealizada, Albery y Bartlett[109] obtuvieron una expresión para la

distribución del potencial en una partícula esférica de semiconductor. La diferencia de potencial $\Delta\phi$ a la distancia r del centro de la esfera (r=0) es:

$$\Delta\phi = \left(\frac{kT}{6e}\right)\left(\frac{r-(r_0-W)}{L_D}\right)^2\left(1+\frac{2(r_0-W)}{r}\right) \qquad (80)$$

Donde r_0 es el tamaño de la partícula y W es el ancho de la caída de potencial. Una ilustración gráfica de la distribución de potencial para partículas de semiconductor del tipo n, las cuales se encuentran en equilibrio con un sistema redox se muestra en la *Figura 28*.

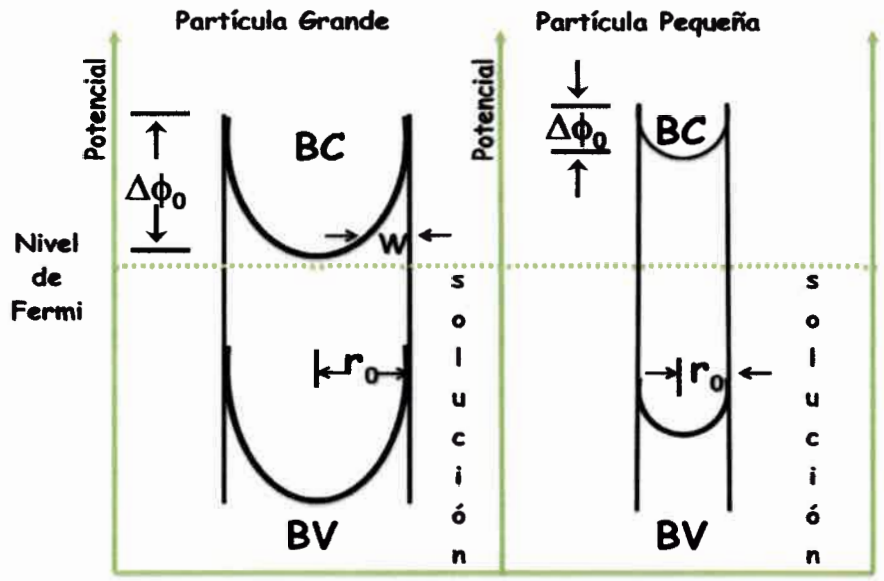


Figura 28: *Formación de la capa de carga en una partícula semiconductora grande y una pequeña en equilibrio con un sistema redox en solución.*

A continuación discutiremos dos casos límites de la ecuación 80, las cuales son particularmente importantes en el estudio de transferencias electrónicas en semiconductores. Si el tamaño de la partícula es mucho mayor que el ancho de la caída de

potencial (r_0>>W) y tomamos r≈r_0, lo que nos ubica dentro de la capa de caída de potencial, la ecuación 80 se simplifica a:

$$\Delta\phi = \left(\frac{kT}{2e}\right)\left(\frac{r-(r_0-W)}{L_D}\right)^2 \quad (81)$$

Para r=r_0 obtenemos

$$\Delta\phi_0 = \left(\frac{kT}{2e}\right)\left(\frac{W}{L_D}\right)^2 \quad (82)$$

Donde $\Delta\phi_0$ corresponde a la caída de potencial total dentro de la partícula del semiconductor. En esta ecuación se puede observar que es similar a la expresión que se deriva para electrodos planos de semiconductores (Ecuación 78).[107,109]

Por otra parte, para partículas de semiconductor muy pequeñas (coloidal) se cumple que W≅ r_0 y la ecuación 80 se reduce a:

$$\Delta\phi = \left(\frac{kT}{6e}\right)\left(\frac{r}{L_D}\right)^2 \quad (83)$$

y la caída total de potencial dentro de la partícula es:

$$\Delta\phi_0 = \left(\frac{kT}{6e}\right)\left(\frac{r_0}{L_D}\right)^2 \quad (84)$$

El análisis de esta ecuación y la *Figura 28* muestran que el potencial eléctrico dentro de un semiconductor coloidal es usualmente pequeño y que se requiere grandes cantidades de dopante para producir una diferencia significativa de potencial entre la superficie y el centro de la partícula. Por ejemplo, para obtener una caída de potencial 50 mV en una partícula coloidal de TiO_2 con un radio de r_0=6 nm es necesaria una concentración de 5 10^{19} de impurezas ionizadas por cm^3. Sin embargo, los coloides de TiO_2

poseen una concentración de dopante mucho menor y por lo tanto la caída de potencial es despreciablemente pequeña.

Si un número de portadores de carga mayoritarios en un semiconductor coloidal son transferidos a la solución, y las partículas son demasiado pequeñas para desarrollar una capa de carga, la diferencia de potencial eléctrico desarrollado debe caer en la capa de Heltmholtz (despreciando la capa difusa). Como consecuencia, la posición de las bandas de conducción y de valencia se moverá.

3.3.8 - FOTOEFECTOS EN ELECTRODOS SEMICONDUCTORES.

Teniendo en cuenta el sistema formado por un semiconductor tipo-n y una cupla redox en solución, la dirección del campo eléctrico es tal que cualquier exceso de huecos creados se moverá a la superficie y un exceso de electrones se dirigirá al seno del semiconductor. Cuando la interfase se irradia con luz de energía mayor que el band-gap del semiconductor se crearán nuevos pares hueco-electrón (*Figura 29*). Los huecos se moverán desde la banda de valencia a la solución causando la oxidación de R a O, mientras que los electrones se dirigirán hacia el circuito externo. Por lo tanto la irradiación de semiconductores tipo n da lugar a foto-oxidaciones (o causa fotocorrientes anódicas).

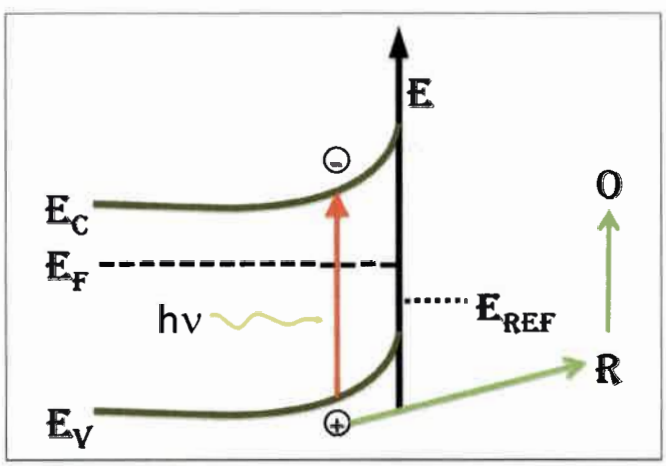


***Figura 29**: Diagrama de interfase para semiconductor tipo-n-electrolito bajo iluminación.*

El comportamiento de un semiconductor tipo-p en contacto con una cupla redox en solución (*Figura 30*) es similar al de un material tipo-n, solo que en este caso el campo generado en la región cargada mueve los electrones hacia la superficie y los huecos hacia el seno del semiconductor. Por lo tanto, cuando se irradia al semiconductor con luz de energía mayor que la de su *band gap* se generarán pares hueco-electrón, de los cuales los electrones se moverán desde la banda de conducción a la solución causando la reducción de O a R. por lo tanto, la irradiación de semiconductores tipo-p da lugar a foto-reducciones (o genera fotocorrientes catódicas).

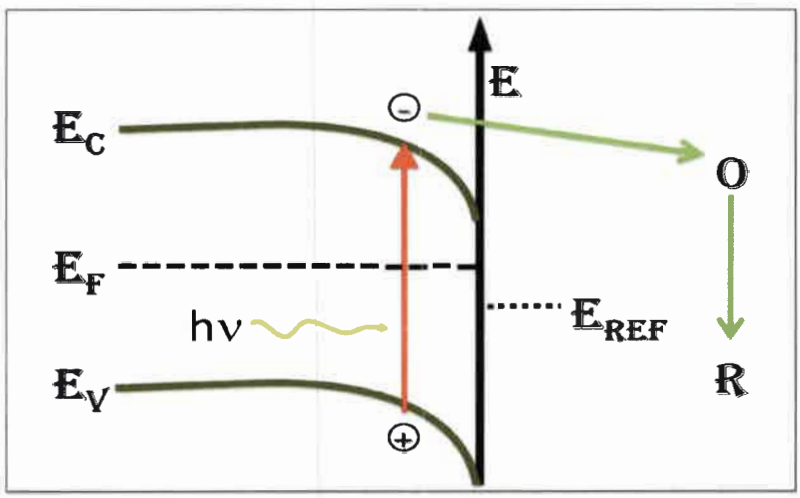


Figura 30: *Diagrama de interfase semiconductor tipo-p-electrolito bajo iluminación.*

Luego, la transferencia de electrones en la interfase electrodo-solución puede ocurrir a través de la banda de conducción, o de la banda de valencia. Este comportamiento es obvio al observar las medidas de las curvas corriente potencial de electrodos semiconductores en solución acuosa sin cupla redox en solución. En la *Figura 31* se dan ejemplos típicos de este tipo de curvas, las cuales corresponden a electrodos tipo n y p de GaAs en H_2SO_4. En ausencia de luz, el proceso catódico que ocurre es la reducción de protones (formación de H_2), mientras que en el rango anódico se disuelve el electrodo.

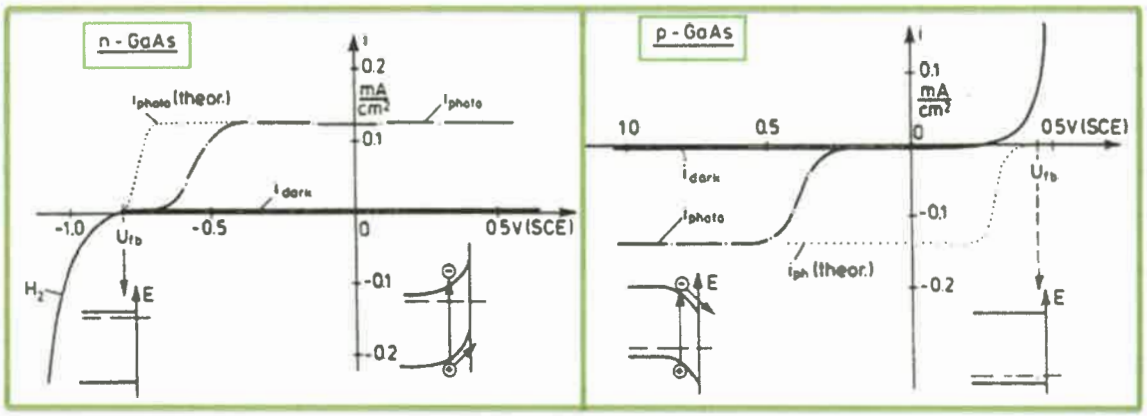


Figura 31: Curva i-V correspondiente a electrodos n y p de GaAs en H_2SO_4 0,1 M.

Si se comparan las curvas corriente-potencial para electrodos tipo n y p, se pueden ver que son bastantes diferentes. La corriente catódica debido a la formación de H_2, comienza a crecer a medida que el potencial del electrodo se torna más catódico para un semiconductor tipo n, pero en el electrodo p solo se observa una corriente muy pequeña (*Figura 31*). Este resultado es un claro indicio de que los electrones necesarios para la reducción de los protones provienen de la banda de conducción. Esta conclusión se soporta en el hecho de que la corriente catódica aumenta en un semiconductor tipo p en condiciones de iluminación. En el caso anterior los electrones son excitados desde la banda de valencia a la de conducción, donde son transferidos a los protones.

3.3.9 - POSICIÓN DE LAS BANDAS EN SEMICONDUCTORES.

El conocimiento de la posición energética de los bordes de las bandas de conducción y valencia es de gran utilidad en fotocatálisis. Por ejemplo en la *Figura 32* se muestran la posición de la banda de valencia y de la banda de conducción de varios semiconductores y en el costado derecho se puede observar el potencial formal de distintas cuplas redox. Un análisis energético de este diagrama muestra que existen limitaciones termodinámicas para procesos fotoredox que involucra distintos semiconductores y cuplas redox. Es decir, si se

desea fotorreducir algunas de estas especies, la posición de la banda de conducción del semiconductor debe ubicarse por encima del potencial redox de la misma.

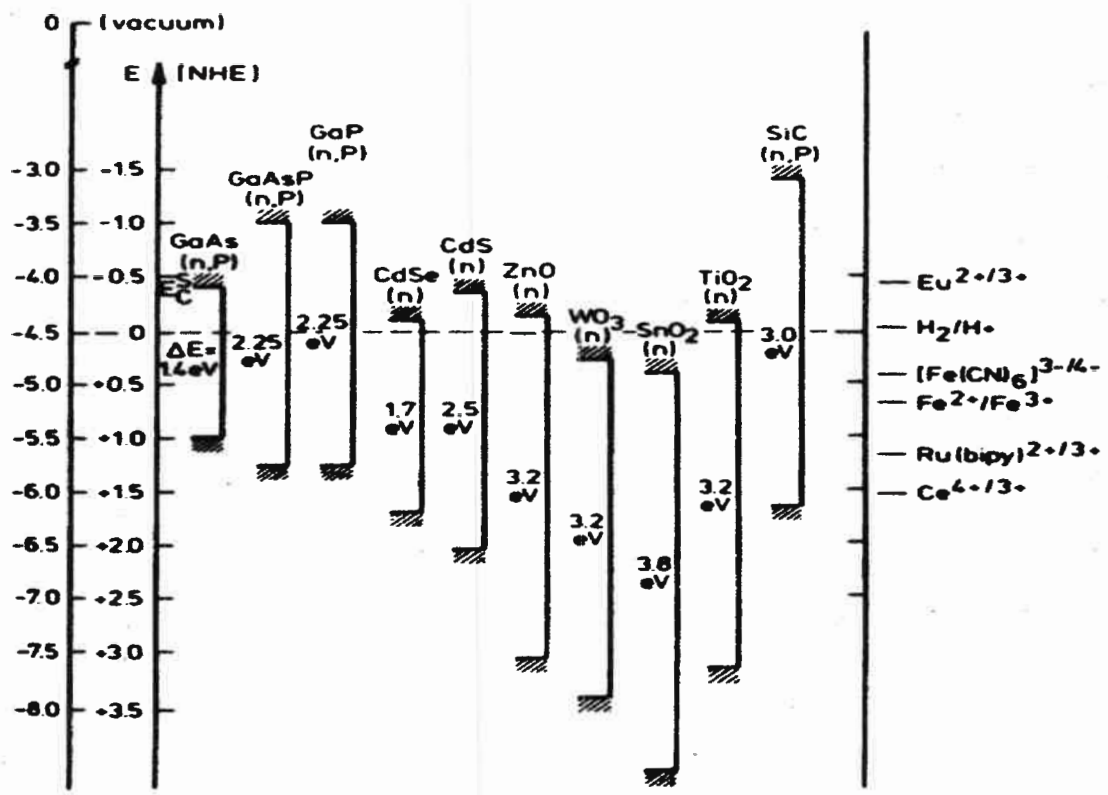


Figura 32: *Posición de las bandas de conducción y de valencia de un número de materiales iónicos y covalentes respecto a distintos sistemas de referencia.*

3.3.10 - TEORÍA DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.

En los años 60 varios científicos, incluidos Marcus,[110] Hush[111] y Gerischer,[112] comenzaron a desarrollar nuevas teorías de transferencia de electrones entre moléculas en soluciones homogéneas y sobre electrodos. Otros,[113] adicionaron aspectos mecánico cuánticos a los ya conocidos aspectos clásicos. En todas las teorías se consideraron las interacciones entre los reactivos y los productos como así también aquellas que involucran solventes polares. Debido a que la teoría de Marcus es aplicable a reacciones en solución

homogénea, el modelo de Gerischer es una aplicación de dicha teoría en un proceso de electrodo y generalmente utilizado en electroquímica.

3.3.10.1 - TEORÍA DE MARCUS.

Como se dijo anteriormente, Marcus ha desarrollado principalmente la teoría clásica de las reacciones de transferencia de electrones en soluciones homogéneas. El tipo más simple de reacción es aquella en la cual un solo electrón se transfiere sin romper o formar enlaces. Una reacción de intercambio bimolecular viene dada por:

$$D + A \rightarrow D^+ + A^- \qquad \textbf{(85)}$$

Aquí un electrón es transferido desde una molécula donora D a una molécula aceptora A. El camino de reacción puede ser escrito como:

$$\underset{\mathbf{R_0}}{\mathbf{D+A}} \Leftrightarrow \underset{\mathbf{R^*}}{\mathbf{(D,A)}} \Leftrightarrow \underset{\mathbf{P^*}}{(D,A)^*} \Leftrightarrow \underset{\mathbf{P_0}}{(D^+,A^-)} \Leftrightarrow (D^+,A^-) \Leftrightarrow D^+ + A^- \qquad \textbf{(86)}$$

Donde *Ro* y P_0 son los complejos de encuentro con *D*, *A*, D^+ y A^- en sus configuraciones de equilibrio, mientras que *R** y *P** son los complejos activados. El complejo activado *R** es un estado de no equilibrio. En el estado activado ocurre una transferencia isoergónica para formar *P**, el cual tiene la misma configuración nuclear que el reactivo. Luego *P** relaja a la configuración de equilibrio P_0.

La transferencia de electrones en el estado activado es un proceso rápido, el cual ocurre en un intervalo de alrededor de 10^{-15} s. Los tiempos de relajación para el solvente y los núcleos reaccionantes son mucho mayor, típicamente 10^{-11} - 10^{-13} s para el movimiento vibracional y 10^{-9} - 10^{-11} s para el movimiento rotacional. De acuerdo a esto es razonable pensar que las posiciones de los núcleos no cambian en el curso de la transferencia de electrones. Esta condición es llamada el principio de Franck-Condon.[83]

De acuerdo al concepto de estado de transición la constante de transferencia de electrones está dada por:

$$k_{te} = \kappa \nu \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (87)$$

donde ΔG^* es la energía libre de Gibbs de activación y ν es la frecuencia de movimiento nuclear a través del estado de transición, mientras que κ es el coeficiente de transmisión.

En la teoría de Marcus se representa el perfil de energía libre del sistema inicial (reactivos) y sistema final (productos) como dos parábolas de la misma curvatura interceptadas, en función de la coordenada nuclear (*Figura 33*). Estas parábolas representan a los núcleos como osciladores armónicos. La energía de activación será la diferencia entre la intersección de las dos curvas y el mínimo de energía.

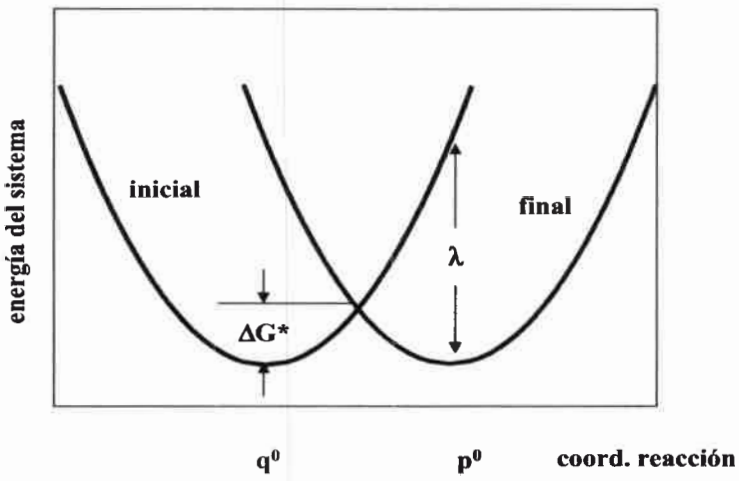


Figura 33: *Perfil de energía libre vs la coordenada de reacción q para un proceso no adiabático; $\Delta G^0=0$. Los parámetros q^0 y p^0 representan las coordenadas de equilibrio de los reactivos y productos respectivamente.*

El perfil es fuertemente dependiente de la energía de reorganización (λ) la cual es por definición la energía necesaria para distorsionar a los reactivos hasta la configuración de equilibrio de los productos, pero sin que se produzca la transferencia electrónica.

La energía de activación cambia cuando la energía libre de Gibbs no es cero, como se ilustra en la *Figura 34* y para una serie de casos de $\Delta G^o<0$ en la *Figura 35*-**a-c**.

ΔG^* puede relacionarse a la energía de reorientación como sigue: Si se asume que las fluctuaciones del medio de los sistemas inicial y final oscilan como un oscilador armónico, luego las entalpías están dadas por:

$$G_R - G_R^0 = \gamma(q - q_R^0)^2 \tag{88}$$

para el estado inicial y

$$G_R - G_R^0 = \gamma(q - q_R^0)^2 + G^0 \tag{89}$$

para el estado final.

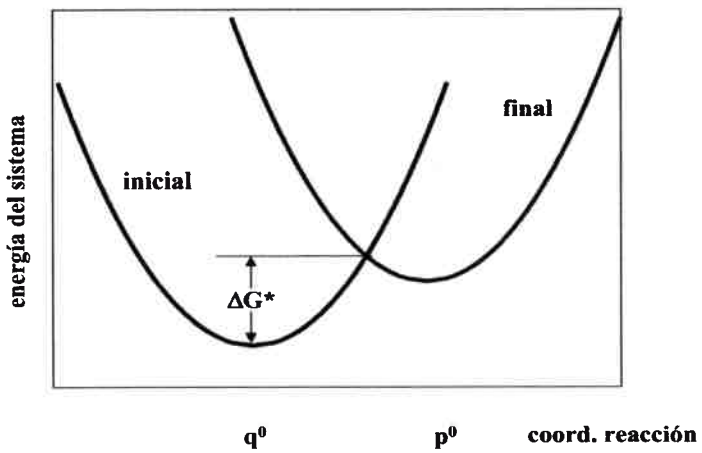


Figura 34: *Perfil de energía libre vs la coordenada de reacción q para un proceso no adiabático;* $\Delta G^0 \neq 0$.

En la intersección entre ambas curvas ($q=q^*$) las energías de los estados iníciales y finales son iguales. Reorganizando se llega a:

$$\Delta G^* = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \tag{90}$$

Combinando las ecuaciones anteriores con la ecuación que expresa la velocidad para la transferencia de electrones se obtiene:

$$k_{te} = \kappa v \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (91)$$

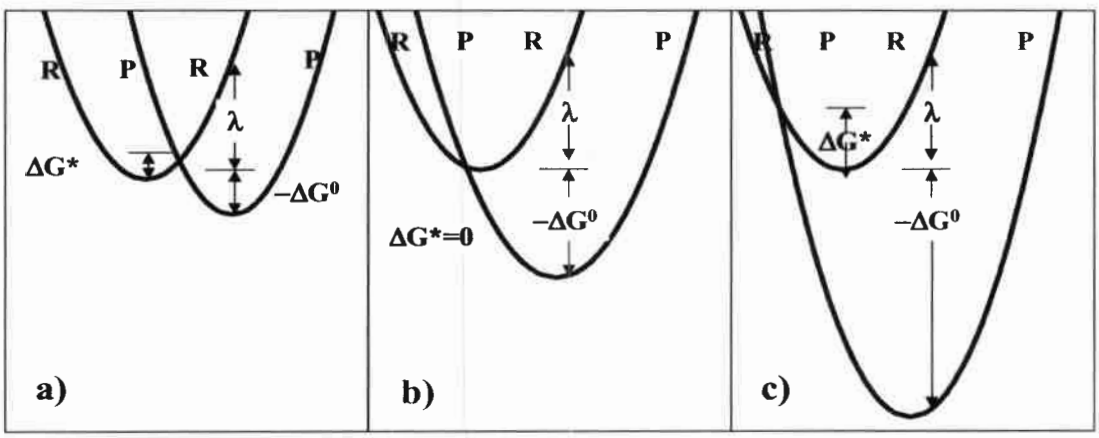


Figura 35: *Perfiles de energía libre vs la coordenada de reacción q para una reacción no adiabática: a) la región normal donde $0 \leq -\Delta G^0$; b) la condición para la máxima constante de velocidad donde $-\Delta G^0 = \lambda$; c) la región invertida donde $-\Delta G^0 > \lambda$.*

La energía de reorganización se trata usualmente como la suma de dos contribuciones, una energía de reorganización de esfera interna λin y otra externa λex.

$$\lambda = \lambda in + \lambda ex \quad (92)$$

Este modelo predice que para las reacciones endergónicas la constante de velocidad decrece a medida que se incrementa la energía de activación. Por otro lado, para las reacciones exergónicas débiles (ΔG negativos), ΔG^* es menor y *ket* se incrementa. A $-\Delta G^0 = \lambda$ la reacción no es activada ($\Delta G^* = 0$) y la constante de velocidad alcanza su máximo valor de $ket = kv$. Si sigue incrementándose $-\Delta G^0$, conducirá nuevamente a un aumento de ΔG^* y una disminución de *ket*. Como se ilustra en la ***Figura 35-c***, el punto de cruce de las dos curvas ocurre ahora en el lado izquierdo del sistema de reacción. La explicación física del incremento en la energía de activación es que el medio de los reactivos debe ser distorsionado antes que ocurra la transferencia de electrones. Este rango es conocido como la región invertida de Marcus.

Marcus consideró la vibración de la unión ion-solvente dentro de la primera capa de solvatación y la trató como un oscilador armónico. La energía de reorganización externa se consideró utilizando un modelo continuo para describir al solvente.[114] En solventes polares los dipolos se orientan alrededor del ion y su estructura se modifica cuando cambia la carga del ion durante la transferencia, dando lugar a un cambio en la polarización. Este cambio en la polarización se dividió en dos componentes, una rápida y una lenta. Respecto a la transferencia de electrones, se trata sólo del cambio lento en la energía de reorganización. Luego se obtiene que la energía de reorganización de esfera externa como:

$$\lambda ex = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{2rD}+\frac{1}{2rA}-\frac{1}{rDA}\right]\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{\varepsilon s}\right) \qquad (93)$$

en donde *rD*, *rA* son los radios de las moléculas donoras y aceptoras respectivamente, *rDA* es la distancia entre las moléculas reaccionantes y εs es la permitividad en el vacío.

De acuerdo a la ecuación anterior se obtienen valores de λex grandes del orden de 1-1.5 eV en solventes polares, como agua. Debido a que estos valores son del orden del "band-gap" del semiconductor deben ser tenidos en cuenta. En solventes no polares λex tiende a cero y solo contribuye el término de λin.

Hasta el momento se asumió que no hay interacciones adicionales entre las especies reaccionantes, es decir en las parábolas de cada uno (*Figura 34*). Sin embargo durante la transferencia de electrones las moléculas se encuentran muy cerca de forma tal que se debe esperar alguna interacción. Este acoplamiento electrónico conduce a una separación de las superficies en el punto de cruce como se ilustra en la *Figura 36*. La energía de acoplamiento electrónico entre los reactivos y productos está definida por:

$$V_{RP} = \left\langle \Psi_R^0 \middle| H \middle| \Psi_P^0 \right\rangle \qquad (94)$$

en la cual Ψ_R^0 y Ψ_P^0son funciones de onda electrónicas de los estados de equilibrio de reactivos y productos respectivamente, mientras que *H* es el Hamiltoniano electrónico total para el sistema. Si V_{RP} es grande, las superficies de energía están bien separadas en el punto de corte, y el camino de reacción ocurre a lo largo de la curva inferior (*Figura 36*-**a**). Bajo

estas condiciones se dice que la reacción es adiabática y el factor de transmisión κ es cercano a la unidad.

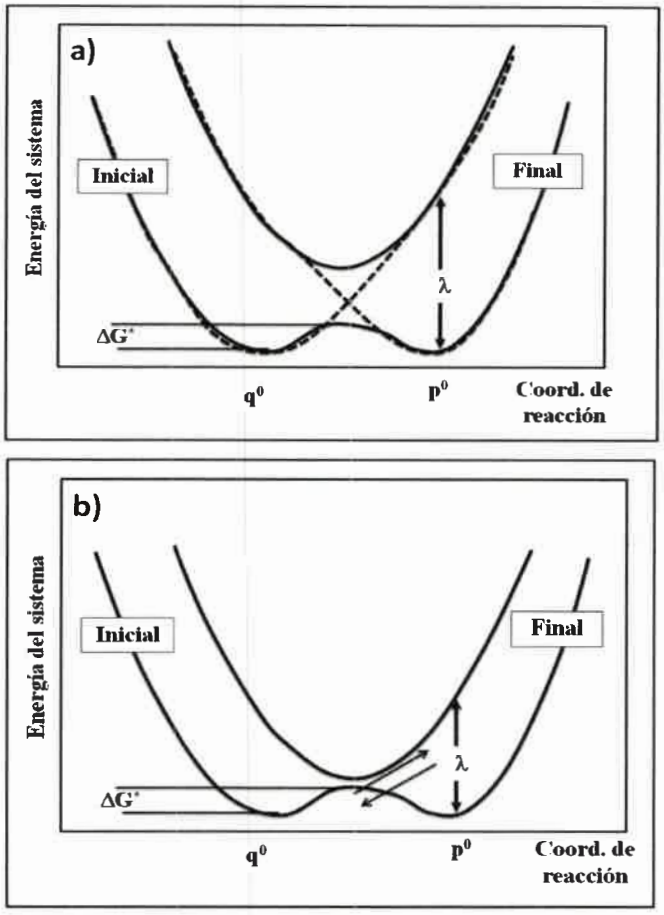


***Figura 36**: Perfil de energía libre vs la coordenada de reacción q para un proceso adiabático (a) y no adiabático (b); $\Delta G^0=0$.*

Por otro lado, cuando la interacción V_{RP} es chica la reacción se denomina como no-adiabática. Las energías de las curvas de reactivos y productos no son prácticamente perturbadas. Como consecuencia los reactivos cruzan el punto de intersección sin pasar a los productos, con lo cual prácticamente no ocurre la transferencia de electrones (*Figura 36*-**b**).

En el caso de reacciones de electrones sobre electrodos la reacción redox correspondiente es:

$$Ox + e^{-} \xrightarrow{K^{El}} \mathbf{Red} \tag{95}$$

En términos de la teoría de Marcus la expresión para la constante de transferencia de electrones está dada por:

$$k_{te}^{El} = \kappa Z^{El} \exp\left(-\frac{\left(\Delta G^{0}_{redox} + \lambda\right)^{2}}{4kT\lambda}\right) \tag{96}$$

Donde Z^{El} es la frecuencia de la coordenada de reacción. La transferencia de electrones ocurre en sólidos vía estados ocupados o vacíos a un nivel del electrodo, dependiendo de donde se ubique el sistema redox. La energía libre de la reacción está dada por:

$$\Delta G^{0} = E - E_{redox} = e\left(U_{E} - U^{o}_{redox}\right) \tag{97}$$

en donde U_E y U^{o}_{redox} son el potencial del electrodo y el potencial estándar de la cupla redox, respectivamente. Insertando la ecuación 97 en la ecuación 96 se tiene que:

$$k_{te}^{El} = \kappa Z^{El} \exp\left(-\frac{\left(E - eU^{0}_{redox} + \lambda\right)^{2}}{4kT\lambda}\right) \tag{98}$$

En el caso de metales la transferencia de electrones ocurre a través del nivel Fermi. En este caso la k_{te}^{El} puede ser variada en muchos órdenes de magnitud por la aplicación de un sobrepotencial. Esto se debe a que al variar el potencial aplicado se ocasiona un movimiento en las curvas de energía de reactivos y productos. La situación es muy diferente para electrodos semiconductores, ya que la transferencia de electrones ocurre vía una de las dos bandas (valencia o conducción). Si se reemplaza *E* por *Ec* o *Ev* y se considera que la posición de las bandas no varía al cambiar el potencial del electrodo, la constante de velocidad se mantendrá en un mismo valor.

La energía de reorganización se trata de una forma similar, considerando que las componentes λex y λin sobre los electrodos toman el valores de ½ de los respectivos valores en solución homogénea. En este punto se plantea que λex debe usarse para electrodos semiconductores. En un contexto más general Marcus propuso un modelo el cual utiliza un modelo de dieléctrico continuo, considerando dos dieléctricos adyacentes teniendo cargas en ambas fases. La ecuación obtenida se reduce a la ecuación para un metal cuando una de las fases es un metal. En el caso de semiconductores se utiliza la expresión completa. En algunos casos se han obtenido valores aceptables de λ, pero en otros se han obtenido valores de alrededor de dos veces el valor relativo a reacciones para electrodos metálicos.

Asumiendo que κ es cercano a uno para reacciones de transferencia de electrones sobre electrodos como en solución y teniendo en cuenta las ecuaciones 91 y 96 se obtiene que:

$$k_{te} / Z = \left(k_{te}^{El} / Z^{El}\right)^2 \qquad (99)$$

Se debe enfatizar que esta relación no es usualmente válida para reacciones sobre semiconductores, ya que el valor de la energía de reorganización puede ser mayor que 0,5 λ.

3.3.10.2 - MODELO DE GERISCHER.

Gerischer trató el problema de transferencia de cargas en electrodos en una forma totalmente diferente. En su teoría la transferencia de electrones se considera en términos de estados de energías electrónicas para el sólido y niveles de energía para la solución.[115] Esta forma fue ingeniosa sobre todo para reacciones en semiconductores debido a que solo pueden ser transferidos vía la banda de conducción o valencia. A continuación se dará una breve explicación de la teoría de Gerischer.

El potencial químico de un electrón de un sistema redox está dado por:

$$\mu_{e,redox} = \mu^{0}_{redox} + kT \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \qquad (100)$$

Donde C_{ox} y C_{red} son las concentraciones (≈ actividades) de las especies oxidadas y reducidas del sistema redox, respectivamente. Normalmente los potenciales redox son expresados en una escala convencional. En el caso que se utilice la escala absoluta, la que toma el vacío como nivel punto de referencia, el potencial químico de los electrones es equivalente al nivel de Fermi del sistema redox ($E_{F,redox} = \mu_{e,redox}$).

Se puede obtener información acerca de la distribución de los estados energéticos de un sistema redox a partir de la teoría de transferencia de electrones a un electrodo.[112] En ésta teoría se asume que es válido el principio de Frank-Condon, es decir que la vibración de las moléculas y su esfera de solvatación es lenta en comparación con la transferencia de electrones entre el sistema redox y el electrodo. Este modelo conduce a la observación de que los niveles energéticos involucrados en las trasferencias electrónicas del sistema redox difieren del valor termodinámico $E_{F,redox}$ por una energía de reorientación λ. Esto puede ser ilustrado considerando un ciclo de reacción para el sistema redox: $Red \rightleftharpoons Ox$ mostrado en la *Figura 37*.

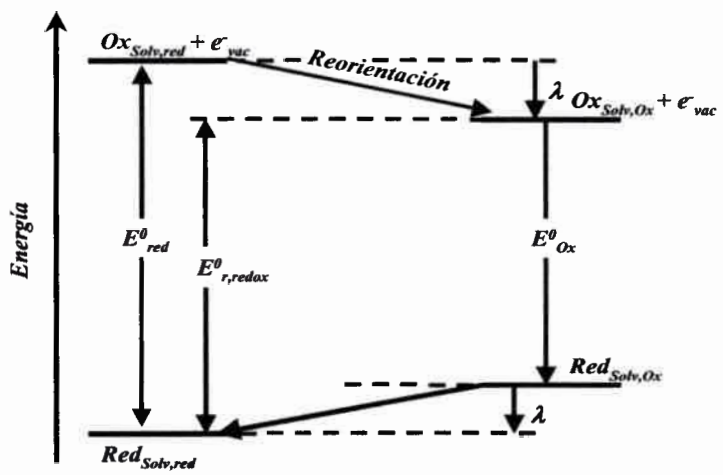


Figura 37: *Diagrama de energía para un ciclo de oxidación-reducción.*

La energía total del sistema en su forma reducida está dada por Red $_{(solv, Red)}$ en donde la especie está rodeada por una esfera de solvatación propia de la forma reducida del componente (solv, Red). Desde este estado se requiere una cantidad de energía E^0_{Red} para llevar un electrón al vacío. Durante este proceso se forma la especie oxidada Ox $_{(solv, Red)}$, mientras que la esfera de solvatación permanece inalterada (Principio de Franck-Condon). Luego los dipolos de la esfera de solvatación se reorientan y relajan alcanzando su estado de equilibrio Ox $_{(solv,Ox)}$. La energía involucrada en el proceso de relajación es conocida como energía de reorganización λ. El proceso inverso, es decir, la transferencia de electrones desde el vacío a la especie oxidada involucra la energía E^0_{Ox} y es seguida por una relajación similar para llegar al estado original. Ahora si graficamos las energías correspondientes a los procesos de oxidación y reducción, E^0_{Ox} y E^0_{Red} respectivamente, utilizando el vacío como nivel de referencia (escala absoluta), se obtiene un diagrama como el que se muestra en la *Figura 38*.

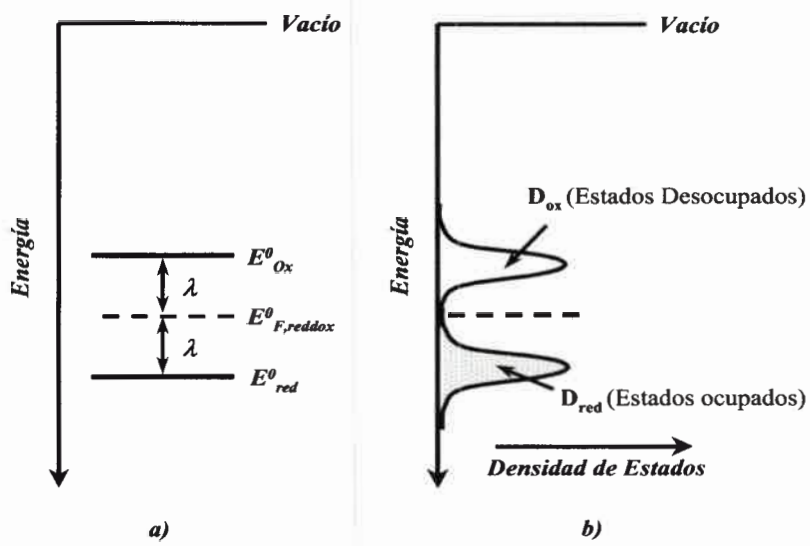


Figura 38: *a) Energía de un sistema redox en sus formas oxidadas y reducidas. b) Distribución de estados para la especie oxidada y reducida.*

Por otra parte, el estado energético de un sistema redox no es un valor discreto de energía, sino que existe una distribución en un cierto rango, debido a las fluctuaciones térmicas en las esferas de solvatación que rodea a la molécula. Esto produce una distribución de estados centrados en las energías E^0_{Ox} y E^0_{red} *Figura 38*-**b**. En ésta figura, D_{red} es la densidad de estados ocupados (en unidades relativas), los que representan la componente reducida del sistema redox, y D_{ox} es la densidad de estados vacíos, representados como la componente oxidada. Las curvas de distribución (D_{ox} y D_{red}) se describen por funciones del tipo gaussianas, las cuales pueden ser obtenidas suponiendo que la esfera de solvatación es un oscilador armónico. Por lo tanto, la densidad de estados ocupados de la cupla redox está dado por:[108]

$$D_{red} = D^0_{red} \exp\left[\frac{(E - E_{F,redox} - \lambda)^2}{4kT\lambda}\right] \quad \textbf{(101)}$$

$$D_{Ox} = D^0_{Ox} \exp\left[\frac{(E - E_{F,redox} + \lambda)^2}{4kT\lambda}\right] \quad \textbf{(102)}$$

Donde $-D^0_{Red} - y - D^0_{Ox} -$ son factores de normalización tomando $\int D(E)dE = 1$ por lo que $D^0_{Red} = D^0_{Ox} = (4kT\lambda)^{-1/2}$. El ancho medio de la curva de distribución esta dado por:

$$\Delta E_{1/2} = 0{,}53\lambda^{1/2} eV \quad \textbf{(103)}$$

De acuerdo con estas ecuaciones, tanto las energías de los distintos estados del sistema redox, como el ancho medio de la distribución de estados, se ven afectados por la energía de reorientación (λ). Los valores típicos que puede tomar λ pueden comprender un rango que abarca desde unas pocas décimas de eV hasta por encima de 2 eV. Además, en este modelo se asume que la energía de reorientación es la misma para los procesos de oxidación y de reducción.

3.3.10.3 - REACCIONES DE MOLÉCULAS EXCITADAS SOBRE ELECTRODOS.

Es bien conocido que una molécula en su estado excitado es más fácil de oxidar o reducir a causa de que la molécula posee almacenada una energía de excitación ΔE^*. Las reacciones redox que puede sufrir la molécula M en su estado excitado puede expresarse por las siguientes ecuaciones:

$$M^* \rightleftharpoons M^+ + e^- \quad \textbf{(104)}$$

$$M^* + e^- \rightleftharpoons M^- \quad \textbf{(105)}$$

La energía de excitación ΔE^* está determinada por la energía de la transición 0-0 entre los niveles vibracionales de menor energía del estado fundamental y del estado excitado, del espectro electrónico ($\Delta E^*=\Delta E_{0\text{-}0}$). El estado excitado puede ser un singlete o un triplete. Por lo tanto es posible estimar los potenciales redox de moléculas excitadas por medio de sumar o restar la energía de excitación $\Delta E_{0\text{-}0}$ de los potenciales redox de la molécula en su estado fundamental.

$$E^*_{F,redox}(M^*/M^+) = E_{F,redox}(M/M^+) - \Delta E_{0-0}(M/M^*) \quad \textbf{(106)}$$

ó

$$E^*_{F,redox}(M^*/M^-) = E_{F,redox}(M/M^-) + \Delta E_{0-0}(M/M^*) \quad \textbf{(107)}$$

El signo utilizado en las ecuaciones es válido si se utilizan escalas convencionales como referencia. Debido a que los potenciales redox son conocidos para muchas moléculas en su estado fundamental, o bien pueden ser obtenidos por técnicas electroquímicas, los $E^*_{F,redox}$ pueden ser fácilmente obtenidos. Por otra parte, los potenciales de oxidación y reducción en el estado fundamental son considerablemente diferentes debido a que distintos orbitales moleculares están involucrados en estos procesos. Por lo tanto los potenciales redox de la molécula excitada también serán distintos, esto se muestra esquemáticamente en la *Figura 39.*

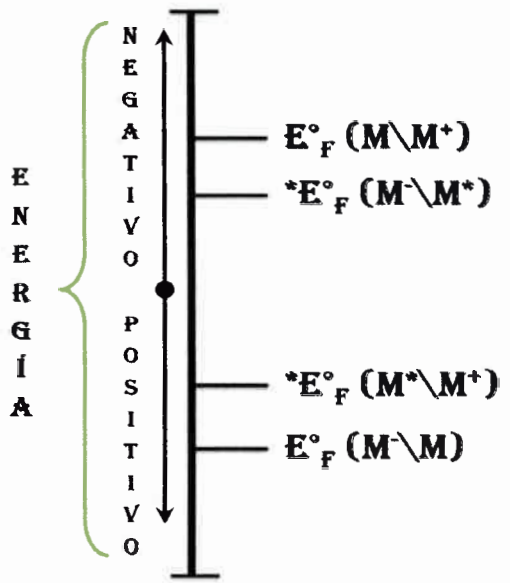


Figura 39: *Diagrama de energía de un sistema redox en su estado excitado y fundamental.*

Como se ha mencionado en los párrafos anteriores, un sistema redox está caracterizado por un estado ocupado y otro vacío, los cuales pueden estar distribuidos en un cierto rango de energía (*Figura 38*). Estos estados son importantes porque están involucrados en procesos de transferencia electrónica interfacial. En la *Figura 40* se muestra un esquema para los distintos procesos de oxidación y reducción que pueden ocurrir sobre el electrodo.

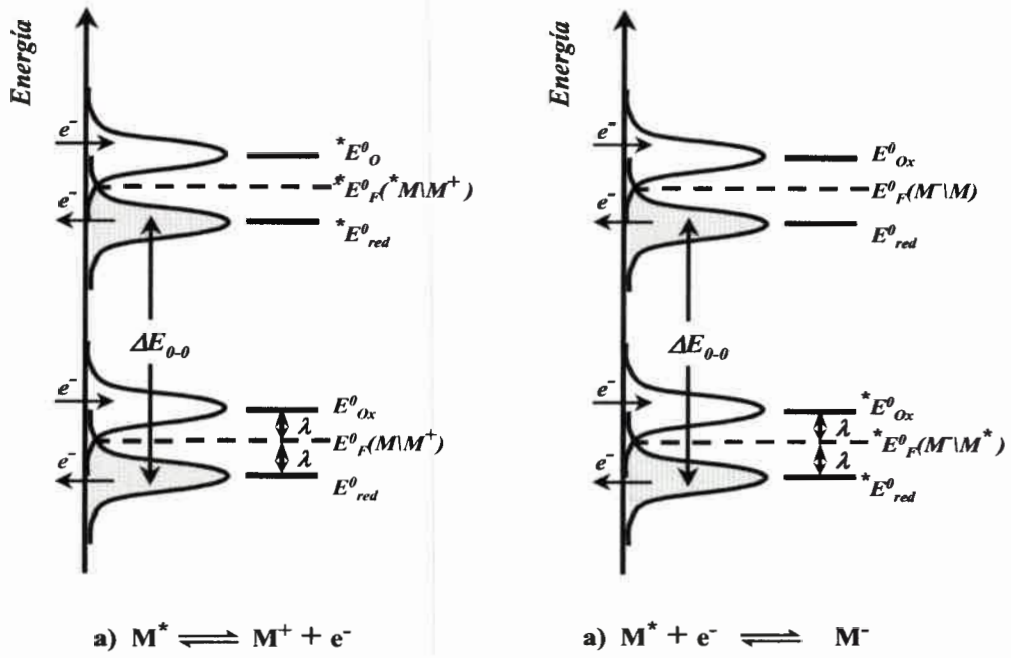


Figura 40: *Diagrama de Energía y distribución de estados para procesos de oxidación y reducción de moléculas en su estado fundamental y excitado.*

3.3.11 - PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES DE MOLÉCULAS SOBRE ELECTRODOS.

3.3.11.1 - ELECTRODOS METÁLICOS.

En el caso de los electrodos metálicos se puede utilizar la aproximación de que todos los niveles cuánticos que se encuentran por arriba del nivel de Fermi están vacíos, mientras que los estados que se ubican por debajo están ocupados. Esta aproximación nos permite definir un límite entre estados ocupados y desocupados, el cual es útil en la construcción de diagramas esquemáticos del proceso de transferencia de electrones.

La corriente en un electrodo está controlada por la posición relativa de energía entre el nivel de Fermi del metal y los estados ocupados y desocupados del sistema redox en el

electrolito. Si asumimos que las concentraciones del aceptor y del dador de electrones son iguales en el electrolito, pueden surgir tres situaciones características del contacto del electrodo metálico y la cupla redox (*Figura 41*). Una es cuando el sistema se encuentra en equilibrio y las otras dos corresponden a una polarización anódica o catódica.[116]

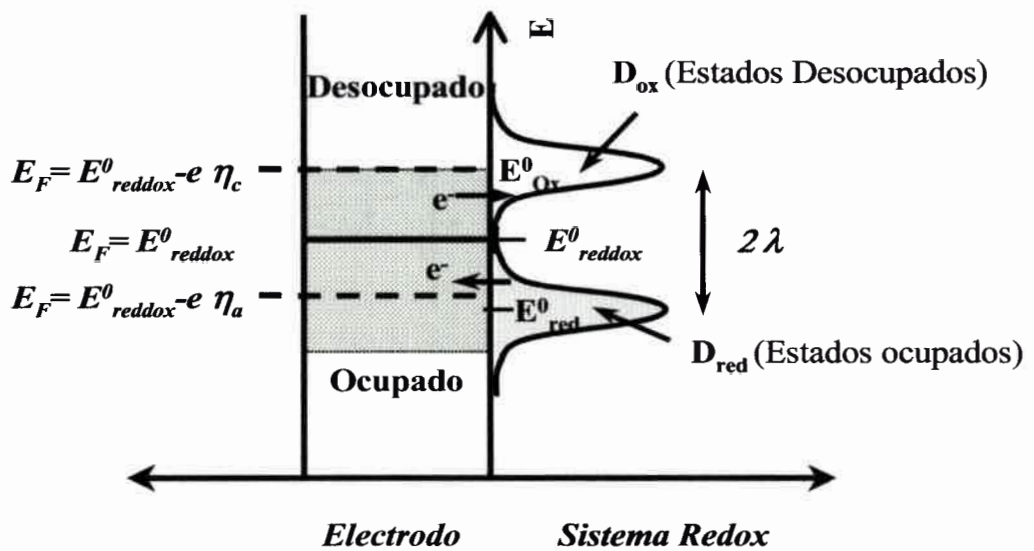


Figura 41: *Posición relativa de energía entre el nivel de Fermi del metal y los estados ocupados y desocupados del sistema redox en el electrolito. En el equilibrio ($E_F = E^0_{redox}$), polarización anódica ($\eta_a > 0$) y catódica ($\eta_c > 0$). El sentido de las flechas indica la dirección de la transferencia de electrones.*

Por otra parte, las moléculas excitadas también pueden actuar como dadores o aceptores de electrones sobre un electrodo metálico. En la *Figura 42* se muestra un diagrama de energía y distribución de estados para el proceso de absorción de luz por parte de la forma reducida de una molécula adsorbida sobre un electrodo metálico. En esta situación, el potencial del electrodo es tal que la molécula en contacto con el electrodo no puede ser oxidada. La absorción de luz por parte de la molécula produce un cambio en la distribución electrónica típica del estado excitado. A causa de que la nueva distribución está

formada por un estado ocupado cuya energía es tal que solapa con los estados vacíos del metal, se hace energéticamente posible la transferencia de electrones desde el estado excitado ocupado de la molécula hacia el metal. El estado fundamental oxidado de la molécula puede sufrir ahora una transferencia de electrones inversa desde el metal.

A causa de que las dos transferencias electrónicas foto-generadas poseen sentido contrario y suponiendo que ambos procesos ocurren a velocidades similares, no es posible obtener un efecto neto en forma de fotocorriente. Por supuesto que si el sistema presenta algún efecto cinético que afecte una de las transferencias de electrones, es posible observar la generación de fotocorriente. Por ejemplo, si la molécula excitada sufre una reacción química rápida después de una transferencia de electrones de tal forma que el producto generado posee una energía tal que la trasferencia inversa no es posible, se observará una fotocorriente anódica.

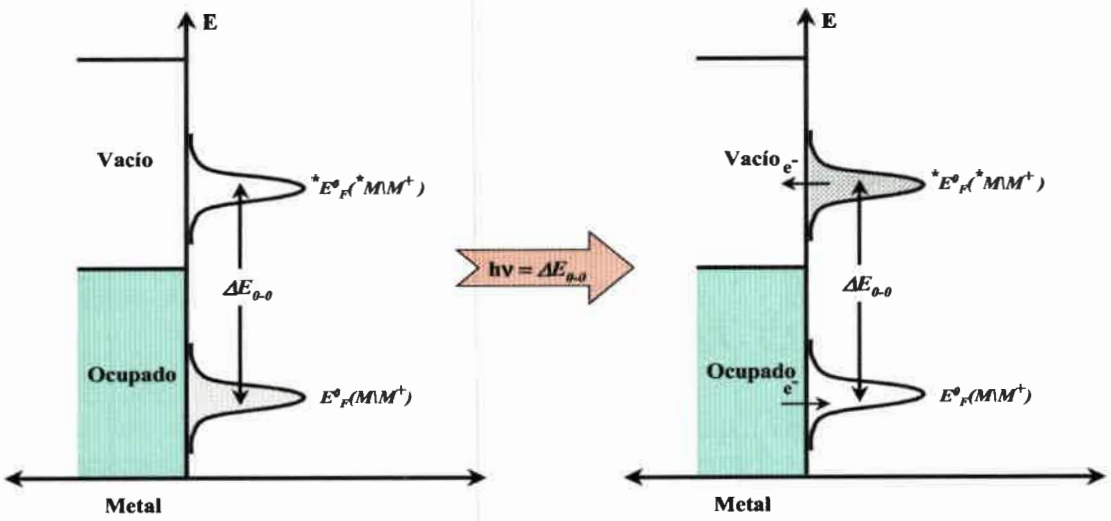


Figura 42: *Diagrama de energía para la transferencia electrónica interfacial entre un metal y una molécula excitada.*

Sin embargo, existe otro proceso muy efectivo que puede impedir la generación directa de fotocorriente por moléculas excitadas sobre un electrodo metálico. De acuerdo

con el mecanismo de interacción dipolo-dipolo postulado por Förster, la constante de velocidad de transferencia de energía está dada por:

$$k \approx \frac{1}{r^6} \int_{-\infty}^{\infty} f_{don}(\nu) \times f_{acep}(\nu) \frac{\partial \nu}{\nu^4} \qquad (108)$$

donde r es la distancia entre el donor y el aceptor, ν es la frecuencia y f(ν) es la fuerza del oscilador para una frecuencia particular. Debido a que los metales tienen un espectro continuo, el cual puede solapar completamente con el espectro de fluorescencia de cualquier pigmento, la constante de velocidad para la transferencia de energía de una molécula adsorbida sobre un metal es extremadamente grande. Un cálculo aproximado basado en esta ecuación, da una reducción en el tiempo de vida del estado excitado de una molécula ubicada a unos pocos Å de la superficie del metal de un factor de 10^{-3} a 10^{-4}. En realidad el tiempo de vida para la especie adsorbida puede ser aún menor, debido a que en la estimación precedente no se consideraron otros mecanismos de transferencia de energía tal como el mecanismo por trasferencia de electrones.

En conclusión, los argumentos arriba desarrollados indican que la posibilidad de observar la generación de efecto fotoeléctrico por medio de la transferencia de electrones desde una molécula excitada a un metal, es extremadamente baja.

3.3.11.2 - ELECTRODOS SEMICONDUCTORES.

A fin de obtener una transferencia de electrones entre una molécula excitada y un electrodo semiconductor se debe tener en cuenta las posiciones relativas de las bandas de conducción y valencia del semiconductor, como así también los estados desocupados y ocupados del sistema redox. Para que esto ocurra la energía del "band-gap" del semiconductor no deberá superar el rango de energía del espectro de fluorescencia de la molécula, ya que de no ser así el proceso de transferencia de electrones interfacial disminuirá o será suprimido.

Dependiendo de las posiciones energéticas de la molécula y el semiconductor se pueden observar dos procesos (*Figura 43*). En el primer proceso una molécula en su estado

fundamental absorbe una cantidad de energía del orden de ΔE_{00}, llegando a su estado excitado. Desde este estado es posible la inyección de electrones al semiconductor, generándose una corriente anódica, ya que el proceso inverso que ocurre en la banda valencia no está favorecido energéticamente (*Figura 43*-a). Por otro lado la obtención de corrientes catódicas es posible cuando el semiconductor inyecta un electrón desde la banda de valencia al estado deficiente de electrones de la molécula excitada (*Figura 43*-**b**).

La elección de la molécula con estados excitados oxidados o reducidos, los cuales posean adecuadas posiciones energéticas con respecto a las bandas de conducción y valencia del semiconductor, permitirán favorecer energéticamente una de las situaciones de inyección, mientras que el proceso inverso no se favorece.

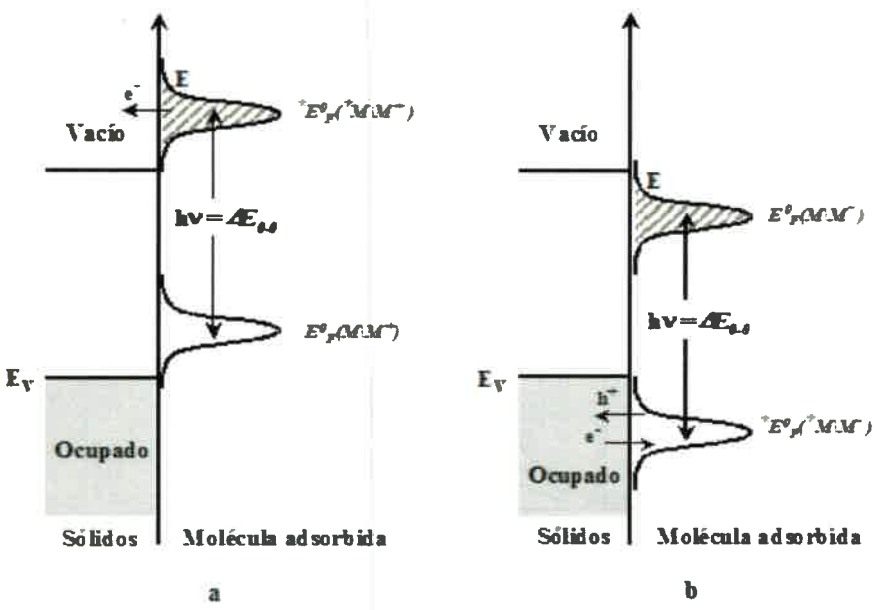


Figura 43: Diagramas de energía para la transferencia electrónica de moléculas excitadas en contacto con semiconductores. a) Fotocorriente anódica y b) Fotocorriente catódica.

El proceso de transferencia de cargas entre un semiconductor y una molécula cuya energía de excitación es menor que el "band-gap" del semiconductor es conocido como

"*sensibilización espectral o fotosensibilización*", estos términos son ampliamente utilizados en fotoelectroquímica.

En la *Figura 44* se ilustra la dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado, para tres intensidades de luz, utilizando un semiconductor tipo n. El potencial al cual comienza a aumentar la corriente es alrededor del potencial de banda plana del semiconductor. En este punto donde el campo eléctrico a través de la región cargada es nulo, los electrones inyectados deben retornar a la molécula oxidada. A potenciales más anódicos, los electrones inyectados desde el colorante, se dirigirán hacia el seno del semiconductor, debido al campo eléctrico existente en la capa de carga. En el rango de saturación, todos los electrones inyectados son forzados a moverse hacia el seno del semiconductor. Similares resultados han sido obtenidos para semiconductores tipo p, tal como GaP.[117]

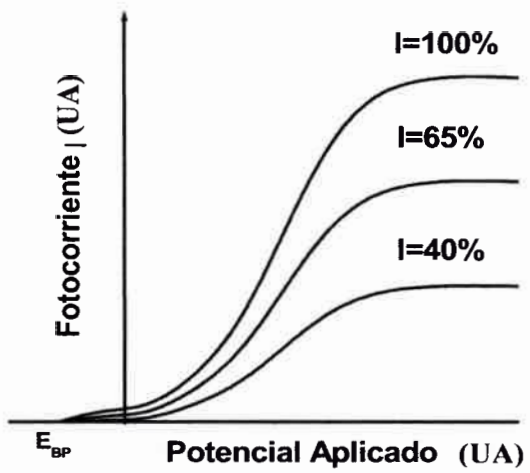


Figura 44: *Fotocorriente en función del potencial aplicado para un semiconductor tipo n, sensibilizado con una molécula, a diferentes intensidades de luz.*

3.3.12 - SENSIBILIZACIÓN ESPECTRAL EN SEMICONDUCTORES NANOESTRUCTURADOS.

En los últimos años los óxidos semiconductores nanoestructurados han atraído el interés de los investigadores debido a que son una nueva clase de materiales electrónicos. Estos materiales están formados por una red de partículas nanocristalinas, tales como óxido de titanio, estaño, etc., los cuales permiten el transporte de cargas. Estas partículas presentan importantes propiedades opto-electrónicas, debido a su gran relación área superficial/volumen dando lugar a diferentes tipos de aplicaciones, tales como dispositivos fotovoltaicos, electrocrómicos, baterías, sensores químicos, etc. De particular interés son las celdas sensibilizadas con colorantes, ya que estas permiten la obtención de energía eléctrica.

La eficiencia en el funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas espectralmente está gobernada tanto por la termodinámica como por la cinética que afecta a cada una de las etapas. En la *Figura 45* se muestra en forma esquemática el diseño y mecanismo de la sensibilización espectral. El funcionamiento comienza con la absorción de luz de energía menor que el "band-gap" del semiconductor, por parte del colorante, el cual es capaz de inyectar un electrón en la banda de conducción del semiconductor. La eficiencia de inyección es disminuida por el proceso de recombinación entre el electrón inyectado y especies oxidadas en solución. Este proceso puede ser disminuido parcialmente por el agregado de una cupla redox en solución. La concordancia entre el espectro de fotocorriente en función de la longitud de onda y el espectro de absorción del sensibilizador es indicativo de que el mecanismo de sensibilización planteado, es válido.

3.3.13 - DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO DE CELDAS SOLARES NANOESTRUCTURADAS

El ciclo de funcionamiento de una celda solar sensibilizada espectralmente se puede observar en la ***Figura 45***, mostrando de forma esquemática los niveles de energía. El electrodo de trabajo está formado por un soporte eléctrico transparente sobre el cual se ha

depositado una capa del semiconductor nanoestructurado, sobre el cual tiene adsorbido el sensibilizador (S). Como contraelectrodo se utiliza el mismo tipo de soporte sobre el cual se ha depositado una capa fina de platino.

El proceso de sensibilización comienza cuando la molécula adsorbida sobre el semiconductor, es excitada a un nivel energético superior (1). La molécula excitada inyecta un electrón en la banda de conducción del óxido semiconductor (2), dejando la molécula en un estado oxidado S^+. Los electrones inyectados viajan al contraelectrodo a través del semiconductor y por último por el circuito externo. Mientras tanto, ocurre la reducción de la forma oxidada del sensibilizador, por la transferencia electrónica de la forma reducida de la cupla de redox (3). El ciclo se cierra cuando el electrón en el contraelectrodo es transferido a la forma oxidada de la cupla redox para generar la forma reducida (4). El ciclo de operación puede ser resumido en la terminología química como:

Ánodo:	$S + h\upsilon \rightarrow S^*$	*Absorción.*
	$S^* \rightarrow S^+ + e^-(BC)$	*Inyección electrónica.*
	$S^+ + RED \rightarrow S + OX$	*Regeneración.*
Cátodo:	$OX + e^-(Pt) \rightarrow RED$	*Reacción oscura.*

En general, la energía es generada sin que ocurran transformaciones químicas permanentes.[118,119]

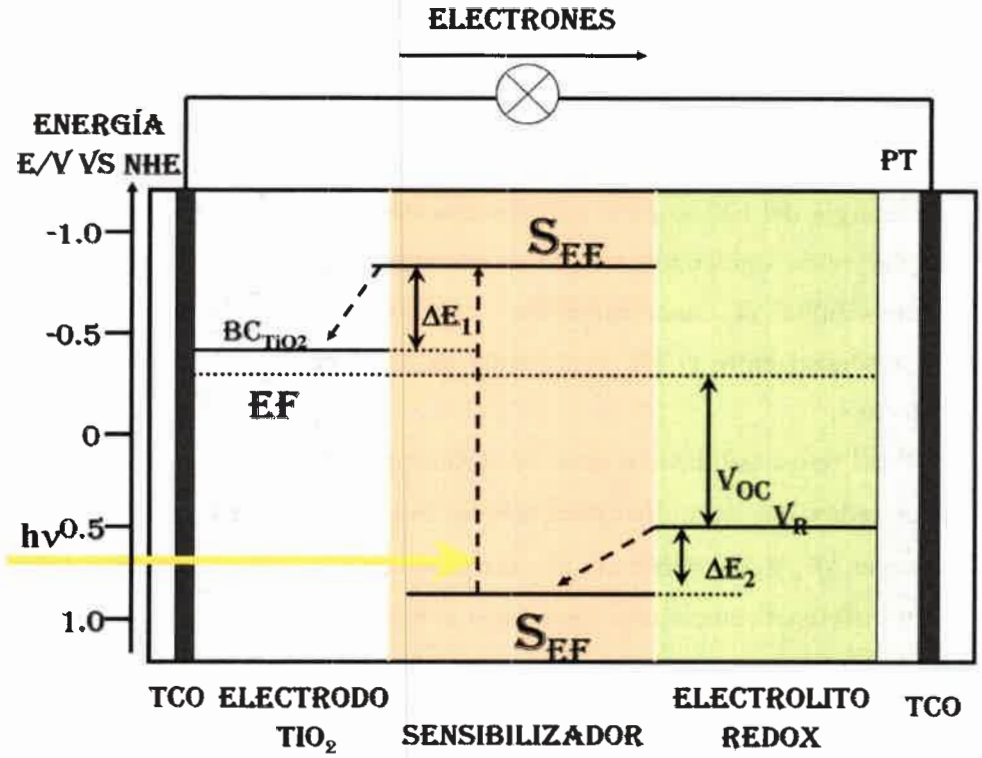


Figura 45: *Esquema de funcionamiento de una DSSC.*

El mecanismo de conversión de un fotón en corriente en una DSSC es similar al mecanismo de fotosíntesis en la naturaleza, en el que la clorofila funciona como el fotosensibilizador y el transporte de carga ocurre en la membrana.

Así, el funcionamiento de una DSSC esta predominantemente basado en cuatro niveles de energía de los componentes: El estado excitado y el estado fundamental del fotosensibilizador, el nivel de Fermi del electrodo de Óxido de Titanio, el cual está localizado cerca del nivel de la banda de conducción del óxido por ser un semiconductor tipo n, y el potencial redox medio en el electrolito de sacrificio.

La fotocorriente que se obtiene en una DSSC está dada por la transición de los electrones entre los niveles de energía fundamental y excitado del fotosensibilizador, ya sea HOMO-LUMO para moléculas orgánicas o el *band gap*, E_g, para materiales

semiconductores inorgánicos. Si el salto de energía entre el EF y el EE es pequeño se pueden obtener grandes fotocorrientes debido a la distribución del espectro solar (mayor irradiación a largas longitudes de onda). La diferencia de energía entre el EE del fotosensibilizador y la banda de conducción del óxido de titanio, ΔE_1, es muy importante, ya que si la energía del EE no es lo suficientemente negativa con respecto a la banda de conducción del óxido semiconductor, no se produce la inyección de electrones y por lo tanto se imposibilita el funcionamiento del dispositivo. Además, el acoplamiento electrónico sustancial entre el EE y la banda de conducción del óxido también da una inyección efectiva.

El EF del fotosensibilizador debe ser suficientemente más positivo que el potencial del mediador redox que se utilice para aceptar los electrones efectivamente (ΔE_2). Los saltos de energía ΔE_1 y ΔE_2 deben ser de aproximadamente 200mV o mayores para que la reacción de transferencia electrónica tome lugar con óptima eficiencia.[120]

Para este tipo de dispositivos, el máximo valor de voltaje que se puede alcanzar es atribuido a la diferencia de energía entre el nivel de Fermi (cercano a la banda de conducción para un semiconductor tipo-n) del electrodo semiconductor y el potencial redox del electrolito. Por ejemplo, para el caso de una DSSC utilizando electrodos de Óxido de Titanio y la cupla redox I^-/I_3^- el máximo voltaje esperado es 0.9V, dependiendo de la composición del electrolito, porque el nivel de Fermi del semiconductor depende de los componentes del electrolito y de sus concentraciones.

En contraste a las celdas convencionales de silicio del tipo n-p, las DSSC no involucran procesos de recombinación de carga entre electrones y huecos, debido a que los electrones son inyectados desde el fotosensibilizador al semiconductor y los huecos no son formados en la capa de valencia del óxido. Además el transporte de carga toma lugar en el film de TiO_2, el que está separado del sitio de absorción del fotón.

La separación de carga en una DSSC ha sido discutida en relación a un campo eléctrico entre la interfase electrolito/semiconductor.[121] Cationes pequeños tales como Li^+, en el electrolito y H^+ liberados desde el colorante, pueden adsorberse (o intercalarse) sobre la superficie del semiconductor. Un dipolo es formado a través de la capa de Helmholtz entre estos cationes y las especies cargadas negativamente (iones ioduro y el colorante). El

potencial eléctrico cae a través de la capa de Helmholtz ayudando a separar las cargas y reduciendo la recombinación con los cationes del colorante o el mediador redox. Bajo iluminación este potencial redox puede decrecer, debido a que los electrones inyectados pueden neutralizar algunas de las cargas positivas sobre la superficie.

3.3.14 - RENDIMIENTO DE FOTOCORRIENTE Y EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

La eficiencia de fotocorriente generada por fotón incidente (IPCE) puede ser deducida por medio del siguiente razonamiento:[122]

$$IPCE\,(\%) = \frac{\textbf{Número de electrones recolectados/s}}{\textbf{Número fotones incidentes /s}}\, x\,100 \qquad (109)$$

Si

$$\textbf{Número de electrones recolectados/s} = \frac{i_{cc} N_a}{F} \qquad (110)$$

$$\textbf{Número de fotones incidentes} = \frac{I_{inc}\lambda}{hc} \qquad (111)$$

Remplazando en la ecuación 109:

$$IPCE\% = \left[\frac{N_a hc}{F}\right]\frac{i_{cc}}{I_{inc}\lambda}\, x\,100 \qquad (112)$$

Donde N_a es el número de Avogadro, h es la constante de Planck (js), c la velocidad de la luz en el vacío (m/s), i_{cc} es la fotocorriente de corto circuito (A/cm^2), I_{inc} es la intensidad de luz (W/cm^2), λ es la longitud de onda (nm). Remplazando las constantes por sus valores obtenemos una expresión para calcular el IPCE a partir de parámetros experimentales, donde 1240 es un factor que surge de la unificación de unidades:

$$IPCE(\%) = \frac{1240 \times i_{cc}}{I_{inc} \times \lambda} \text{ x } 100 \quad (113)$$

Por otra parte, el IPCE también puede ser analizado en función de los distintos factores que gobiernan el proceso de conversión de energía.[123] El primer factor a considerar es la capacidad de absorción de radiación por parte del electrodo a distintas longitudes de onda, la cual puede cuantificarse mediante la eficiencia de recolección de luz (Light Harvesting Efficiency, LHE) definida como:

$$LHE = 1 - 10^{-A} \quad (114)$$

Donde A es la absorbancia del sensibilizador adsorbido en el electrodo. El siguiente factor que se encuentra involucrado en la determinación de la eficiencia total del proceso de generación de fotocorriente, es la cantidad de moléculas excitadas que logran la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor. Este proceso puede cuantificarse por medio del rendimiento cuántico de inyección de carga (Φ_{iny}).

Por último, se debe tener en cuenta la eficiencia de recolección de carga (η_c), es decir la fracción de cargas inyectadas que son efectivamente recolectadas por el electrodo base y drenadas a través del circuito externo. Por lo tanto, desde este punto de vista el IPCE (%) puede ser expresado como:

$$IPCE\ (\%) = LHE\ (\%)\ \Phi_{iny}\ \eta_c \quad (115)$$

Esta ecuación es muy importante en el análisis y en el diseño de celdas fotosensibilizadas, puesto que permite individualizar los principales factores que gobiernan la eficiencia del proceso global.

La eficiencia de conversión de energía de una celda bajo iluminación está dada por la capacidad de ésta para producir voltaje y corriente al mismo tiempo. Esta eficiencia se obtiene a partir de una curva corriente-voltaje (i-V) de la celda a una cierta iluminación y temperatura (*Figura 46*).

Cuando la celda se encuentra bajo iluminación, en condiciones de corto circuito, se obtiene la máxima corriente generada (i_{cc}), mientras bajo condiciones de circuito abierto no

se observa corriente y el voltaje es máximo (V_{oc}). El punto en la curva, al cual se obtiene el máximo valor del producto de la corriente por el voltaje (i_{max} y V_{max}) es denominado el punto de máxima potencia (*PMP*). Otra importante característica de la celda solar es el factor de forma (fill factor, *FF*), el cual está definido por:

$$FF = \frac{i_{max} V_{max}}{i_{cc} V_{oc}} \tag{116}$$

Usando el *FF*, la potencia máxima obtenida está dada por:

$$P_{max} = V_{oc} i_{cc} FF \tag{117}$$

Finalmente, la eficiencia de conversión de energía es definida por la relación entre la potencia máxima generada por la celda y la potencia de la luz incidente (P_{inc}).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} \tag{118}$$

Todos estos parámetros son característicos de los distintos tipos de celdas y son de gran importancia a fin de comparar entre diferentes clases de celdas.[124,125]

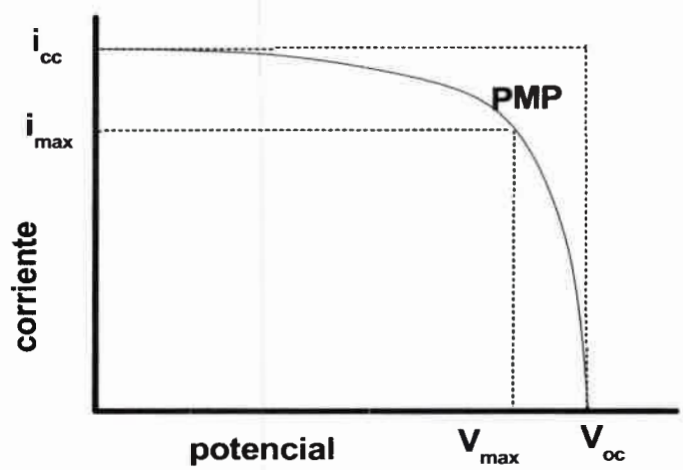


Figura 46: *Curva típica corriente-potencial.*

3.3.15 - ASPECTOS CINÉTICOS DE LA TRANSFERENCIA HETEROGÉNEA DE CARGAS ENTRE UN SENSIBILIZADOR EXCITADO Y SEMICONDUCTORES.

El primer proceso de transferencia de electrones heterogénea en el proceso de sensibilización espectral es la inyección de electrones desde el colorante excitado al semiconductor. La inyección al semiconductor debe ocurrir en escalas de tiempo menores al decaimiento al estado fundamental del colorante. Un gran número de investigaciones han sido realizadas a fin de poder obtener las escalas de tiempo en la cual ocurre el proceso de inyección.[126] Hoy en día existe el consenso de que las cinéticas de inyección son rápidas, del orden del femto al picosegundo, para distintos colorantes, mostrando ser independientes de las condiciones experimentales.[127]

Gerischer[128] propuso un modelo en el que la probabilidad de transferencia de electrones (j_c) de una especie excitada a la banda de conducción de un semiconductor es proporcional a un factor exponencial descripto por la expresión:

$$j_c \propto \exp\left\{-\left(E_C - E^0_{P^{\bullet}\backslash P^+}\right)^2 / 4\lambda kT\right\} \qquad \textbf{(119)}$$

Donde λ es la energía de reorganización definida anteriormente, y $E_C - E^0_{C^{\bullet}\backslash C^+}$ es conocido con el nombre de fuerza directriz (o conductora) para el proceso de inyección (diferencia de energía entre potencial de oxidación en estado excitado de la molécula y la banda de conducción). Éste es uno de los principales factores que gobiernan la eficiencia de la sensibilización espectral de un semiconductor.

Además, de los diferentes estudios realizados se encontró que la velocidad de transferencia del electrón desde el fotosensibilizador al semiconductor depende ampliamente de la configuración del material fotosensibilizador adsorbido sobre la superficie del semiconductor y de la diferencia de energía entre el EE del fotosensibilizador y la banda de conducción del semiconductor.[129-148]

Por ejemplo, la constante de velocidad para la inyección del electrón, k_{inj}, está dada por:

$$k_{inj} = \left(\frac{4\pi^2}{h}\right)|V|^2 \rho(E) \quad \textbf{(120)}$$

Donde V es el acoplamiento electrónico entre el fotosensibilizador y el semiconductor, ρ (E) es la densidad de estados de la banda de conducción y *h* es la constante de Planck. El valor de V es atribuido al solapamiento entre la función de onda del estado excitado del fotosensibilizador y la banda de conducción del semiconductor, y su valor depende ampliamente de la distancia entre el colorante adsorbido y la superficie del semiconductor. Además, la banda de conducción del semiconductor tiene una continua y relativamente grande densidad de estados por lo que esto ayuda a que la inyección del electrón desde el fotosensibilizador al semiconductor ocurra a una alta velocidad, que es mayor a la relajación desde el estado excitado al estado fundamental. Por lo tanto, una velocidad ultrarrápida de inyección del electrón contribuye a una elevada eficiencia de conversión de energía de una DSSC.

Por otra parte, es de gran importancia la cinética del paso de recombinación, puesto que limita la eficiencia del proceso global de generación de efectos fotoeléctricos. Además, se puede realizar un análisis energético, donde la fuerza directriz para la reacción de recombinación (diferencia de energía entre banda de conducción y el potencial de oxidación en estado fundamental del colorante oxidado) es suficientemente grande como para caer en la región invertida de la teoría de Marcus. En este caso, a medida que el proceso de recombinación de cargas se hace más exergónico, se produce una disminución de su velocidad. En este sentido se encontró que las cinéticas de recombinación muestran ser fuertemente influenciadas por las condiciones experimentales (composición y concentración del electrolito, intensidad de iluminación, potencial aplicado, etc.), obteniéndose valores que van desde el pico al milisegundo.[149] Por lo que, a fin de optimizar el funcionamiento, el proceso de recombinación de la carga entre los electrones inyectados y el colorante oxidado debe ser mucho más lento que la inyección del electrón en la banda de conducción del óxido y que la transferencia del electrón desde el mediador redox al colorante oxidado, esto es, la regeneración del colorante, para lograr una efectiva separación de carga.

La recombinación de los electrones inyectados con el ión mediador redox oxidado sobre el semiconductor, corresponde a la denominada "corriente oscura", y es otro de los procesos primarios de pérdida de eficiencia en una DSSC. Esta reacción también puede ocurrir en la superficie de otros tipos de óxido además del TiO_2, como SnO_2 porque las nanopartículas no cubren totalmente el sustrato conductor, pero ocurre predominantemente en la superficie de TiO_2 porque tiene una gran área superficial. Esta reacción contribuye a la pérdida de eficiencia en una DSSC, y es análoga a la recombinación de electrones y huecos en una celda de Silicio. Se supone que la corriente oscura se genera en la interfase TiO_2/Electrolito, donde el fotosensibilizador no está adsorbido. Para suprimir esta pérdida, derivados de piridina, tales como Ter-Butilpiridina (TBP) han sido empleados como coadsorbatos sobre la superficie de TiO_2, resultando en una mejora del fotovoltaje. Se considera que la TBP se adsorbe sobre la superficie descubierta del TiO_2. Un decrecimiento de la Jsc es notado cuando se adiciona TBP, atribuyendo estos resultados a las propiedades básicas de la misma producen un corrimiento negativo de la banda de conducción del óxido, desfavoreciendo la inyección de electrones desde el colorante.

Por último, el transporte de electrones en el film de TiO_2 ha sido discutido con respecto a diferentes mecanismos: un modelo difusional,[150-152] un mecanismo que involucra un efecto túnel a través de barreras de potencial entre las partículas,[153] un mecanismo de atrape/escape de electrones,[154-157] y un mecanismo de transición metal-aislante (Mott).[158] La conductividad electrónica en el TiO_2 es muy pequeña, resultando en una baja respuesta de fotocorriente. Sin embargo, en una celda sensibilizada la conductividad de los electrones del film de óxido de Titanio esta significativamente incrementada debido a la inyección de electrones desde el fotosensibilizador. Además la conductividad y la respuesta en fotocorriente se incrementan con el aumento de la intensidad de luz incidente.[159,160]

En la *Figura 47* se puede observar la escala de tiempo en la que ocurren los procesos que afectan el funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas espectralmente.

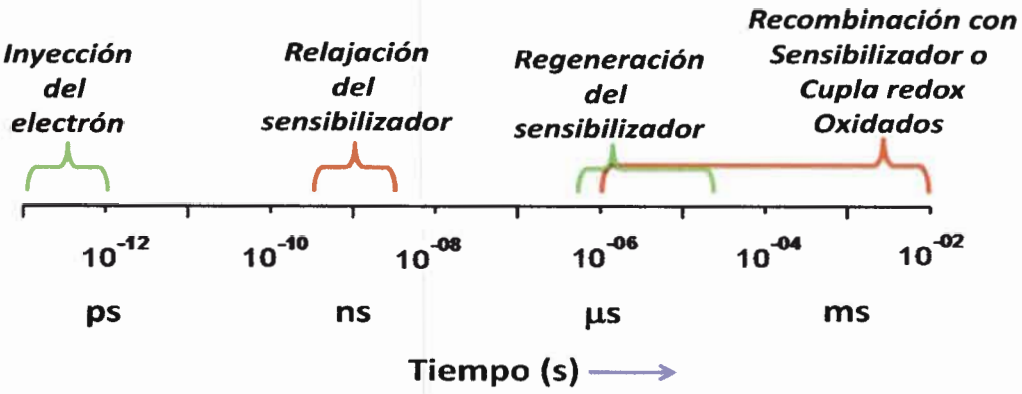


Figura 47: *Cinética de los procesos claves en DSSC*

Mayor detalle sobre procesos electroquímicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Semiconductor Electrochemistry	***The Materials Science of Semiconductors***
Rüdiger Memming	*Angus Rockett*
2001	*2008*
Federal Republic of Germany	*University of Illinois, USA*
WILEY-VCH	*Springer Science, Business Media, LLC*

3.4 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL

3.4.1 - INTRODUCCIÓN.

El método de fotovoltaje superficial (SPV) es una técnica apropiada para la caracterización de semiconductores, que se basa en el análisis de los cambios inducidos por iluminación en el voltaje superficial. A partir del trabajo pionero de Brattain y Bardeen a principios de los años 1950,[161] se ha utilizado en las últimas décadas como una amplia fuente de información tanto de semiconductores masivos como de sus superficies y además diversas interfases. Durante ese tiempo, la técnica de SPV ha evolucionado continuamente: nuevos, mejores y más diversas herramientas experimentales han surgido. Al mismo tiempo, métodos más sofisticados y algoritmos para el análisis de datos también han aparecido.

Existe una variante específica del método de SPV: ***Espectroscopia de fotovoltaje Superficial (SPS)***, en los que los cambios en el voltaje superficial son monitoreados en función de la energía de los fotones incidentes. La historia de SPS comienza con la investigación sistemática de los efectos de iluminación del sub-bandgap sobre el voltaje superficial, realizado por Gatos, Lagowski y Balestra a principio de los 1970.[162] A lo largo de gran parte de las décadas de 1970 y de 1980 la técnica SPS fue popularizada y aplicada con éxito a una gran variedad de semiconductores y de superficies semiconductoras.[163-168] A partir de mediados de la década de 1990, diversos grupos de investigación han aplicado sistemáticamente el SPS para estudios cuantitativos de las interfaces de varios semiconductores y heteroestructuras,[169-172] incluyendo dispositivo de estructuras reales.[173-175]

3.4.2 - ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA SUPERFICIE.

En general, una superficie se define como un límite de los medios con diferentes propiedades físicas. La superficie entre un semiconductor y vacío o gas a menudo es

llamada "superficie libre" y la superficie entre un semiconductor y otro sólido por lo general se conoce como una "interfase".

La estructura periódica de un semiconductor cristalino ideal resulta en la aparición de bandas de energía seguidas, las cuales son separadas por espacios de energía prohibidos (gaps). La terminación de la estructura periódica de un semiconductor en su superficie libre puede formar estados electrónicos localizados en la superficie dentro del *band gap* del semiconductor y/o una doble capa de carga, conocida como dipolo superficial. La ruptura de simetría por terminación de la red involucra (además de la formación de estados localizados en la interfase y la superficie) fenómenos adicionales y más complejos como lo son átomos superficiales no unidos a otros, reconstrucción o relajación superficial (cambio en la posición y/o configuración de enlaces que minimiza la energía superficial), átomos o impurezas adsorbidos en la superficie, etc.

La aparición de estados localizados en la superficie induce transferencia de carga entre el seno del semiconductor y la superficie para lograr establecer un equilibrio térmico entre los dos. La densidad de portadores libres en la vecindad de la superficie desvía a estos de su valor de equilibrio en el seno del semiconductor. Esto resulta en una superficie o región de carga en el espacio (SCR), la cual es eléctricamente no neutra, implicando un campo eléctrico distinto de cero, y por lo tanto una caída de potencial a través de la superficie. Así, aun bajo condiciones de equilibrio, el potencial de la superficie V_s es diferente del potencial eléctrico en el seno del semiconductor. Como ejemplo especifico, se puede considerar un semiconductor tipo-n con una superficie empobrecida, es decir una superficie donde los portadores mayoritarios (electrones) han sido atrapados en estados superficiales tal que su concentración en la vecindad de la superficie es más pequeña que su valor de equilibrio pero más grande que la concentración de los portadores minoritarios (*Figura 48*). La caída de potencial a través de la SCR es manifestada por la curvatura de las bandas del semiconductor, en la cual los electrones son repelidos de la superficie y los huecos son atraídos hacia ella, debido a los electrones atrapados en la misma. Debemos notar que por definición, el borde de la banda de energía es menor cuanto mayor sea el potencial eléctrico, tal que un V_s positivo corresponde a bandas inclinadas hacia abajo.

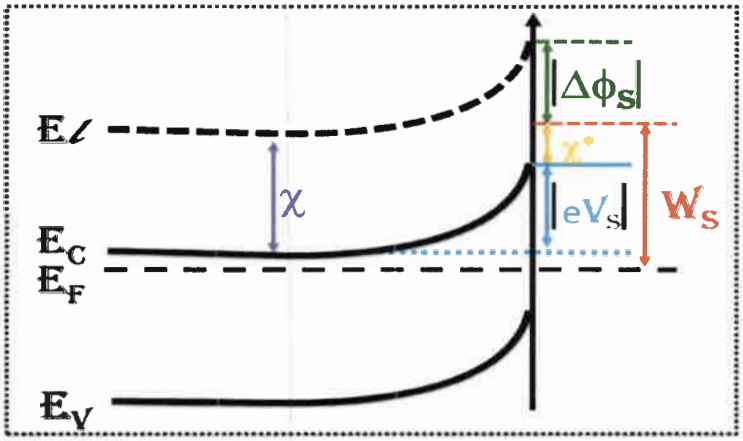


Figura 48: *Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en equilibrio térmico.*

Además de los estados superficiales, otro importante fenómeno asociado con la superficie de un semiconductor son los dipolos superficiales $\Delta\phi_s$. La barrera superficial es principalmente caracterizada por la afinidad electrónica χ, definida como la energía necesaria para llevar un electrón desde la banda de conducción hasta el vacío. En una superficie o interfase de un semiconductor real, una barrera superficial efectiva puede ser determinada por contribuciones de los dipolos microscópicos adicionales debidos a, por ejemplo, reconstrucción, cambios en la estequiometria o adsorción.

La diferencia entre el efecto de estados superficiales y dipolos superficiales sobre el diagrama de bandas de un semiconductor es ilustrado mejor por el concepto de un nivel de vacío local E_l, definido como la energía de un electrón en un dado punto si este está libre y en reposo de la influencia del potencial del cristal (el cual determina la estructura de banda fundamental) pero no de potenciales macroscópicos, es decir, estos debidos al campo eléctrico en una SCR.[176] El nivel de vacío local consecuentemente debe seguir algún cambio en el potencial eléctrico a lo largo de la muestra. La afinidad electrónica es definida ahora como $\chi = E_l - E_c$, donde E_c denota la energía de la banda de conducción. En la superficie, la afinidad electrónica efectiva χ^* puede diferir de la del seno del semiconductor debido a los efectos de los dipolos superficiales discutidos anteriormente. Todos los

parámetros mencionados anteriormente son ilustrados en la *Figura 48*, la cual también muestra la función trabajo de la superficie semiconductora W_s, definida como la separación de energía entre el nivel de Fermi E_f y el nivel de vacío local sobre la superficie.[177]

3.4.3 – EFECTO FOTOVOLTAICO EN LA SUPERFICIE.

El efecto fotovoltaico comprende un cambio en la distribución del potencial de equilibrio inducido por iluminación y es típicamente el resultado de transferencia de carga y/o redistribución dentro del dispositivo debido a la iluminación incidente. Es importante notar que la formación de un fotovoltaje superficial ocurre solo si la generación de portadores es seguida por una redistribución de la carga neta.

El mecanismo de SPV depende fuertemente de si la energía del fotón es super-bandgap o sub-bandgap, es decir, depende del mecanismo de excitación de los portadores dominantes. El mecanismo dominante por el cual la iluminación super-bandgap resulta en generación de SPV es mostrada en la *Figura 49*. El campo eléctrico en la SCR produce un exceso de electrones que se alejan rápidamente de la superficie y un exceso de huecos que se aproximan hacia ella. Este movimiento de electrones y huecos sirve para reducir la intensidad de electrones atrapados en la superficie, decreciendo la curvatura de las bandas (disminuye la caída de potencial).

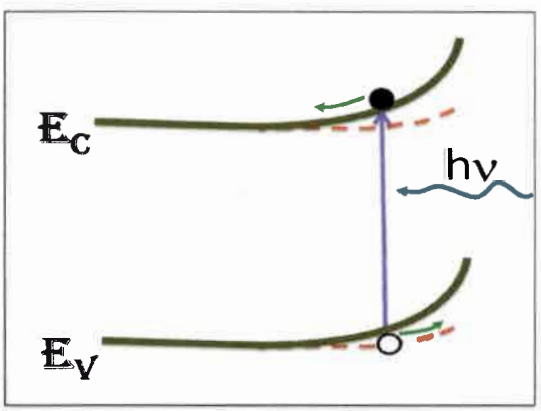


Figura 49: *Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en condiciones de Iluminación super-band gap con separación de portadores debida a un campo eléctrico.*

En un segundo mecanismo, mostrado en la *Figura 50*, los electrones o huecos son atrapados preferencialmente en los defectos de la superficie, cargando efectivamente la misma, lo cual modifica su potencial. Para un semiconductor del tipo n, si los electrones son atrapados en los defectos superficiales, se produce un aumento de la curvatura de las bandas (*Figura 50*-I), mientras que en el caso de que sean retenidos los huecos, se produce una disminución en la curvatura de las bandas (*Figura 50*-II).

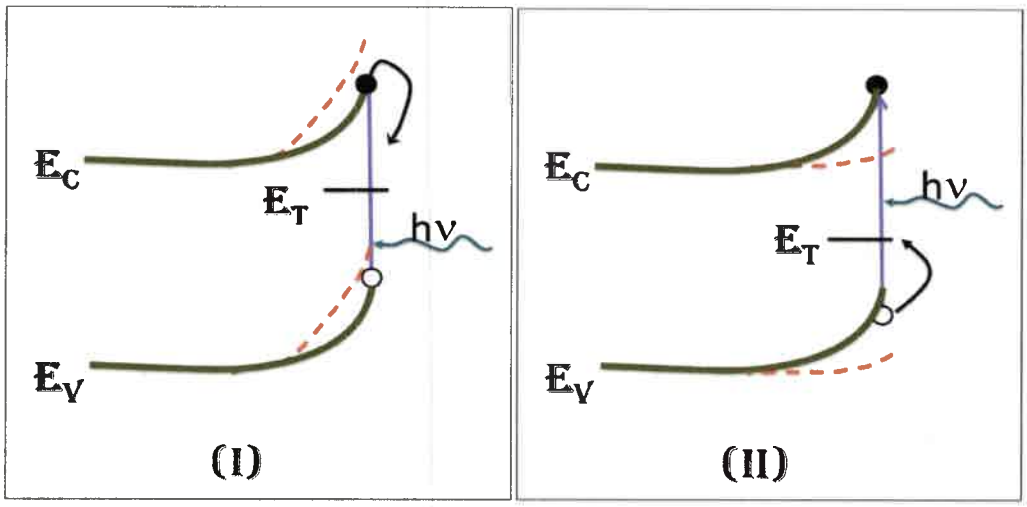


Figura 50: *Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en condiciones de Iluminación super-band gap con trampas de electrones (I) y huecos (II).*

El mecanismo más común para SPV con iluminación sub-bandgap involucra la modificación directa de la superficie de carga, y de aquí el potencial, por excitación de portadores atrapados, como se muestra en la *Figura 51*. La iluminación con fotones de una energía $h\nu > E_c - E_t$ puede producir la transición de un electrón desde un estado superficial con una energía E_t hacia la banda de conducción (*Figura 51*-I). Este electrón inyectado en la banda de conducción difunde rápidamente hacia el seno del semiconductor debido al campo eléctrico que existe en la superficie, dando como resultado una disminución de la carga negativa sobre la superficie y de la curvatura de las bandas. Por el contrario, la iluminación con fotones con energía $h\nu > E_t - E_v$ puede producir la transición de un

electrón desde la banda de valencia al algún estado superficial situado a una energía E_t por encima del máximo de la banda de valencia E_v (lo cual es equivalente a la transición de un hueco desde un estado superficial a la banda de valencia) (*Figura 51*-II). Dicha transición incrementa la carga negativa en la superficie y por lo tanto la caída de potencial en la misma. Para el desarrollo de SPV en este caso, es necesario tener una difusión significante del exceso de huecos hacia el seno del semiconductor y/o una significante recombinación de electrones y huecos dentro de SCR, debido a que no hay una fuerza impulsora asistida por un campo de huecos dentro del seno del semiconductor.

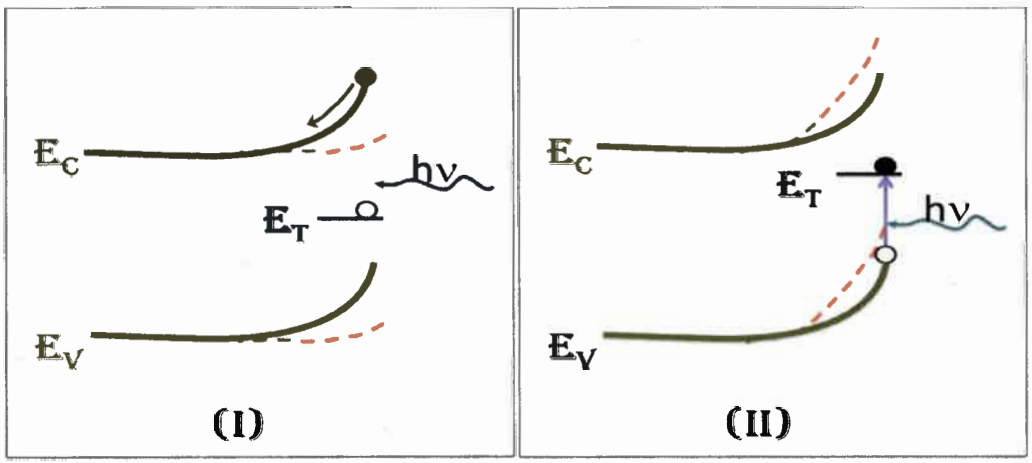


Figura 51: *Diagrama esquemático de la SCR en la superficie de un semiconductor tipo n en condiciones de Iluminación sub-band gap con excitación de (I) electrones o (II) huecos atrapados.*

Se puede notar que, debido a que las transiciones electrónicas ópticamente inducidas que generan SPV toman lugar en contra de las transiciones térmicas del estado fundamental, la magnitud del efecto SPV generalmente se incrementa con el decrecimiento de la temperatura, para ambas iluminaciones sub y super-*band gap*.[162]

3.4.4 - MÉTODOS EXPERIMENTALES.

Las medidas de SPV no son triviales debido a que el potencial de la superficie es un potencial propio del sistema más que un potencial externo. En otras palabras, el potencial de la superficie no es igual a la diferencia entre los niveles de Fermi de las superficies componentes del sistema y por lo tanto no puede ser medido simplemente con alguna forma de voltímetro. Además, en el caso de una superficie libre la aplicación de algún contacto a la medida eléctrica indirecta del voltaje propio del sistema (e.g. análisis corriente-voltaje o capacitancia-voltaje) invariablemente alterara las propiedades superficiales y por lo tanto la cantidad bajo medida. Consecuentemente, han emergido muchas técnicas elaboradas para medir el potencial superficial (o al menos cambios del mismo) sin aplicar un contacto eléctrico directo.

3.4.4.1 - TÉCNICA: KELVIN PROBE

Examinando nuevamente la *Figura 48*, y sabiendo que en ausencia de actividad fotoquímica los dipolos superficiales son insensibles a la iluminación, podemos ver que cualquier cambio en el potencial superficial $\mathbf{eV_s}$, causa un cambio de igual magnitud en la función trabajo superficial $\mathbf{W_s}$, ya que:

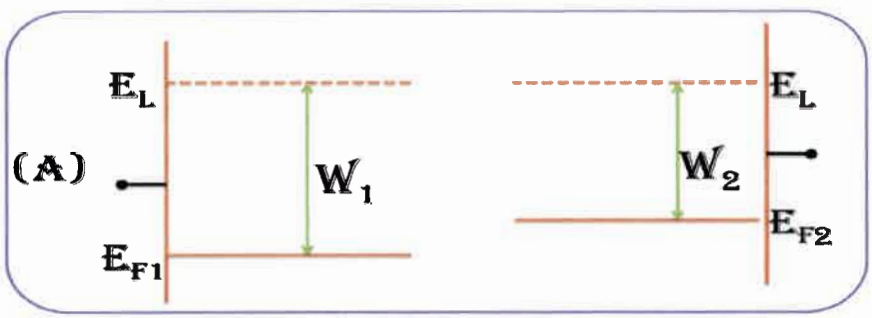
$$W_s = (E_C - E_F) - eV_S + \chi - \Delta\phi_S = (E_C - E_F) - eV_S + \chi^* \qquad \textbf{(121)}$$

En consecuencia, bajo tales condiciones una medida del cambio en la función trabajo es completamente equivalente a una medida directa de SPV (en términos de valor absoluto).

Una de las técnicas más antiguas utilizadas para medir la diferencia de función trabajo entre dos materiales, es por formación de un capacitor de placas paralelas. Por simplicidad esto es demostrado para dos metales. Previo a la conexión, *Figura 52*-a, los metales son eléctricamente neutros - no se origina un campo eléctrico macroscópico - y los dos metales comparten el mismo nivel de vacio local. Cuando las dos placas entran en cortocircuito, *Figura 52*-b, la carga debe fluir desde el metal con menor función trabajo al

metal con mayor función trabajo hasta que se alcance el equilibrio entre los niveles de fermi de ambos metales. Como ocurre en un capacitor de placas paralelas, esta transferencia de carga resulta en la formación de un campo eléctrico en el espacio entre las dos placas y una disminución en el nivel vacio local a través de este espacio. La caída de energía potencial es igual a la diferencia en las funciones trabajo de los dos metales y es usualmente conocida como *Diferencia de Potencial de Contacto* (CPD).[178,179]

Lord Kelvin sugirió que la CPD puede ser medida directamente mediante la aplicación de un método nulo: cuando una polarización externa, igual y opuesta al CPD, es aplicada al capacitor, *Figura 52*- c, los niveles de Fermi de ambos metales difieren en eV_{CPD}, tal como si estuviesen separados. Luego, el capacitor es descargado sin que ocurra intercambio de cargas entre las placas del capacitor. Por lo tanto, para poder conocer el CPD basta con determinar el potencial aplicado que descarga el capacitor, aun cuando ni la carga del capacitor ni la capacitancia sean conocidas. Este tipo de configuración es conocida como *Kelvin probe*, debido al nombre de su inventor. En la actualidad, existen *Kelvin probe* modificadas que cuentan con una placa que vibra periódicamente mientras se aproxima la muestra a la superficie, tal que se desarrolla una corriente alterna de estado estacionario en el capacitor formado. Esta corriente puede ser cero si, y solo si, el capacitor está descargado. Así, el CPD puede ser medido fácilmente, incluso automáticamente, determinando el potencial aplicado al cual la corriente alterna es nula.



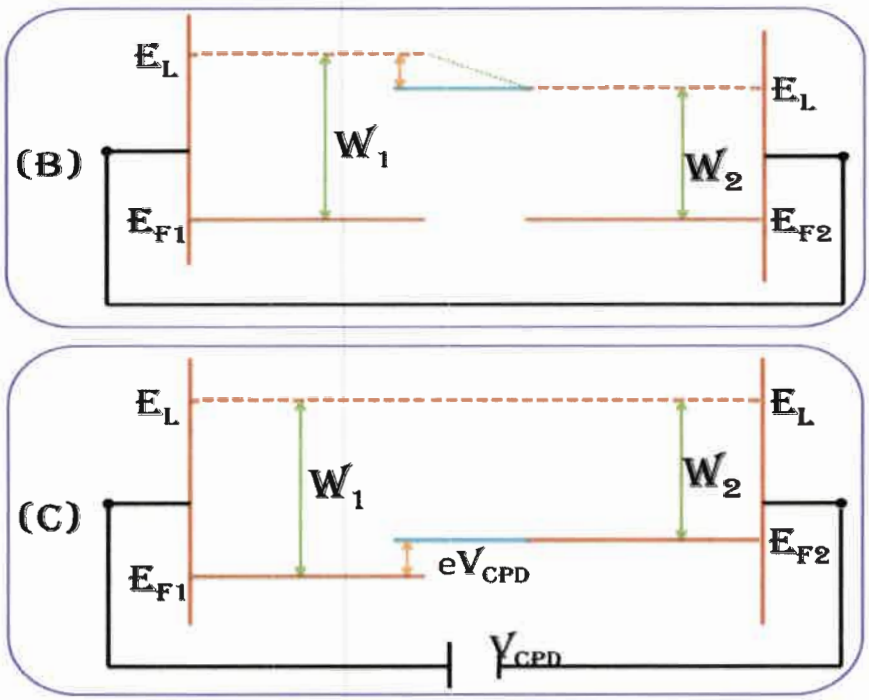


***Figura 52**: Diagrama de bandas para un capacitor de placas paralelas formado por dos metales, con placas paralelas separadas(a), en cortocircuito (b), o conectados a través de un potencial externo, igual y opuesto a la diferencia de potencial de contacto (c).*

3.4.4.2 - APROXIMACIÓN SEMICONDUCTOR-AISLANTE-METAL

Una aproximación alternativa, en la cual el SPV es medido directamente, utiliza una estructura de Semiconductor-Aislante-Metal (MIS). Aquí se asume que luego de que se alcanza el equilibrio, si se desconectan las terminales se forma un capacitor. Si luego el capacitor es iluminado, el potencial superficial V_s puede cambiar debido al efecto fotovoltaico generado. El cambio en V_s debe producir un cambio igual en el voltaje medible entre las dos terminales del capacitor. Así, el SPV en la interfase Semiconductor/Aislante en una estructura MIS puede ser conocido midiendo el cambio en el voltaje fotoinducido entre las terminales del capacitor.[180] Esta aproximación es de fácil aplicación al estudio de superficies semiconductoras libres por colocación de una grilla

metálica estática próxima a la muestra, con el espacio de aire o vacío funcionando como aislante, y utilizando iluminación intermitente (chopeada) en conjunto con detección lock-in de la señal de SPV obtenida.

Los diferentes principios físicos de cada una de las técnicas - Kelvin probe y MIS - enfocan los resultados de formas diferentes, lo cual hace que la elección del método sea dependiente de la aplicación. A modo de síntesis, la técnica Kelvin probe es más apropiada para el seguimiento de fenómenos con largas constantes de tiempo (en particular, estados superficiales con largos tiempos de relajación), donde no se perturba realmente el potencial de la superficie libre y la información extra que ofrece la función trabajo es extremadamente útil para experimentos que involucran química de superficies y/o deposición de Films. La técnica MIS es más adecuada para seguir fenómenos de relajación rápida, permite una modificación sistemática del potencial superficial en la oscuridad y elimina la necesidad de un contacto óhmico trasero (el cual es necesario en las medidas de Kelvin probe).

Mayor detalle sobre procesos electroquímicos puede ser visto en la siguiente bibliografía especializada:

Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications

Leeor Kronik, Yoram Shapira

Department of Physical Electronics, Tel-Aviv University, Ramat-Aviv 69978, Israel

Elseiver

(L. Kronik, Y. Shapira / Surface Science Reports 37 (1999,) 1-206)

3.5 - QUÍMICA COMPUTACIONAL.

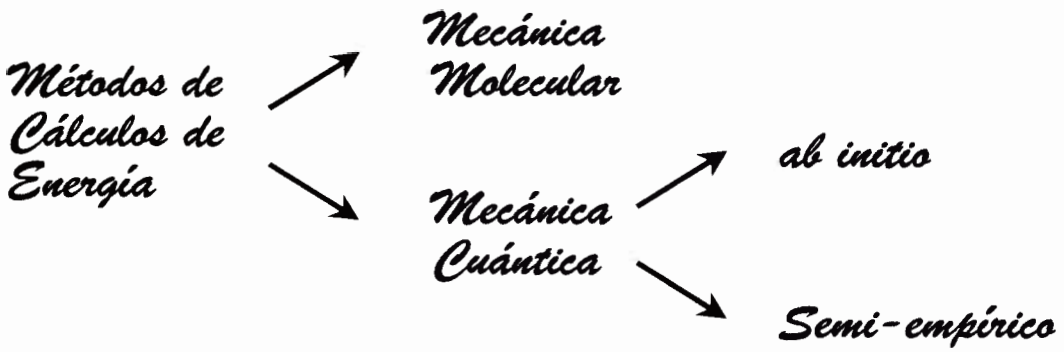
3.5.1 - INTRODUCCIÓN.

La química computacional es una disciplina reciente. El desarrollo y la gran popularidad que alcanzó esta nueva metodología de estudio están fuertemente vinculados con el incremento de la capacidad de las computadoras de procesar datos en las últimas décadas. Al igual que otras ramas de la química, la química computacional es una herramienta que puede ser utilizada en combinación con otras técnicas para alcanzar una mayor comprensión de procesos y reacciones químicas.

El desarrollo de paquetes de software de fácil utilización ha permitido la caracterización y predicción de estructuras, el análisis de la estabilidad de sistemas químicos, calcular las diferencias de energía entre distintos estados, como así también explicar caminos de reacción y proponer mecanismos a escala atómica. Sin embargo, la meta final que se propone alcanzar la química computacional es el desarrollo de paquetes de software que eliminen el trabajo experimental. Por supuesto que este tema puede generar grandes discusiones y, para algunos químicos, puede ser una utopía.

3.5.2 - MÉTODOS DE CÁLCULO.

El principio básico de un simulador molecular es la búsqueda de mínimos en una superficie de energía potencial. Para construir una superficie de energía potencial es necesario conocer los valores de energía y sus manifestaciones, tales como las fuerzas que actúan sobre un átomo. Al presente, la mayoría de los paquetes de software utilizan dos métodos de cálculo para obtener estos valores de energía: uno basado en mecánica molecular y otro en la mecánica cuántica. Los métodos basados en mecánica cuántica pueden ser clasificados en métodos cuánticos semi-empíricos y *ab initio*. En el *Esquema IX* se muestra un resumen de esta clasificación.



Esquema IX: *Clasificación de los métodos de cálculo de energías.*

3.5.3 - MECÁNICA MOLECULAR

La mecánica molecular utiliza ecuaciones de la mecánica clásica para describir superficies de energía potencial y propiedades físicas de las moléculas. Una molécula es descripta como una colección de átomos, donde la interacción entre cada uno de los átomos es descripta por una función analítica simple. Este tipo de descripción, es conocida con el nombre de campo de fuerzas. Una componente del campo de fuerzas es la energía que se origina de la compresión y estiramiento de un enlace. Esta componente puede ser calculada por utilizar la ley de Hooke para un oscilador armónico, debido a que el enlace químico se comporta en forma similar a un resorte conectado a dos masas m_1 y m_2.

$$V = \frac{1}{2} K_r (r - r_0)^2 \qquad \textbf{(122)}$$

Donde V es la energía potencial de un sistema constituido por dos masas y un resorte de constante de fuerza K_r, r y r_0 son las posiciones desde un sistema de referencia arbitrario de la masa 1 y 2 respectivamente.

La energía potencial total de un sistema molecular (E_{Total}), es la suma de las componentes individuales del campo de fuerza tales como: el enlace, ángulo de enlace y fuerzas de van der Waals. Por otra parte, la energía absoluta obtenida por mecánica

molecular carece de sentido físico intrínseco; los valores de E_{Total} son de utilidad para realizar comparaciones entre moléculas.

La mecánica molecular, a diferencia de los cálculos realizados basándose en la mecánica cuántica, no trata explícitamente la componente electrónica del sistema. Por lo tanto, los cálculos de mecánica molecular no describen la formación o rotura de enlaces, como tampoco sistemas en los cuales la deslocalización de electrones o la interacción de orbitales moleculares juega un papel importante en la determinación de la geometría y propiedades de la molécula.

3.5.4 - MECÁNICA CUÁNTICA

En mecánica cuántica se pueden obtener los valores de energía y las funciones de onda de una molécula a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \tag{123}$$

Donde H es el Hamiltoniano molecular, Ψ es la función de onda y E es la energía. El Hamiltoniano de la molécula está compuesto por los siguientes operadores: energía cinética de los electrones (E) y del núcleo (N), repulsión núcleo-núcleo (NN) y electrón-electrón (EE), y la atracción entre el núcleo y los electrones (NE):

$$H = (\text{Energía Cinética})_N + (\text{Energía Cinética})_E + (\text{Repulsión})_{NN} + (\text{Repulsión})_{EE} + (\text{Atracción})_{NE} \tag{124}$$

Esta ecuación puede ser simplificada si se considera que la masa del núcleo es mucho mayor que la masa del electrón. Esto nos permite eliminar el término de la energía cinética nuclear. Además, si se considera que la repulsión nuclear es constante para una configuración fija de átomos, se puede suprimir el término que considera esta repulsión. Entonces el Hamiltoniano queda expresado únicamente en función de electrones:

$$H_{elec} = (\text{Energía Cinética})_E + (\text{Repulsión})_{EE} + (\text{Atracción})_{NE} \tag{125}$$

Por medio de la aproximación de Born-Oppenheimer la ecuación de Schrödinger se reduce a:

$$H_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad \textbf{(126)}$$

donde Ψ_{elec} describe la posición y el movimiento de los electrones en la molécula.

Como se mencionó anteriormente, existen en general dos métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger, los cálculos ab initio y semi-empíricos. A continuación se darán algunas características de estos métodos sin desarrollar la compleja matemática que la soporta.

El método mecánico cuántico ab initio fue el primero en ser desarrollado y ha sido perfeccionado durante muchas décadas. Este método utiliza la aproximación de Hartree-Fock para expresar el hamiltoniano electrónico. Este método asume que el hamiltoniano electrónico puede ser descripto por la sumatoria de hamiltonianos efectivos monoelectrónicos

$$H_{elec} \approx H_{elec}^{Fock} = \sum_i H_i^{eff} \quad \textbf{(127)}$$

$$H_{elec}^{Fock}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad \textbf{(128)}$$

El operador de Fock depende implícitamente de la solución Ψ_i, además, éste considera la energía cinética electrónica, la energía potencial causada por la presencia del núcleo y fundamentalmente el efecto medio generado por los n-1 electrones presentes en la molécula. En resumen, estos cálculos utilizan parámetros asociados con los orbitales atómicos, como por ejemplo el tipo de orbital (s o sp), o números atómicos. La exactitud alcanzada en la resolución por medio de este método puede igualar a la obtenida en resultados experimentales. Sin embargo, para alcanzar una exactitud alta se necesita un enorme poder de procesamiento de cálculos por parte de la computadora. El desarrollo reciente de poderosas computadoras ha permitido extender la aplicación de este método a moléculas que contienen 20 o más átomos. Sin embargo, los cálculos de moléculas grandes

insumen una gran cantidad de tiempo. Esta última razón restringe el uso de cálculos ab initio a sistemas moleculares de tamaño pequeño.

El método mecánico cuántico semi-empírico es de desarrollo reciente. Estos cálculos, al igual que el método ab-initio, utilizan una rigurosa formulación mecánico cuántica. Pero a diferencia de los cálculos ab initio, éstos trabajan en fase gaseosa y solamente con los electrones de valencia de la molécula en estudio. Por otra parte, los cálculos semiempíricos introducen aproximaciones en las ecuaciones de Hartree Fock. Estas aproximaciones consideran la matriz de solapamiento igual a cero en el caso en que los orbitales involucrados sean diferentes, e igual a uno si los orbitales son iguales. Además, las integrales bielectrónicas se desprecian o se parametrizan.

Así los resultados de los cálculos son correlacionados con parámetros obtenidos en forma experimental. La segunda aproximación está relacionada con las integrales bielectrónicas de solapamiento se desprecian o se parametrizan con datos obtenidos empíricamente o semiempíricamente. Las aproximaciones realizadas en los métodos semi-empíricos permiten extender los cálculos a moléculas mayores que los *ab initio*. Por otra parte, la inexactitud introducida por estas aproximaciones es corregida en cierta forma al utilizar datos experimentales para definir los parámetros. En algunos casos, puede ser tan exacto como el método ab initio, el cual emplea mucho mayor tiempo de cálculo.

De acuerdo a las distintas aproximaciones realizadas surgen los diversos métodos que revisten diferente utilidad.[181] Entre los diferentes métodos semi-empíricos, podemos citar el CNDO[182,183] (Complete Neglet of Diferential Overlap), que considera integrales bielectrónicas monocéntricas. Este método tiene valor histórico, pero actualmente no es muy utilizado ya que no trata problemas de spin y sirve para casos muy restringidos. El método INDO[184] (Intermediate Neglet of Differential Overlap), también considera integrales bielectrónicas y monocéntricas como el CNDO, pero mejora el cálculo al considerar el spin. Además, en este método se utilizan estructuras obtenidas por rayos X y se parametrizan las integrales con datos espectroscópicos. Como una modificación del método anterior surge el MINDO\3[185], (modified INDO) que considera integrales bielectrónicas bicéntricas, las cuales son calculadas a partir de las monocéntricas. Se

parametrizan átomos de número atómico hasta el cloro. Este método mejora la geometría y es muy útil para el tratamiento de carbocationes.

MNDO (Modified Neglet of Diatomic Overlap)[186-188] retiene integrales bielectrónicas bicéntricas y las integrales bielectrónicas monocéntricas son obtenidas de parámetros empíricos. Este método produce buenos resultados en compuestos de fósforo, pero no reproduce correctamente las interacciones por puente hidrógeno y no sirve para sistemas biológicos. Los métodos AM1 (Austin Model 1)[189-191] y PM3[192] (Parametric Method Number 3) son básicamente similares a MNDO, pero corrigen la excesiva repulsión a distancia de las fuerzas de Van der Waals impidiendo el tratamiento de los enlaces de hidrógenos. Estos métodos surgen simultáneamente y son los más adecuados para predecir geometrías, ya que están parametrizados con datos geométricos. Comparando estos dos métodos, podemos decir que AM1 predice muy bien la geometría, barreras de rotación, calores de formación, potenciales de ionización y densidad de cargas, sin embargo, no da buenos resultados en nitro compuestos fosfóxidos y en la predicción del carácter angular de enlaces hidrógeno. PM3, por otra parte, es un método que trata y da buenos resultados con nitro-compuestos, pero no se obtienen buenos datos de potenciales de ionización y densidad de carga.

Otro método muy utilizado es el ZINDO (Z intermediate Neglet of Diatomic Overlap) que es similar al INDO. El método ZINDO\1[193] se utiliza para optimizar geometrías y energías de compuestos de metales de transición. ZINDO\S es un método parametrizado contra datos espectroscópicos UV-visible para transiciones sencillas. Éste es el mejor para cálculos de propiedades electrónicas, hasta el punto de competir con los datos obtenidos por el método ab initio. Da una excelente reproducción de datos espectroscópicos, pero no sirve para optimizar geometría ya que colapsan las interacciones núcleo-núcleo, por lo que debe ser utilizado con una geometría previamente optimizada por otro método (AM1, PM3, etc.).

En cuanto al uso de estos métodos para la obtención de parámetros moleculares que luego serán utilizados en la interpretación de hechos experimentales, se debe tener grandes cuidados a la hora de elegir el método de cálculo para obtener información acerca de una molécula. La primera elección es la utilización de un método basado en mecánica

molecular o en mecánica cuántica. En muchos casos, en especial para moléculas de gran tamaño, es correcto realizar una primera optimización de la geometría utilizando un método basado en la mecánica clásica y luego pasar a optimizaciones mecánico cuánticas, ahorrando tiempo de cómputo. Dentro de los métodos cuánticos se debe elegir entre las dos opciones presentadas anteriormente, los métodos ab initio y semi-empíricos. Esta elección está gobernada fundamentalmente por el tamaño de la molécula y por el tipo de estudio que se desea realizar. Si el cálculo semi-empírico es la elección, se debe tener cuidados especiales. En primer lugar se debe conocer las ventajas y desventajas de cada método. De esta forma, se puede elegir el método que mejor se desempeñe en el análisis de un problema particular. Por último, la comparación de resultados nunca debe ser realizado entre métodos distintos.

CAPITULO IV

ASPECTOS EXPERIMENTALES

4.1 - TÉCNICAS DE ESTUDIO.

4.1.1 - ESPECTROSCOPIA U.V-VISIBLE:

Esta técnica fue utilizada para la caracterización óptica de las soluciones conteniendo las moléculas en estudio, en distintos solventes, así como también de los electrodos en los cuales estaban adsorbidas las moléculas.

Los espectros UV-visibles se obtuvieron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 8453, el cual permite trabajar entre 190 y 1100 nm con resolución de 1 nm. Para la adquisición de espectros en solución se utilizaron celdas de cuarzo NSG Precision Cell con paso óptico de 10 mm. Para la caracterización de los sistemas en solución se utilizó como solvente: DMF (Dimetilformamida), Tol (Tolueno), Et (Etanol), ACN (Acetonitrilo) y 1,2-DCE (1,2-dicloroetano), dependiendo de la solubilidad de cada sistema, mientras que para la absorción sobre los electrodos se utilizo DMF, Tol y Et. Los solventes son de grado cromatográfico y fueron adquiridos de Aldrich-Chemical.

4.1.2 - ESPECTROSCOPIA DE EXCITACIÓN Y DE EMISIÓN:

Esta técnica fue utilizada para caracterizar ópticamente las soluciones de las moléculas de colorante y también algunas de las especies adsorbidas sobre los electrodos.

Los espectros de fluorescencia fueron medidos en un espectrofluorómetro SPEX Fluoromax Instrument. Para espectros en solución de los colorantes se utilizó una celda convencional de 10 mm de paso óptico y como solvente: DMF, Tol y ACN, dependiendo de la solubilidad propia de cada sistema. Los solventes son de grado cromatográfico y

fueron adquiridos de Aldrich-Chemical. Para la emisión en estado sólido se utilizaron electrodos de FTO/TiO_2 y FTO/SiO_2 sobre los cuales se absorbían los sensibilizadores.

4.1.3 - VOLTAMETRÍA CÍCLICA Y VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL:

Las técnicas de Voltametría Cíclica (CV) y Voltametría de Pulso Diferencial (VPD) fueron utilizadas para poder caracterizar los procesos electroquímicos y conocer los potenciales redox de las moléculas en estudio.

Estas medidas se llevaron a cabo en un potenciostato marca Autolab fabricado por Electrochemical Instruments, utilizando una celda convencional de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de trabajo de platino circular de 0,204 cm^2 de área, el cual fue previamente pulido con alúmina y colocado en un lavador ultrasónico por 5 minutos, primero con agua y luego con acetona. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de Platino de gran área con respecto al electrodo de trabajo. Los electrodos de referencia utilizados fueron de Ag/ClAg o un alambre de Ag (como electrodo de cuasireferencia). En este último caso los potenciales medidos fueron referidos a la cupla Ferroceno/Ferrocinio (0.55 V vs. ENH) y fueron corregidos por resistencia óhmica aplicando la técnica de retroalimentación positiva.

Los solventes utilizados fueron DMF o ACN o Et (dependiendo de la solubilidad del sistema bajo estudio) y como electrolito soporte se utilizó Hexafluorfosfato de Tetrabutilamonio (HFFTBA) 0,1M, producidos por Aldrich-Chemical, de grado polarográfico. La sal fue secada en estufa de vacío a 80 °C durante un día y guardada al vacío en desecador. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, desgasando previamente con N_2.

Se realizaron barridos cíclicos de potencial en la ventana electroquímica del sistema solvente-electrolito soporte a fin de descartar posibles interferentes electroquímicamente activos. En la ***Figura 53*** se muestra el blanco obtenido para el sistema solvente electrolito utilizado.

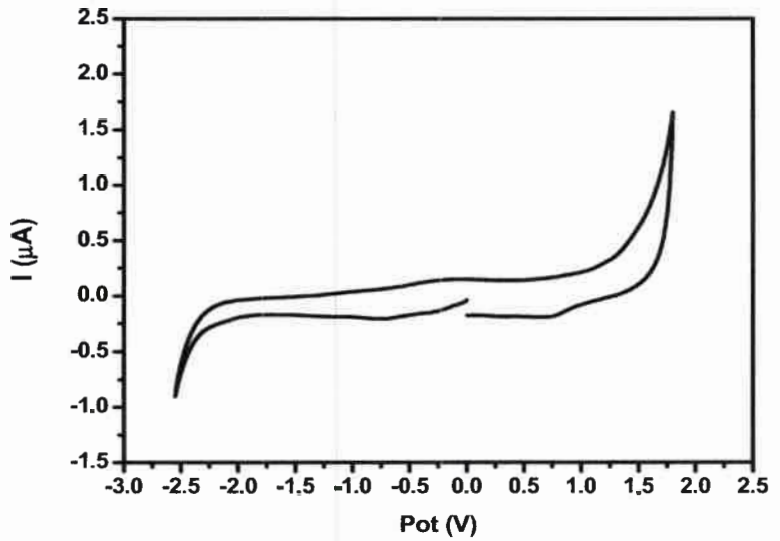


Figura 53: *Blanco obtenido en voltametría cíclica para el sistema ACN-HFFTBA (0.1M), a una velocidad de barrido de 0,05 V/s.*

4.1.4 - CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS.

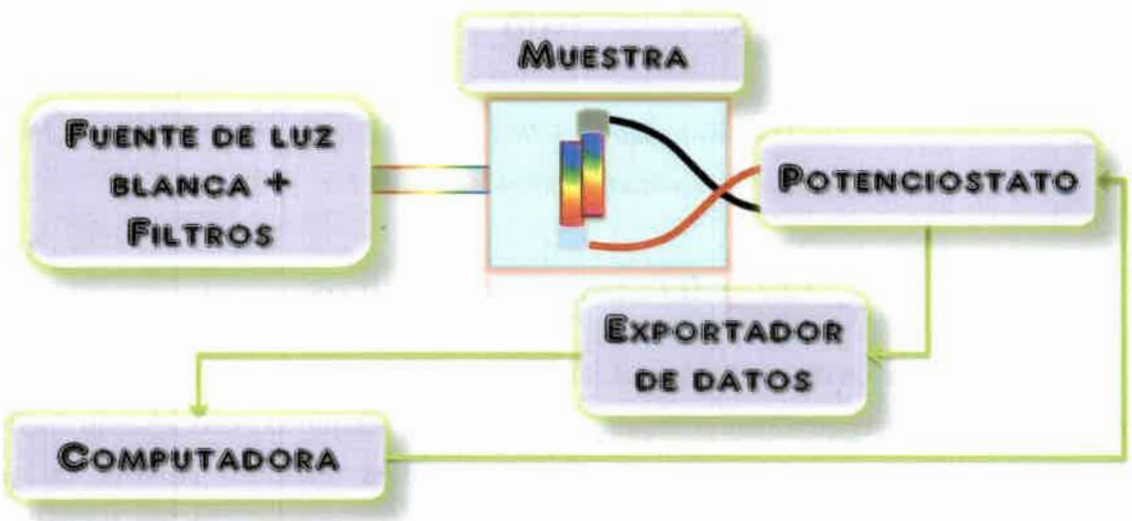
La optimización de geometría y el cálculo de orbitales moleculares se realizaron por medio del software HyperChem a través del método semiempírico AM1 (Austin Model 1).[194] Este programa se utilizó en una computadora personal provista de un microprocesador INTEL Core i3 370M con una capacidad de memoria de 2Gb y un disco de 320Gb.

4.1.5 - CARACTERIZACIÓN DE PARÁMETROS DE EFICIENCIA EN CELDAS SOLARES.

Las medidas de fotorriente y fotovoltaje se realizan para determinar, mediante las ecuaciones necesarias, la eficiencia de la celda. Para realizar estas medidas se utiliza como sistema de iluminación un simulador solar (Sciencetech 150) equipado con una lámpara de

Xenón y un filtro que permite obtener una intensidad y distribución espectral equivalente a la radiación solar cuando atraviesa una vez y media la atmósfera terrestre (AM 1.5 G, 100 mW/cm^2).

Además, el sistema consta de un potenciostato, el cual está conectado a la celda solar en configuración de dos electrodos y con el que se controla el voltaje y se mide la fotocorriente de la misma, y a una computadora que se encarga de registrar los datos obtenidos. De esta forma se obtienen las curvas corriente-potencial (I-V) que permiten analizar la eficiencia de los dispositivos de conversión de energía. En el **Esquema X** se muestra un esquema de la disposición del equipamiento para realizar las medidas de fotovoltaje y fotocorriente.



Esquema X: *Diagrama esquemático del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de fotovoltaje y fotocorriente.*

La intensidad de iluminación producida por el simulador solar se fundamenta en lo siguiente: se define a la radiación aire masa cero (AM0) como la intensidad de la luz solar a la distancia de la tierra al sol - 138 millones de kilómetros - fuera de la atmosfera terrestre, teniendo un valor de 1353 KW/m^2. Sin embargo, la intensidad de la radiación es atenuada

casi el 30 % dentro de la atmosfera terrestre por la dispersión de Rayleigh y Mie y por la absorción por gases moleculares en la atmosfera. La relación aire masa óptica es el mínimo camino que debe recorrer la luz a través de la atmósfera para llegar a la superficie de la tierra y es definida de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$aire/masa = 1/\cos\theta \qquad (129)$$

La radiación AM1 es la intensidad de radiación incidente sobre la superficie terrestre cuando el sol está directamente sobre nuestra cabeza, mientras que la radiación AM1.5 ha sido tomada como estándar según el gobierno de los Estados Unidos de América como la luz incidente que llega a la Tierra con 37 ° de inclinación, a 48,19° s latitud, normalizada a una densidad de potencia total de 1 kW/m^2. En la **Figura 54** se ilustran las definiciones de AM0, AM1 y AM1.5.[195]

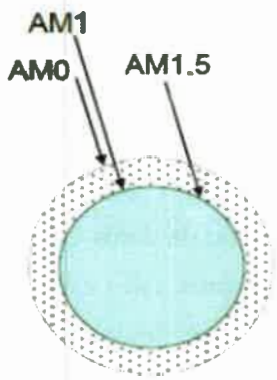


Figura 54: *Ilustración de las definiciones de AM0, AM1 y AM1.5.*

4.1.6 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL

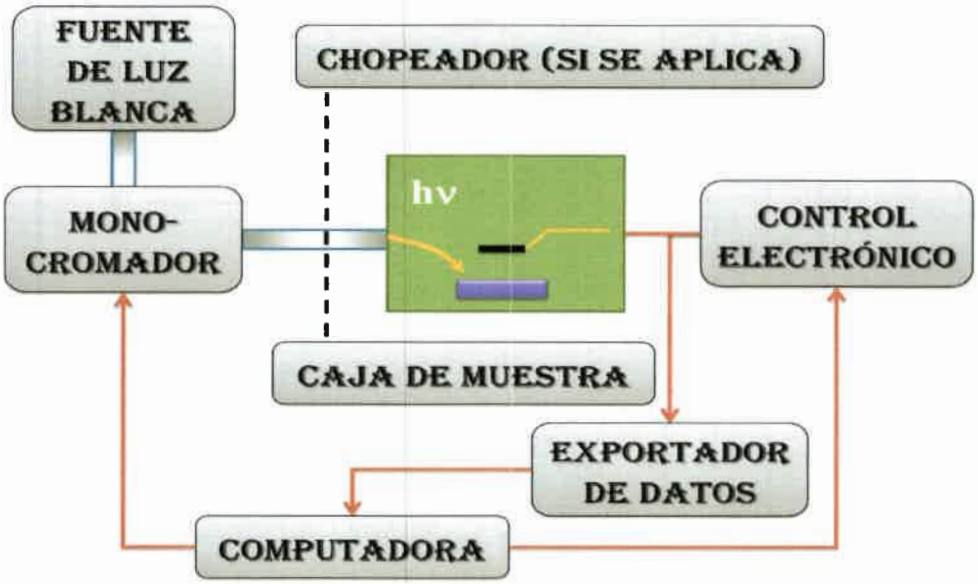
Para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial se necesita de un amplio equipamiento, el cual se describe a continuación y en el *Esquema XI* se muestra la disposición de los dispositivos a utilizar.

Para propósitos espectroscópicos se necesita generar la señal de SPV utilizando una señal de luz ampliamente modificable. La opción por defecto es el uso de una fuente de luz blanca en conjunto con un monocromador. Si el dispositivo de medida es una placa de metal estática, la iluminación también debe ser periódicamente chopeada para permitir una detección lock in de la señal. El uso de iluminación intermitente (el uso de un chopeador) debe evitarse cuando se utiliza un tip para kelvin probe donde la detección lock in se hace posible por vibración de la prueba misma.

La muestra bajo estudio es típicamente colocada dentro de una caja metálica, la cual sirve a la vez como caja oscura y como caja de Faraday. Esta caja debe ser tal que incluya la muestra, sea esta una placa de metal vibrante (para el método Kelvin probe), o una estática (para de una estructura MIS).

La recolección de datos para lograr el espectro de SPV es coordinada por un programa de computadora en tiempo real. Este programa controla el motor del monocromador y así el cambio en la longitud de onda, opera el control electrónico de la muestra, lee los resultados de la medición a través de un convertidor analógico-digital y finalmente almacena el espectro obtenido para su consiguiente visualización y análisis.

Un espectro típico lleva solo unos pocos minutos para tomarlo. La principal limitación para la velocidad de colección de datos es debida a los estados superficiales con largos tiempos de vida. En casos extremos, tales estados pueden incrementar el tiempo de colección del espectro a varias horas. Para estudios que se centran en tales estados, se debe evitar la iluminación chopeada y se debe tener cuidado de que el tiempo de medición sea lo suficientemente lento como para alcanzar un cuasi-equilibrio en cada longitud de onda. Por el contrario, si esos estados no son el centro de de estudio, su efecto puede ser evitado por completo mediante el uso de una frecuencia de chopeado más alta que la inversa de la duración del estado en la superficie. Esto se hace típicamente en aplicaciones industriales de SPV, donde el tiempo de medición debe ser reducido al mínimo para maximizar el rendimiento.



Esquema XI: *Diagrama esquemático del equipamiento a utilizar para realizar las medidas de espectroscopia de fotovoltaje superficial.*

Para realizar las medidas de fotovoltaje superficial se utilizó el modo capacitor con luz intermitente (chopeada), modulada a una frecuencia de 6 Hz. La luz incidente es generada por una lámpara de de halógeno de 100 W acoplada a un monocromador prisma de cuarzo (SPM2). Las señales de fotovoltaje superficial fueron medidas con un buffer de alta impedancia (10 GΩ) y las medidas fueron realizadas en una cámara de alto vacío ($1x10^{-4}$ mmHg).

En la *Figura 55* se pueden observar las medidas de espectroscopia de Fotovoltaje superficial para un film de oxido de titanio sin sensibilizar y uno al cual se le ha adsorbido un colorante de base de rutenio N3, el cual ha sido ampliamente utilizado en DSSC. El film que se encuentra sensibilizado muestra respuesta a partir de 1,7 eV (730 nm) aproximadamente, mientras que el que no está sensibilizado muestra respuesta recién a partir de los 3,2 eV (380 nm).

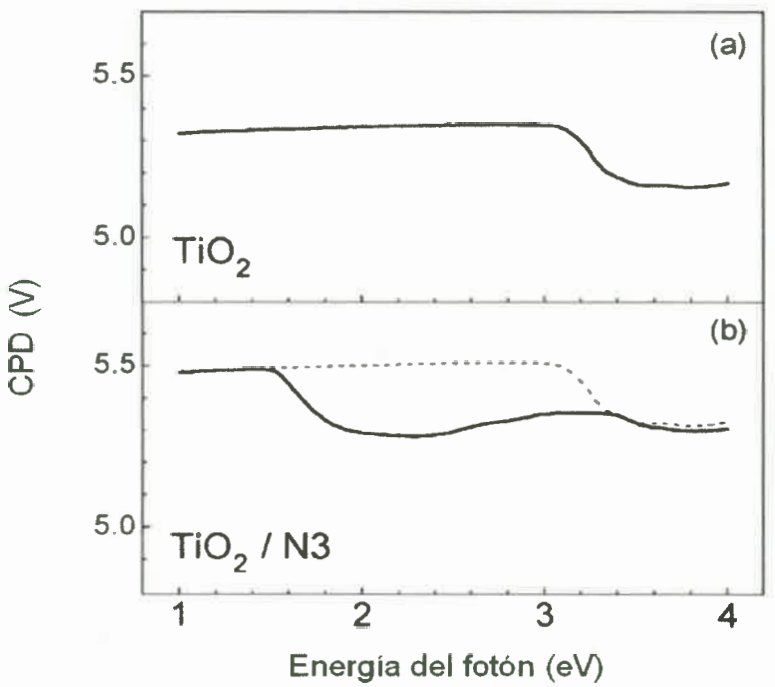


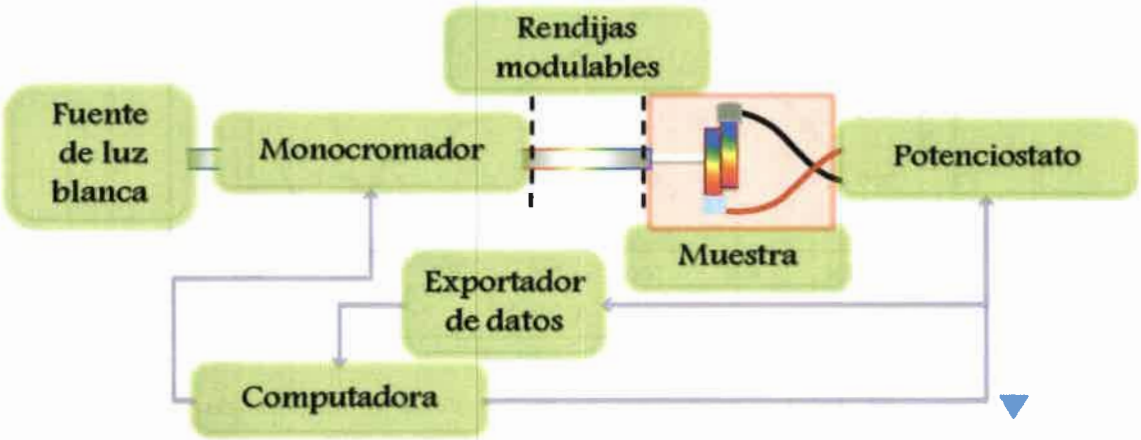
Figura 55: *Diferencia de potencial de contacto para a) TiO_2 y b) TiO_2-N3*

4.1.7 - FOTOELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS SENSIBILIZADOS POR COLORANTES.

La medición de la respuesta espectral se realiza para verificar que la sensibilización que produce la fotocorriente está dada realmente por la molécula de colorante que se utilizó como sensibilizador del óxido semiconductor.

Los espectros de fotocorriente se obtienen mediante la iluminación de la celda solar con luz monocromática procedente de una lámpara de Xenón de alta presión, de 75 W de potencia (Photon Technology Instrument, PTI) y un monocromador, equipado con un motor paso a paso, el cual está controlado por una computadora, que barre las longitudes de onda deseadas. Los datos registrados por el potenciostato son enviados a la computadora para su posterior tratamiento. De este modo el sistema está totalmente automatizado, puesto

que se obtiene la respuesta en fotocorriente en función de la longitud de onda de la radiación incidente. En el **Esquema XII** se muestra una posible disposición del equipamiento a utilizar para realizar las medidas fotoelectroquímicas.



Esquema XII: *Diagrama esquemático del equipamiento a utilizar para realizar las medidas fotoelectroquímicas.*

En la *Figura 56* se muestra un espectro de intensidad de iluminación en función de la longitud de onda para el sistema anteriormente mencionado. Todos los valores de fotocorriente fueron obtenidos utilizando estas intensidades de luz. La intensidad de luz incidente a las diferentes longitudes de onda fue medida con un radiómetro (Coherent Laser-Mate Q), el cual posee una sensibilidad de 1μW.

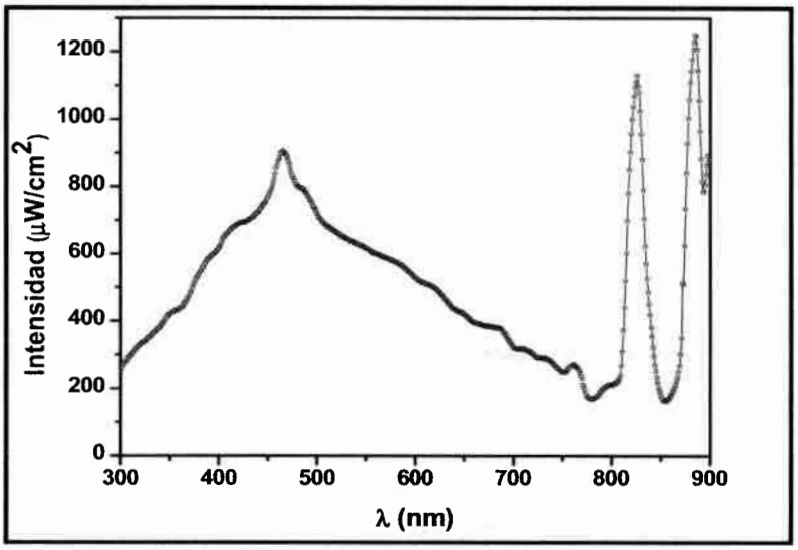


Figura 56: *Intensidad de lámpara en función de la longitud de onda.*

4.2 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE.

Las celdas solares sensibilizadas espectralmente son dispositivos que están constituidos por diversas partes. A modo general las partes componentes de la celda se pueden describir de la siguiente manera: [196]

- **Electrodo de trabajo (cátodo):** Este electrodo está compuesto por un oxido transparente conductor (CTO, *Conducting Transparent Oxide*), que es un vidrio que tiene sobre uno de sus lados un deposito de Oxido de Estaño dopado con Flúor (FTO) o dopado con Indio (ITO). Sobre este lado se hace un deposito de nanopartículas de un oxido semiconductor de amplio *band gap*, como lo es el TiO_2, y se le adsorbe el sensibilizador.
- **Contraelectrodo (ánodo):** Este electrodo está compuesto por platino depositado sobre FTO o ITO.
- **Electrolito Redox:** Compuesto por una cupla redox, en un solvente adecuado, con un electrolito soporte y pueden contener otros componentes que permitan un mejor funcionamiento de la celda.

A continuación se describe como se construye cada una de las partes componentes de la celda solar y como se realiza el montaje de la misma.

4.2.1 - PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO FTO/TIO_2.

Para la preparación de fotoelectrodos de oxido de titanio sobre FTO se utilizaron diferentes tipos de pastas, dependiendo del tipo de sensibilizador a aplicar. Todas las pastas de TiO_2 fueron adquiridas comercialmente y poseen las características que se describen a continuación

- Ti-Nanoxide T- Solaronix: Contiene aproximadamente un 11% de porcentaje en peso de nanopartículas anatasa de 15-20 nm de diámetro. Permite obtener films transparentes de unas 3-4 micras de espesor.[197]

- Dyesol- WER4-O: Pasta de nanopartículas de anatasa de tamaño promedio 350-450 nm. Permite obtener films opacos de unos 7-8μm. [198]
- ECN: Pasta de nanopartículas de anatasa de tamaño promedio 50-400 nm. Permite obtener films opacos de unos 7-8μm.

El oxido de titanio se encuentra en distintas formas cristalinas, pero la que utilizamos en este trabajo es la forma anatasa. Esta forma cristalina tiene la ventaja de poseer la mayor área superficial y densidad superficial de sitios activos para la adsorción y catálisis y si bien no es la más estable termodinámicamente, si lo es para las condiciones de trabajo que llevamos a cabo.

La estructura cristalográfica de anatasa se puede observar en la *Figura 57*. En el sistema tetragonal, cada átomo de titanio está en el centro de un octaedro de átomos de oxígeno. Cada oxígeno tiene tres átomos de titanio coplanares envolventes. Los ángulos Ti-O-Ti son uno de 180° y los otros dos de 90°.

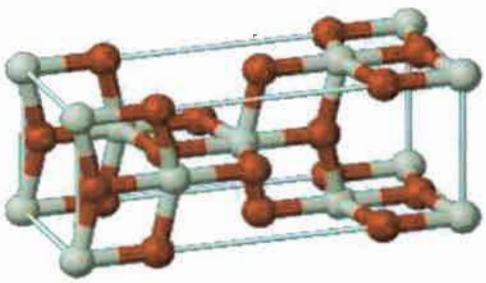


Figura 57: *Estructura cristalina de la forma anatasa.*

Para obtener un film de espesor uniforme y reproducible, se utiliza el siguiente procedimiento: La suspensión coloidal de TiO_2 se coloca sobre un vidrio conductor transparente, generalmente se utiliza FTO, colocando 1 capa de cinta scotch de unas 60 micras de espesor en ambos lados del electrodo como espaciador, dispersando la solución con una varilla de vidrio cilíndrica, la cual permite también remover el exceso de pasta. Después de evaporar el solvente a temperatura ambiente y retirar la cinta, el electrodo es sinterizado en aire a 450°C durante 30 minutos, formando una película transparente de TiO_2 sobre el electrodo. Se obtiene un film delgado con espesores de 3-4 o 7-8 μm dependiendo de la pasta utilizada. Es muy importante poder controlar las condiciones de formación de la

película del óxido semiconductor debido a que la eficiencia y la estabilidad de las DSSC son muy dependientes de las mismas.[199]

4.2.2 - FIJACIÓN DEL COLORANTE SOBRE EL FILM DE ÓXIDO DE TITANIO

La adsorción de los sensibilizadores sobre el film de Óxido de Titanio se logra introduciendo el film de TiO_2 en una solución aproximadamente 0,3 mM de colorante en un solvente adecuado, inmediatamente luego de la sinterización del electrodo y mientras éste se encuentra a 80°C aproximadamente. Luego se deja a temperatura ambiente durante el tiempo que se requiera y en la oscuridad. Pasado este tiempo, se enjuaga el electrodo para eliminar los restos de colorante que no estén adsorbidos en la superficie y se lo seca. A partir de este momento, el electrodo está listo para proceder al armado de la celda solar.

La absorción del sensibilizador también puede realizarse mediante un procedimiento alternativo que consiste en la utilización de un *"linker"*, el cual asiste la adsorción del colorante. En este caso se procede primero a la adsorción del *linker* sobre el electrodo por unas 24 horas, luego se enjuaga el electrodo y se lo sumerge en la solución del colorante, procediendo como se explico anteriormente. Este tipo de adsorción se llama "adsorción asistida por linker" o "adsorción asistida".

Los electrodos son luego caracterizados mediante espectroscopia de absorción UV-visible. A modo de ejemplo en la **Figura 58**-*a* se muestra el espectro de absorción de un sensibilizador basado en rutenio -N3- del tipo organometálico, que ha sido utilizado como sensibilizador de referencia. Si se compara la **Figura 58**-a con la **Figura 58**-b, la cual muestra el espectro de absorción de óxido de titanio sin sensibilizar, se puede observar como la adsorción del colorante sobre el electrodo favorece un mayor aprovechamiento de la radiación solar que llega a la tierra.

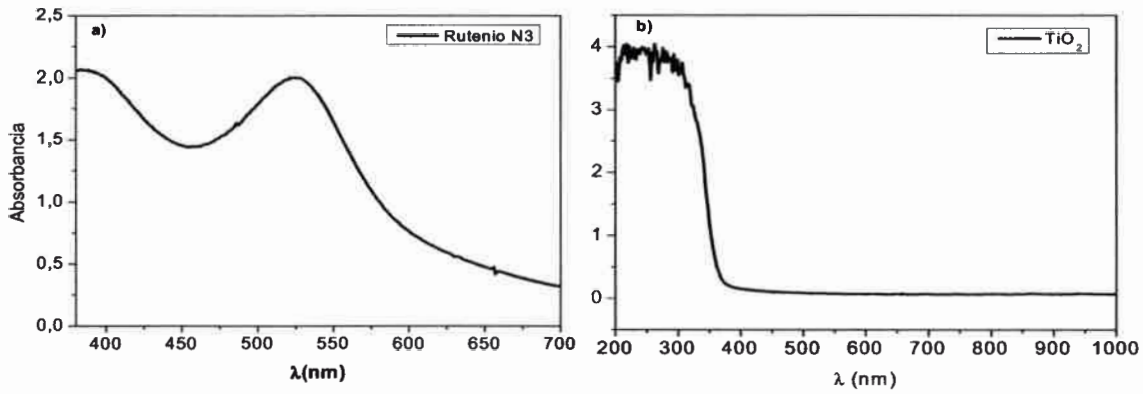


Figura 58: *Espectros de absorción a) FTO/TiO_2/N3 y b) FTO/TiO_2.*

4.2.3 - PREPARACIÓN DEL CONTRAELECTRODO

Para la preparación del contraelectrodo de Platino se toma una pequeña cantidad de una solución de H_2PtCl_6 comercial,[197] en etanol y se adiciona en forma de gotas sobre el lado conductor del electrodo con óxido semiconductor transparente (FTO). Luego de que se ha evaporado el solvente, se lleva el electrodo a la mufla donde es sinterizado a 450°C durante 30 minutos.

4.2.4 - PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO REDOX

Debido a que se trabajo con diferentes tipos de sensibilizadores, se debió seleccionar electrolitos que funcionaran de acuerdo con la naturaleza de cada uno de ellos. Los electrolitos utilizados y la composición de los mismos se describen a continuación:

- ***Electrolito a base de Iodo:*** Este electrolito que contiene 0.5M de LiI, 0.05M de I_2 y 0.5M $LiClO_4$. El solvente en el cual esta disuelta la cupla redox es Metoxipropionitrilo, el cual posee una viscosidad y una presión de vapor relativamente bajos, lo que lo hace apropiado para su uso en celdas solares. Para su preparación se agregan los componentes en el orden indicado y se procede a la agitación del mismo hasta que todo el material esta disuelto. Luego se conserva en la oscuridad. Este electrolito fue

utilizado para las celdas solares sensibilizadas con colorantes organometálicos, aunque también puede ser utilizado para los colorantes orgánicos puros.

- ***Electrolito de polisulfuro:*** Este electrolito contiene SNa_2: 1 M, S: 0,1M, NaOH: 0,1 M, en agua. Para su preparación se agregan los componentes en el orden indicado y se procede a la agitación del mismo durante 2-3 horas hasta que todo el azufre esta disuelto. Cabe aclarar que debido a la rápida oxidación que presenta el azufre frente al aire este electrolito debe ser preparado cada vez que va a ser utilizado. Este electrolito fue utilizado para las celdas solares sensibilizadas por las nanopartículas semiconductoras.
- ***Electrolito de cobalto:*** Este electrolito contiene 0,09 M del complejo de Co^{+2}, 0,01 M del complejo de Co^{+3}, 0,2 M de trifluorometansulfonato de Litio y 0,1 M de 4-terbutilpiridina, en 3-metoxipropionitrilo Este electrolito fue utilizado para las celdas solares sensibilizadas por las nanopartículas semiconductoras, aunque también puede ser utilizado con los colorantes organometálicos y con los orgánicos puros.
- ***Iodolyte-MPN50***: Solución obtenida comercialmente de la marca Solaronix, conteniendo trioduro 50 mM, en Metoxipropionitrilo.[197] Este electrolito fue utilizado para las celdas solares sensibilizadas por los colorantes orgánicos puros, aunque también puede ser utilizado con los colorantes organometálicos.

El electrolito redox es introducido en la celda o bien por capilaridad a partir de cortes adecuadamente ubicados producidos en el espaciador o mediante huecos taladrados en el contraelectrodo platinizado.

4.2.5 - MONTAJE DE LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA ESPECTRALMENTE

Una vez que tenemos todos los materiales, procedemos al armado de la celda. Por un lado tomamos el electrodo con el depósito de TiO_2-colorante, que va a ser unido de cara al electrodo platinizado. Para lograr esta unión se toma una porción de un film espaciador, un polímero de bajo punto de fusión, por ejemplo Surlyn, y se recorta de forma tal que rodee la capa de TiO_2-Colorante. Una vez en contacto con el electrodo platinizado, se aplica calor, produciéndose de esta manera el sellado de la celda. Luego, mediante los

cortes presentes en el espaciador o los huecos taladrados en el contraelectrodo se adiciona el electrolito redox y se sella la celda para evitar la evaporación del mismo. Una vez finalizado este paso, se procede a soldar los contactos sobre cada uno de los FTO para luego proceder a la medición de la celda.

El la ***Figura 59*** se muestra a modo representativo, el esquema de armado de una celda solar sensibilizada espectralmente.

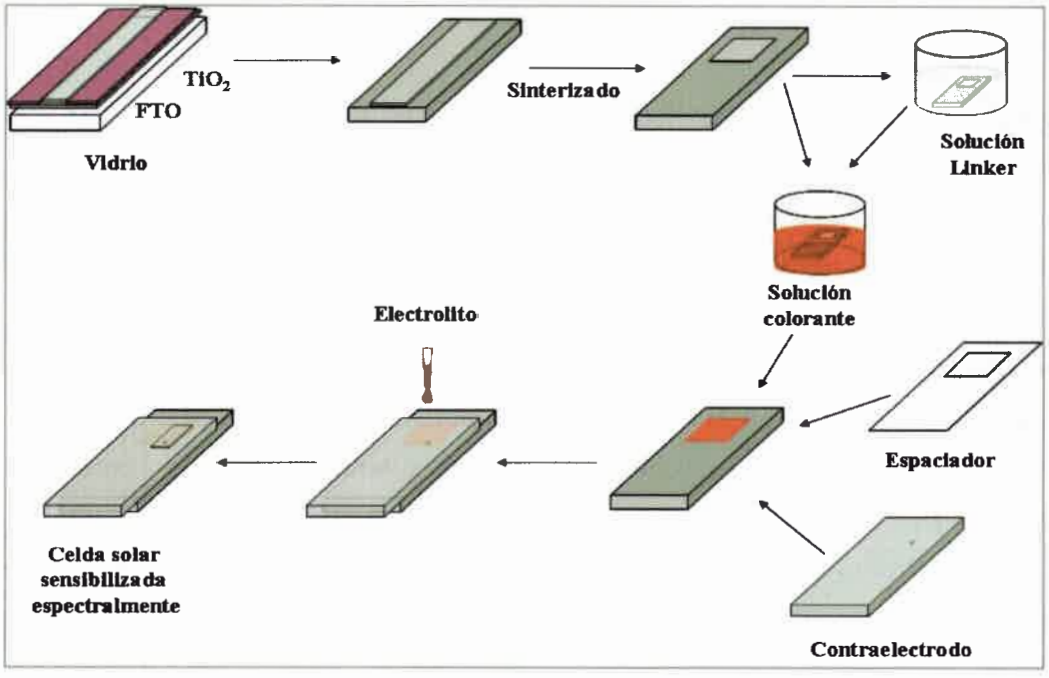


Figura 59: *Esquema de montaje de una celda solar sensibilizada espectralmente.*

Las medidas estándares a realizar en las celdas son:

- Curvas Corriente-Potencial bajo iluminación.
- Curva Corriente-Potencial en oscuridad
- Espectros de Fotocorriente

Es importante destacar que los resultados que se mostrarán a continuación son en base a un promedio de las medidas realizadas a 5 celdas diferentes para cada sensibilizador

estudiado. Además, los resultados obtenidos son siempre comparados con una celda estándar sensibilizada con un colorante a base de rutenio, la cual es preparada en las mismas condiciones en las que se prepararon las celdas de cada uno de los sensibilizadores estudiados.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes se han convertido en dispositivos interesantes para la conversión de energía solar en eléctrica debido a su capacidad para generar la misma con un costo bajo.

El mecanismo de sensibilización del electrodo semiconductor (*Figura 60*), que permite el funcionamiento de la celda solar, se puede representar por medio de los siguiente pasos: una vez formado el estado excitado del colorante por medio de la absorción de un fotón de energía adecuada ($h\nu$) (1), varios caminos de desactivación son posibles: relajación radiativa (2), relajación no radiativa (3) e inyección de carga en la banda de conducción del semiconductor (4), siendo este último paso el que permite la sensibilización del electrodo semiconductor. Sin embargo, para que el proceso sea efectivo, el electrón inyectado debe saltar de partícula en partícula hasta ser finalmente atrapado por el electrodo colector, produciendo una fotocorriente observable en el circuito externo del dispositivo. Por otra parte, la eficiencia de inyección de electrones es desfavorecida por la recombinación de cargas en la interfase TiO_2-colorante (5) o en la interfase TiO_2-electrolito (6), pero este proceso puede ser minimizado si se coloca una sustancia reductora de sacrificio que restablezca rápidamente el estado reducido del colorante. Por último, tanto la regeneración del colorante oxidado como la de la cupla redox de sacrificio oxidada en el contraelectrodo de la celda solar (7), permiten mantener el ciclo de inyección de cargas en el tiempo.

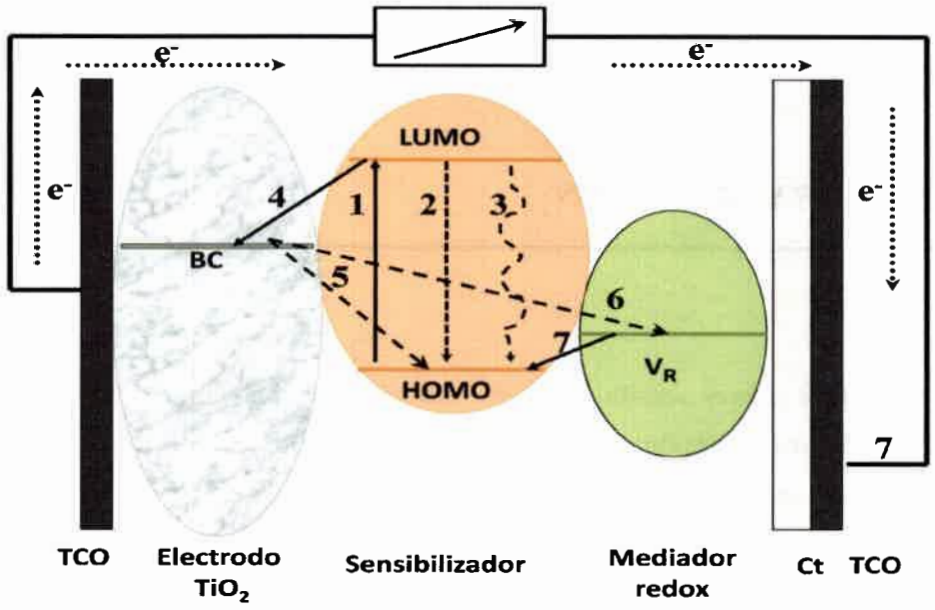


Figura 60: *Principio del funcionamiento de las celdas solares construidas a partir de electrodos semiconductores nanoestructurados sensibilizadas por colorantes orgánicos.*

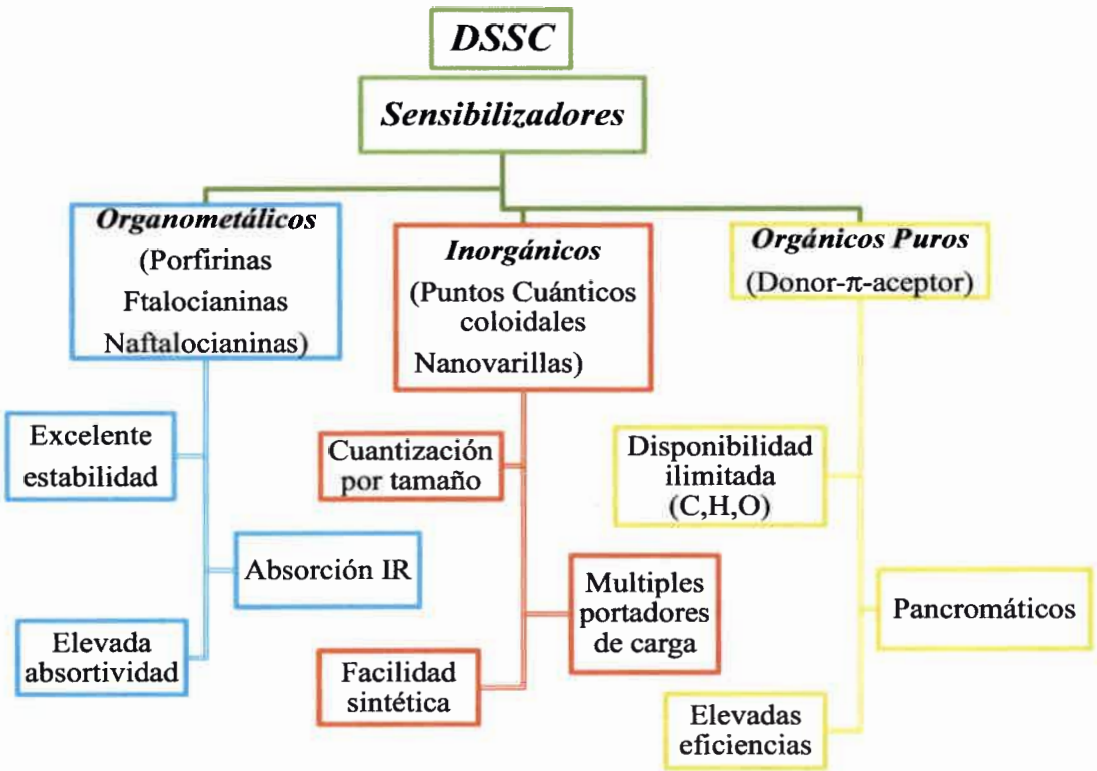
La estructura molecular del sensibilizador es muy importante en una DSSC. Luego de la absorción de luz, la separación de la carga es iniciada sobre la interfase entre el colorante unido a la superficie del óxido semiconductor y el material transportador de huecos. El funcionamiento de una DSSC depende de los niveles de energía del sensibilizador y la cinética del proceso de transferencia electrónica.

Algunos principios generales para el diseño de colorantes eficientes para DSSC son los siguientes:

- Para una inyección eficiente en el ánodo el estado excitado del sensibilizador (LUMO) debe tener un buen acoplamiento con el óxido semiconductor a ser sensibilizado y debe estar localizado energéticamente sobre la banda de conducción del electrodo semiconductor. Además, el estado fundamental del sensibilizador (HOMO) debe estar ubicado debajo del nivel de energía del mediador redox, para lograr una eficiente regeneración del colorante oxidado.

- La zona de absorción del sensibilizador debe cubrir la región visible del espectro solar y al menos algo de la región infrarroja, y su coeficiente de extinción debe ser lo más elevado posible para aumentar la eficiencia de recolección de luz sobre las delgadas capas de óxido.
- El sensibilizador debe tener un diseño tal que minimice el contacto entre el electrolito redox y la capa de óxido semiconductor.
- Para minimizar la recombinación de carga entre los electrones inyectados y el sensibilizador oxidado, de ser posible, la carga positiva debe estar localizada en la parte donora de electrones, y debe estar lo más lejos posible de la superficie del óxido.[200-204]
- El sensibilizador no debe formar agregados sobre la superficie del óxido, para minimizar así el decaimiento no radiativo desde el estado excitado.[205]
- Debe ser estable en el tiempo.

La sensibilización espectral producida es celdas solares que funcionan bajo este mecanismo, puede estar dada por diferentes clases de colorantes, entre los cuales encontramos los del tipo organometálicos, los inorgánicos y los puramente orgánicos. El uso de uno u otro posee diferentes propiedades, las cuales se enumeran a continuación, mediante el siguiente *Esquema XIII*:



Esquema XIII: *Características generales de los distintos tipos de sensibilizadores.*

Tal como se ha mencionado en los objetivos de esta tesis, se trabajó en el desarrollo de nuevos materiales que posean interesantes propiedades y que puedan adecuarse al uso en celdas solares sensibilizadas espectralmente. A continuación se presentan los resultados obtenidos para los nuevos dispositivos generados.

5.1 - SISTEMAS ORGANOMETÁLICOS

5.1.1 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON PORFIRINAS

El uso de porfirinas como receptores de luz en celdas solares es de gran interés dado su rol primario en la fotosíntesis, motivo por el cual se ha utilizado un gran número en la sensibilización espectral de óxidos semiconductores[206]. Las porfirinas poseen apropiadas energías de singletes excitados y elevados valores de coeficientes de extinción, lo cual aumenta su poder de absorción de luz. Por otro lado, las propiedades energéticas como los potenciales de oxidación de las porfirinas pueden modificarse por medio de la sustitución de los hidrógenos centrales del anillo tetrapirrólico por metales divalentes, lo cual puede afectar el funcionamiento de las celdas solares debido a que modifica la recombinación de cargas. Por este motivo también se ha diseñado una metaloporfirina que posee como metal central un átomo de paladio. Esta metaloporfirina y otra que no posee ningún metal central (porfirina libre), fueron utilizadas como sensibilizadores de electrodos semiconductores de TiO_2. Además estas porfirinas poseen dos grupos ácido, uno para que facilite la unión y orientación sobre el semiconductor y otro con la finalidad de repeler otras moléculas de porfirina que se puedan aglomerar interfiriendo en la emisión de las mismas. [49,207-212]

Las porfirinas diácido estudiadas han sido sintetizadas en colaboración con el grupo de síntesis del departamento de química de la UNRC dirigido por el Dr. Edgardo Durantini. En la *Figura 61* se pueden observar las estructuras de las porfirinas utilizadas:

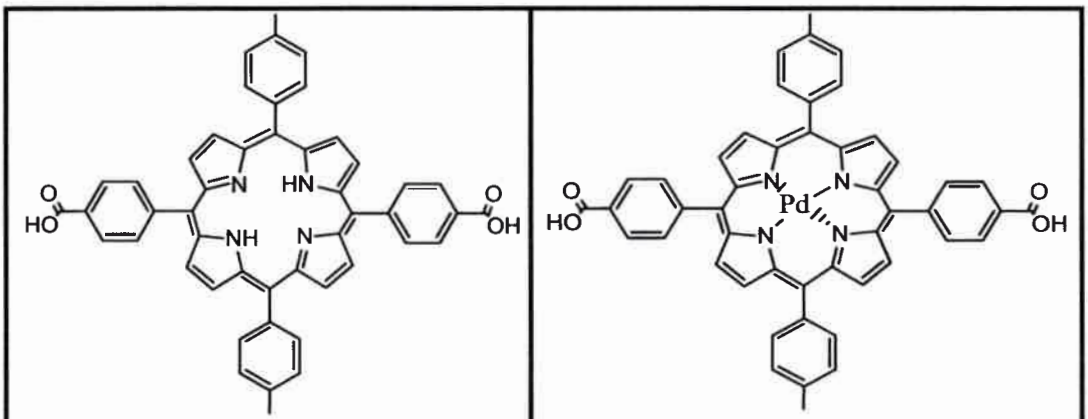


Figura 61: *Estructuras moleculares de Porfirina Libre (**P**) y Porfirina Paladio (**PPd**).*

5.1.1.1 - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Antes de comenzar con el análisis de los espectros de absorción, es importante recordar que las porfirinas son moléculas en las cuales las transiciones S0→ S2 se ven más favorecidas que las S0→ S1. En base a esto, el espectro de absorción típico de una porfirina consiste en una intensa banda de absorción a los ≈ 400nm debida a la transición S0→ S2, llamada banda Soret o B y una o más bandas de absorción débiles alrededor de 550nm o mas, debidas a la transición S0→ S1, llamadas bandas Q. En la **Figura 62** se muestran los espectros de absorción de Porfirina Libre **(P)** y Porfirina Paladio **(PPd)** en solución de DMF y adsorbida sobre electrodos FTO/TiO_2. Como puede observarse, el espectro de **P** muestra cuatro bandas Q con máximos a 516, 552, 594 y 650 nm ($\varepsilon > 10^4$), mientras que la banda Soret aparece a 421 nm ($\varepsilon > 10^5$). Por otro lado, en el espectro de **PPd** se pueden observar dos bandas, la banda Soret a 415 nm y una banda Q a 522 nm. El resto de las bandas Q desaparecen debido al acomplejamiento con el metal. Esta es una característica que presentan la mayoría de las porfirinas metalizadas, debido a un aumento

de simetría en la molécula.[212] Además, de los espectros de absorción de **P** y **PPd** se puede observar que la formación de la metaloporfirina afecta solo débilmente la posición de la banda Soret, la cual es más sensible al cambio de los grupos sustituyentes

Por otra parte, se observó que los espectros de adsorción sobre los electrodos son similares a los de absorción en solución, lo cual confirma la adsorción del colorante a la superficie del electrodo. Sin embargo, sobre los electrodos las bandas se ensanchan y se desplazan unos 10 nm en comparación con aquellas en solución, lo cual puede deberse a la posible formación de agregados de porfirina.

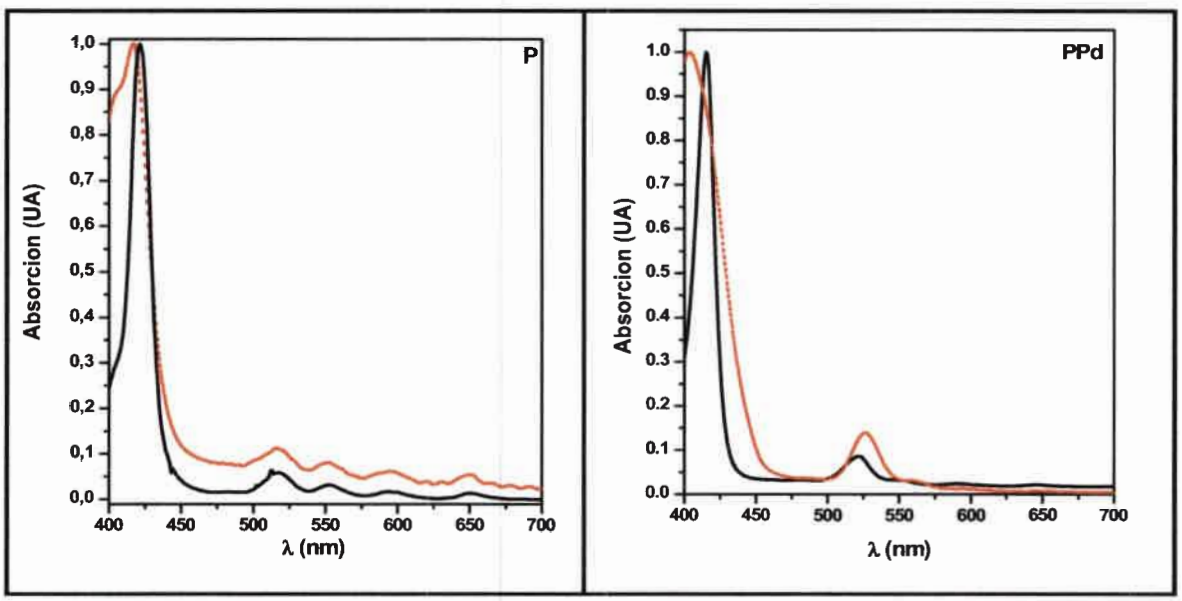


Figura 62: *Espectros de absorción en solución de DMF (—) y de adsorción sobre FTO/TiO_2 (.....) de P y PPd. Todos los espectros están normalizados.*

5.1.1.2 - ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

Como se mencionó anteriormente, en los espectros de absorción de las porfirinas se puede observar que existen dos tipos de transiciones, la S0➔ S1 y la S0➔ S2. Sin embargo, la conversión interna desde S2➔S1 se ve muy favorecida, observándose emisión sólo desde el estado S1. En el espectro de fluorescencia de P en solución de DMF mostrado en la **Figura 63**, se pueden observar dos bandas de emisión a 654 nm y a 719 nm. Ambas transiciones corresponden a la relajación desde el nivel S1 a distintos vibracionales del S0.

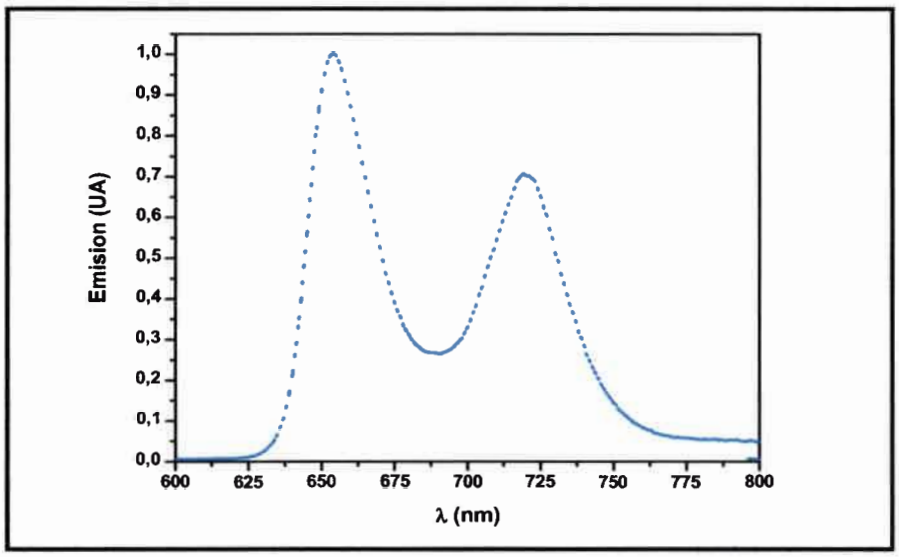


Figura 63: *Espectro de emisión de P. λexc = 550nm.*

En cuanto a **PPd**, cuando se tomaron los espectros de fluorescencia no se observó emisión, en ninguna de las longitudes de onda de excitación. Este resultado puede explicarse considerando que el Paladio ejerce un efecto de átomo pesado en el macrociclo, lo cual genera un buen acoplamiento spin-órbita favoreciendo el cruzamiento entre sistemas. En consecuencia, las porfirinas que tienen al paladio como metal central generalmente no fluorescen, en cambio tienen un alto rendimiento de generación de triplete. (≈ 1).[213]

5.1.1.3 - ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica de las porfirinas nos permite obtener información acerca de dos aspectos fundamentales para su aplicación en DSSC: La reversibilidad de los procesos electroquímicos que están involucrados y los potenciales redox del sistema.

En la *Figura 64* se muestran los voltagramas de oxidación de **P** y **PPd**. El primer potencial de oxidación de P ocurre a E_{ox} 0,53 V, mientras que en el caso de **PPd** se encuentra a 0,63 V, ambos medidos contra un electrodo de Ag/AgCl como pseudo referencia, utilizando ferroceno como referencia interna. Estos potenciales de oxidación pueden ser utilizados para estimar las posiciones del HOMO para cada una de las porfirinas mencionadas. Por otra parte, se puede decir que las porfirinas en solventes no polares presentan dos oxidaciones reversibles de un electrón cada una,[214] correspondientes a la oxidación del anillo y formación del catión radical y dicatión radical respectivamente.[215]

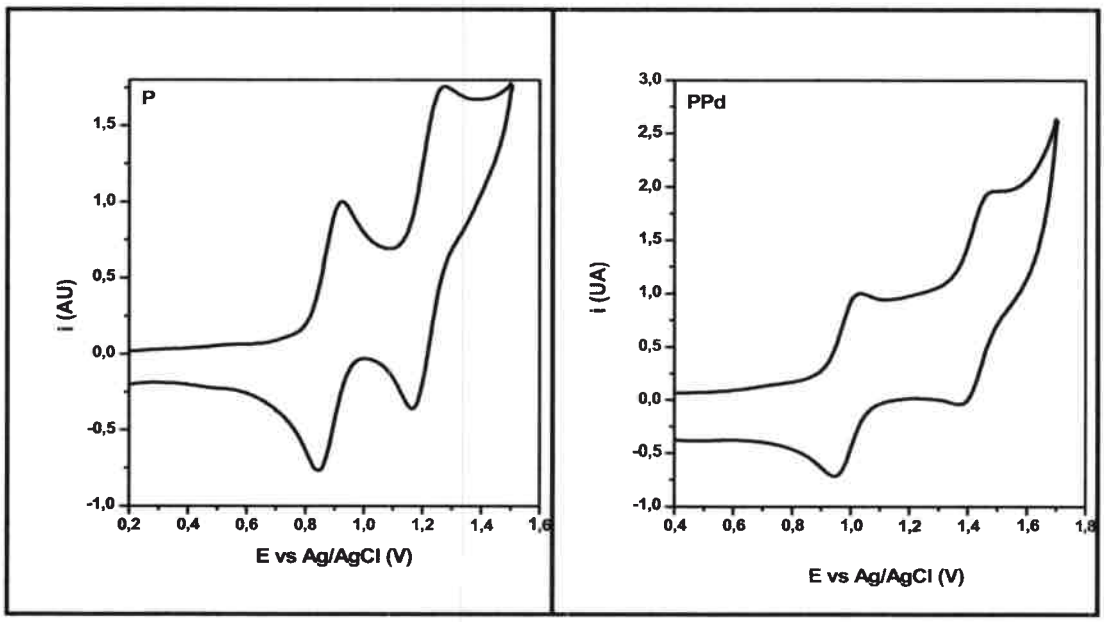


Figura 64: *Voltagrama de a) P y b) PPd, en DMF. Velocidad de barrido 0.1 V/seg.*

En el proceso de oxidación de una metaloporfirina, la formación del catión del anillo con respecto a la formación de un estado mas oxidado del catión del metal está determinada por varios factores, incluyendo las propiedades redox del anillo y del metal central, el número y tipo de ligandos sobre el ion metálico central, y las propiedades del solvente. En el caso de PPd se ha establecido que el primer proceso anódico involucra la oxidación del macrociclo y la formación del catión radical $[PPd]^{+\bullet}$.[214,215]

A modo de ejemplo, se puede mencionar que existen porfirinas en las cuales la electroquímica está dominada por las reacciones que involucran el metal central, como es el ejemplo del porfirinas basadas en Co (II), en las cuales el proceso de Co (II)/Co (III) ocurre a potenciales menos anódicos que la oxidación del macrociclo.[216]

5.1.1.4 - ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Como se explicó en la sección ***3.3.13 - Diseño y Funcionamiento de Celdas Solares Nanoestructuradas)*** existen al menos dos requisitos exclusivos energéticos para que una DSSC funcione, esto es: que el LUMO esté por encima de la banda de conducción del semiconductor nanoestructurado para poder realizar la inyección, y que el HOMO este por debajo del potencial redox de la cupla de sacrificio para poder ser regenerado. Por este motivo es importante que antes de proceder al armado y medición de las celdas solares sensibilizadas por las porfirinas, se analice si los procesos de transferencia de carga serán efectivos, para lo cual es fundamental conocer las posiciones de los niveles energéticos de los componentes de las DSSC.

Sabiendo que

- Potencial Banda Conducción TiO_2: -0.3V vs. NHE.
- Potencial redox $I_3^-/3I^-$: 0.5V vs. NHE [217]
- Ag/AgCl: 0.197 V vs. NHE

Y que:

$$E_g = -(LUMO - HOMO) \quad Ó \quad LUMO = -(E_g - HOMO)$$

Donde:

- **NHE**: Electrodo Normal de Hidrógeno
- **Ag/AgCl**: Electrodo de Plata/ Cloruro de Plata
- **LUMO**: Orbital Molecular más Bajo Desocupado
- **HOMO**: Orbital Molecular más Alto Ocupado
- **E_g** = Diferencia de energía entre HOMO y LUMO

Los niveles energéticos HOMO, Eg y LUMO de las porfirinas estudiadas pueden ser calculados a partir de los datos obtenidos electroquímicamente y a partir de los espectros de absorción y de emisión.

Así, para **Porfirina libre** se tiene que:

- La posición del nivel HOMO es de 0.53V vs Fc/Fc^+, lo que es equivalente a 1.08 V vs NHE, obtenido a partir de VC.
- La diferencia de energía entre los niveles energéticos HOMO y LUMO es de 1.9 V obtenido de la media de los máximos de absorción y emisión.
- La posición del nivel LUMO es de -0.819 V vs NHE (HOMO $-E_g$ = 1.081 V-1.9 V).

Y Para **Porfirina Paladio** se tiene que:

- La posición del nivel HOMO es de 0.63V vs Fc/Fc^+, lo que es equivalente a 1.18 V vs NHE, obtenido a partir de VC.
- La diferencia de energía entre los niveles energéticos HOMO y LUMO es de 2.15 V obtenido de la cola del máximo de absorción.
- La posición del nivel LUMO es de -0.963 V vs NHE (HOMO $-E_g$ = 1.187 V-2.15 V).

En la *Figura 65* se pueden observar los diagramas de energía correspondiente a cada una de las porfirinas.

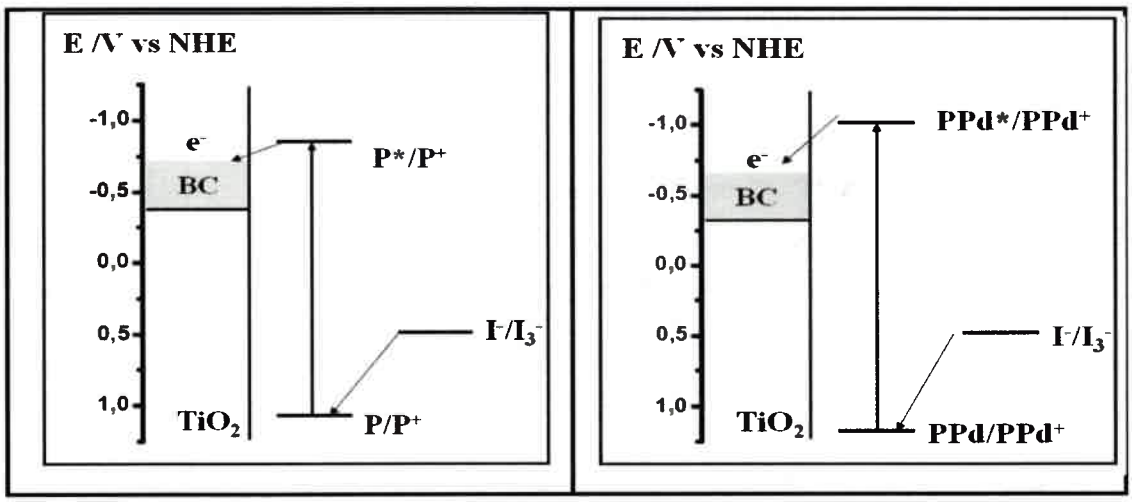


Figura 65: *Diagrama de energía para Porfirina Libre (P) y Porfirina Paladio (PPd).*

Mediante el análisis del diagrama de energía se puede observar que los procesos de inyección de electrones desde el estado excitado de las porfirinas hacia la banda de conducción del óxido de titanio y la reducción de las mismos a partir de la cupla redox I^-/I_3^- son energéticamente factibles posibilitando el funcionamiento de la celda solar.

5.1.1.5 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA.

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía se construyeron las celdas solares sensibilizadas con P y PPd y se midieron las curvas Corriente-Potencial bajo luz solar simulada en condiciones de AM 1.5G, las cuales son mostradas en la ***Figura 66***.

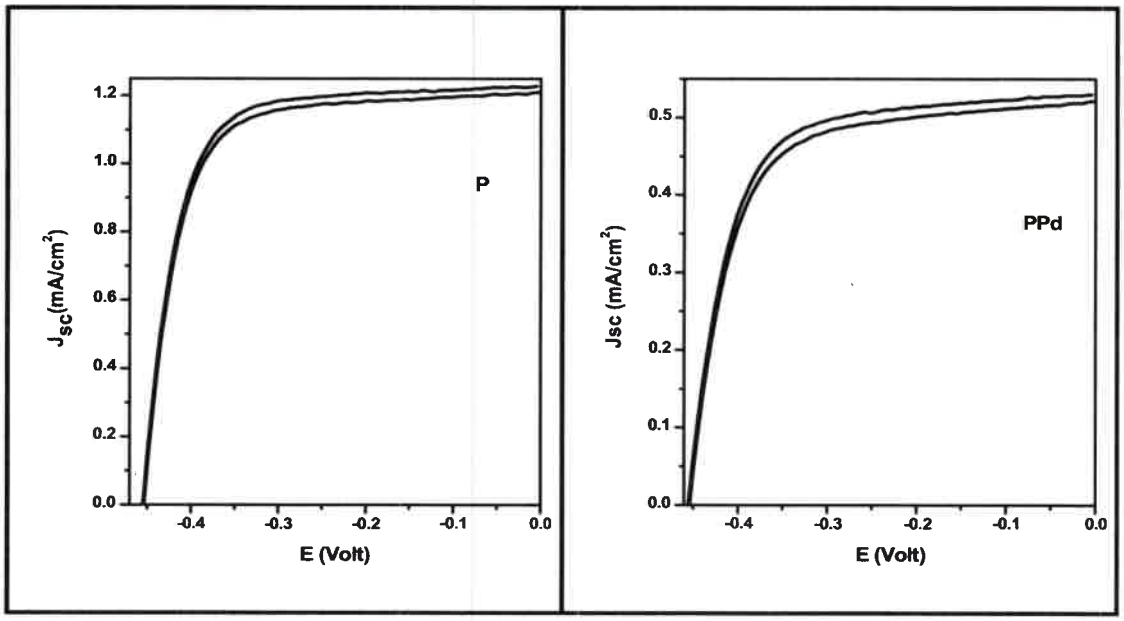


Figura 66: *Medida de curvas Corriente-Potencial para Porfirina Libre (P) y Porfirina Paladio (PPd).*

Los datos obtenidos para P son:

- Jsc (Densidad de corriente de cortocircuito) = 1.21 mA/cm^2
- Voc (Voltaje de Circuito abierto) = 0.46 V
- FF (Factor de forma) = 0.72
- η (Eficiencia) = 0.4%

Y para PPd son:

- Jsc (Densidad de corriente de cortocircuito) = 0.52 mA/cm^2
- Voc (Voltaje de Circuito abierto) = 0.45 V
- FF (Factor de forma) = 0.68
- η(Eficiencia) = 0.16%

Como se puede observar en la ***Figura 66***, fue posible la obtención de celdas solares sensibilizadas por porfirinas diácido, tanto a partir de la unidad de base libre como por la unidad acomplejada por paladio. De los datos obtenidos a partir de las curvas corriente-potencial se puede concluir que la porfirina con base libre presentó un comportamiento más adecuado para los dispositivos de conversión de energía de lo que lo hizo la porfirina metalizada. Esta respuesta puede deberse a que la eficiencia de inyección de cargas por parte de PPd se vea disminuida, con lo cual se afecta la corriente obtenida por el dispositivo, y por lo tanto la eficiencia del mismo.

5.1.2 - ESTUDIO DE FTALOCIANINAS PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes son un sistema sofisticado, que aún no ha sido entendido detalladamente. No obstante, para incrementar la eficiencia de conversión de energía y la estabilidad de las mismas, se deben mejorar muchos de los elementos que componen las celdas solares.

Hasta la fecha, los complejos de rutenio (II) han sido los mejores sensibilizadores que se han encontrado para las celdas solares nanoestructuradas de TiO_2. [28,35,44] Pese a ello, el principal defecto de complejos de Rutenio (II) es la débil absorción de radiación que poseen en la región infrarroja del espectro solar, la cual es necesaria para mejorar el funcionamiento de las DSSC.[218]

Las ftalocianinas poseen una intensa absorción en la zona infrarrojo-cercana y son conocidas por tener una excelente estabilidad química y térmica frente a la luz solar. Además tienen adecuadas propiedades redox para sensibilizar semiconductores de amplio band-gap, como lo es el TiO_2, lo que las hace atractivas para su uso en las DSSC.[24,58,59]

Sin embargo, este tipo de molécula tiene un inconveniente que es su baja solubilidad en solventes orgánicos, lo que dificulta su unión a los óxidos semiconductores. Es por este motivo que para el presente trabajo se ha elegido un grupo de ftalocianinas que poseen en su zona periférica grupos terbutilo, que debido a su gran voluminosidad pueden disminuir la formación de agregados entre las moléculas de ftalocianina, aumentando de esta manera la solubilidad de las mismas.

Si bien se realizó el estudio de dos ftalocianinas, cuyas estructuras se muestran en la *Figura 67* solo una de ellas Silicio-dihidroxi-tetraterbutilftalocianina tiene por finalidad su utilización en la sensibilización espectral, ya que puede anclarse sobre la superficie del semiconductor a través de la unión Si-O-Ti [219,220], mientras que la tetraterbutilnaftalocianina no posee grupos de anclaje sobre la superficie del óxido por lo que sólo se ha realizado su caracterización fisicoquímica, con el fin de utilizarla como modelo.

Las ftalocianinas con las que se trabajó fueron adquiridas comercialmente.

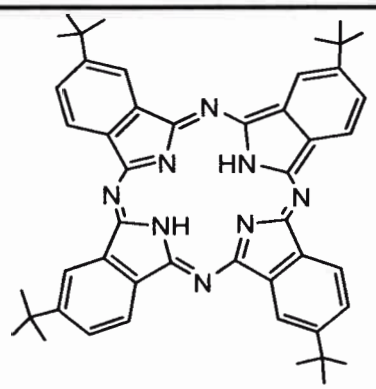
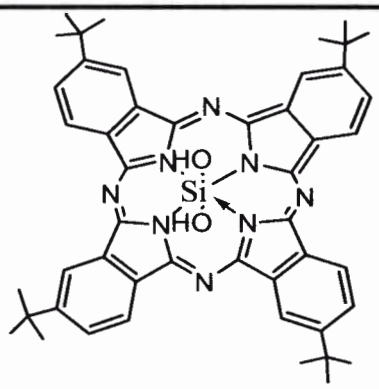
 Fórmula: $C_{48}H_{50}N_8$ Peso Molecular: 738 gr/mol	 Fórmula:$C_{48}H_{50}N_8O_2Si$ Peso Molecular: 798 gr/mol
Tetraterbutilftalocianina (TTBFT)	Silicio-dihidroxi-tetraterbutilftalocianina (SITTBFT)

Figura 67: *Estructuras moleculares de la Tetraterbutilftalociacina (TTBFT) y silicio-dihidroxi-tetraterbutilftalocianina (SITTBFT).*

5.1.2.1 - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la *Figura 68* se muestran los espectros de absorción de las ftalocianinas en solución de DMF, ya que este fue el único solvente de los utilizados que logró solubilizar al menos algo de las ftalocianinas. TTBFT muestra absorción desde la región UV hasta los 450 nm, lo cual se corresponde con la absorción de la banda Soret característica de este tipo de compuestos. Al igual que en TTBFT, en SITTBFT también se observa la absorción de la banda Soret, solo que en este caso es hasta los 400 nm aproximadamente. Además, ambas ftalocianinas muestran una intensa banda de absorción entre 650 y 700 nm, denominada banda Q, la cual se debe a la conjugación extendida que presentan las ftalocianinas.

Como se puede observar, a pesar de la metalización producida el máximo de absorción se mantiene constante de TTBFT a SITTBFT. Este efecto es debido a que a

diferencia de lo que ocurre en porfirinas, la banda Q de ftalocianinas es una transición permitida, con lo cual es menos dependiente de los niveles vibracionales involucrados.

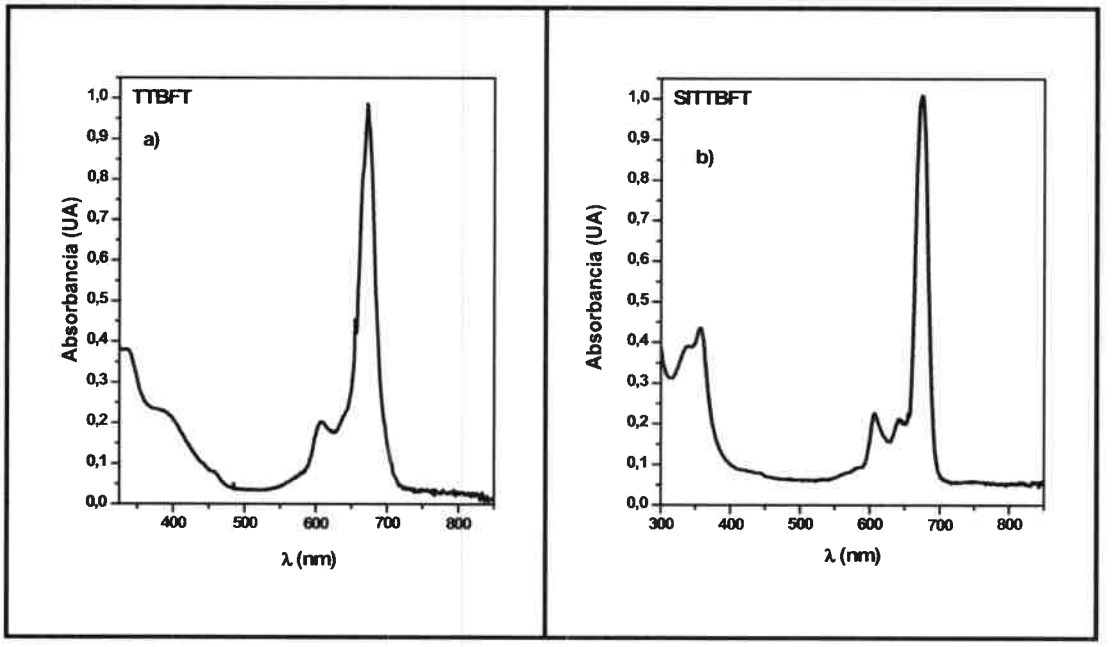


Figura 68: *Espectros de absorción en solución de DMF (—) a) TTBFT y b) SITTBFT.*

5.1.2.2 - ESPECTROSCOPIA DE EXCITACIÓN Y DE EMISIÓN

En la *Figura 69* se muestran los espectros de emisión y excitación de a) **TTBFT** y b) **SITTBFT** en solución de DMF. Para **TTBFT** la longitud de onda de excitación fue de 607 nm y la longitud de onda de emisión fue de 744 nm mientras que para SITTBFT la longitud de onda de excitación fue de 608 nm y la longitud de onda de emisión fue de 740 nm. Como puede observarse en la figura, estas moléculas presentan muy poco corrimiento de Stokes, lo cual es debido a la rigidez que presenta la estructura de la misma.

Si comparamos los espectros de absorción y excitación de TTBFT, podemos notar que la banda Soret se extiende solo hasta 400 nm en el espectro de excitación, por lo tanto

la absorción extendida se puede atribuir a agregados formados en solución, que están presentes debido a la muy baja solubilidad que presenta este compuesto.

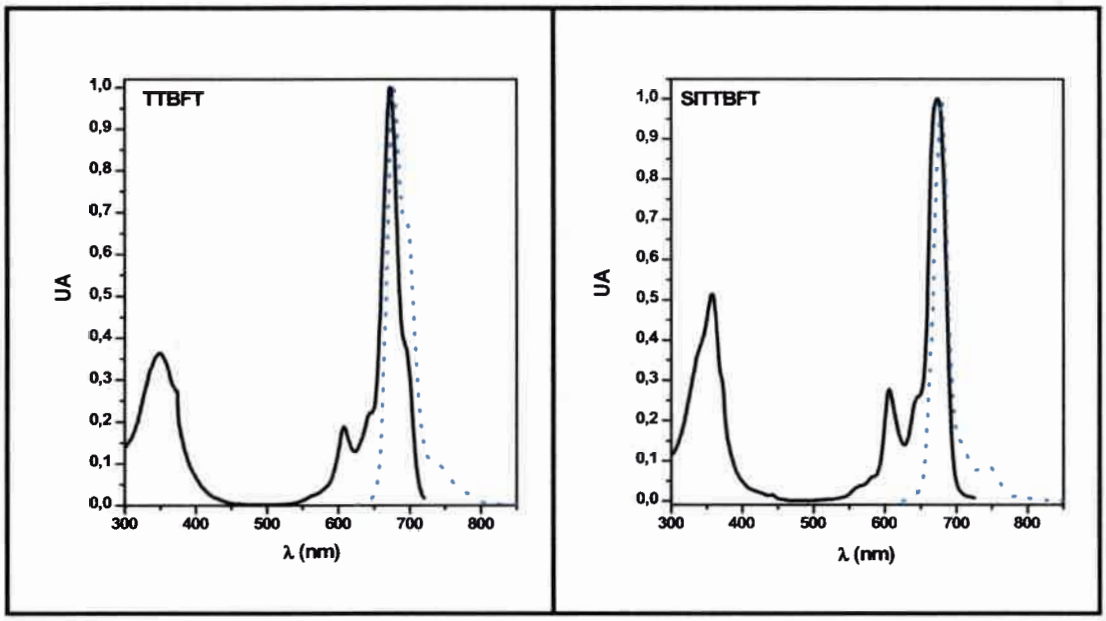


Figura 69: *Espectros de excitación (—) y de Emisión (.....).*

a) ***TTBFT****,* λ_{exc} *= 607 nm,* λ_{emis} *= 744 nm.*

b) ***SITTBFT****,* λ_{exc} *= 608 nm,* λ_{emis} *= 740 nm.*

5.1.2.3 - ELECTROQUÍMICA:

En la *Figura 70* se puede observar un voltagrama completo de la TTBFT, donde existe un proceso de reducción reversible a -1.1V vs Ag/ClAg y dos picos de oxidación, el primero a 0.3V y el segundo a 0.75V vs Ag/ClAg. Estos resultados son consistentes con los encontrados en bibliografía para este tipo de ftalocianinas[221]. Sin embargo el estudio de este tipo de sistemas es dificultoso, debido a la fuerte tendencia que poseen a agregarse sobre el electrodo, lo cual modifica los resultados obtenidos.

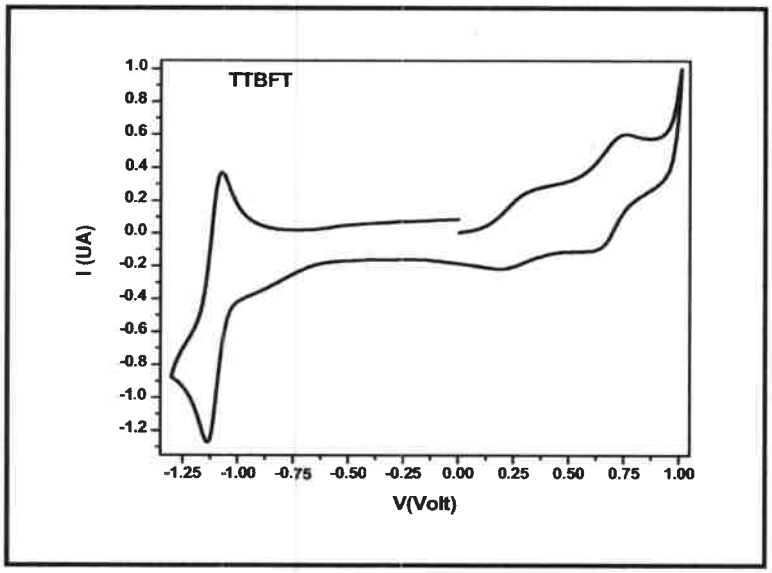


Figura 70: *Voltametría Cíclica completa de TTBFT, en diclorometano, Velocidad de barrido 0.1V/seg.*

Cabe aclarar que si bien la funcionalidad de los grupos terbutilos, ubicados en la periferia de las moléculas, es la de aumentar la solubilidad evitando la formación de agregados, hasta el momento no se ha observado este efecto, ya que se tuvieron serios problemas de solubilidad. La agregación que presentan TTBFT y SITTBFT no solo afecta todas las medidas de caracterización realizadas a las mismas, sino que además imposibilita el uso de estas en la sensibilización espectral de celdas solares debido a que no se produce la adsorción sobre los electrodos nanoestructurados. Por tal motivo, se considera necesario producir ciertas modificaciones en las ftalocianinas de forma tal que se inhiba la formación de agregados, aumentando la solubilidad de las moléculas, para permitir su adsorción sobre los fotoánodos y el consiguiente armado de las DSSC.

5.1.3 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON NAFTALOCIANINAS

Previo a este trabajo, no existen antecedentes del uso de naftalocianinas como sensibilizadores en DSSC. Sin embargo estas moléculas tienen propiedades muy interesantes para ser utilizadas en la sensibilización espectral de semiconductores de amplio band-gap. Por ejemplo; poseen intensas bandas de absorción en la región infrarroja del espectro solar, aproximadamente 800 nm, tienen elevados coeficientes de extinción, del orden de los 300000 $M^{-1}cm^{-1}$ y poseen una excelente estabilidad tanto química como térmica. Además, las naftalocianinas son muy interesantes porque la extensión del sistema conjugado-π, permite modificar las propiedades ópticas y electrónicas, tal como potenciales redox, conductividad eléctrica y fotoconductividad. [24] Todas estas características hacen que las naftalocianinas generen gran interés para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Por otra parte, existen distintas formas para anclarlas sobre la superficie del TiO_2, tales como enlaces covalentes, interacciones electrostáticas o hidrofóbicas [222]. La unión covalente mediante grupos carboxilos es probablemente la más adoptada. Sin embargo, la estabilidad de esta unión es satisfactoria en medio acuoso, solo entre cierto rango de pH [223] y en solventes orgánicos o mezclas acuoso/orgánico la fuerza de este enlace puede verse debilitada y sufrir cierto grado de disociación. Por otro lado, debido a la alta afinidad de los derivados de silicio con la superficie del óxido semiconductor y la no reactividad química del enlace resultante Si-O, el anclaje mediante los grupos silil parece ser un buen candidato para modificar la superficie del TiO_2.

Las naftalocianinas estudiadas han sido obtenidas comercialmente (Silicio-biscloro - naftalocianina) o bien sintetizadas en colaboración con el grupo de síntesis del departamento de química de la UNRC dirigido por el Dr. Edgardo Durantini (Silicio - bisuccinol – naftalocianina y Silicio – bisisovalerol - naftalocianina).

Las estructuras de las naftalocianinas utilizadas son mostradas en la *Figura 71*.

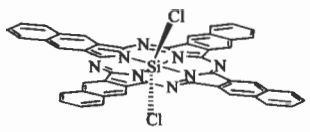
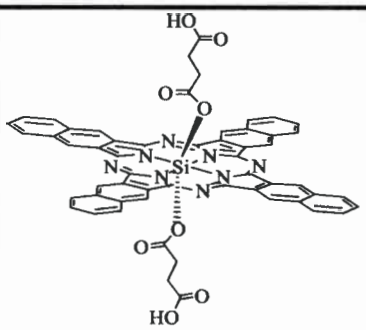
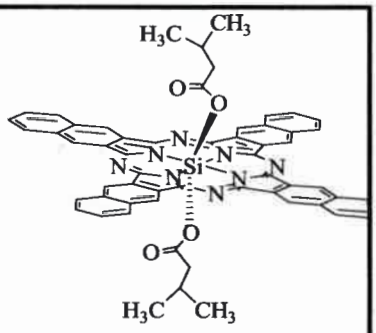
 Fórmula:$C_{48}H_{24}Cl_2N_8Si$ Peso Molecular: 810 gr/mol	 Fórmula: $C_{56}H_{34}N_8O_8Si$ Peso Molecular: 974 gr/mol	 Fórmula: $C_{58}H_{42}N_8O_4Si$ Peso Molecular: 942 gr/mol
Silicio-biscloro-naftalocianina CLNT	Silicio-bisuccinol-naftalocianina ACNT	Silicio-bisisovalerol-naftalocianina RNT

Figura 71: *Estructura molecular de las naftalocianinas utilizadas en la sensibilización espectral de celdas solares.*

5.1.3.1 - SÍNTESIS DE NAFTALOCIANINAS

La naftalocianina CLNT fue adquirida comercialmente, mientras que ACNT y RNT fueron sintetizadas en colaboración con el grupo de síntesis de la UNRC, siguiendo el procedimiento descrito por Barazzouk [224], con algunas modificaciones.

5.1.3.1.1 - SÍNTESIS DE ACNT:

Una solución de ácido succínico 6M (5ml) fue adicionada a una solución de CLNT 0.033M (2 ml), en DMF. Esta solución se llevó a reflujo por 40 minutos y pasado este tiempo se adicionó agua logrando de esta manera una completa precipitación. El precipitado fue centrifugado y el sólido obtenido fue secado bajo vacío.

En la *Figura 72* se puede observar un esquema simplificado de la síntesis de ACNT.

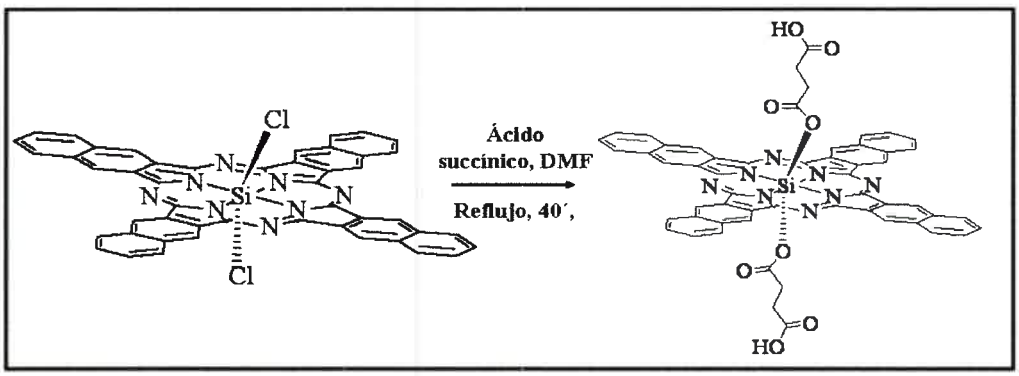


Figura 72: *Esquema se síntesis de silicio-bissuccinol-naftalocianina.*

5.1.3.1.2 - SÍNTESIS DE RNT:

Con un procedimiento similar al anterior se sintetizó RNT. Una solución de ácido Isovalérico 6 M (1ml) fue adicionada a una solución de CLNT 0.037 M (2 ml), en DMF. Esta solución se llevó a reflujo por 40 minutos y pasado este tiempo se adicionó agua logrando de esta manera una completa precipitación. El precipitado fue centrifugado y el sólido obtenido fue secado bajo vacío.

En la

Figura 73 se puede observar un esquema simplificado de la síntesis de RNT.

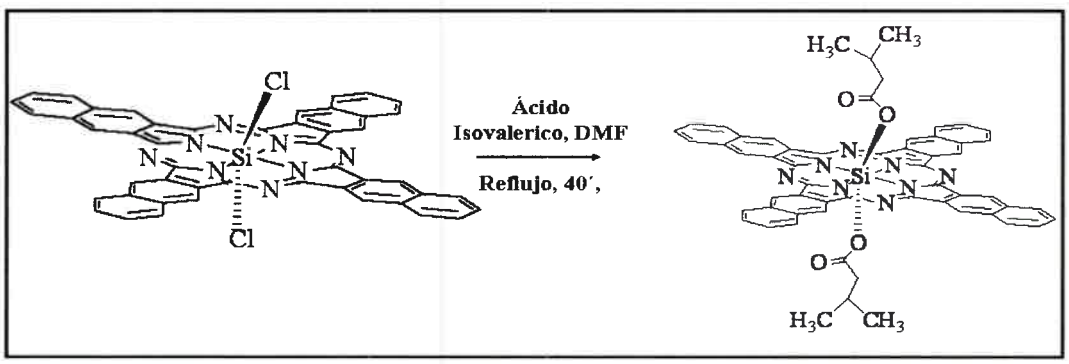


Figura 73: *Esquema se síntesis de silicio-bisisovalerol-naftalocianina.*

Los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón.

5.1.3.2 - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la ***Figura 74-a)*** pueden observarse los espectros de absorción de CLNT y ACNT en solución de DMF. Ambas naftalocianinas presentan las bandas Q a 686 y 770 nm, mientras que la banda B aparece a 354 nm. Así, los colorantes muestran intensa absorción de luz en las zonas UV e IR cercano del espectro solar. La marcada absorción de la banda Q puede asignarse a la absorción del monómero, mientras que las bandas alrededor de 500 nm pueden deberse a la formación de dímeros o agregados, debido a que su intensidad aumenta fuertemente cuando se incrementa la concentración del colorante.[53,225] No se observan efectos sobre la banda Q con el cambio en los sustituyentes axiales.

En la ***Figura 74-b)*** se observa el espectro de absorción de CLNT sobre FTO/TiO_2. El máximo de absorción se presenta a 778 nm, que es 8 nm más al rojo que en el espectro en solución. Este corrimiento hacia mayores longitudes de onda se debe a las interacciones que existen entre la naftalocianina y el electrodo sobre el cual esta adsorbida. Por otra parte, el espectro de absorción de ACNT no se pudo observar debido a que no se logró adsorber dicha naftalocianina sobre el electrodo.

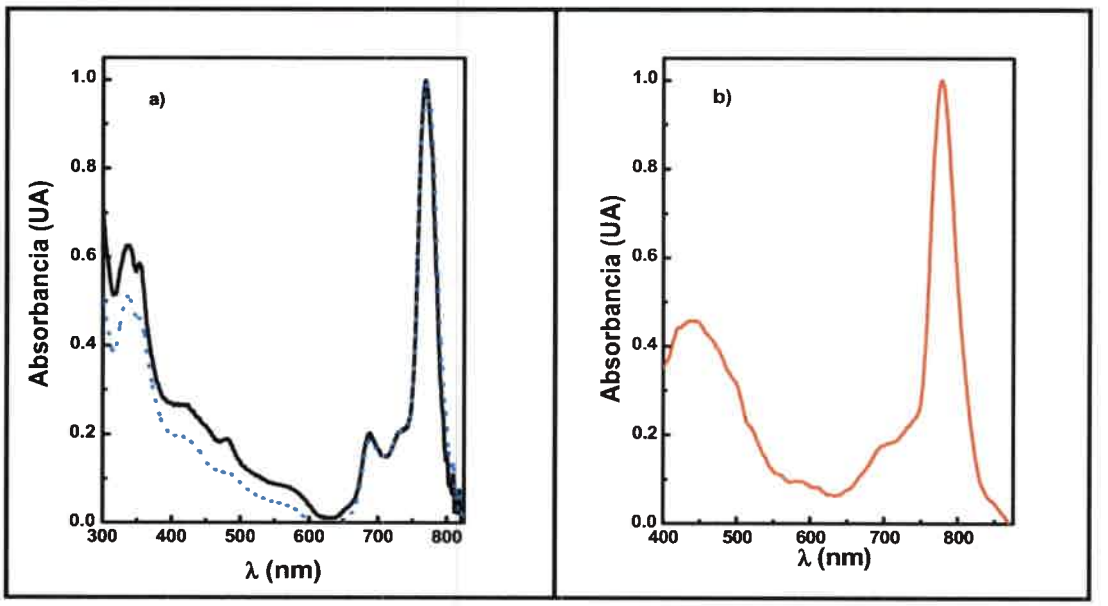


Figura 74: *Espectros de absorción de naftalocianinas: a) En solución de DMF, CLNT (—) y ACNT (……), b) sobre electrodo FTO/TiO_2 (—).*

5.1.3.3 - ESPECTROSCOPIA DE EXCITACIÓN Y EMISIÓN

En la *Figura 75* se muestran los espectros de excitación y de emisión de CLNT y ACNT en solución de DMF. Los espectros de excitación son muy similares a los espectros de absorción y los espectros de emisión son esencialmente imágenes especulares de la banda Q del espectro de absorción. Ambos compuestos muestran emisión en la región de la banda Q por excitación tanto de la banda Q como de la banda B. Los máximos de emisión son 783 nm para CLNT y 787 nm para ACNT. Además, como puede observarse en la figura, estas moléculas presentan muy poco corrimiento de Stokes, lo que al igual que para el caso de las ftalocianinas, es debido a la rigidez que presentan las estructuras de este tipo de moléculas.

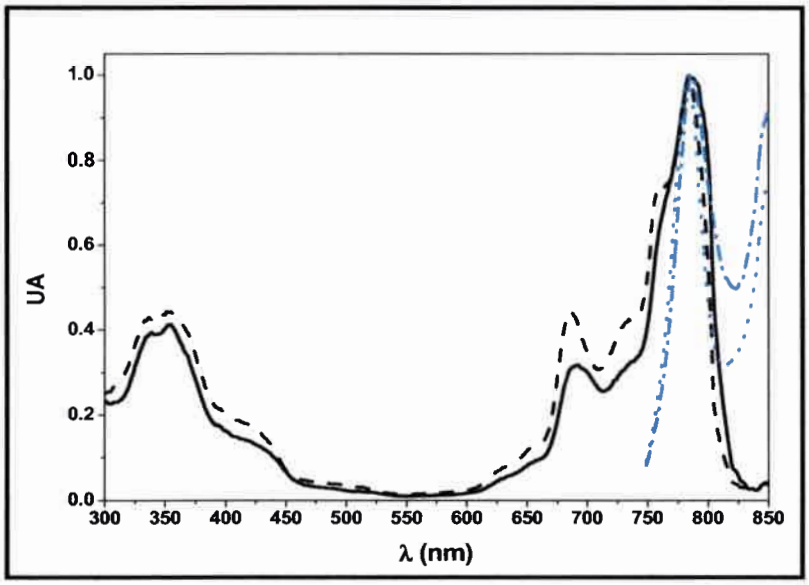


Figura 75: *Espectros de fluorescencia de naftalocianinas en solución de DMF: Espectros de excitación: CLNT (—) y ACNT (- - -), a λ_{emis} = 795 nm, Espectros de emisión: CLNT (… …) y ACNT (_ . _ . _): λ_{exc} = 710 nm.*

5.1.3.4 - ELECTROQUÍMICA:

A fin de conocer los potenciales redox de las naftalocianinas se realizaron medidas de voltametría de pulso diferencial (VPD) en solución de DMF. Se utiliza esta técnica, porque si bien es menos descriptiva acerca de los procesos que ocurren sobre el electrodo que una voltametría cíclica, es más fácil evaluar los potenciales redox, lo que se torna complicado en estas moléculas debido a su baja solubilidad. El primer potencial de oxidación observado fue de 0.56 V vs la cupla Ferroceno/Ferrocinio, la cual fue utilizada como referencia interna. La *Figura 76* muestra la voltametría de pulso diferencial de CLNT.

Debido a la baja solubilidad de ACNT, se sintetizó un éster derivado de este compuesto, RNT, al cual también se le realizaron los experimentos de VPD, encontrando que el primer potencial de oxidación esta a 0.63 V vs la cupla Ferroceno/Ferrocinio.

Estos resultados muestran que los niveles energéticos no son alterados prácticamente por el cambio de los sustituyentes axiales.

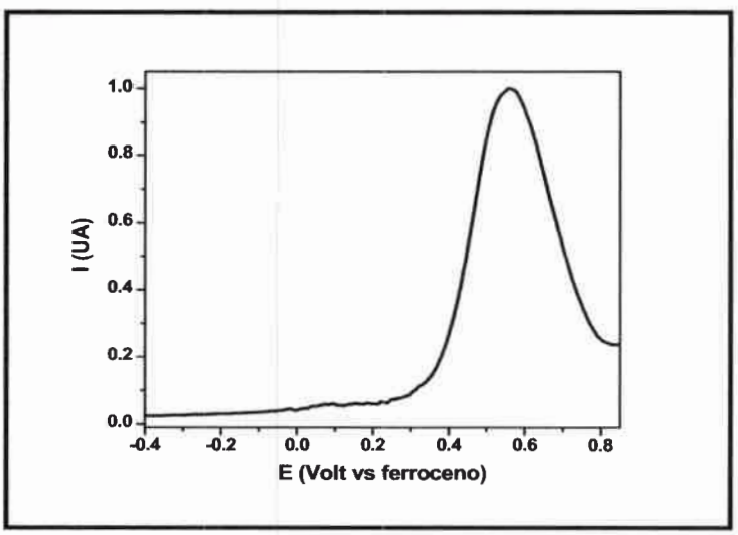


Figura 76: *Voltametría de Pulso Diferencial de CLNT en solución de DMF.*

5.1.3.5 - ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Como se explicó en la sección ***5.1.1.4*** para el caso de solares sensibilizadas por porfirinas, es conveniente analizar si los procesos de transferencia de carga serán efectivos para celdas solares sensibilizadas por CLNT, para lo cual es fundamental conocer las posiciones de los niveles energéticos involucrados del oxido nanoestructurado, el electrolito redox y el sensibilizador a utilizar.

Los niveles energéticos HOMO y LUMO de **CLNT** se calcularon a partir de los datos obtenidos electroquímicamente y de los espectros de absorción y de emisión, tal que:

- La posición del nivel HOMO es de 1.11 V vs ENH, obtenido a partir de DPV, ya que CLNT: 0,56V vs Fc/Fc^+ y Fc/Fc^+: 0,55 V vs NHE).
- La diferencia de energía entre los niveles energéticos HOMO y LUMO es de 1.6 eV obtenido de la media de los máximos de absorción y emisión.
- La posición del nivel LUMO es de -0.49 V vs NHE (HOMO $-E_g$ = 1.11 V-1.6 V).

En la *Figura 77* se puede observar el diagrama de energía correspondiente a CLNT.

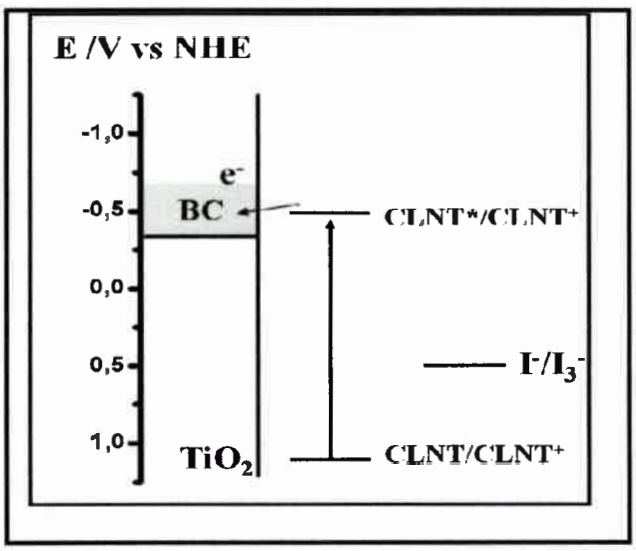


Figura 77: *Diagrama de energía para CLNT.*

Mediante el análisis del diagrama de energía se puede observar que el proceso de inyección de electrones desde el estado excitado de silicio-biscloro-naftalocianina hacia la banda de conducción del óxido de titanio y la reducción del colorante a partir de la cupla redox I^-/I_3^- son energéticamente factibles posibilitando el funcionamiento de la celda solar.

5.1.3.6 - FOTOELECTROQUÍMICA

En la *Figura 78* se muestra el espectro de eficiencia de generación de corriente por fotón incidente (IPCE) obtenido para una celda solar utilizando como sensibilizador la molécula CLNT. Para obtener este espectro lo que se hace es montar una celda y se mide la respuesta en corriente con la variación de la longitud de onda incidente. Una vez obtenido el espectro de fotocorriente se transforman estos datos en eficiencia de fotocorriente generada por fotón incidente utilizando la siguiente ecuación:

$$IPCE\% = \left[\frac{N_a hc}{F}\right]\frac{i_{cc}}{I_{inc}\lambda} x100$$

La deducción de completa de esta ecuación se puede encontrar en sección ***3.3.14 - Rendimiento de fotocorriente y eficiencia de conversión de energía*** (ecuación: 112) y los datos de intensidad de luz incidente se muestran en la ***Figura 56***, en la sección 4.1.7.

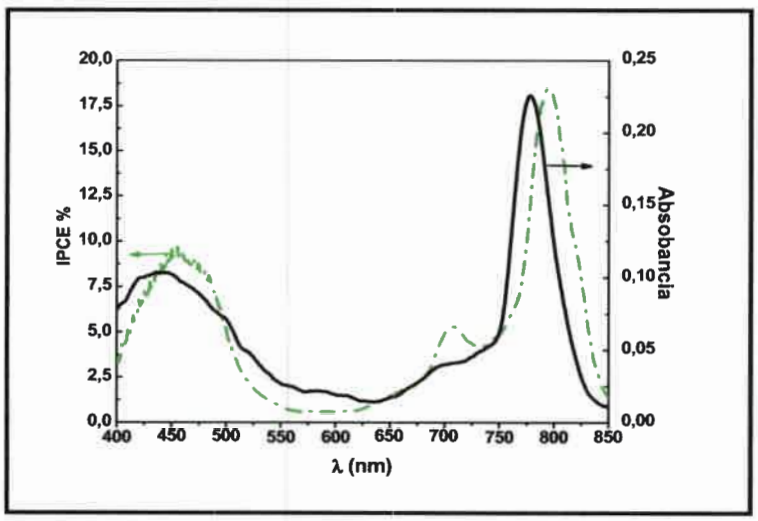


Figura 78: *Espectro de fotocorriente, IPCE (. . . .) de CLNT. Espectro de absorción de CLNT sobre electrodo (—)*

Como puede observarse en la *Figura 78* el IPCE coincide con el espectro de absorción de la molécula orgánica, confirmando de esta manera que tiene lugar la fotosensibilización por parte de CLNT. Además la sensibilización se produce en la región infrarroja del espectro, lo que es de mucha importancia debido a que son los primeros

resultados fehacientes por parte de naftalocianinas que muestran sensibilización en esta zona del espectro solar.

5.1.3.7 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA.

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía se midió la curva Corriente-Potencial bajo luz solar simulada en condiciones de AM 1.5G para la celda solar sensibilizada con CLNT, la cual se puede observar en la **Figura 79**. Inserta dentro del gráfico se puede observar la fotografía de una celda sensibilizada con CLNT.

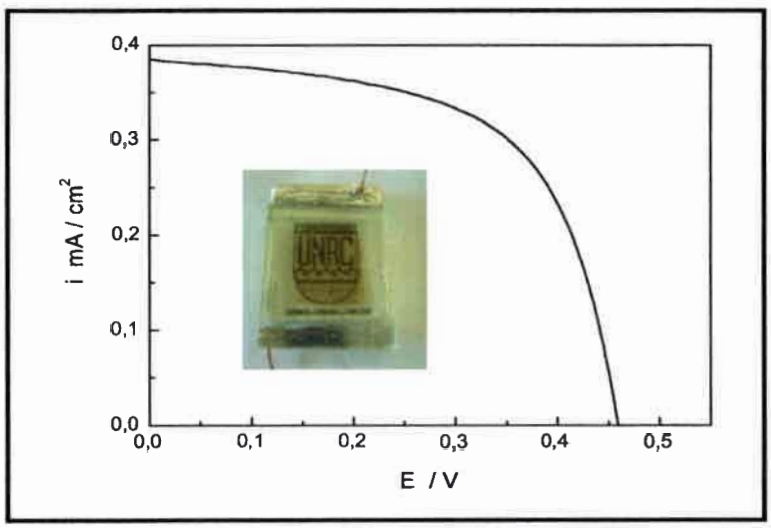


***Figura 79:** Medida de curva Corriente-Potencial para CLNT.*

Los datos promedio obtenidos de las celdas medidas son:

- Jsc (Densidad de corriente de cortocircuito) = 0.38 mA/cm^2
- Voc (Voltaje de Circuito abierto) = 0.47 V
- FF (Factor de forma) = 0.6

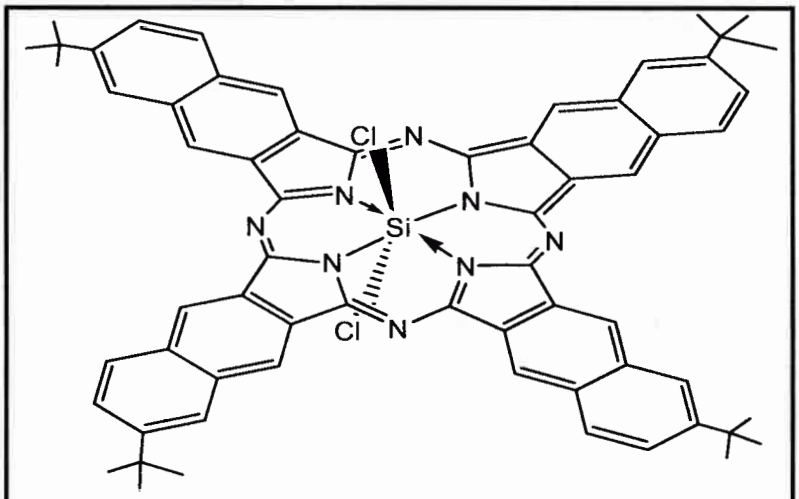
- η (Eficiencia) = 0.11%

De esta forma se demuestra fehacientemente que las naftalocianinas son capaces de funcionar como sensibilizadores espectrales, con dos propiedades muy importantes: sensibilización en la zona infrarroja del espectro solar y transparencia en la región visible, como se observa en la fotografía inserta en la figura anterior. Esta última cualidad permite la aplicación de las naftalocianinas en ventanas fotovoltaicas, las cuales absorben la radiación incidente para generar energía eléctrica y a su vez actúan como filtro de la radiación infrarroja y ultravioleta.

5.1.3.8 - ESTUDIO DE NUEVOS SENSIBILIZADORES

Si bien como se vio en la sección anterior se obtuvo un muy buen resultado con el sensibilizador Silicio-biscloro-naftalocianina, de hecho los mejores reportados hasta el momento en cuanto a la sensibilización espectral en la zona infrarroja del espectro solar por parte de naftalocianinas, no se ha podido superar el problema de solubilidad que presentan estas moléculas, lo que disminuye su adsorción sobre la superficie del electrodo y genera agregados, afectando de esta manera la eficiencia de la celda. Una alternativa posible es desarrollar nuevas naftalocianinas con grupos terbutilos ubicados periféricamente, que debido a su gran voluminosidad podrían disminuir la formación de agregados, aumentando la solubilidad y favoreciendo de esta manera la adsorción sobre los electrodos semiconductores.

La estructura propuesta para estos nuevos sensibilizadores se muestra en la *Figura 80.*



Fórmula: $C_{64}H_{56}Cl_2N_8Si$
Peso Molecular: 1034 gr/mol

Silicio-biscloro-tetraterbutilonaftalocianina **SITBNT**

Figura 80: *Estructura molecular de Silicio-Tetraterbutilnaftalociacina (SiTBNT).*

5.2 – SISTEMAS INORGÁNICOS PUROS

5.2.1 – ESTUDIO DE NANOVARILLAS DE SELENIURO DE CADMIO PARA SER APLICADAS EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE.

Las nanovarillas (NR) de Seleniuro de Cadmio son nanopartículas semiconductoras capaces de absorber luz en la región visible del espectro solar. Esta característica en conjunto con la propiedad de tener niveles de energía bien definidos y que a su vez éstos puedan ser modificados mediante el cambio en el tamaño de la nanopartícula, las hace potencialmente aplicables en celdas solares sensibilizadas espectralmente. Además, las NR poseen una elevada fracción de sus átomos constituyentes sobre su superficie, lo que potencia su interés en aplicaciones donde sus portadores de carga interactúan con el medio ambiente circundante, tales como: procesos redox, transferencia de energía, etc. Otra propiedad interesante que presentan las nanovarillas semiconductoras es que poseen múltiples bandas de absorción en la región UV-visible del espectro electromagnético. Por estas características, se torna muy interesante el empleo de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos de sensibilización espectral.[66-68]

5.2.1.1 – SÍNTESIS DE NANOVARILLAS DE SELENIURO DE CADMIO

Las nanovarillas de seleniuro de cadmio han sido sintetizadas con el objetivo de ampliar la búsqueda de sensibilizadores que permitan aumentar la eficiencia en celdas solares de sensibilización espectral.

La síntesis de las NR-CdSe se realizó en tres etapas según el procedimiento descripto por Thoma y col: [226]

Síntesis de precursor 1: $Li_2[Cd_4(SPh_{10})]$ (SPh: Fenil tiolato). A una solución de $Cd(NO_3).4H_2O$ (7g, 22.7mmol) en metanol (20ml) se le adicionó una solución bien agitada de tiofenol (6.67g, 60.5mmol) y trietilamina (6.16g, 60.94mmol) en metanol (20ml) a temperatura ambiente, seguida por la adición de una solución de NO_3Li (1.77g, 25.7mmol) en metanol (13ml). La mezcla fue agitada hasta que todo el precipitado fue disuelto, y

luego enfriada a 0°C logrando la precipitación del producto. El producto es lavado con metanol y secado al vacío. La recristalización se hace desde acetonitrilo por adición de tolueno.

Síntesis de precursor 2: $Li_2[Cd_{10}Se_4(SPh_{16})]$ La conversión de $Li_2[Cd_4(SPh_{10})]$ en $Li_2[Cd_{10}Se_4(SPh_{16})]$ se logra por tratamiento del precursor 1 (5gr, 2.97mmol) en acetonitrilo (7ml) con polvo de Se (0.23g, 2.97mmol) a temperatura ambiente durante 3 horas, bajo atmósfera de Nitrógeno, observando la aparición de un precipitado blanco. La mezcla es calentada a 75°C y se adiciona acetonitrilo hasta que se logra su disolución (c.a 50ml). La solución es enfriada lentamente lo que induce la formación de un precipitado que es lavado con acetonitrilo y secado con vacío.[227]

Síntesis de NR-CdSe: Para sintetizar las NR-CdSe, 12 gr de hexadelamina fueron calentados en atmósfera libre de oxígeno a 120°C. Mientras se mantiene una agitación constante, 0.8g del precursor 2 fueron adicionados y la temperatura llevada a 100°C durante 72hs. Luego, la mezcla de reacción fue enfriada a 80°C y 30ml de tolueno fueron adicionados, seguido por un volumen equivalente de metanol, causando la estabilización de las nanovarillas de CdSe. El precipitado fue obtenido por centrifugación, y luego redispersado en tolueno. Es importante destacar que la elección del surfactante, la hexadecilamina, es clave para la formación de las nanovarillas, ya que por su distribución espacial favorece el crecimiento longitudinal de las nanopartículas.

5.2.1.2 - Caracterización de NR-CdSe mediante Espectroscopia Ultravioleta-Visible, Espectroscopia de emisión y TEM.

Luego de la síntesis, se procedió a caracterizar las nanopartículas obtenidas. En la *Figura 81* se muestran los espectros de absorción y fluorescencia, y en la *Figura 82* la imagen obtenida por TEM de las NR-CdSe sintetizadas. En el espectro de absorción de la *Figura 81* se observan tres picos de absorción para NR-CdSe (420, 447 y 490nm), mientras que el espectro de emisión, a λ_{exc}: 420nm, muestra dos picos (448 y 491nm). Como ya se mencionó, las múltiples bandas presentes en el espectro hacen posible la absorción de luz en gran parte del espectro solar, lo cual convierte a NR-CdSe en material con gran potencial

para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos de sensibilización espectral. La imagen TEM de la *Figura 82* confirma la forma de nanovarilla que presentan NR-CdSe, observándose una relación de aspecto cercana a 5 (7,5 nm de longitud y 1,5 nm de radio) separados por un espaciado correspondiente a las cadenas carbonadas de hexadecilamina.

Es importante notar que el espectro de absorción de las nanovarillas debería mostrar dos picos, uno de mayor energía debido a la absorción del modo transversal y otro de menor energía debido a la absorción del modo longitudinal. Sin embargo, en la *Figura 81* se pueden observar tres picos de absorción, como se mencionó anteriormente. Una explicación posible es que algunas de las nanopartículas sintetizadas no hayan logrado un crecimiento totalmente uniforme en su eje longitudinal, lo cual daría cierta dispersión en tamaño, dando origen a la aparición de una nueva banda en el espectro de absorción. Otra explicación posible para la presencia de una tercera banda a 490 nm, es la formación de agregados de nanopartículas, lo cual se correspondería con la falta de emisión de dicha banda.

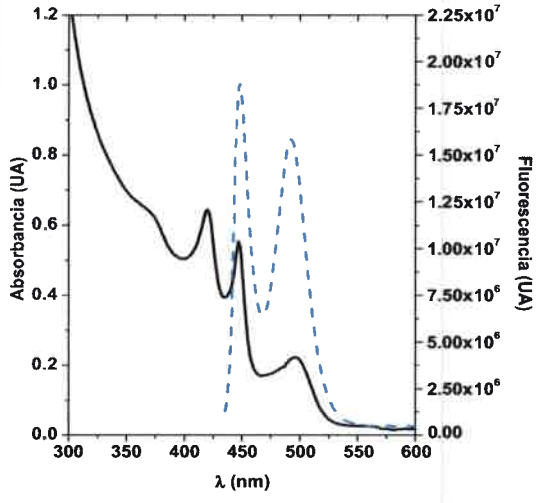


Figura 81: *Espectros de absorción (—) y emisión (·····) de NR-CdSe, en tolueno.*

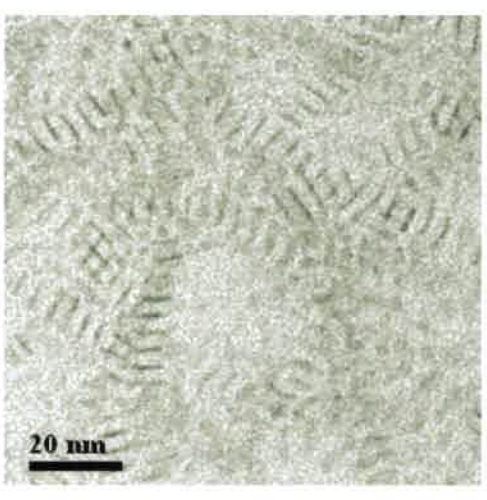


Figura 82: *Imagen TEM de NR-CdSe.*

5.2.1.3 - INTERCAMBIO DE LIGANDOS EN NANOVARILLAS DE SELENIURO DE CADMIO.

El intercambio de ligandos en NR-CdSe tiene dos objetivos principales. El primero, como ya se explicó para QD-CdSe, es aumentar la afinidad de los NR-CdSe con el TiO_2, para lograr una mayor adsorción sobre la superficie de éste último. El segundo objetivo de este intercambio es disminuir el recorrido que deben seguir los electrones para poder sensibilizar el óxido de titanio, ya que mientras menor sea este recorrido mayor posibilidad existirá que la inyección sea efectiva. Por lo dicho anteriormente, se intentará realizar intercambio en el recubrimiento de los NR-CdSe desde hexadecilamina a ácido tioglicólico, con lo que además de reducir la distancia de anclaje se favorece el mismo debido a la presencia de un grupo carboxilo libre, de los cuales se sabe que interaccionan fuertemente con la superficie de TiO_2.

El procedimiento seguido para llevar a cabo el intercambio de ligandos es el descripto por Sun y col, tal como se detalla a continuación: [228]

A 1 ml de solución de NR-CdSe-hexadecilamina, conteniendo aproximadamente 50 mg de NR-CdSe se le adicionó 1 ml de ácido tioglicólico y 1 ml de acetona. La solución fue continuamente agitada durante 30-40 minutos y luego centrifugada a 3500 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante fue descartado y el precipitado redisuelto en etanol absoluto.

Luego de haber realizado este procedimiento se observó una decoloración parcial del producto y la aparición de un precipitado, el cual fue imposible de disolver. Se tomó un espectro de absorción de la muestra (*Figura 83*) y se encontró que casi la totalidad de las bandas habían desaparecido, además de observarse una elevada difracción. En base a ello se decidió tomar una imagen TEM del producto, con lo que se comprobó la no existencia de NR-CdSe, sino más bien nanopartículas aglomeradas, como se puede observar en la *Figura 84*. Estos resultados llevan a la conclusión de que el intercambio de ligandos no fue exitoso.

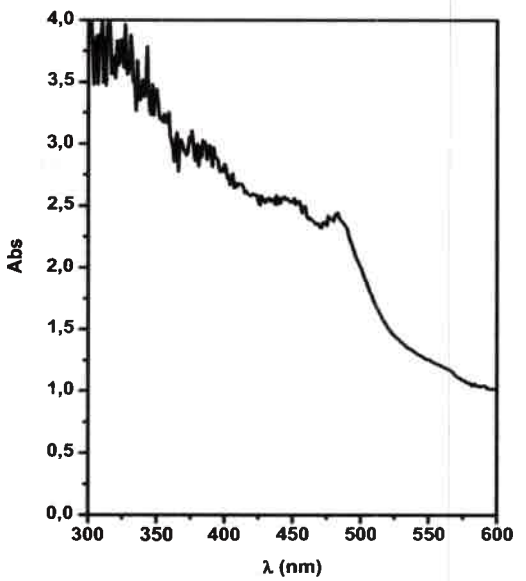


***Figura 83**: Espectro de absorción de NR-CdSe-ácido tioglicólico.*

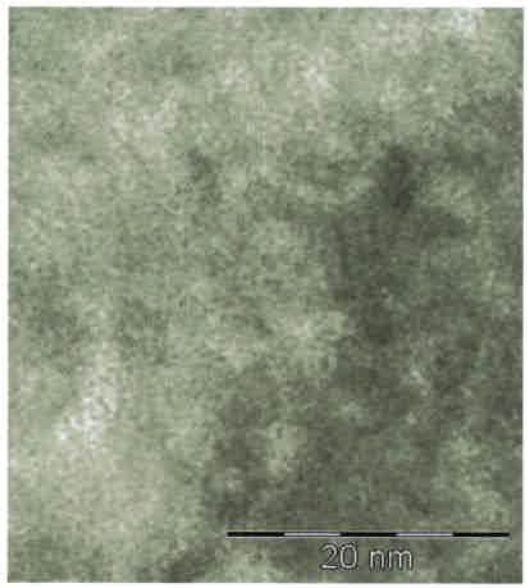


***Figura 84**: Imagen TEM de NR-CdSe-ácido tioglicólico.*

5.2.1.4 – MEDIDAS DE DECAIMIENTO DE FLUORESCENCIA DE NANOVARILLAS DE SELENIURO DE CADMIO.

Debido a que las DSSC son dispositivos fotovoltaicos que operan bajo el mecanismo de sensibilización espectral, para poder utilizar NR-CdSe en estos dispositivos, debe existir algún tipo de interacción entre las nanovarillas y el semiconductor (SC) a ser sensibilizado, de forma que sea posible la transferencia de carga entre los mismos. Como esta transferencia debe ocurrir entre el estado excitado de las NR-CdSe y la banda de conducción del SC, se realizarán medidas de decaimiento de fluorescencia en solución y en estado sólido.

Decaimiento de fluorescencia en solución: Para comprobar la factibilidad del proceso de inyección se estudió el decaimiento en la fluorescencia de NR-CdSe en presencia de distintas concentraciones de nanopartículas de SC-TiO_2. En los espectros de emisión de la *Figura 85* se puede observar como a medida que aumenta la concentración de nanopartículas de SC-TiO_2 disminuye la intensidad de fluorescencia, lo que indica que existe transferencia de carga entre NR-CdSe y SC-TiO_2.

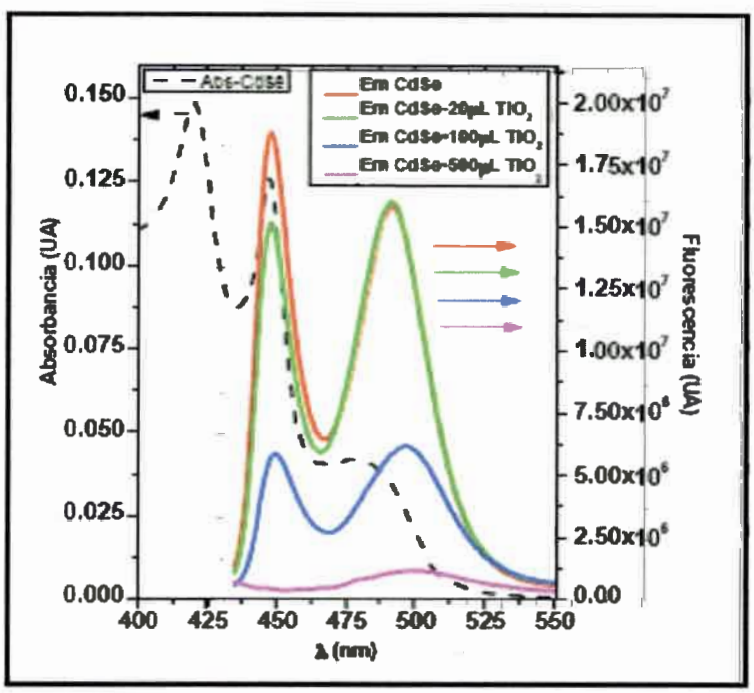


***Figura 85**: Espectro de absorción de NR-CdSe (- - - -), y de emisión (——) a distintos agregados de SC-TiO_2 en tolueno. λ_{exc}: 420nm.*

Decaimiento de fluorescencia en estado sólido: A los fines de corroborar si la trasferencia es factible en estado sólido, se procedió a la deposición por *dip-coating* de NR-CdSe sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2. En la *Figura 86* se observa como decae la fluorescencia de NR-CdSe depositados sobre una película de TiO_2 con respecto a SiO_2 (Eg 5.1 eV) encontrando una eficiencia de inyección de carga del 75%, considerando que sobre SiO_2 no hay inyección (el espectro de emisión de NR-CdSe sobre TiO_2 esta

aumentado 5 veces, a fines comparativos). Estos resultados indican que existe la posibilidad de producir sensibilización de SC-TiO_2 con NR-CdSe.

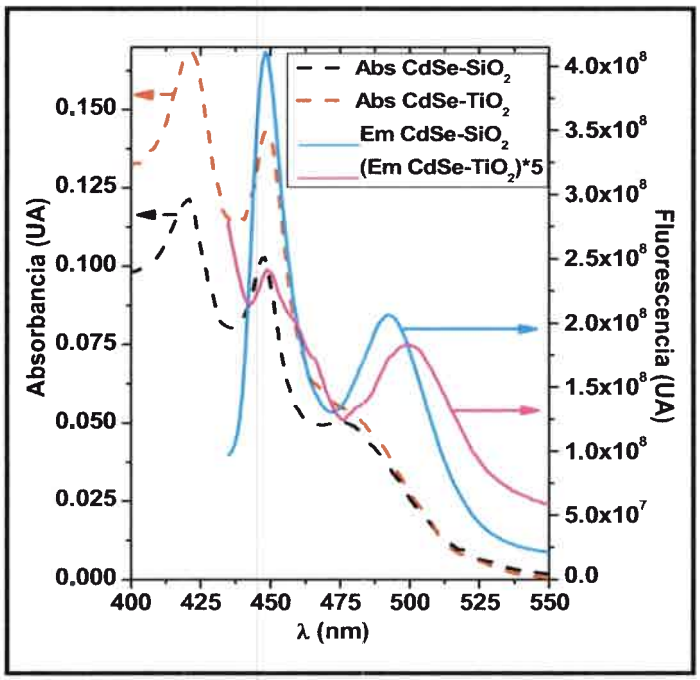


Figura 86: *Espectros de absorción (-----) y de emisión (——) de NR-CdSe sobre films de SiO_2 y TiO_2 (x5). λ_{exc}: 420nm.*

De las *Figura 85* y *Figura 86* se concluye que existe algún mecanismo de desactivación del estado excitado de las nanopartículas de seleniuro de cadmio cuando están en presencia de TiO_2, posiblemente debido a una transferencia de carga entre las NR-CdSe y el TiO_2.

5.2.1.5 – MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOVOLTAJE SUPERFICIAL DE NANOVARILLAS DE SELENIURO DE CADMIO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO.

Las medidas de espectroscopia de Fotovoltaje superficial son una herramienta muy poderosa para averiguar si realmente ocurre transferencia de carga desde el estado excitado del sensibilizador hacia la banda de conducción del semiconductor, debido a que lo que se observa es directamente una respuesta en la zona de sensibilización del colorante. Es decir, si observamos que se genera un fotovoltaje en la configuración NR-CdSe/TiO_2/FTO que no se genera en la configuración TiO_2/FTO y además el fotovoltaje en la configuración NR-CdSe/TiO_2/FTO se genera a longitudes de onda que coinciden con el espectro de absorción de NR-CdSe, entonces se puede decir que el fotovoltaje generado se debe a la inyección de electrones entre NR-CdSe y TiO_2.

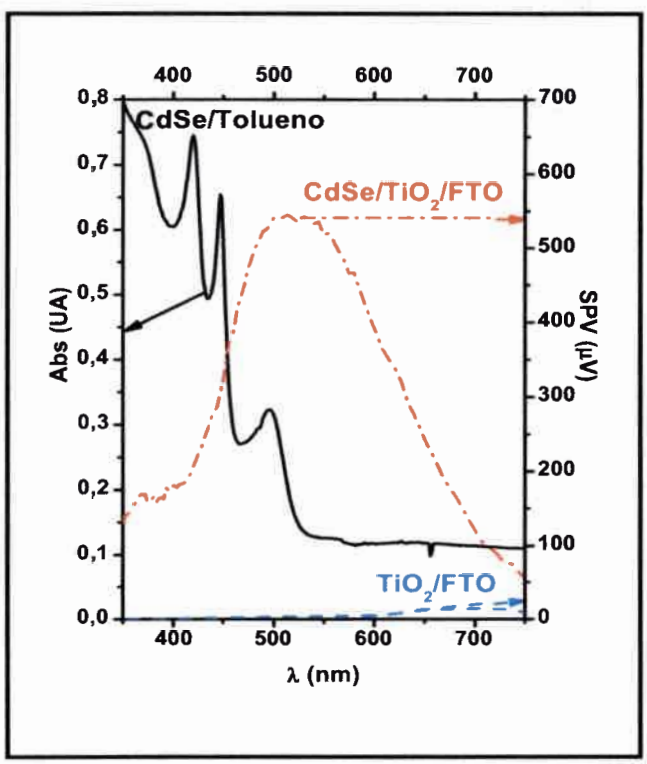


Figura 87: *Espectroscopia de Fotovoltaje Superficial de NR-CdSe/TiO_2 (--¨--¨--) y de TiO_2/FTO (-----). Espectro de absorción de NR-CdSe-Tolueno (——).*

Como se puede observar en la ***Figura 87*** se genera un fotovoltaje en la zona de absorción del sensibilizador, lo que nos estaría indicando que la transferencia de carga desde el sensibilizador hacia el semiconductor ha ocurrido. El paso siguiente es realizar un análisis energético para estimar si para alguna configuración es posible que la celda solar funcione, y si esto es positivo proceder al armado de la celda solar.

5.2.1.6 - ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Antes de proceder al armado y medición de las celdas solares sensibilizadas por NR-CdSe es conveniente analizar si los procesos de transferencia de carga pueden ser efectivos, para lo cual es fundamental conocer las posiciones de los niveles energéticos involucrados del oxido nanoestructurado, el electrolito redox y el sensibilizador a utilizar.
Sabiendo que

- Potencial redox de polisulfuro: 0.825V vs. NHE [229]
- Potencial Banda Conducción TiO_2: -0.3V vs. NHE
- Potencial Banda Valencia CdSe: 1.5V vs. NHE [237]

Y que:

$$E_g = -(Pot_{BC} - Pot_{BV}) \quad Ó \quad Pot_{BC} = -(E_g - Pot_{BV})$$

Donde:

- Pot_{BC} = Potencial de la banda de conducción del semiconductor
- Pot_{BV} = Potencial de la banda de valencia del semiconductor
- E_g = Diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia

Para NR-CdSe se tiene que:

- La diferencia de energía entre la BV y la BC es de 490,5 nm, lo que es equivalente a 2,53 eV obtenido de la media de los máximos de absorción y emisión.
- La posición de la BC es -1.03 V vs NHE (BV–E_g = 1.5 V-2,53 V).

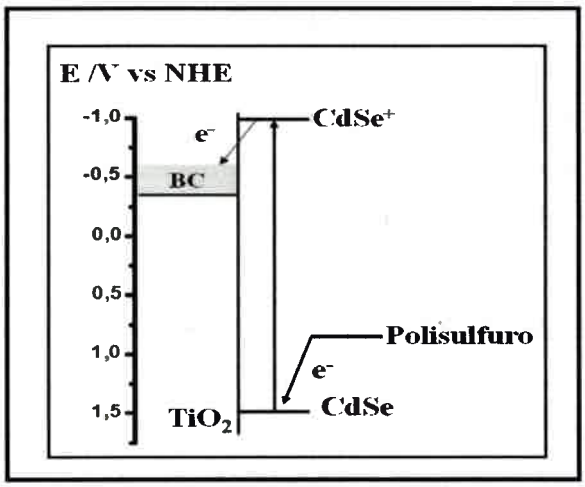


Figura 88: *Diagrama de energía para NR-CdSe*

En la *Figura 88* se puede observar el diagrama de energía correspondiente a la sensibilización por NR-CdSe. Como se puede observar, el funcionamiento de la celda es al menos energéticamente posible, por lo cual es factible proceder al montaje de la celda solar. Además, es importante notar que el electrolito redox a utilizar en estas celdas no es el comúnmente conocido a base de iodo, si no que es a base de azufre. Este cambio radical es debido a que se conoce que el electrolito a base de iodo produce la degradación de las nanopartículas semiconductoras, por lo cual es necesario reemplazarlo por uno que sea adecuado para este tipo de celdas, como lo es el polisulfuro.

5.2.1.7 - FOTOELECTROQUÍMICA

En la **Figura 89** se muestra el espectro de eficiencia de generación de corriente por fotón incidente (IPCE) obtenido para una celda solar utilizando como sensibilizador los NR-CdSe. Para obtener este espectro se procede tal como se lo explicó en la ***Sección 5.1.3.6.***

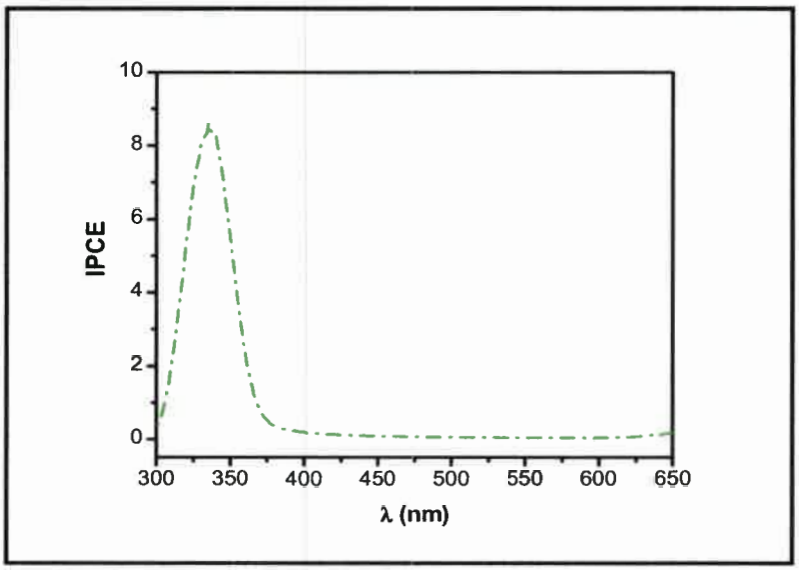


Figura 89: *Espectro de fotocorriente (IPCE) obtenido para NR-CdSe.*

Como puede observarse en la *Figura 89* el IPCE de la celda solar sensibilizada con las nanovarillas de seleniuro de cadmio no coincide con el espectro de absorción de las NR-CdSe, ya que solo se observa la fotocorriente producida por el TiO_2. Estos resultados descartan que se esté produciendo eficientemente fotosensibilización por parte de las nanovarillas, y por lo tanto que el dispositivo de conversión de energía funcione bajo esta configuración. Una posible explicación para este resultado puede ser que el tamaño de las nanovarillas sea demasiado grande impidiendo su penetración en los poros de las nanopartículas de TiO_2, con lo cual se obtiene una carga muy baja de colorante, evitando la posibilidad de observar efecto de fotosensibilización.

Por lo tanto se ha realizado exitosamente la síntesis y caracterización de las nanovarillas de seleniuro de cadmio. Además se realizó un estudio exhaustivo para evaluar su aplicación como sensibilizador espectral para ser utilizado en celdas que funcionan bajo este mecanismo. Sin embargo, los resultados obtenidos hasta el presente cuando se evalúa el funcionamiento del dispositivo no son alentadores, ya que no se encontró respuesta eficiente en la generación de fotocorriente producida por los dispositivos basados en NR-CdSe.

5.2.2 – CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES DE SELENIURO DE CADMIO.

Los puntos cuánticos coloidales (QD) han sido ampliamente estudiados en DSSC debido a que poseen muchas ventajas para ser utilizados como sensibilizadores espectrales[230,231]. La primera de ellas, y quizá la más importante, es su propiedad de cuantización por tamaño, lo que permite modificar la respuesta de absorción y variar las posiciones de las bandas de conducción y de valencia modulando la transferencia de carga a través de los diferentes tamaños de las nanopartículas[232]. Además, QDs tienen elevados coeficientes de extinción lo que permite una mayor captación de luz. Por otra parte, estas nanopartículas tienen la propiedad de generar múltiples portadores de carga con un solo fotón, lo que conlleva a una mayor eficiencia en corriente por fotón incidente[233,234].

5.2.2.1 - SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES DE SELENIURO DE CADMIO

La síntesis de los puntos cuánticos coloidales de Seleniuro de Cadmio se realizó en dos etapas, siguiendo el procedimiento descripto por Wang y col: [235]

- ***Síntesis de Miristato de Cadmio:*** Se hizo reaccionar óxido de cadmio (1.926g, 15mmol) y ácido mirístico (7.5g, 33mmol) calentando la mezcla a 220°C por 10 minutos. El producto fue recristalizado dos veces desde tolueno.
- ***Síntesis de puntos cuánticos coloidales:*** Una solución fresca de Se fue preparada por disolución de 0.004g (0.05mmol) de polvo de selenio en 0.08g de trioctilfosfina (TOP) aplicando ultrasonido y luego diluyendo con 10ml de tolueno. Una mezcla de miristato de cadmio (0.0567g, 0.1mmol), ácido oleico (0.13ml, 0.4mmol) y tolueno (10ml) fue colocada en un autoclave y calentada a 80-100°C hasta producir una solución limpia ópticamente. Luego, la solución fue enfriada a temperatura ambiente y se le adicionó la solución de Se preparada anteriormente. Se selló el autoclave y se calentó a 180°C por diferentes tiempos. La purificación de las nanopartículas se realizó por precipitación de las mismas, adicionando etanol a la solución de tolueno inicial, centrifugando y redispersando

nuevamente en tolueno. Este procedimiento se repitió dos veces más. Aquí, al igual que en la síntesis de las nanovarillas, también es importante destacar que la elección del surfactante, la trioctilfosfina, es clave para la formación de los puntos cuánticos coloidales, ya que por su distribución espacial favorece el crecimiento esférico de las nanopartículas.

5.2.2.2 - Caracterización de QDs-CdSe mediante Espectroscopia Ultravioleta-Visible y Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

El espectro de absorción de los puntos cuánticos coloidales de CdSe en tolueno es mostrado en la *Figura 90.* Como puede observarse, las bandas de absorción aparecen a mayor longitud de onda a medida que se incrementa el tiempo de síntesis y por lo tanto el tamaño de la nanopartícula. Este resultado es esperable debido a que cuando se incrementa el tamaño de las nanopartículas disminuye el confinamiento cuántico, y por lo tanto también lo hace la energía del excitón.

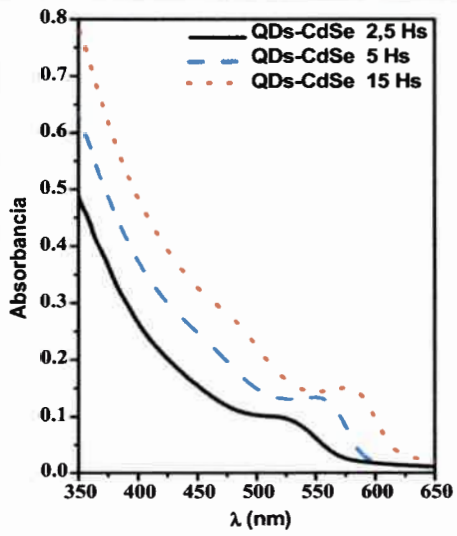


Figura 90: *Espectro de absorción de QDs-CdSe, en tolueno.*

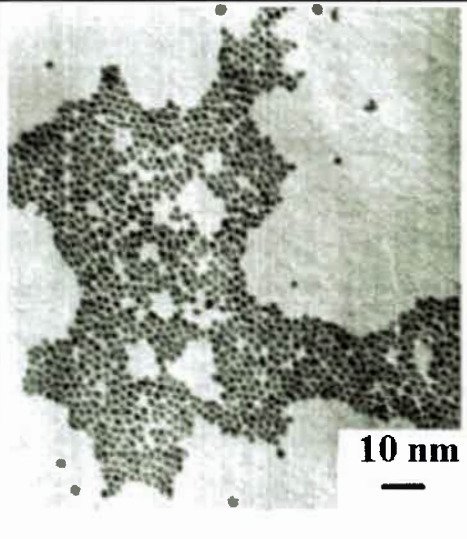


Figura 91*: Imagen TEM de QDs-CdSe de 3.66 nm de diámetro.*

En la *Figura 91* se muestra una imagen TEM de las nanopartículas sintetizadas, la cual confirma la estructura de puntos cuánticos.

A partir de las siguientes relaciones, las cuales muestran la relación entre el tamaño de las nanopartículas y la longitud de onda del primer pico excitónico, [236] se pueden estimar el diámetro, D, el coeficiente de extinción a una dada longitud de onda, ε_λ, y la energía del *band gap*, Eg, de cada nanopartícula, como sigue:

$$D_{CdSe} = (1{,}61\times10^{-9})\lambda^4 - (2{,}66\times10^{-6})\lambda^3 + (1{,}62\times10^{-3})\lambda^2 - (0{,}43)\lambda + (41{,}57) \quad (130)$$

$$\varepsilon^{\lambda}_{CdSe} = 5857\,(D)^{2{,}65} \quad \text{ó} \quad \varepsilon^{\lambda}_{CdSe} = 1600 \times E_g \times (D)^3 \quad (131)$$

$$E_g = 1240/\lambda_g \quad (132)$$

CdSe	2,5 horas	5 horas	15 horas
λ	520 nm	550 nm	575 nm
D	2,56 nm	3,04 nm	3,66 nm
ε_λ	65000 M^{-1} cm^{-1}	101000 M^{-1} cm^{-1}	168000 M^{-1} cm^{-1}
E_g	2,4 eV	2,25 eV	2,15 eV

Tabla 2: *Propiedades de los QDs-CdSe sintetizados.*

Como se puede observar en la *Tabla 2*, a medida que aumenta el tiempo de síntesis aumenta el tamaño de las nanopartículas de CdSe, lo cual disminuye la energía de transición de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción, modificando la longitud de onda de absorción y permitiendo de esta manera una mayor absorción de la radiación proveniente del espectro solar. Además también se observa un aumento en los coeficientes de extinción a medida que aumenta el diámetro de la nanopartícula, lo cual implica un mayor aprovechamiento de la radiación solar.

5.2.2.3 - INTERCAMBIO DE LIGANDOS EN PUNTOS CUÁNTICOS COLOIDALES DE SELENIURO DE CADMIO.

De acuerdo con el principio de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas espectralmente, los pares hueco-electrón son generados en el sensibilizador bajo iluminación y luego son inyectados en la banda de conducción del óxido semiconductor. Si la molécula que recubre el sensibilizador tiene cierta afinidad con el óxido semiconductor las posibilidades de que estas interaccionen son mayores, y desde este punto se facilita la transferencia de carga entre ambas nanopartículas, mejorando de esta forma la eficiencia de la celda.

Por lo tanto, con el motivo de aumentar la afinidad de QDs-CdSe con la superficie del TiO_2, se realiza el intercambio de ligandos desde Trioctilfosfina (TOP) a piridina. El procedimiento para realizar el intercambio de ligandos es el descripto por Lee y col: [237]

- Aproximadamente 0.2 gr de CdSe- TOP fueron disueltos en 40ml de piridina aplicando ultrasonido y luego reflujados a 90°C toda la noche, en condiciones de oscuridad. Los puntos cuánticos coloidales de CdSe-Piridina fueron precipitados con hexano y colectados por centrifugación y decantación dos veces. El precipitado fue disuelto en una mezcla de piridina: metanol (1:10 v/v).

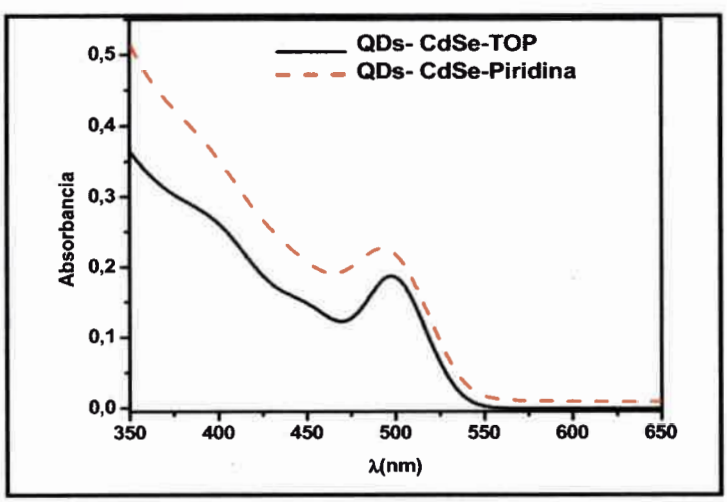


Figura 92: *Espectro de absorción de CdSe-TOP y CdSe-Piridina.*

Como se puede observar en la *Figura 92*, donde se muestran los espectros de absorción de QD-CdSe-TOP y QD-CdSe-Piridina, no hay cambios en el espectro de absorción cuando se intercambian los ligandos, resultado esperable debido a que la absorción está dada sólo por los QDs-CdSe cualquiera sea el medio ambiente que los rodee. Cabe aclarar que el intercambio de ligandos se realizó sólo en los QD-CdSe de 2.5 horas de síntesis. Sin embargo, cuando se realiza la síntesis se observa claramente como la presencia de oxígeno afecta el procedimiento, ya que cuando no se elimina la atmósfera del mismo la solución se vuelve opaca y pierde su coloración casi en su totalidad, produciendo la descomposición de los QD-CdSe.

5.2.2.4 - ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA.

Luego de realizar la caracterización óptica de los puntos cuánticos coloidales, se procede con el armado de las celdas solares. Sin embargo, antes es conveniente realizar un análisis energético acerca del funcionamiento de la misma para saber si los procesos de transferencia de carga serán efectivos en la celda.

Sabiendo que

- Potencial redox de polisulfuro: 0.225V vs. NHE [229]
- Potencial redox Co^{+2}/Co^{+3}: 0.55V vs. NHE
- Potencial Banda Conducción TiO_2: -0.3V vs. NHE
- Potencial Banda Valencia CdSe: 1.5V vs. NHE [237]

Y que:

$$E_g = -(Pot_{BC} - Pot_{BV}) \quad Ó \quad Pot_{BC} = -(E_g - Pot_{BV})$$

Donde:

- Pot_{BC} = Potencial de la banda de conducción del semiconductor
- Pot_{BV} = Potencial de la banda de valencia del semiconductor
- E_g = Diferencia de potencial entre la banda de conducción y la banda de valencia

Y teniendo en cuenta los valores de Eg para cada una de las especies (*Tabla 2*) se pueden calcular los valores de potencial de la banda de conducción para cada una de las especies sintetizadas.

- Potencial Banda conducción CdSe (2,5hs): -0.9V vs NHE
- Potencial Banda conducción CdSe (5hs): -0.75V vs NHE
- Potencial Banda conducción CdSe (15hs): -0.65V vs NHE

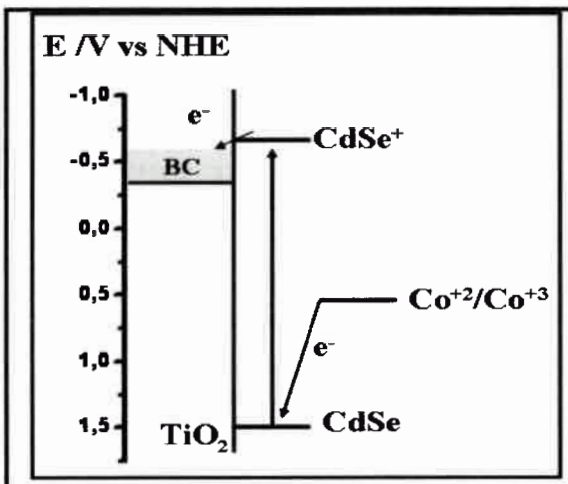


Figura 93: *Diagrama de energía para QDSSC utilizando QD-CdSe 15 hs y como electrolito la cupla Co^{+2}/Co^{+3}.*

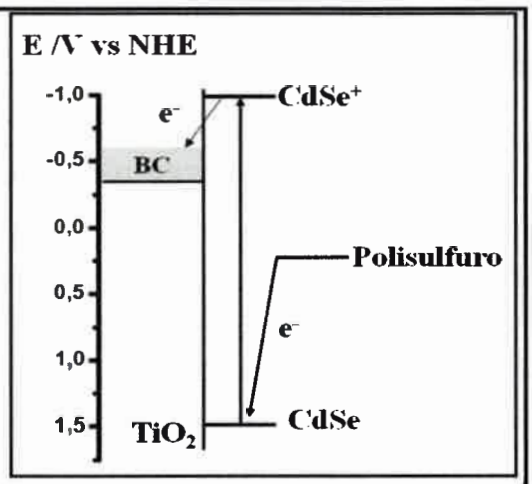


Figura 94*: Diagrama de energía para QDSSC utilizando QD-CdSe 15 hs y como electrolito la cupla Polisulfuro.*

En las *Figura 93* y *Figura 94* se muestran los diagramas de energía para celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos coloidales de 15 hs de síntesis (3,66 nm de diámetro) utilizando dos electrolitos diferentes. Como se observa, en ambos casos la sensibilización y regeneración son posibles, por lo que la celda puede operar bajo ambas condiciones. Es importante notar que el hecho de que la celda funcione con los dos electrolitos nos da una mayor posibilidad de operación de este tipo de sistemas, ya que como se mencionó anteriormente, los mismos sufren degradación frente al electrolito redox a base de iodo, que es el más comúnmente utilizado para este tipo de sistemas.

5.2.2.5 – EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR QD-CDSE-PIRIDINA.

Para llevar a cabo esta experiencia se fabricaron electrodos con pasta Dyesol y se les adsorbieron los QD-CdSe-Piridina y QD-CdSe-TOP de 2.5 horas de síntesis (2.6 nm de diámetro) por el método de adsorción asistida por linker, con cisteína,[229] durante 24 horas. Luego se montaron las celdas y se realizaron las medidas correspondientes. El propósito de esta experiencia es analizar si el intercambio de estabilizante (TOP por Piridina) en las nanopartículas mejora el rendimiento de la celda.

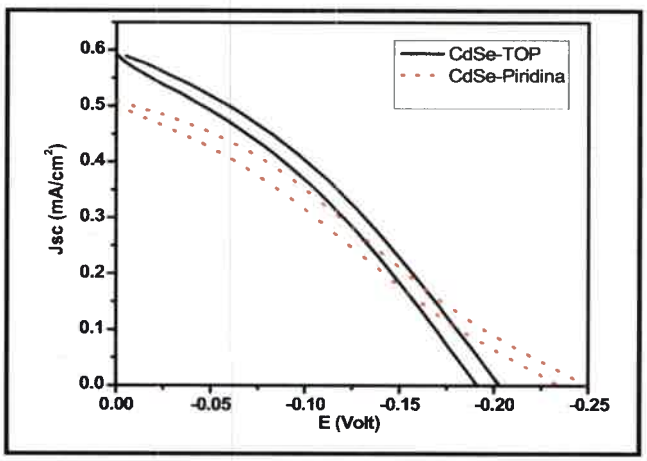


Figura 95: *Curvas corriente- Potencial para celdas sensibilizadas con QD-CdSe-TOP y QD-CdSe-Piridina.*

Como se puede observar en la curva corriente - potencial de cada celda en la *Figura 95*, los resultados no son muy alentadores. Los valores de eficiencia obtenidos para estas celdas son cercanos a 0,03%, y además la calidad de la celda es muy mala. Esto posiblemente este dado porque puede no haberse producido el intercambio de ligandos o estabilizadores (TOP por Piridina) o bien porque mientras este ocurría los QDs colapsen, y por lo tanto interaccionan consigo mismo en lugar de adsorberse sobre los electrodos de TiO_2.

5.2.2.6 – FOTOELECTROQUÍMICA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR QD-CDSE-TOP.

En base a los resultados obtenidos anteriormente se decidió continuar con el estudio de la sensibilización producida por los QDs de CdSe que contienen como estabilizante a TOP, comparando cual método de adsorción es más eficiente, si la adsorción directa o la asistida por linker. En la ***Figura 96*** se muestran los espectros de eficiencia de generación de corriente por fotón incidente (IPCE) obtenidos para celdas solares utilizando como sensibilizador los puntos cuánticos coloidales de CdSe-TOP de 15 hs de síntesis y como electrolito redox polisulfuro, en las siguientes condiciones:

- Cisteína: Por método de adsorción indirecta; se introduce el electrodo en una solución saturada de cisteína en tolueno durante 24 horas, se lo enjuaga y se lo sumerge en una solución de Qd-CdSe en tolueno durante 24 horas más. Luego se procede al armado de la celda.
- 6, 12, 96 horas: Por método de adsorción directa; se introduce el electrodo en una solución de Qd-CdSe en diclorometano durante distintos tiempos (6, 12, 96 horas). Luego se procede al armado de la celda.

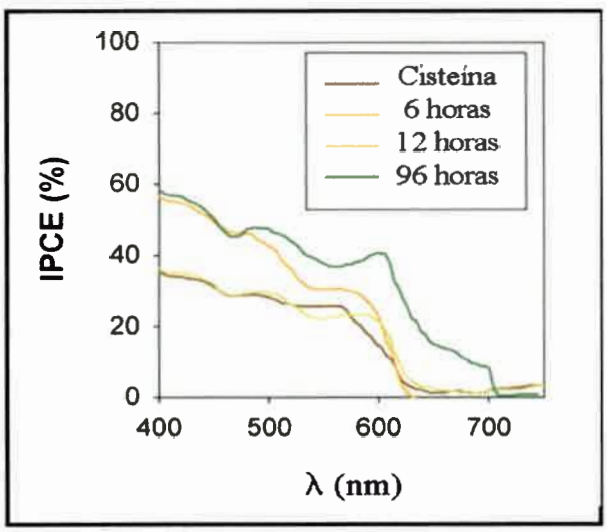


***Figura 96**: Espectro de fotocorriente por fotón incidente (IPCE) para QDSSC.*

Para obtener este espectro se procede tal como se lo explicó en la ***Sección 5.1.3.6.*** Como puede observarse en la *Figura 96*, el IPCE coincide con el espectro de absorción de los QD-CdSe, considerando que cierta deformación del mismo es debida a la interacción con el TiO_2, confirmando de esta manera que tiene lugar la fotosensibilización por parte de QD-CdSe. Además, de los espectros de fotocorriente se puede concluir que la sensibilización directa es más efectiva que la que se produce mediante la utilización de un *linker* (Cisteína), y que un mayor tiempo de adsorción mejora la sensibilización.

5.2.2.7 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR QD-CDSE-TOP.

A fin de optimizar el funcionamiento de las celdas sensibilizadas por QD-CdSe se midieron las curvas corriente – potencial evaluando los parámetros característicos de las mismas como: potencial de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), factor de forma (FF) y eficiencia, bajo diferentes condiciones.
En todos los casos la configuración de la celda fue:

- Capa compacta TiO_2
- Capa porosa TiO_2
- QD-CdSe - TOP de 15 hs de síntesis (Diámetro: 3.66 nm)
- Electrolito redox: Polisulfuro

Cabe aclarar que todos los parámetros fueron evaluados en relación al tiempo de adsorción de las nanopartículas sensibilizadoras.

5.2.2.7.1- DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS CON DISTINTOS TIPOS DE PASTAS.

Para llevar a cabo esta experiencia se fabricaron electrodos con dos tipos de pastas:

- Dyesol: Diámetro promedio de nanopartículas = 350-450 nm
- ECN: Diámetro promedio de nanopartículas = 15-400 nm

A estos electrodos se le adsorbieron los QD-CdSe por el método de adsorción directa durante diferentes tiempos. Luego se montaron las celdas y se realizaron las medidas correspondientes.

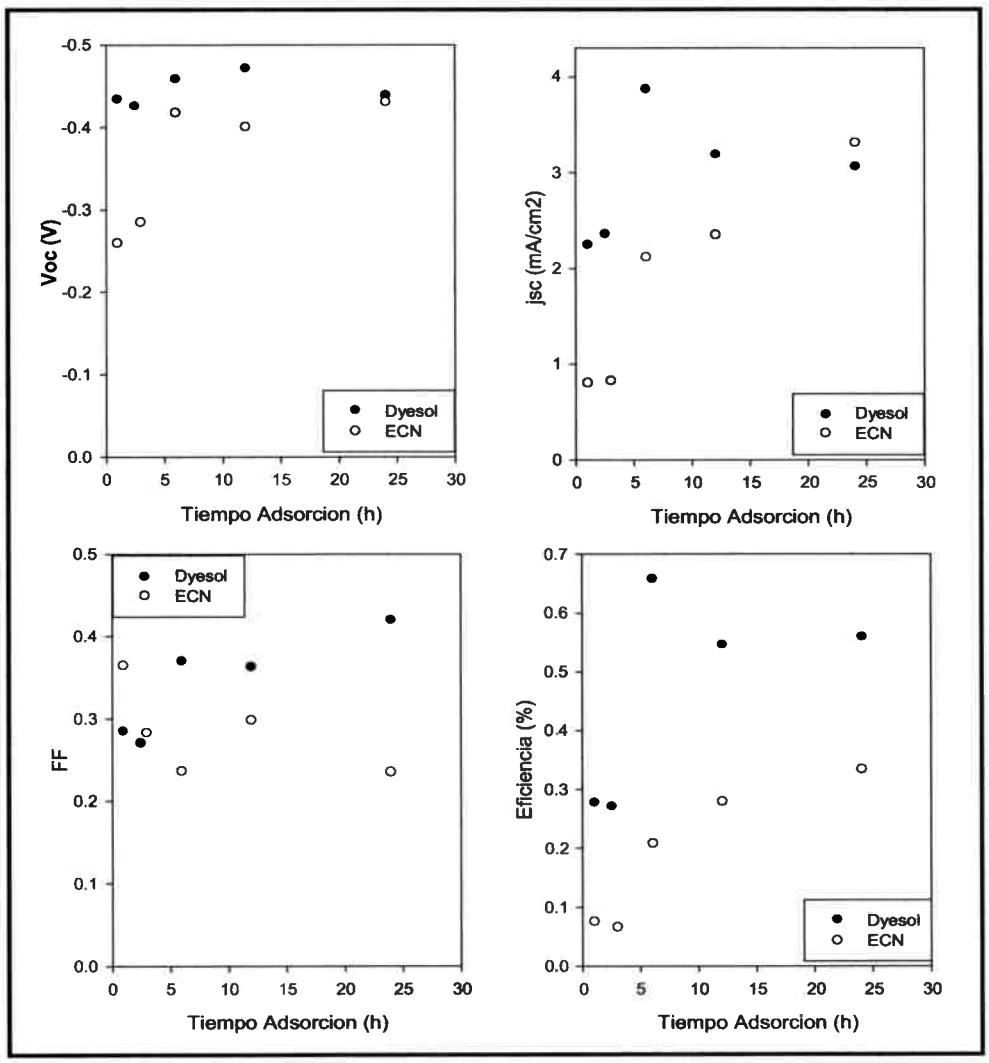


Figura 97: *Dependencia de los parámetros característicos de la celda con distintos tipos de pasta.*

De acuerdo con los valores obtenidos para los distintos parámetros se observa en la *Figura 97*, que los resultados obtenidos para la pasta Dyesol son mejores que para ECN. Esto puede explicarse de acuerdo al tamaño de las nanopartículas que componen la pasta en relación con el tamaño del sensibilizador. La pasta ECN contiene nanopartículas de distinto diámetro lo que posibilitaría un mejor empaquetamiento que en el caso de las partículas de Dyesol, y por lo tanto esta última proporciona una porosidad más elevada en los electrodos, permitiendo de esta forma que el sensibilizador difunda hacia la zona interna del electrodo nanoestructurado. De esta manera, al aumentar la concentración de sensibilizador sobre el electrodo se beneficia la adsorción de radiación solar aumentado consecuentemente la eficiencia de la celda.

5.2.2.7.2- DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS CON DISTINTOS TIEMPOS DE ADSORCIÓN.

Para llevar a cabo esta experiencia se fabricaron electrodos con pasta Dyesol y se les adsorbieron los QD-CdSe por el método de adsorción directa durante diferentes tiempos. Luego se montaron las celdas y se realizaron las medidas correspondientes.

En la *Figura* 98 se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de adsorción mejoran los parámetros característicos de la celda, encontrando un máximo a las 96 horas de adsorción y decayendo luego de este tiempo. Estos resultados pueden atribuirse a que a medida que aumenta el tiempo de adsorción se produce una mayor adsorción de QD-CdSe, con lo cual se mejora la eficiencia de recolección de luz. Luego de este tiempo empieza a coexistir la presencia de "agregados" de forma que se producen decaimientos no radiativos, influyendo en la eficiencia de la celda.

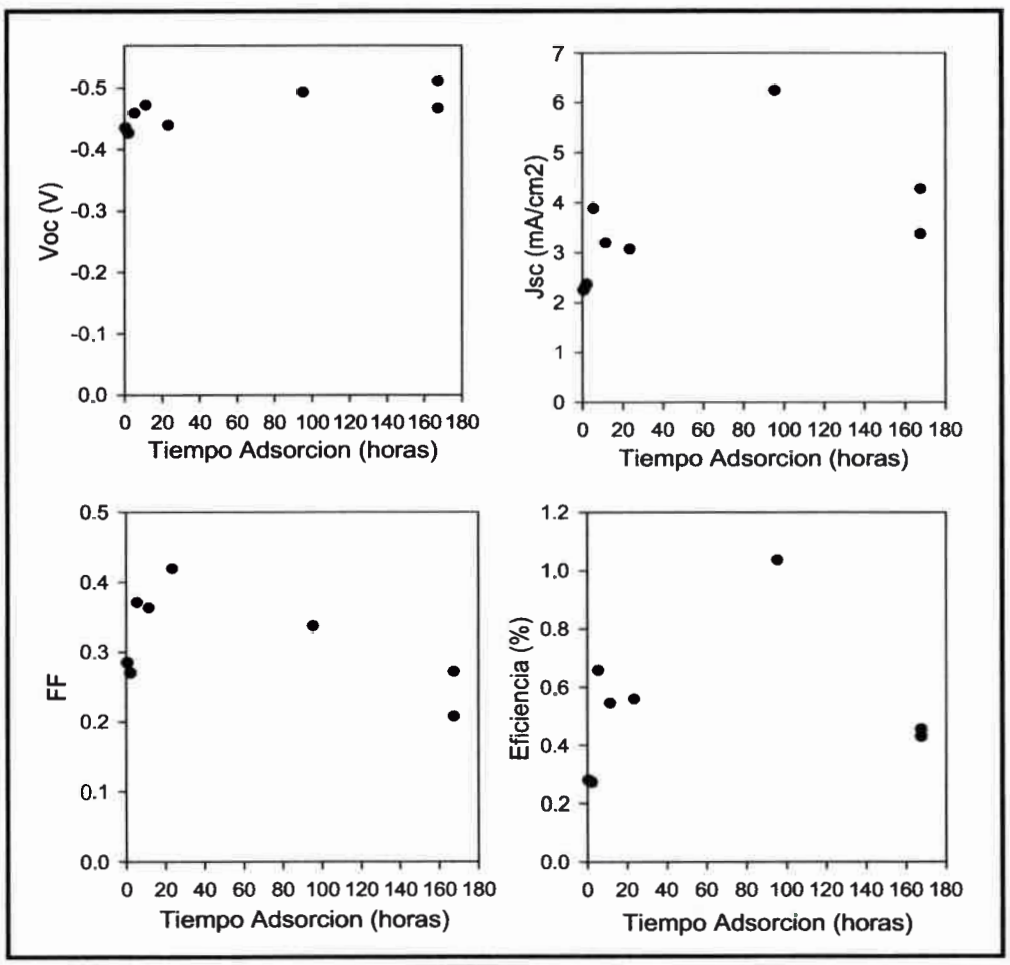


***Figura* 98:** *Dependencia de los parámetros característicos de la celda con distintos tiempos de adsorción.*

5.2.2.7.3- DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS CON DISTINTOS TIPOS DE ADSORCIÓN.

Para llevar a cabo esta experiencia se fabricaron electrodos con pasta Dyesol y se les adsorbieron los QD-CdSe por el método de adsorción directa e indirecta (asistida con *linker*), durante diferentes tiempos. Luego se montaron las celdas y se realizaron las medidas correspondientes.

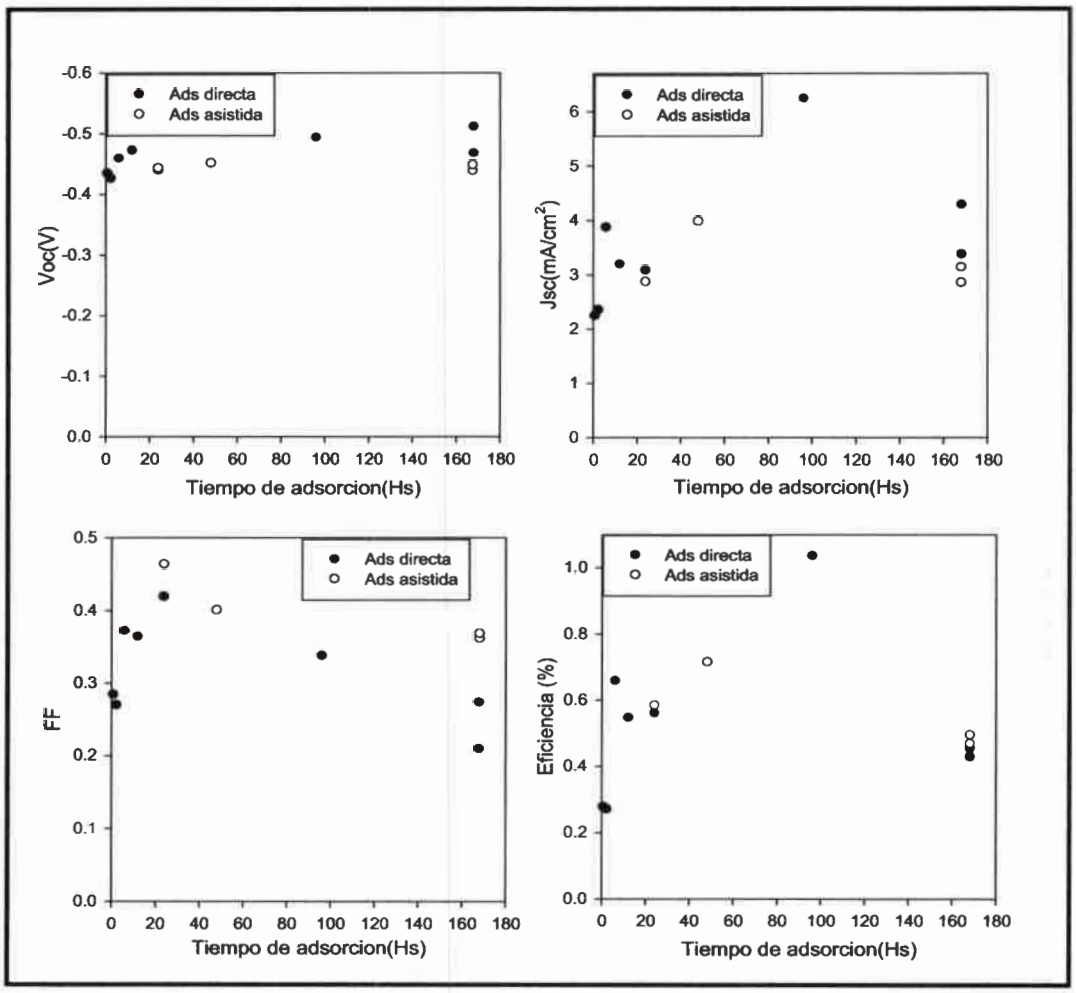


Figura 99: *Dependencia de los parámetros característicos de la celda con los distintos tipos de adsorción.*

En la *Figura 99* se puede observar que en general se obtuvieron mejores resultados para la adsorción directa que para la adsorción asistida. Este resultado puede atribuirse a la diferencia de recorrido que debe hacer el electrón para ser inyectado en la banda de conducción del TiO_2. En el caso de la adsorción asistida por cisteína el electrón debe recorrer un camino extra, del tamaño del *linker*, para poder ser inyectado, por lo cual será más efectiva la inyección en el caso de adsorción directa.

5.2.2.7.4- DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS CON DISTINTOS TIPOS DE CONTRAELECTRODOS.

Para llevar a cabo esta experiencia se fabricaron electrodos con pasta Dyesol y se les adsorbieron los QD-CdSe por el método de adsorción directa durante diferentes tiempos. Luego se montaron las celdas, para lo cual se utilizaron dos tipos de contraelectrodos, oro y platino, y se realizaron las medidas correspondientes.

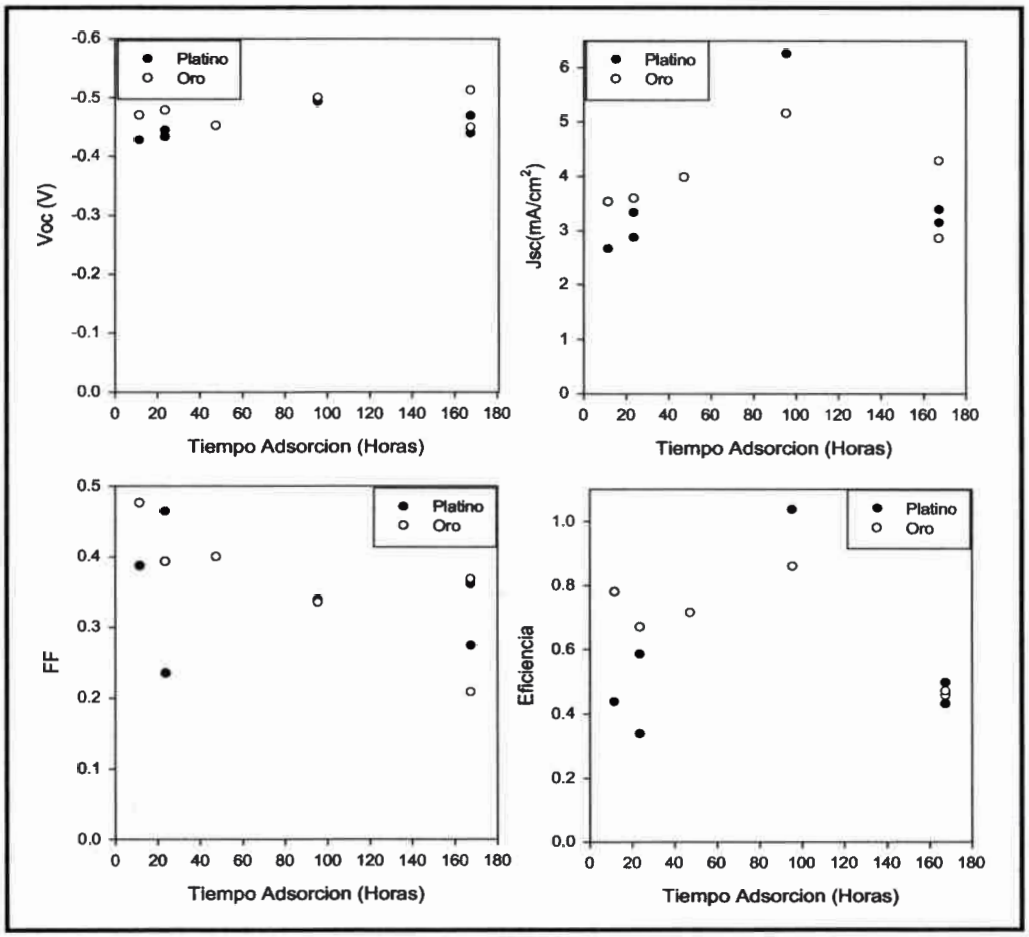


Figura 100: Dependencia de los parámetros característicos de la celda con distintos contraelectrodos.

En la *Figura 100* puede observarse que en general se han obtenido mejores resultados utilizando contraelectrodo de oro que de platino. Este resultado puede atribuirse a que los procesos de transferencia de carga heterogénea para polisulfuro son más rápidos sobre oro que sobre platino.

5.2.2.7.5- DEPENDENCIA DE LOS PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS CON EL TIEMPO- ESTABILIDAD.

Para llevar a cabo esta experiencia se fabricó un electrodo con pasta Dyesol y se le adsorbieron los QD-CdSe por el método de adsorción directa durante 96 horas. Luego se montó la celda y se realizaron las medidas correspondientes durante 25 días.

Como se puede observar en la *Figura 101* los parámetros característicos de la celda van modificándose hasta que decae su funcionamiento. La eficiencia máxima de la celda se obtiene entre el quinto y decimo día, lo cual se explica sabiendo que la difusión del electrolito hacia los poros es lenta y por lo tanto se demora en alcanzar un mojado óptimo de la celda. Luego se observa un decaimiento en la fotocorriente que es característico en una celda a la cual se le va evaporando el electrolito, lo cual es debido a un mal sellado de la misma. Además cuando se mide una celda se la expone a temperaturas altas cuando es iluminada y aunque este calentamiento sea por un periodo muy breve de tiempo, lo mismo se favorece la evaporación del electrolito. En general, el montaje de la celda es uno de los parámetros críticos para determinar su durabilidad y sobre el cual hay que trabajar para obtener buenos resultados.

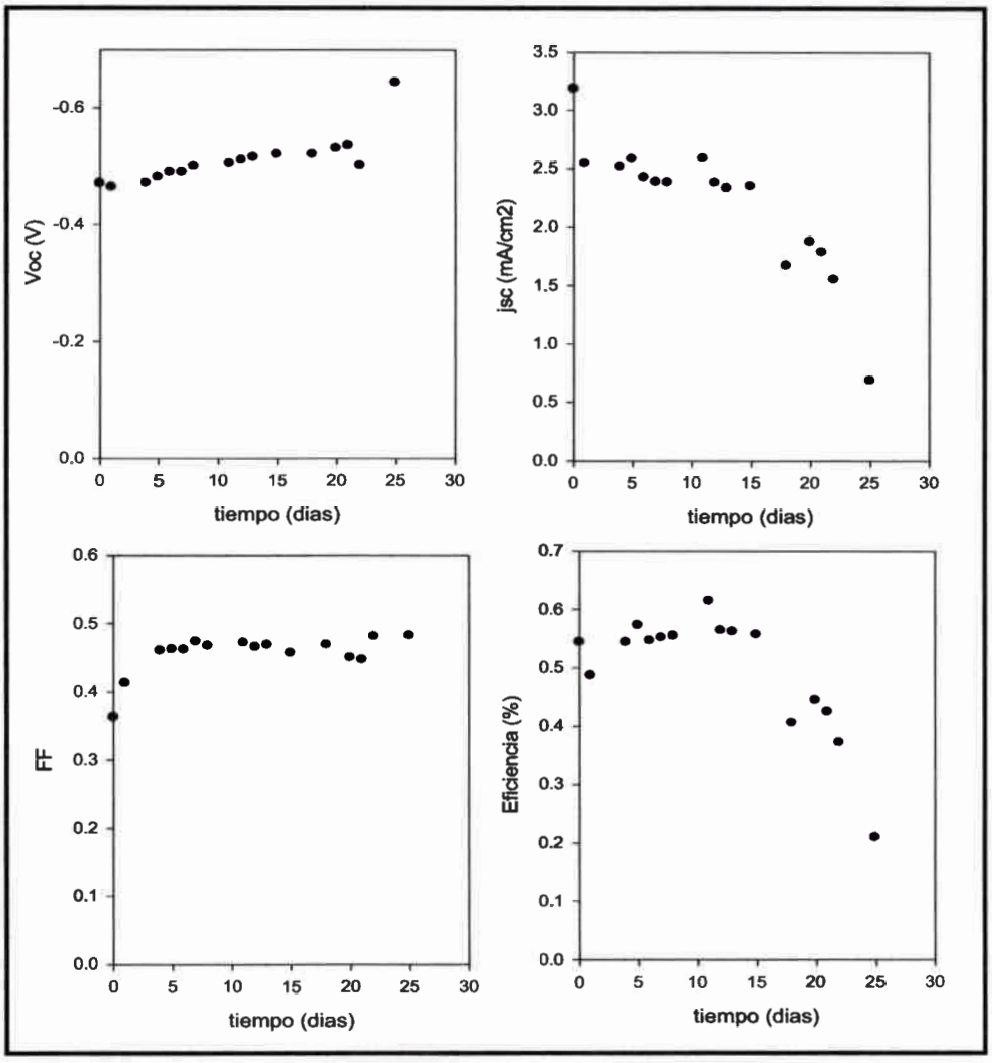


Figura 101: *Estabilidad de la celda con el tiempo.*

5.2.2.7.6- Curva Corriente-Potencial para celda solar sensibilizada por puntos cuánticos coloidales de CdSe-TOP.

En busca de optimizar el funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas por QD-CdSe-TOP se han realizado medidas de voltaje de circuito abierto, corriente de

cortocircuito, factor de forma y eficiencia sobre celdas conteniendo diferentes componentes de lo cual se obtiene que:

Las celdas construidas con electrodos fabricados con pasta Dyesol (D = 300-400 nm), sensibilizadas con puntos cuánticos coloidales de CdSe-TOP adsorbidos por el método de adsorción directa durante 96 horas y la utilización de contraelectrodos de oro es la configuración que mejores resultados a dado.

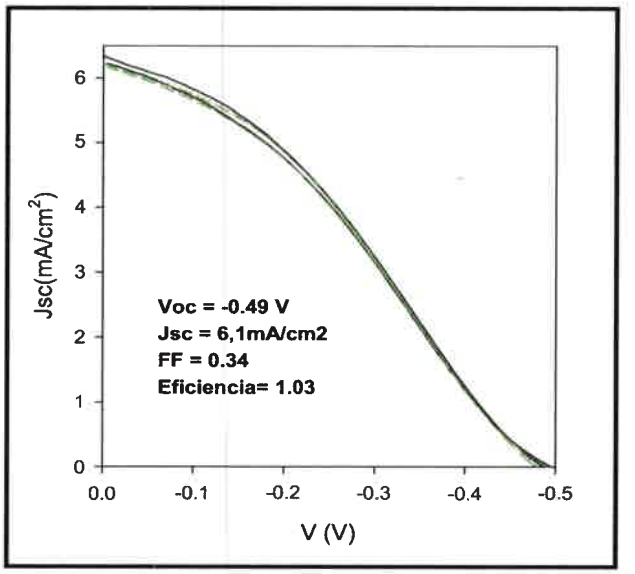


Figura 102: *Curva corriente-potencial para QDSSC sensibilizada con CdSe-TOP.*

Por lo tanto se realizó exitosamente la síntesis y caracterización de puntos cuánticos coloidales de seleniuro de cadmio. Además se evaluó su aplicación y funcionamiento en celdas solares sensibilizadas espectralmente, optimizando todos los parámetros que afectan el funcionamiento del dispositivo. En la ***Figura 102*** se puede observar la curva corriente-potencial para una celda construida de acuerdo lo obtenido en la búsqueda de la optimización. Los resultados encontrados son muy alentadores ya que se obtuvieron corrientes de 6,1 mA/cm^2 y eficiencias superiores al 1%, los cuales se convirtieron en los mejores resultados obtenidos para este tipo de sistemas hasta ese momento.[238]

5.3 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON SISTEMAS ORGÁNICOS DONOR-ESPACIADOR-ACEPTOR

Como se mencionó anteriormente una estrategia común para el diseño de colorantes orgánicos de alta eficiencia para DSSC es la unión de un sistema Donor/Aceptor (DA) de electrones a través de un espaciador conjugado, conteniendo un grupo de anclaje hacia la superficie de TiO_2 (por ejemplo, un grupo carboxilato) integrado en la parte aceptora de la molécula.[239] Cuando estas moléculas bipolares son irradiadas generan estados de transferencia de carga intramolecular, que pueden inyectar electrones en la banda de conducción del TiO_2. La orientación preferencial del colorante sobre la superficie no solo mejora la transferencia de carga sino que además mantiene la parte donora foto-oxidada a una cierta distancia de los electrones inyectados, disminuyendo el deterioro del funcionamiento de la DSSC por recombinación de los electrones. Utilizando esta estrategia, en la actualidad se han desarrollado y utilizado muchos colorantes bipolares libres de metal como sensibilizadores eficientes en DSSC. [240-244]

Para el diseño de colorantes orgánicos de alta eficiencia, se emplea generalmente la subunidad difenilamina (DPA) como sistema donor de electrones, mientras que el ácido cianoacrílico es utilizado como sistema aceptor de electrones, a la vez que funciona como grupo de anclaje.[245-248] Además, la variación del espaciador que conecta la parte donora y aceptora de electrones tiene un remarcable efecto sobre la eficiencia en corriente por fotón incidente (IPCE) y sobre la eficiencia de conversión de energía.[249]

La naturaleza del espaciador en el colorante no solo afecta la región de luz absorbida por la DSSC, sino también el grado de transferencia electrónica del colorante en estado excitado hacia la superficie del óxido. Una estrategia común para lograr una eficiente recolección de energía solar es el uso de espaciadores π conjugados extensos, tal que el espectro de absorción se extienda hasta el rojo. [239] Sin embargo, la presencia de estructuras alargadas puede producir agregación, y por lo tanto, autodesactivación e ineficiente inyección de electrones en el TiO_2. [247,250] Este proceso de deterioro puede ser evitado, o suprimido, cuando las moléculas de colorante forman estructuras que impiden la agregación.

La unión de dos cromóforos perpendicularmente mediante un átomo hibridizado sp^3 en una configuración "spiro" permite retener las propiedades electrónicas individuales como lo son la absorción y la emisión, a la vez que el elevado impedimento estérico, resultante de la rigidez estructural, suprime eficientemente las interacciones intermoleculares, disminuyendo consecuentemente la tendencia a formar agregados.[251]

5.3.1 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON NSD1

5.3.1.1 – ESTRUCTURA MOLECULAR DE NSD1

La molécula **NSD1** tiene como grupo donor de electrones la difenilamina, como espaciador un grupo fenilo y como aceptor y grupo de anclaje el ácido cianoacrílico. La misma ha sido sintetizada en colaboración con el grupo de síntesis del departamento de química de la UNRC dirigido por el Dr. Edgardo Durantini.

En la ***Figura 103*** se puede observar la estructura de **NSD1.**

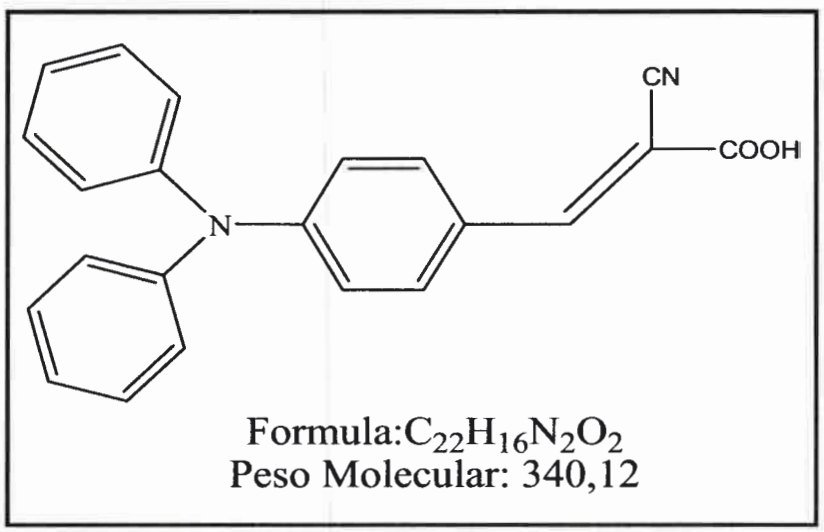


Figura 103: *Estructura de NSD1*

5.3.1.2 - ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR. CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE ORBITALES MOLECULARES.

En la *Figura 104* se puede observar el arreglo espacial de NSD1. Como se mencionó anteriormente, el grupo D-A está unido por un sistema π conjugado que permite la conductividad electrónica y la extensión del espectro de absorción en la zona del visible.

Por otra parte, se sabe que los grupos carboxílicos interaccionan con la superficie del TiO_2 a través de uniones mono o bidentadas[252,253] Por este motivo, se realizó el cálculo de la densidad de orbitales moleculares mediante cálculos semiempíricos AM1, para el estado fundamental y el estado excitado. En la *Figura 104* se puede observar que la densidad de orbitales HOMO es mayor sobre el grupo difenilamina, mientras que el LUMO está mayormente localizado sobre la unidad cianocrilato. Por lo tanto, es de esperar que NSD1 genere un estado de separación de cargas fotoestimulado cuya densidad de carga negativa se encuentre direccionada hacia la superficie del semiconductor, lo cual maximizaría el proceso de inyección de cargas. Es decir, la inyección de cargas fotoestimulada hacia el semiconductor, está favorecida por la transición electrónica direccional.

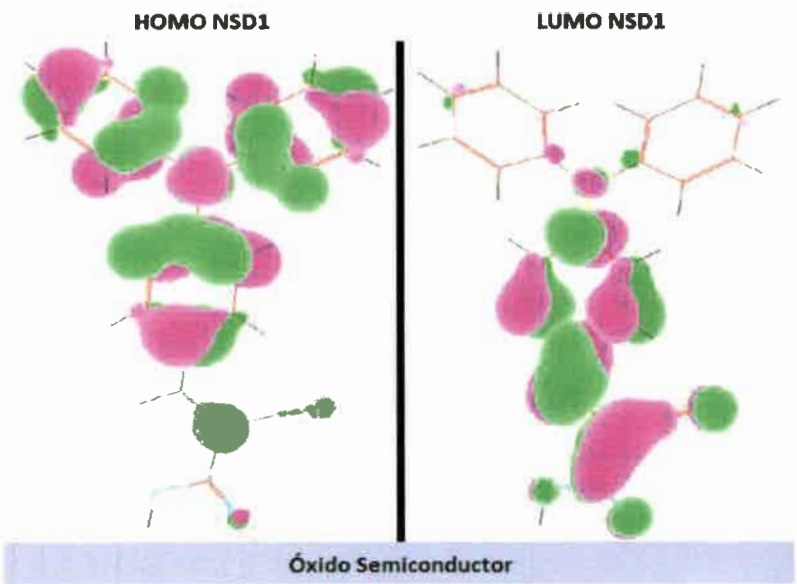


Figura 104: *Orbitales Moleculares (AM1) de NSD1.*

5.3.1.3 - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la ***Figura 105*** se muestra el espectro de absorción de **NSD1** en solución de ACN y 1,2-DCE, mientras que en la ***Figura 106*** se muestra el espectro de absorción de **NSD1** en

etanol y sobre electrodos FTO/TiO_2. En la ***Figura 105*** se observa que la molécula **NSD1** presenta 3 bandas, las dos primeras en 260 y 295 nm que pueden ser atribuidas a transiciones π–π^*, y otra a 395 nm que puede ser atribuida a un transferencia de carga intramolecular. Estas atribuciones se pueden hacer observando, también en la ***Figura 105***, el efecto que produce una disminución en la polaridad del solvente, ya que existe un fuerte corrimiento al rojo (20 nm) de la banda a 395 nm cuando se pasa de un solvente mas polar (ACN) a uno menos polar (1,2-DCE), lo cual se atribuye a una disminución en la solvatación de la molécula en estado fundamental.

En la ***Figura 106*** se puede observar que los espectros de absorción en solución y sobre el electrodo son idénticos. Sin embargo, sobre los electrodos la banda se ensancha y el máximo se desplaza 20 nm más al rojo en comparación con la solución. Este corrimiento hacia mayores longitudes de onda es debido a las interacciones que existen entre la molécula y el electrodo sobre el cual esta adsorbida.

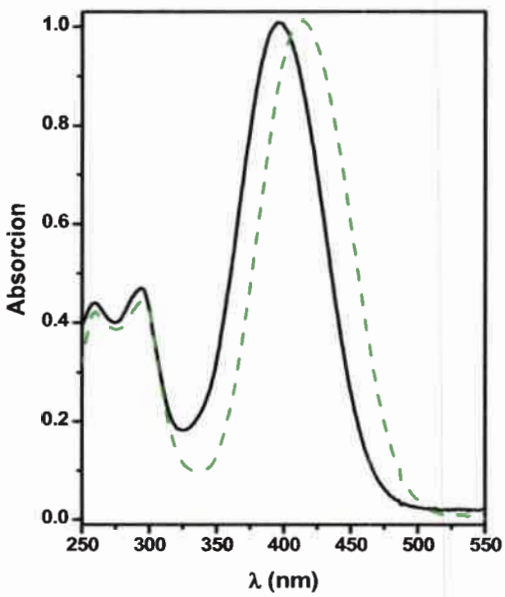


Figura 105: *Espectros de absorción de* ***NSD1****: en solución de ACN, (—) y 1,2-DCE (----).*

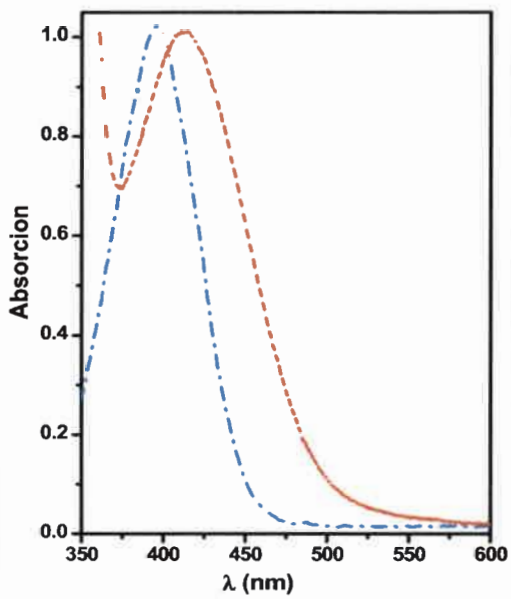


Figura 106: *Espectros de absorción de* ***NSD1****: en solución de etanol (-.-.-.-) y sobre electrodo FTO/TiO_2 (------).*

5.3.1.4 - ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

En la ***Figura 107*** se muestra el espectro de emisión junto al espectro de absorción de **NSD1**, en solución de ACN. La longitud de onda de excitación fue a 410 nm. Se puede observar que **NSD1** tiene un máximo a 550 nm.

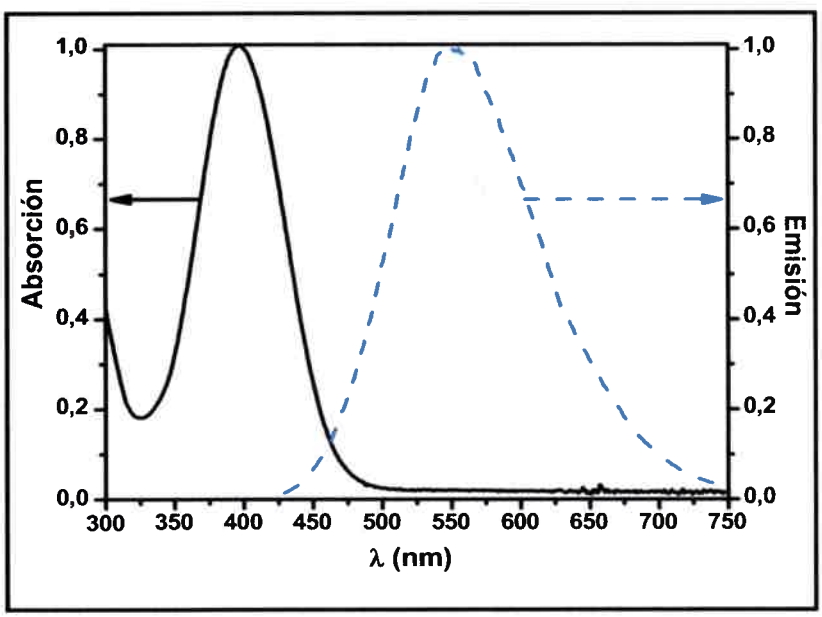


Figura 107: *Espectro de Absorción (—) y Emisión (-----) de NSD1 en ACN. λexc = 410nm.*

5.3.1.5 - ELECTROQUÍMICA

A fin de conocer el potencial redox de **NSD1** se realizaron medidas de voltametría de pulso diferencial (VPD) en solución de ACN, utilizando como electrolito soporte Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M. En la ***Figura 108*** se puede observar que el potencial de oxidación de **NSD1** fue de 0.70 V vs la cupla Ferroceno/Ferrocinio, la cual fue utilizada como referencia interna (0.55 V vs ENH). El primer potencial de oxidación corresponde al nivel de energía HOMO de **NSD1**.

A fin de caracterizar los procesos redox que ocurren sobre el electrodo se utilizo la técnica de voltametria cíclica (VC). Como se puede observar en la ***Figura 109***, el proceso electroquímico involucrado es un proceso en el cual asociada a la transferencia heterogénea de carga existe una reacción química acoplada. De acuerdo con lo visto anteriormente para este tipo de moléculas, es muy probable que esta reacción química se deba a la dimerización de dos cationes radicales de trifenilamina para dar lugar a la formación de tetrafenilbencidina. [254]

Cabe aclarar que los potenciales redox son obtenidos a partir de VPD, ya que es más fácil evaluarlos por esta técnica, pero también utilizamos VC para observar el comportamiento de la molécula porque es más descriptiva acerca de los procesos que ocurren sobre el electrodo.

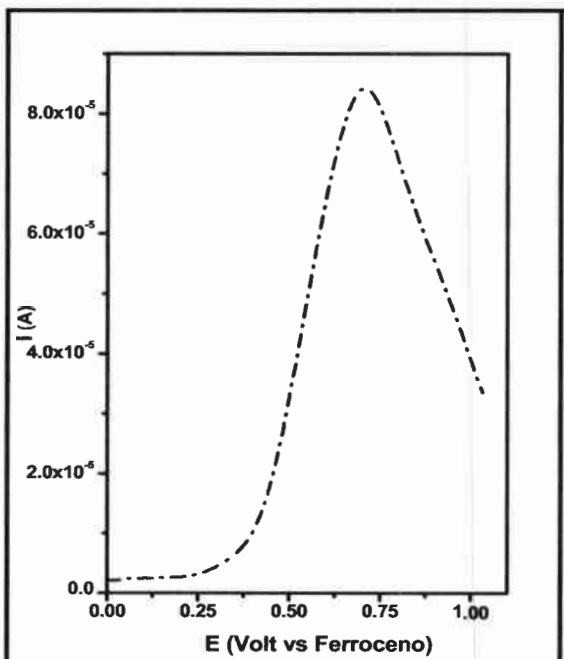


Figura 108: *Voltametría de Pulso Diferencial de* ***NSD1*** *en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

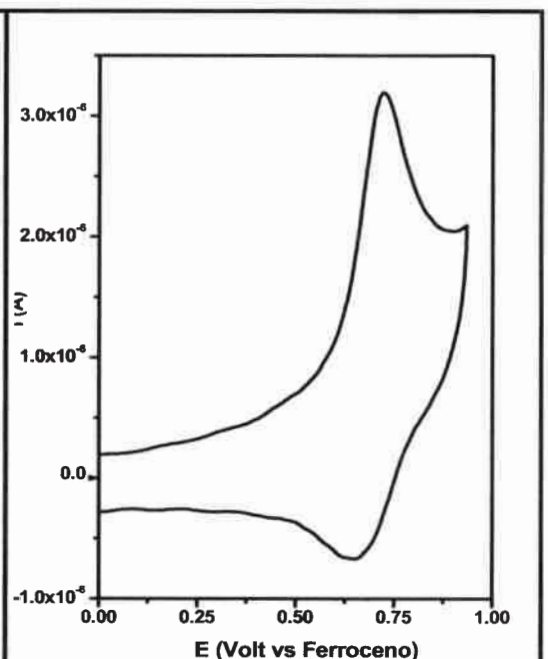


Figura 109: *Voltametría cíclica de* ***NSD1****, en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

5.3.1.6 - ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Antes de proceder al armado y medición de las celdas solares sensibilizadas por **NSD1** es conveniente analizar si los procesos de transferencia de carga serán efectivos, para lo cual es fundamental conocer las posiciones de los niveles energéticos involucrados del oxido nanoestructurado, el electrolito redox y el sensibilizador a utilizar.

Los niveles energéticos HOMO y LUMO pueden ser calculados a partir de los datos obtenidos electroquímicamente y a partir de los espectros de absorción y de emisión.

Así, para **NSD1** se tiene que:

- La posición del nivel HOMO es de 1.25 V vs ENH, obtenido a partir de DPV. (0.7 V vs Ferroceno y Ferroceno: 0.55 V vs ENH).
- La diferencia de energía entre los niveles energéticos HOMO y LUMO es de 2.63 eV (aproximadamente 472 nm), obtenido de la media de los máximos de absorción y emisión en ACN.
- La posición del nivel LUMO es de -1.38 V vs NHE (HOMO $-E_g$ = 1.25 V-2.63 V).

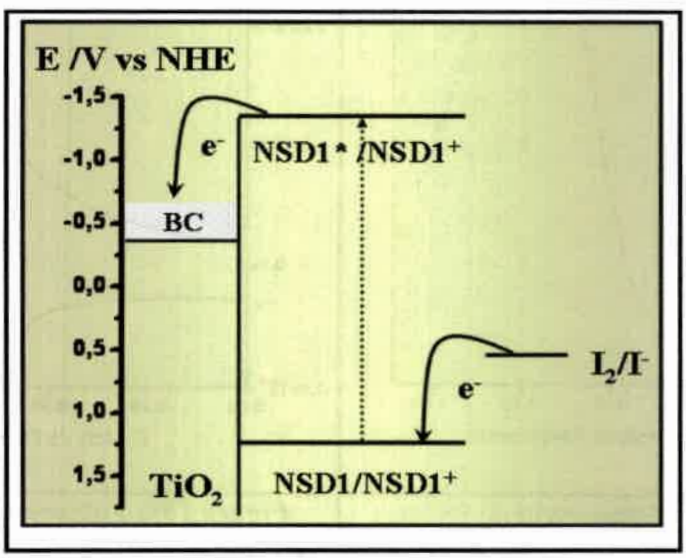


***Figura 110**: Diagrama de energía para NSD1.*

En la ***Figura 110*** se puede observar el diagrama de energía correspondiente a **NSD1.** Mediante el análisis del mismo se puede observar que los procesos de inyección de electrones desde el estado excitado de **NSD1** hacia la banda de conducción del óxido de titanio y la reducción del colorante a partir de la cupla redox I^-/I_3^- son energéticamente factibles asegurando el funcionamiento teórico de la celda solar.

5.3.1.7 - FOTOELECTROQUÍMICA

En la ***Figura 111*** se muestra el espectro de eficiencia de generación de corriente por fotón incidente (IPCE) obtenido para una celda solar utilizando como sensibilizador la molécula **NSD1.** Para obtener este espectro se repite el mismo procedimiento que se explico anteriormente para la molécula **CLNT** en la sección **5.1.3.6- *Fotoelectroquímica***

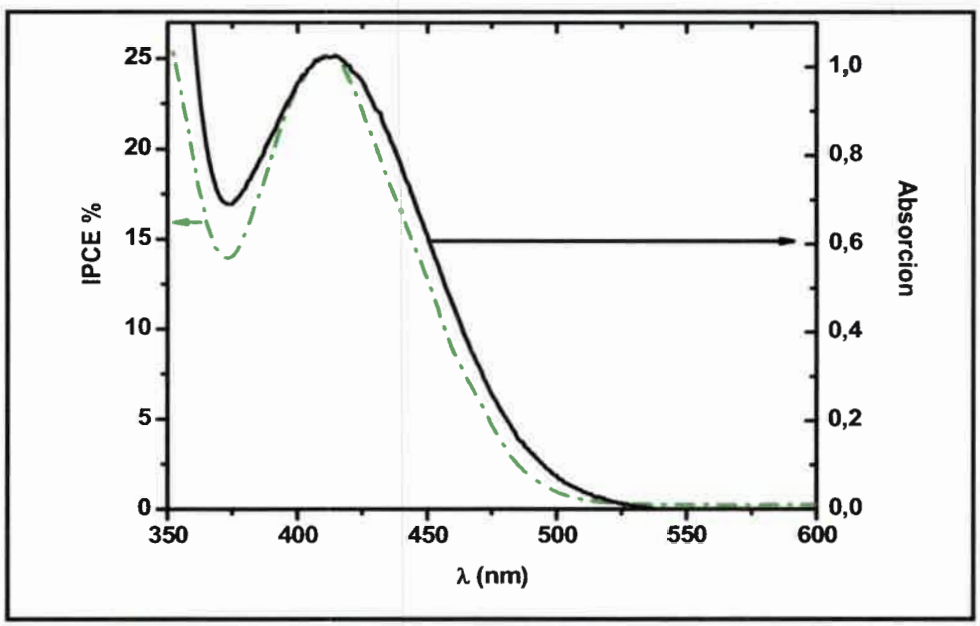


Figura 111: *Espectro de fotocorriente, IPCE (--¨--¨--) de* ***NSD1****.*
Espectro de absorción de ***NSD1*** *sobre electrodo (——).*

Como puede observarse en la ***Figura 111*** el IPCE coincide con el espectro de absorción de la molécula orgánica, confirmando de esta manera que tiene lugar la fotosensibilización por parte de **NSD1**.

5.3.1.8 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía se midieron las curvas Corriente-Potencial bajo luz solar simulada en condiciones de AM 1.5G para la celda solar sensibilizada con **NSD1**, como se muestra en la ***Figura 112***. Inserta dentro del mismo gráfico se puede observar la fotografía de una celda sensibilizada con **NSD1**.

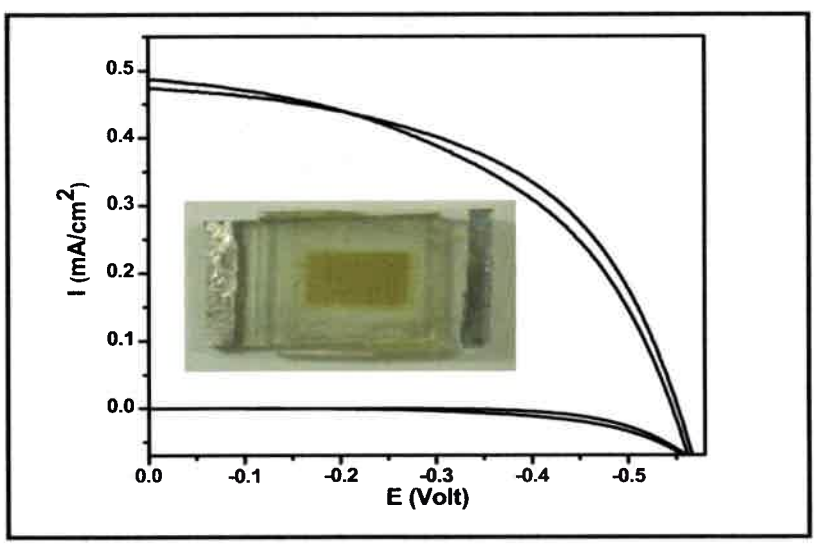


Figura 112: *Medida de curva Corriente-Potencial para* ***NSD1.***

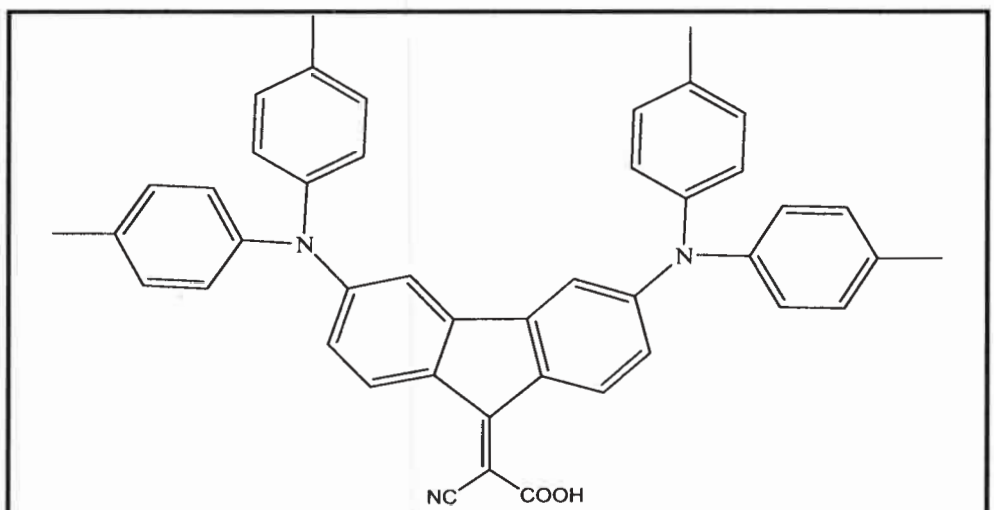
Los datos obtenidos son:

- Jsc (Densidad de corriente de cortocircuito) = 0.48 mA/cm^2
- Voc (Voltaje de Circuito abierto) = - 0.55 V
- FF (Factor de forma) = 0.47
- η (Eficiencia) = 0.12%

5.3.2 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON NSD2

5.3.2.1 – ESTRUCTURA MOLECULAR DE NSD2

La molécula **NSD2** tiene dos grupos difenilamina como donor de electrones, como espaciador un grupo fluoreno y como aceptor y grupo de anclaje el ácido cianoacrílico (La estructura de esta molécula asemeja dos unidades de NSD1). La misma ha sido sintetizada en colaboración con el grupo de síntesis del departamento de química de la universidad nacional de Taiwan dirigido por el Dr. Ken-Tsung Wong. En la ***Figura 113*** se puede observar la estructura de **NSD2.**



Fórmula: $C_{44}H_{35}N_3O_2$
Peso Molecular: 637,27

Figura 113: *Estructura de* ***NSD2***

5.3.2.2 - ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR. CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE ORBITALES MOLECULARES.

En la *Figura 114* se puede observar el arreglo espacial de NSD2. En este caso, al igual que para NSD1, los grupos D están unidos al A por un sistema π conjugado que

permite la conductividad electrónica y la extensión del espectro de absorción en la zona del visible, solo que a diferencia de NSD1, aquí tenemos dos sistemas D, que están conjugados con A, por lo tanto la absorción en la región visible es mayor.

Con la finalidad de observar la distribución de densidad orbital del EF y del EE, se realizaron los cálculos correspondientes, mediante el método semiempírico AM1. En la *Figura 114* se puede observar que la densidad de orbitales HOMO es mayor sobre los grupos difenilamina, mientras que el LUMO está mayormente localizado sobre la unidad cianocrilato. Por lo tanto, es de esperar que NSD2 genere un estado de separación de cargas fotoestimulado cuya densidad de carga negativa se encuentre direccionada hacia la superficie del semiconductor, lo cual maximizaría el proceso de inyección de cargas.

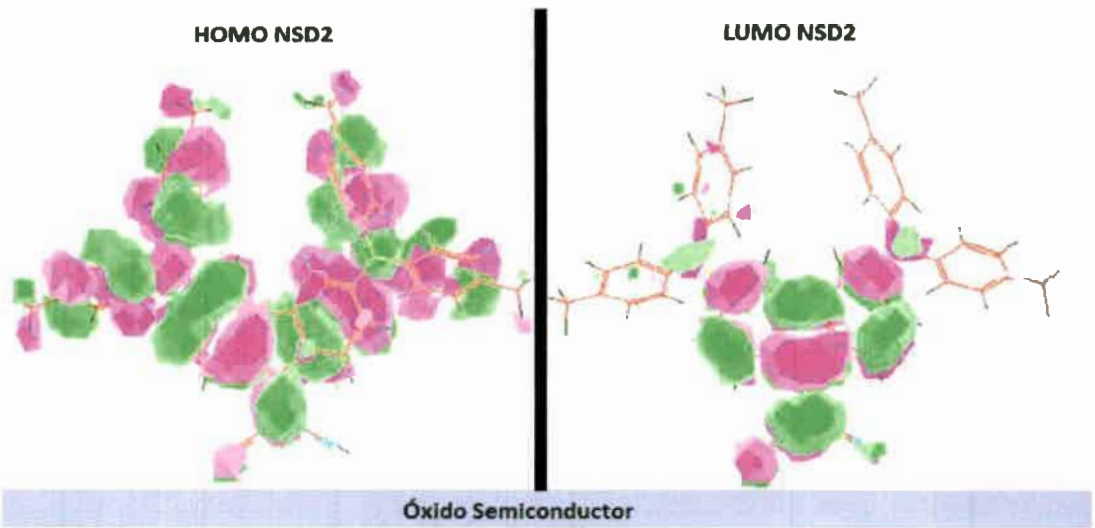


Figura 114: *Orbitales Moleculares (AM1) de NSD2.*

5.3.2.3 - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la ***Figura 115*** se muestra el espectro de absorción de **NSD2** en solución de ACN y 1,2-DCE, mientras que en la ***Figura 116*** se muestra el espectro de absorción de **NSD2** en etanol y sobre electrodos FTO/TiO_2. En la ***Figura 115*** se observa que la molécula **NSD2**

presenta 4 bandas, a 260, 290, 340 y 460 nm. Las dos primeras bandas en 260 y 290 nm pueden ser atribuidas a transiciones π–π^*, mientras que las bandas a 340 y 460 nm pueden ser atribuidas a un transferencia de carga intramolecular. Estas atribuciones se pueden hacer observando, también en la ***Figura 115***, el efecto que produce una disminución en la polaridad del solvente, ya que existe un fuerte corrimiento al rojo (15 nm para la banda a 340 y de 30 nm para la banda a 460 nm) cuando se pasa de un solvente mas polar (ACN) a uno menos polar (1,2-DCE), lo cual se atribuye a una disminución en la solvatación de la molécula en estado fundamental.

En la ***Figura 116*** se puede observar que los espectros de absorción en solución y sobre el electrodo son idénticos. Sin embargo, sobre los electrodos la banda se ensancha y el máximo se desplaza 20 nm más al rojo en comparación con la solución. Este corrimiento hacia mayores longitudes de onda es debido a las interacciones que existen entre la molécula y el electrodo sobre el cual esta adsorbida.

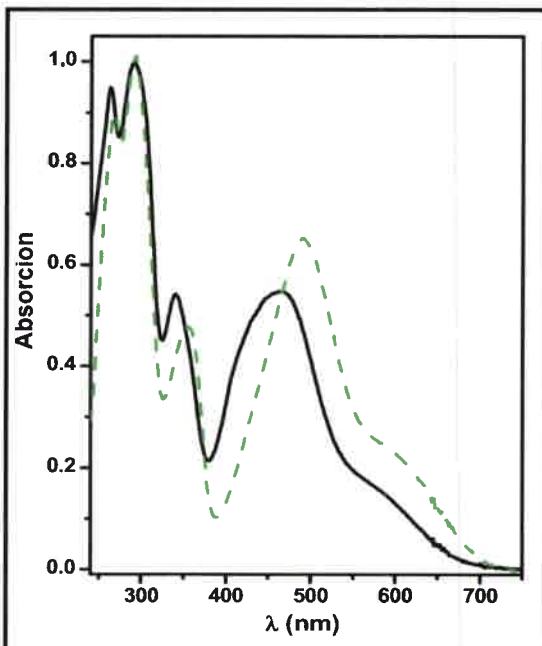


Figura 115: *Espectros de absorción de* ***NSD2****: en solución de ACN, (—) y 1,2-DCE (- - - - -)*

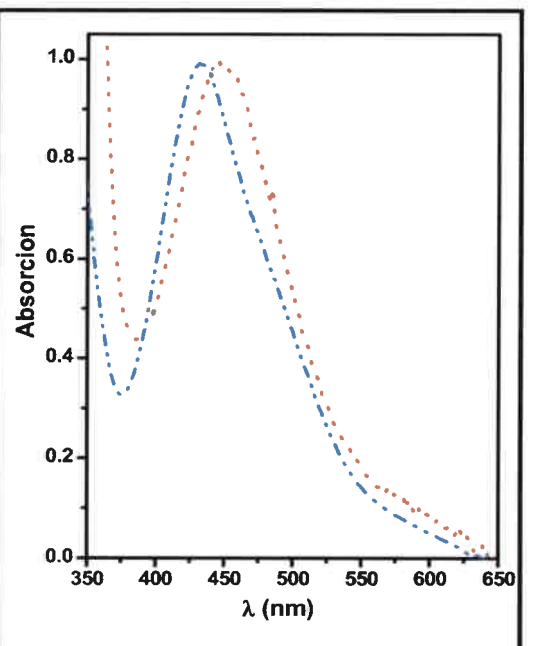


Figura 116: *Espectros de absorción de* ***NSD2****: en solución de etanol (-.-.-.-) y sobre electrodo FTO/TiO_2 (.....).*

5.3.2.4 - ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

En este caso la molécula **NSD2** no presenta emisión, al menos en los máximos de absorción señalados en ACN. Este efecto posiblemente se deba a que la poca rigidez de la molécula permite una efectiva relajación vibracional de la misma, y por lo tanto un decaimiento no radiativo, disminuyendo o anulando consecuentemente la relajación por fluorescencia.

5.3.2.5 - ELECTROQUÍMICA

A fin de conocer el potencial redox de **NSD2** se realizaron medidas de voltametría de pulso diferencial (VPD) en solución de ACN, utilizando como electrolito soporte Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M. En la ***Figura 117*** se puede observar que existen dos picos de oxidación de **NSD2**, el primero a 0.65 V y el segundo a 0.76 V vs la cupla Ferroceno/Ferrocinio, la cual fue utilizada como referencia interna (0.55 V vs ENH). El primer potencial de oxidación corresponde al nivel de energía HOMO de **NSD2**.

A fin de caracterizar los procesos redox que ocurren sobre el electrodo se utilizo la técnica de voltametria cíclica (VC). Como se puede observar en la ***Figura 118***, los procesos electroquímicos involucrados son procesos reversibles, y corresponden a la formación del catión y dicatión radical, respectivamente. A diferencia de lo ocurrido para **NSD1**, **NSD2** posee grupos metilo en los sitios activos para la formación de la tetrafenilbencidina, lo cual le otorga la reversibilidad química que no posee **NSD1**.

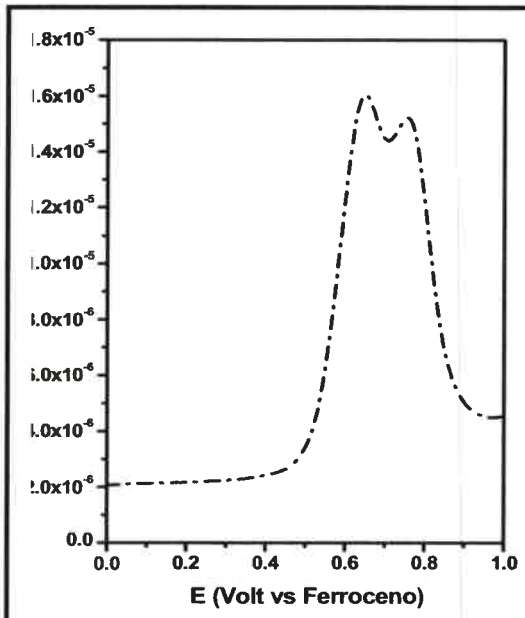


Figura 117: *Voltametría de Pulso Diferencial de* ***NSD2*** *en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

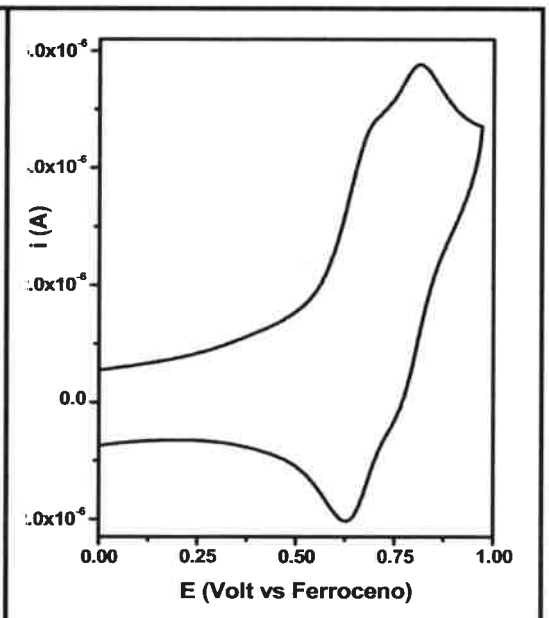


Figura 118: *Voltametría cíclica de* ***NSD2****, en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

5.3.2.6 - ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

De acuerdo a nuestro procedimiento habitual, en el siguiente paso realizamos el análisis energético de los procesos de transferencia de carga para comprender el funcionamiento de la celda. Además, como se explicó anteriormente, los niveles energéticos HOMO y LUMO de **NSD2** pueden ser calculados a partir de los datos obtenidos electroquímicamente y de los espectros de absorción.

Así, para **NSD2** se tiene que:

- La posición del nivel HOMO es de 1.2 V vs ENH, obtenido a partir de DPV. (0.65 V vs Ferroceno y Ferroceno: 0.55 V vs ENH).

- La diferencia de energía entre los niveles energéticos HOMO y LUMO es de 1.9 eV (aproximadamente 650 nm), obtenido de la cola del máximo de absorción en ACN.
- La posición del nivel LUMO es de -0.7 V vs NHE (HOMO $-E_g$ = 1.2 V-1.9 V).

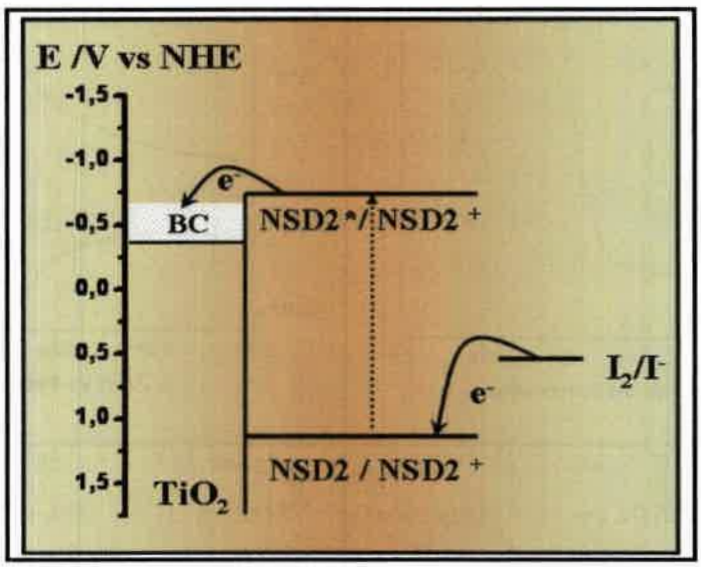


Figura 119: *Diagrama de energía para NSD2.*

En la ***Figura 119*** se puede observar el diagrama de energía correspondiente a **NSD2**. Mediante el análisis del mismo se puede observar que los procesos de inyección de electrones desde el estado excitado de **NSD2** hacia la banda de conducción del óxido de titanio y la reducción del colorante a partir de la cupla redox I^-/I_3^- son energéticamente factibles asegurando el funcionamiento teórico de la celda solar.

5.3.2.7 - FOTOELECTROQUÍMICA

En la ***Figura 120*** se muestra el espectro de eficiencia de generación de corriente por fotón incidente (IPCE) obtenido para una celda solar utilizando como sensibilizador la molécula **NSD2**. Para obtener este espectro se repite el mismo procedimiento que se explico anteriormente para la molécula **CLNT** en la sección **5.1.3.6- *Fotoelectroquimica***

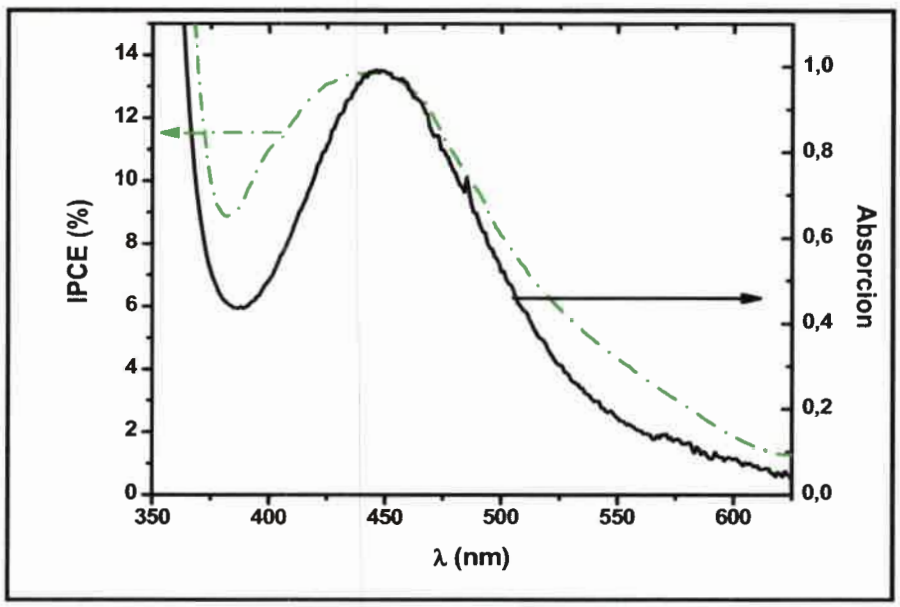


Figura 120: *Espectro de fotocorriente, IPCE (-- -- --) de NSD2. Espectro de absorción de* ***NSD2*** *sobre electrodo (——).*

Como puede observarse en la ***Figura 120*** el IPCE coincide con el espectro de absorción de la molécula orgánica, confirmando de esta manera que tiene lugar la fotosensibilización por parte de **NSD2.**

5.3.2.8 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía se midió la curva Corriente-Potencial bajo luz solar simulada en condiciones de AM 1.5G para la celda solar sensibilizada con **NSD2**.

Los datos obtenidos son:

- Jsc (Densidad de corriente de cortocircuito) = 0.58 mA/cm^2
- Voc (Voltaje de Circuito abierto) = - 0.575 V
- FF (Factor de forma) = 0.61
- η (Eficiencia) = 0.2%

En la ***Figura 121*** se puede observar la curva Corriente-Potencial obtenida. Inserta dentro del mismo gráfico se puede observar la fotografía de una celda sensibilizada con **NSD2.**

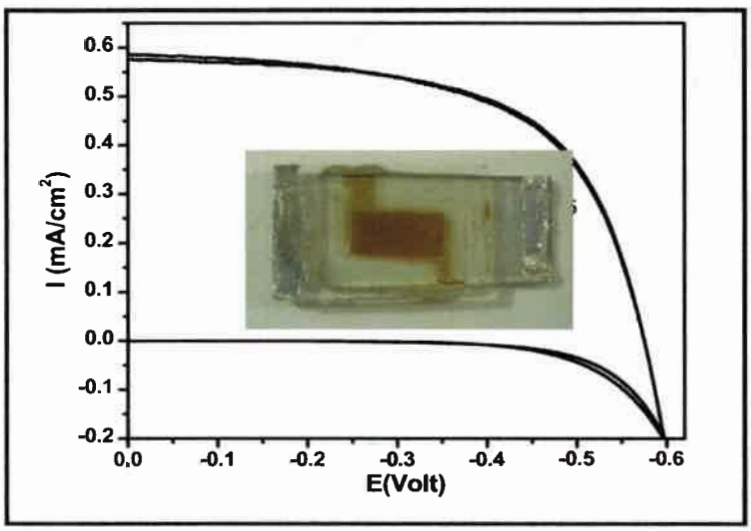


Figura 121: *Medida de curva Corriente-Potencial para* ***NSD2.***

5.3.3 - CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON SSD1

5.3.3.1 – ESTRUCTURA MOLECULAR DE SSD1

La molécula **SSD1** tiene la unidad difenilamina como grupo donor de electrones, como espaciador un grupo fluoreno y como aceptor y grupo de anclaje el ácido cianoacrilico. Esta descripción corresponde a la mitad de la molécula, la otra mitad es una unidad exactamente igual que está unida a la primera por un carbono sp^3, lo que le otorga la configuración spiro. Otra descripción apropiada para este tipo de molécula es considerar que tiene dos unidades difenilamina como donor de electrones, dos unidades de ácido cianoacrílico como aceptor y grupo de anclaje y como espaciador la unidad spirobifluoreno.

En la ***Figura 122*** se puede observar la estructura de **SSD1.** Esta molécula ha sido sintetizada en colaboración con el grupo de síntesis del departamento de química de la universidad nacional de Taiwan dirigido por el Dr. Ken-Tsung Wong.

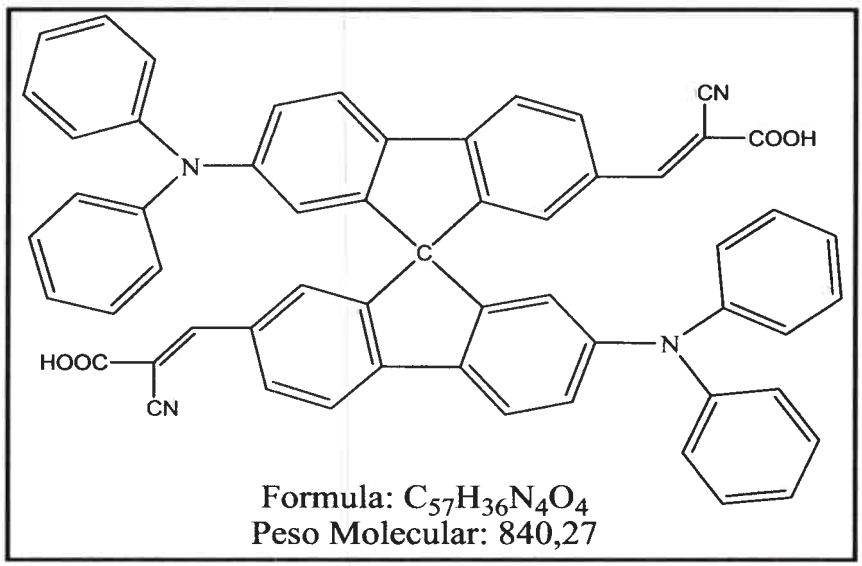


Figura 122: *Estructura de SSD1*

5.3.3.2 - ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR. CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE ORBITALES MOLECULARES.

En la *Figura 123* se puede observar el arreglo espacial de SSD1. Como se mencionó anteriormente, la mitad de la molécula es un grupo D unido al A por un sistema π conjugado compuesto por anillos fluorenos. Este bloque se encuentra unido perpendicularmente a otro igual mediante un carbono sp^3 en una conformación spiro.

Como se sabe que los grupos carboxílicos interaccionan con la superficie del TiO_2 a través de uniones mono o bidentadas, es de esperar que la presencia de dos grupos carboxílicos permita una mejor adsorción de SSD1 sobre el semiconductor de óxido nanoestructurado y por lo tanto una mayor inyección de electrones. Por este motivo, se realizó el cálculo de la densidad de orbitales moleculares mediante cálculos semiempíricos AM1, para el EF y el EE. En la *Figura 123* se puede observar que la densidad de orbitales HOMO es mayor sobre los grupos difenilamina, mientras que el LUMO está mayormente localizado sobre las unidades cianocrilatos. Por lo tanto, es de esperar que SSD1 genere un estado de separación de cargas fotoestimulado cuya densidad de carga negativa se encuentra direccionada hacia la superficie del semiconductor, lo cual maximizaría el proceso de inyección de cargas. Además, la configuración spiro da una ventaja adicional, mantiene la parte donora de electrones alejada del óxido semiconductor, evitando de esta forma la recombinación de los electrones inyectados.

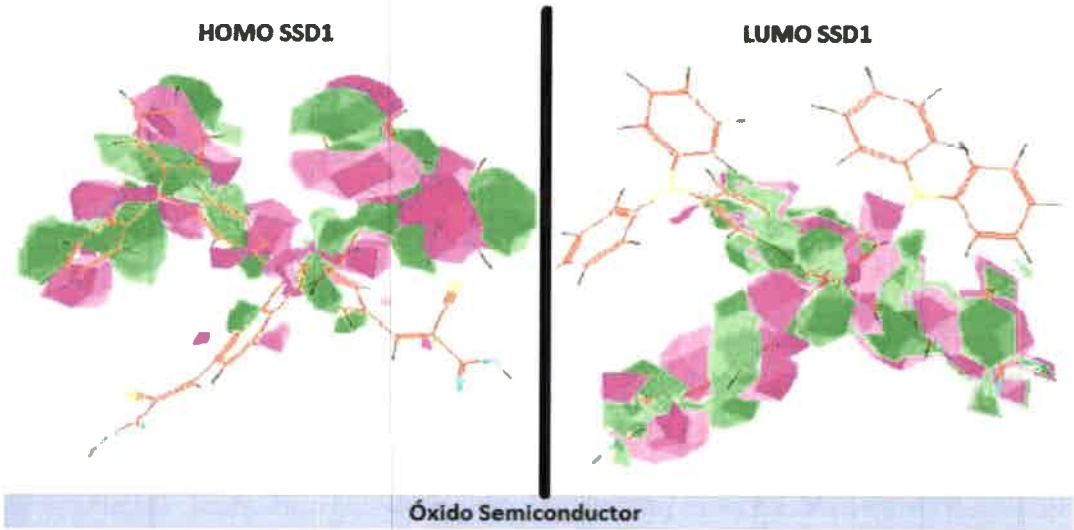


Figura 123: *Orbitales Moleculares (AM1) de SSD1.*

5.3.3.3 - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la ***Figura 124*** se muestra el espectro de absorción de **SSD1** en solución de ACN y 1,2-DCE, mientras que en la ***Figura 125*** se muestra el espectro de absorción de **SSD1** en etanol y sobre electrodos FTO/TiO_2. En la ***Figura 124*** se observa que la molécula **SSD1** presenta 2 bandas, a 300 y 425 nm. La primer banda en la región ultravioleta puede ser atribuida a una transición π–π^*, mientras que la banda a 425 nm, en la región visible puede ser atribuida a un transferencia de carga intramolecular. Esta atribución se pueden hacer observando, también en la ***Figura 124***, el efecto que produce una disminución en la polaridad del solvente, ya que existe un fuerte corrimiento al rojo (32 nm) cuando se pasa de un solvente mas polar (ACN) a uno menos polar (1,2-DCE), lo cual se atribuye a una disminución en la solvatación de la molécula en estado fundamental.

En la ***Figura 125*** se puede observar que los espectros de absorción en solución y sobre el electrodo son idénticos. Sin embargo, sobre los electrodos la banda se ensancha y el máximo se desplaza 17 nm más al rojo en comparación con la solución. Este corrimiento

hacia mayores longitudes de onda es debido a las interacciones que existen entre la molécula y el electrodo sobre el cual esta adsorbida.

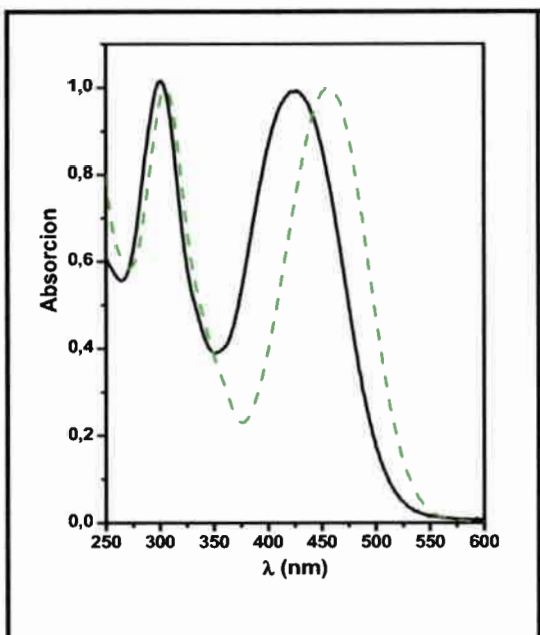


Figura 124: *Espectros de absorción de* ***SSD1****: en solución de ACN, (—) y 1,2-DCE (——).*

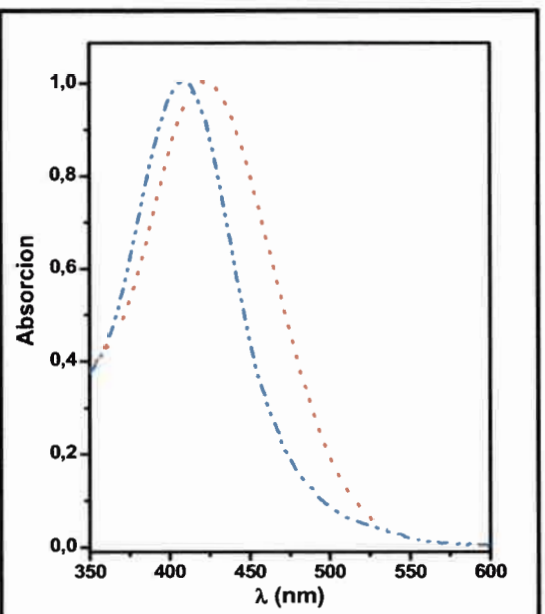


Figura 125: *Espectros de absorción de* ***SSD1****: en solución de etanol (-.-.-.-) y sobre electrodo FTO/TiO_2 (.....).*

5.3.3.3 - ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

En la ***Figura 126*** se muestra el espectro de emisión junto al espectro de absorción de **SSD1**, en solución de ACN. La longitud de onda de excitación fue de 390 nm. Se puede observar que **SSD1** tiene un máximo a 545 nm.

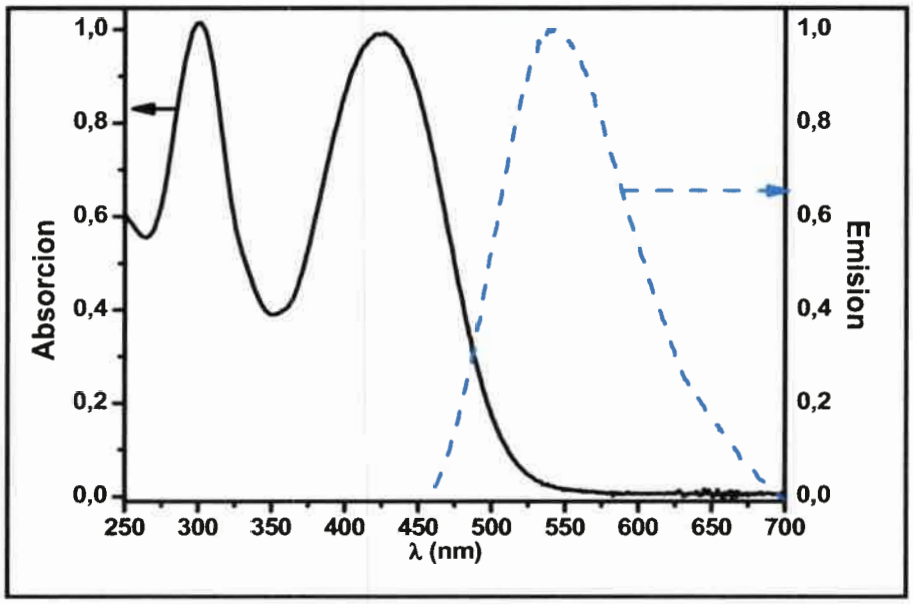


Figura 126: *Espectro de Absorción (—) y Emisión (-----) de SSD1 en ACN.* $\lambda exc = 390nm$.

5.3.3.4 - ELECTROQUÍMICA

A fin de conocer el potencial redox de **SSD1** se realizaron medidas de voltametría de pulso diferencial (VPD) en solución de ACN, utilizando como electrolito soporte Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M. En la ***Figura 127*** se puede observar que el potencial de oxidación de **SSD1** fue de 0.53 V vs la cupla Ferroceno/Ferrocinio, la cual fue utilizada como referencia interna (0.55 V vs ENH). El primer potencial de oxidación corresponde al nivel de energía HOMO de **SSD1**.

A fin de caracterizar los procesos redox que ocurren sobre el electrodo se utilizo la técnica de voltametría cíclica (VC). Como se puede observar en la ***Figura 128***, el proceso electroquímico involucrado es un proceso reversible, y corresponde a la formación del catión radical.

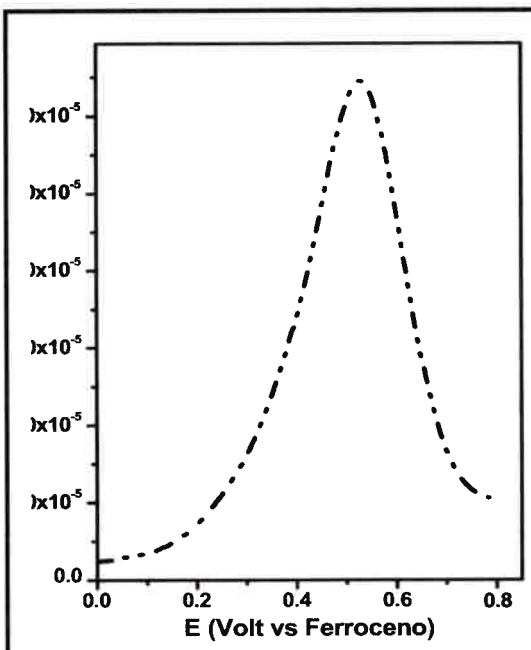


Figura 127: *Voltametría de Pulso Diferencial de* ***SSD1*** *en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

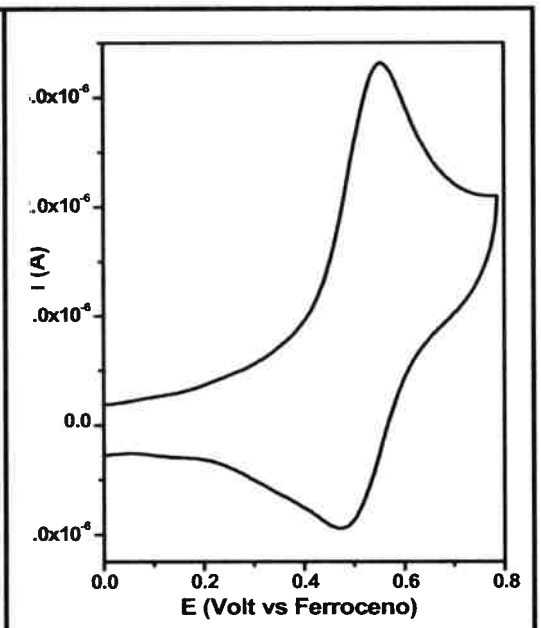


Figura 128: *Voltametría cíclica de* ***SSD1****, en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

5.3.3.5 - ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

De acuerdo a nuestro procedimiento habitual, en el siguiente paso realizamos el análisis energético de los procesos de transferencia de carga para comprender el funcionamiento de la celda. Además, como se explicó anteriormente, los niveles energéticos HOMO y LUMO de **SSD1** pueden ser calculados a partir de los datos obtenidos electroquímicamente y de los espectros de absorción y emisión.

Así, para **SSD1** se tiene que:

- La posición del nivel HOMO es de 1.08 V vs ENH, obtenido a partir de DPV. (0.53 V vs Ferroceno y Ferroceno: 0.55 V vs ENH).

- La diferencia de energía entre los niveles energéticos HOMO y LUMO es de 2.55 eV (aproximadamente 485 nm), obtenido de la media de los máximos de absorción y emisión en ACN.
- La posición del nivel LUMO es de -1.47 V vs NHE (HOMO $-E_g$ = 1.08 V-2.55 V).

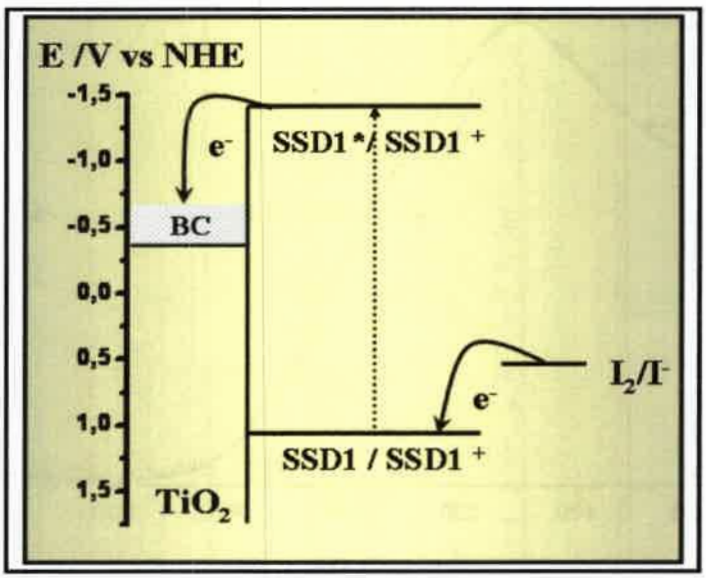


Figura 129: *Diagrama de energía para SSD1.*

En la ***Figura 129*** se puede observar el diagrama de energía correspondiente a **SSD1**. Mediante el análisis del mismo se puede observar que los procesos de inyección de electrones desde el estado excitado de **SSD1** hacia la banda de conducción del óxido de titanio y la reducción del colorante a partir de la cupla redox I^-/I_3^- son energéticamente factibles asegurando el funcionamiento teórico de la celda solar.

5.3.3.6- FOTOELECTROQUÍMICA

En la ***Figura 130*** se muestra el espectro de eficiencia de generación de corriente por fotón incidente (IPCE) obtenido para una celda solar utilizando como sensibilizador la

molécula **SSD1**. Para obtener este espectro se repite el mismo procedimiento que se explico anteriormente para la molécula **CLNT** en la sección **5.1.3.6-** ***Fotoelectroquímica***

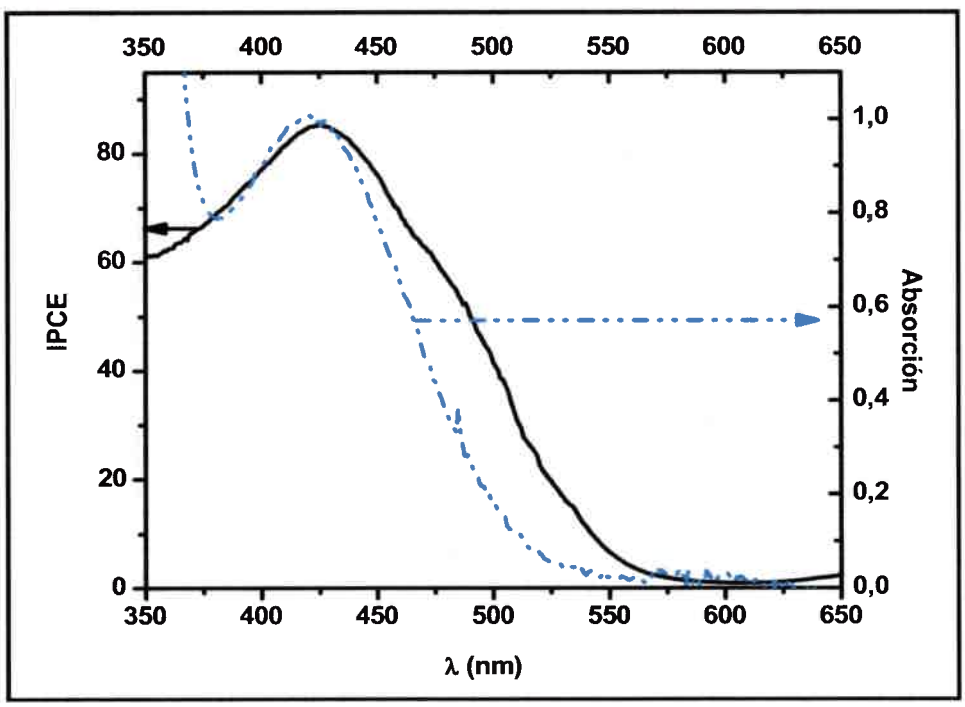


Figura 130: *Espectro de fotocorriente, IPCE (——) de SSD1.*
Espectro de absorción de ***SSD1*** *sobre electrodo (--"--"--).*

Como puede observarse en la ***Figura 130*** el IPCE coincide con el espectro de absorción de la molécula orgánica, confirmando de esta manera que tiene lugar la fotosensibilización por parte de **SSD1**.

5.3.3.7- EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía se midió la curva Corriente-Potencial bajo luz solar simulada en condiciones de AM 1.5G para la celda solar

sensibilizada con **SSD1**, coo se observa en la ***Figura 131***.Ademas, inserta dentro del mismo gráfico se puede observar la fotografía de una celda sensibilizada con **SSD1.**

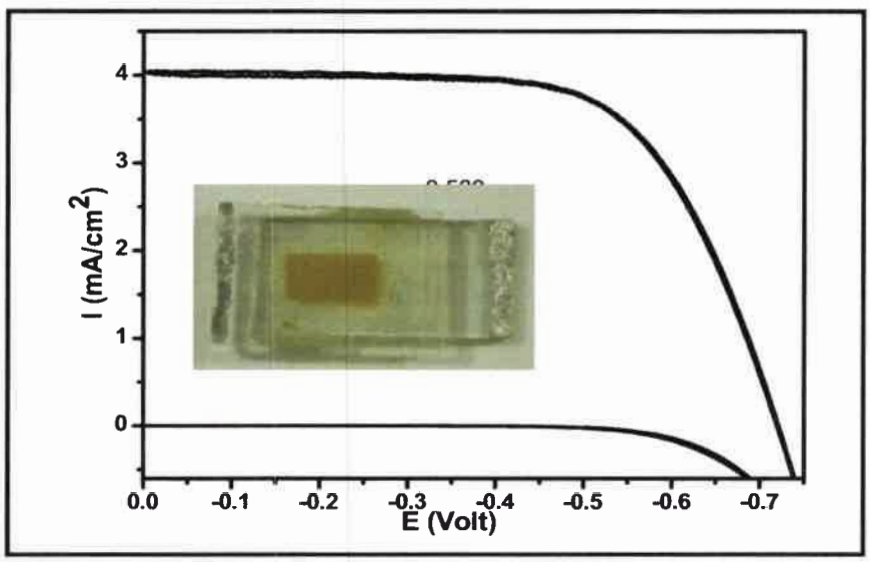


Figura 131: *Medida de curva Corriente-Potencial para* ***SSD1.***

Los datos obtenidos para **SSD1** son:

- Jsc (Densidad de corriente de cortocircuito) = 4 mA/cm^2
- Voc (Voltaje de Circuito abierto) = - 0.722 V
- FF (Factor de forma) = 0.66
- η (Eficiencia) = 1.9%

5.3.4- CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON SSD2

5.3.4.1 – ESTRUCTURA MOLECULAR DE SSD2

La molécula **SSD2** tiene la difenilamina como grupo donor de electrones, como espaciador un grupo fluoreno conjugado con un tiofeno y como aceptor y grupo de anclaje el ácido cianoacrílico. Esta descripción corresponde a la mitad de la molécula, la otra mitad es una unidad exactamente igual que está unida a la primera por un carbono sp^3, lo que le otorga la configuración spiro. En la ***Figura 132*** se puede observar la estructura de **SSD2.** La misma ha sido sintetizada en colaboración con el grupo de síntesis del departamento de química de la universidad nacional de Taiwan dirigido por el Dr. Ken-Tsung Wong.

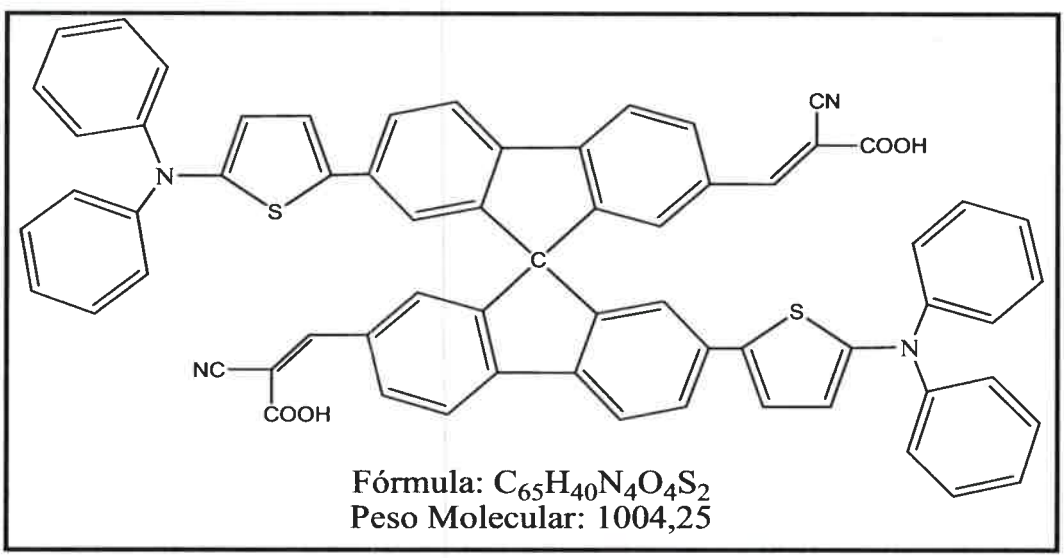


Figura 132: *Estructura de SSD2.*

5.3.4.2 - ANÁLISIS DE LA GEOMETRÍA MOLECULAR. CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE ORBITALES MOLECULARES.

En la *Figura 133* se puede observar el arreglo espacial de SSD2. Como se mencionó anteriormente, los grupos D-A estás unidos por un sistema π conjugado, compuesto por un tiofeno enlazado a anillos fluorenos. Esta unidad se encuentra acoplada a otra igual, en forma perpendicular por un carbono sp^3 en una conformación spiro. Como se puede apreciar, existe una gran similitud entre SSD2 y SSD1, solo que ahora tenemos un anillo tiofeno que presenta un fuerte momento dipolar lo cual, puede favorecer la inyección de cargas, además de que extiende el sistema π conjugado, favoreciendo la absorción en el visible.

Como se sabe que los grupos carboxílicos interaccionan con la superficie del TiO_2 a través de uniones mono o bidentadas, es de esperar que la presencia de dos grupos carboxílicos permita una mejor adsorción de SSD2 sobre el semiconductor de óxido nanoestructurado, tal como se mencionó para SSD1. Por este motivo, se realizó el cálculo de la densidad de orbitales moleculares mediante cálculos semiempíricos AM1, para el EF y el EE. En la *Figura 133* se puede observar que la densidad de orbitales HOMO es mayor sobre los grupos difenilamina, mientras que el LUMO está mayormente localizado sobre las unidades cianocrilatos. Por lo tanto, es de esperar que SSD1 genere un estado de separación de cargas fotoestimulado cuya densidad de carga negativa se encuentra direccionada hacia la superficie del semiconductor, lo cual maximizaría el proceso de inyección de cargas. Además, la configuración spiro da una ventaja adicional, mantiene la parte donora de electrones alejada del óxido semiconductor, evitando de esta forma la recombinación de los electrones inyectados.

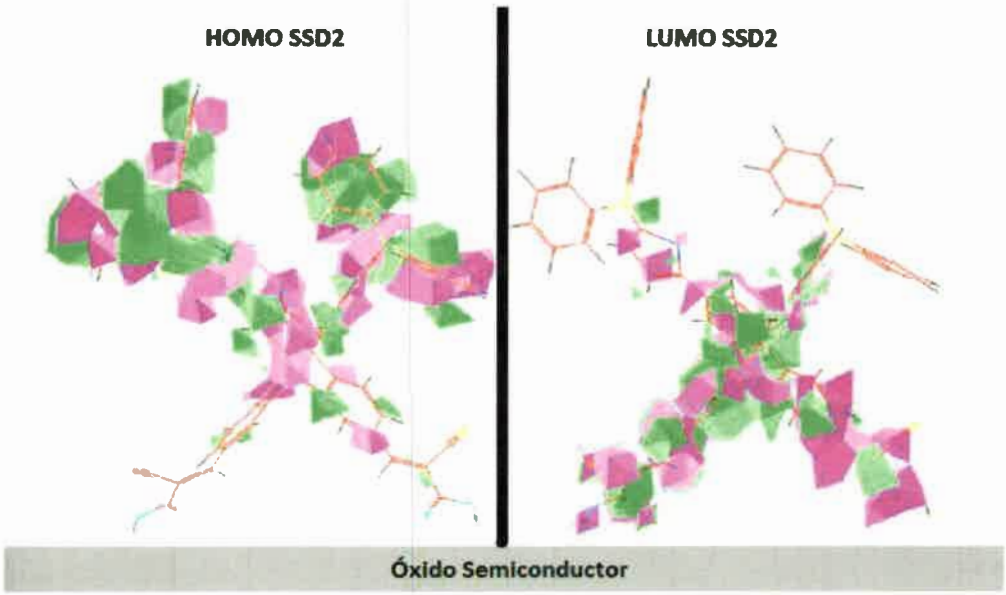


Figura 133: *Orbitales Moleculares (AM1) de SSD2.*

5.3.4.3 - ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

En la ***Figura 134*** se muestra el espectro de absorción de **SSD2** en solución de ACN y 1,2-DCE, mientras que en la ***Figura 135***se muestra el espectro de absorción de **SSD2** en etanol y sobre electrodos FTO/TiO_2. En la ***Figura 134*** se observa que la molécula **SSD2** presenta 2 bandas, a 330 y 415 nm. La primer banda en la región Ultravioleta puede ser atribuida a una transición π–π^*, mientras que la banda a 415 nm, en la región visible puede ser atribuida a un transferencia de carga intramolecular. Esta atribución se pueden hacer observando, también en la ***Figura 134***, el efecto que produce una disminución en la polaridad del solvente, ya que existe un fuerte corrimiento al rojo (20 nm) cuando se pasa de un solvente mas polar (ACN) a uno menos polar (1,2-DCE), lo cual se atribuye a una disminución en la solvatación de la molécula en estado fundamental.

En la ***Figura 135*** se puede observar que los espectros de absorción en solución y sobre el electrodo son idénticos. Sin embargo, sobre los electrodos la banda se ensancha y

el máximo se desplaza 15 nm más al rojo en comparación con la solución. Este corrimiento hacia mayores longitudes de onda es debido a las interacciones que existen entre la molécula y el electrodo sobre el cual esta adsorbida.

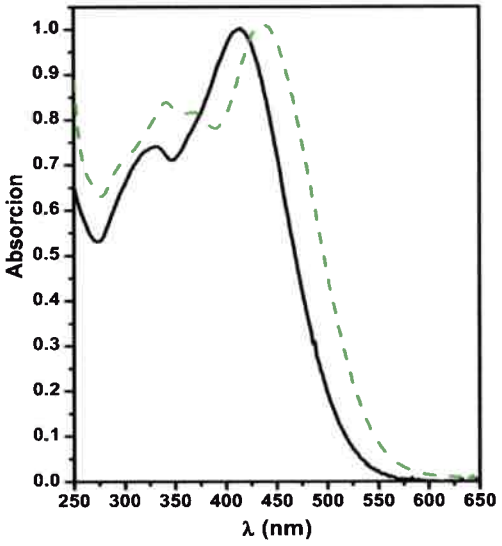


Figura 134: *Espectros de absorción de* ***SSD2****: en solución de ACN, (—) y 1,2-DCE (——).*

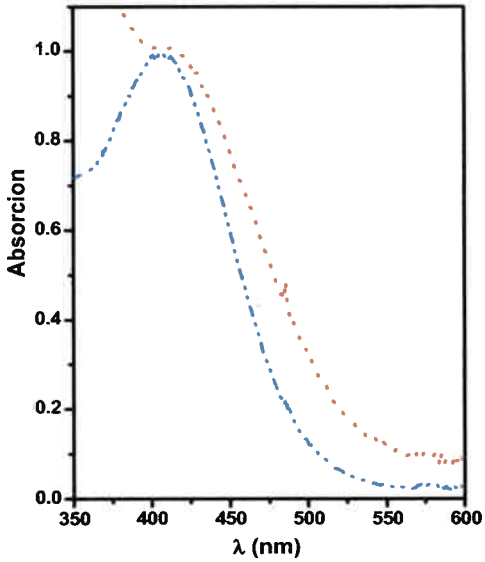


Figura 135: *Espectros de absorción de* ***SSD2****: en solución de etanol (-.-.-.) y sobre electrodo FTO/TiO_2 (.....).*

5.3.4.4 – ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

En este caso la molécula **SSD2** no presenta emisión, al menos en los máximos de absorción señalados en ACN. Aparentemente la inclusión del grupo tiofeno (en comparación con **SSD1**) minimiza o impide el proceso de decaimiento radiativo. Este efecto puede explicarse si consideramos que el azufre contenido en el tiofeno ejerce un efecto de átomo pesado, con lo cual se favorece el acoplamiento spin-orbita y por lo tanto el cruzamiento entre sistemas, dando como resultado disminución o anulación de la fluorescencia.

5.3.4.5 – ELECTROQUÍMICA

A fin de conocer el potencial redox de **SSD2** se realizaron medidas de voltametría de pulso diferencial (VPD) en solución de ACN, utilizando como electrolito soporte Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M. En la ***Figura 136*** se puede observar que el potencial de oxidación de **SSD2** fue de 0.43 V vs la cupla Ferroceno/Ferrocinio, la cual fue utilizada como referencia interna (0,55 V vs ENH). El primer potencial de oxidación corresponde al nivel de energía HOMO de **SSD2**.

A fin de caracterizar los procesos redox que ocurren sobre el electrodo se utilizo la técnica de voltametría cíclica (VC). Como se puede observar en la ***Figura 137***, el proceso electroquímico involucrado es un proceso reversible, y corresponde a la formación del catión radical.

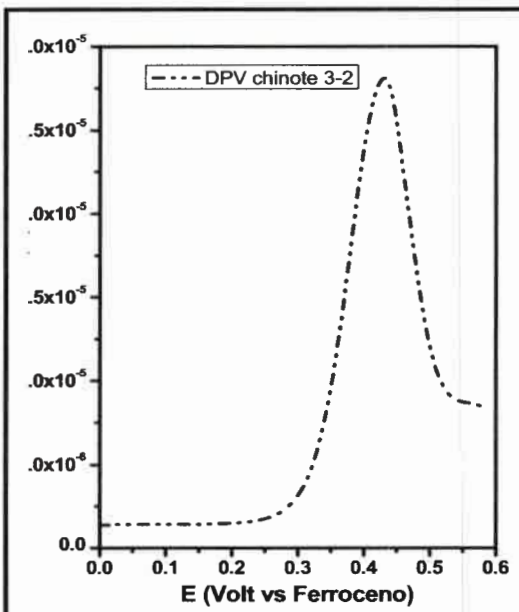


Figura 136: *Voltametría de Pulso Diferencial de* ***SSD2*** *en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

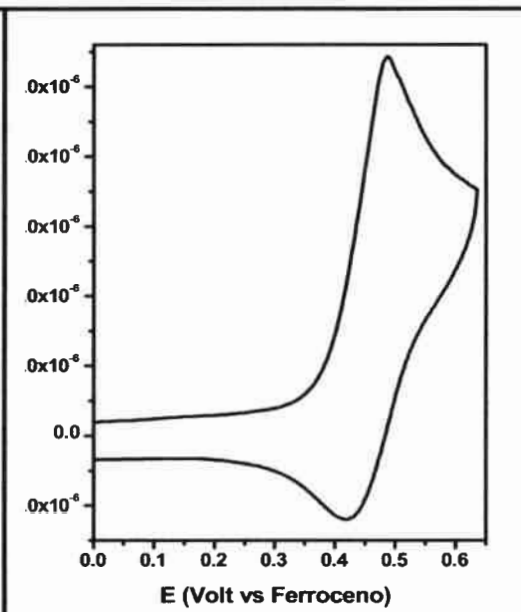


Figura 137: *Voltametría cíclica de* ***SSD2****, en ACN. Velocidad de barrido 0.05 V/seg.*

5.3.4.6 – ANÁLISIS ENERGÉTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Como se explicó anteriormente, en el siguiente paso realizamos el análisis energético de los procesos de transferencia de carga para comprender el funcionamiento de la celda. Los niveles energéticos HOMO y LUMO de **SSD2** pueden ser calculados a partir de los datos obtenidos electroquímicamente y de los espectros de absorción y emisión.

Así, para **SSD2** se tiene que:

- La posición del nivel HOMO es de 0.98 V vs ENH, obtenido a partir de DPV. (0.43 V vs Ferroceno y Ferroceno: 0.55 V vs ENH).
- La diferencia de energía entre los niveles energéticos HOMO y LUMO es de 2.25 eV (aproximadamente 550 nm), obtenido de la cola del máximo de absorción en ACN.
- La posición del nivel LUMO es de -1.27 V vs NHE (HOMO $-E_g$ = 0.98 V-2.25 V).

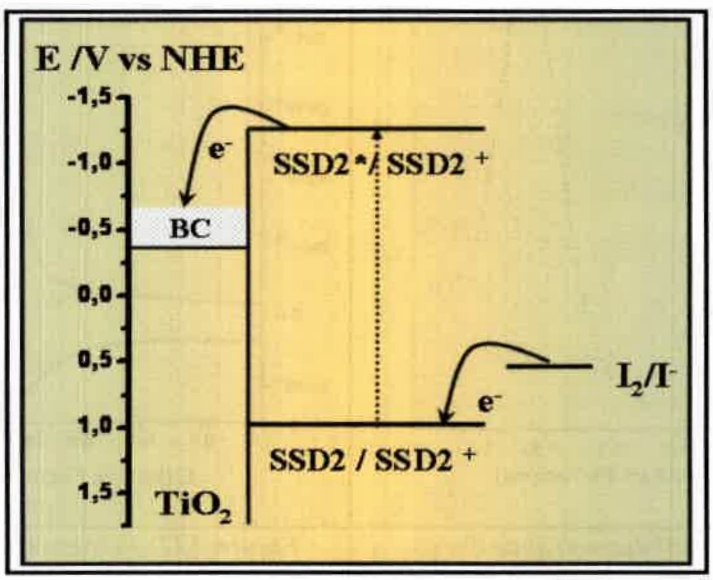


Figura 138: *Diagrama de energía para SSD2.*

En la ***Figura 138*** se puede observar el diagrama de energía correspondiente a **SSD2**. Mediante el análisis del mismo se puede observar que los procesos de inyección de

electrones desde el estado excitado de **SSD2** hacia la banda de conducción del óxido de titanio y la reducción del colorante a partir de la cupla redox I^-/I_3^- son energéticamente factibles asegurando el funcionamiento teórico de la celda solar.

5.3.4.7 – FOTOELECTROQUÍMICA

En la ***Figura 139*** se muestra el espectro de eficiencia de generación de corriente por fotón incidente (IPCE) obtenido para una celda solar utilizando como sensibilizador la molécula **SSD2**. Para obtener este espectro se repite el mismo procedimiento que se explico anteriormente para la molécula **CLNT** en la sección **5.1.3.6- *Fotoelectroquímica***

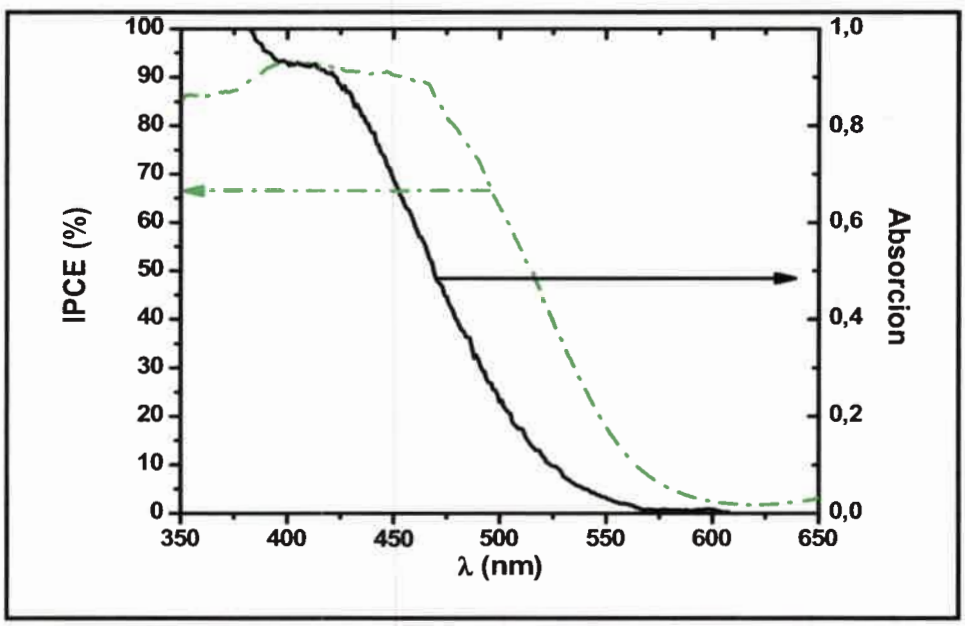


Figura 139: *Espectro de fotocorriente, IPCE (- - - -) de SSD2.*
*Espectro de absorción de **SSD2** sobre electrodo (——).*

Como puede observarse en la ***Figura 139*** el IPCE coincide con el espectro de absorción de la molécula orgánica, confirmando de esta manera que tiene lugar la fotosensibilización por parte de **SSD2.**

5.3.4.8 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía se midió la curva Corriente-Potencial bajo luz solar simulada en condiciones de AM 1.5G para la celda solar sensibilizada con **SSD2.**

Los datos obtenidos son:

- Jsc (Densidad de corriente de cortocircuito) = 3.85 mA/cm^2
- Voc (Voltaje de Circuito abierto) = - 0.630 V
- FF (Factor de forma) = 0.64
- η (Eficiencia) = 1.56%

En la ***Figura 140*** se puede observar la curva Corriente-Potencial obtenida. Inserta dentro del mismo gráfico se puede observar la fotografía de una celda sensibilizada con **SSD2.**

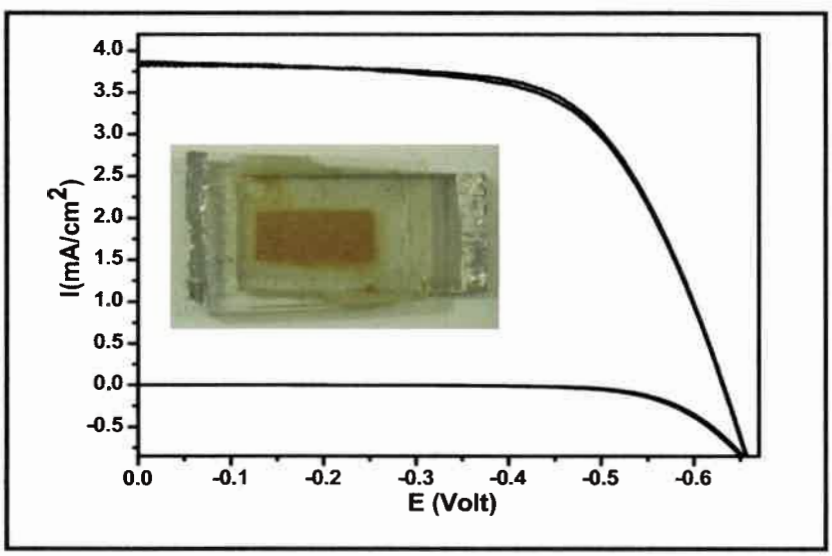


Figura 140: *Medida de curva Corriente-Potencial para* ***SSD2.***

5.3.5 - TABLA COMPARATIVA

A continuación, como se puede observar en la **Tabla 3**, se presenta un resumen de los datos obtenidos para los colorantes utilizados como sensibilizadores, **NSD1, NSD2, SSD1, SSD2**, en celdas solares que operan bajo este mecanismo.

	λ_{max} (nm)	IPCE (%)	V_{OC} (Volt)	I_{SC} (mA/cm^2)	FF	η (%)
NSD1	415	25	- 0.550	0.48	0.47	0.12
NSD2	450	13	- 0.575	0.58	0.61	0.2
SSD1	420	85	- 0.722	4	0.66	1.9
SSD2	420	92	- 0.630	3.85	0.64	1.56

Tabla 3: Comparación de los datos obtenidos para cada uno de los colorantes.

La

Figura 141 es una fotografía que muestra comparativamente las celdas solares sensibilizadas con los distintos colorantes.

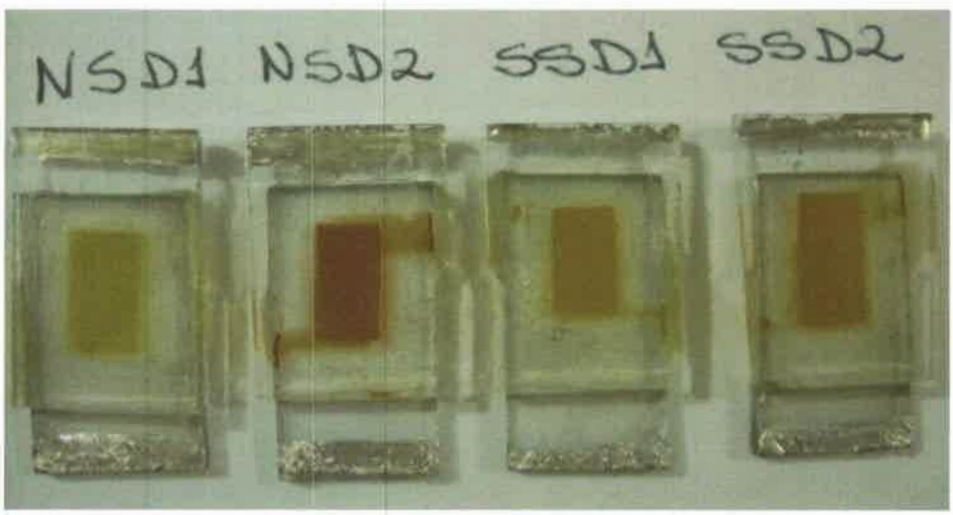


Figura 141: *Fotografía de las DSSC con los distintos colorantes.*

Por lo tanto se realizó la caracterización y aplicación de los colorantes orgánicos puros en la sensibilización espectral de celdas solares. De los resultados obtenidos se puede decir que todos son potencialmente aplicables en la sensibilización espectral del oxido semiconductor. Además se encontró que los colorantes que presentaban la configuración spiro son mucho más eficientes que las que no la presentaban, resultado que puede explicarse considerando que esta estructura favorece la inyección de carga a la vez que disminuye la recombinación, debido a que aleja la unidad donora de electrones del óxido semiconductor.

5.4 – ESTUDIO DE COMPLEJOS DE COBALTO PARA SER APLICADOS EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE.

5.4.1 - SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE COBALTO

Como se mencionó anteriormente, la elección del electrolito es crítica en celdas solares sensibilizadas por nanopartículas semiconductoras ya que de ello depende en gran parte la eficiencia y estabilidad de las mismas. Debido a que el electrolito I^-/I_3^- no puede ser utilizado en QDSSC o NRSSC, ya que produce la disolución de los QD-CdSe o NR-CdSe, se han desarrollado nuevos electrolitos para ser utilizados en este tipo de celdas.

Este nuevo electrolito está compuesto de cobalto, ya sea Co^{+2} y/o Co^{+3}, acomplejados con 1,10-fenantrolina, y con sus respectivos contraiones, en este caso trifluorometansulfonato. La elección de los ligandos que acomplejan al metal no es casual; 1,10-fenantrolina posee un tamaño relativamente pequeño lo que permite una mejor penetración en la película de TiO_2, lográndose de esta forma una mayor regeneración del sensibilizador oxidado.

A continuación se describe la síntesis de los complejos de cobalto, la cual fue realizada siguiendo el procedimiento descripto por Hanauer y col: [255]

Síntesis de [Co(phen)$_3$](OTf)$_2$: tris[1,10-fenantrolina]cobalto(II)trifluorometalsulfonato:

A una solución de $CoCl_2.6H_2O$ (236 mg, 1 mmol) en 10 ml de H_2O se le adicionó una solución de 1,10-Fenantrolina (596 mg, 3,31 mmol) en 2 ml de metanol y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 minutos, observándose una coloración amarilla. Luego, el complejo fue precipitado por la adición de una solución de trifluorometansulfonato de litio (344 mg, 2,2 mmol) en 2,5ml de metanol. El precipitado fue filtrado y lavado con agua, etanol y dietiléter, y secado al vacío.

Síntesis de [Co(phen)$_3$](OTf)$_3$ tris[1,10-fenantrolina]cobalto(III)trifluorometalsulfonato:

A una solución de $CoCl_2.6H_2O$ (236 mg, 1mmol) en 10 ml de H_2O se le adicionó una solución de 1,10-Fenantrolina (596 mg, 3,31 mmol) en 2 ml de metanol y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 30 minutos. Luego una solución de Bromo (0,1ml, 0,24

mmol) en agua (8 ml) fue adicionada de a gotas dando la formación de un precipitado rojo-marrón. La temperatura fue elevada a 45-50°C para producir la completa oxidación del Cobalto. Inmediatamente después del paso de oxidación, el contraión fue intercambiado por la adición de una solución de trifluorometansulfonato de litio (344 mg, 2,2 mmol) en metanol (2,5 ml). La evaporación del solvente a presión reducida dio la presencia de cristales naranja.

5.4.2. - CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBALTO POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE Y VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

El espectro de absorción de $[Co(phen)_3](OTf)_2$ y $[Co(phen)_3](OTf)_3$ en etanol absoluto son mostrados en la

Figura 142. Como puede observarse, el espectro de $[Co(phen)_3](OTf)_2$ presenta un pequeño pico de absorción a 350 nm, mientras que $[Co(phen)_3](OTf)_3$ lo presenta a 415 nm. Estos datos son consistentes con los encontrados en bibliografía para los correspondientes complejos[256].

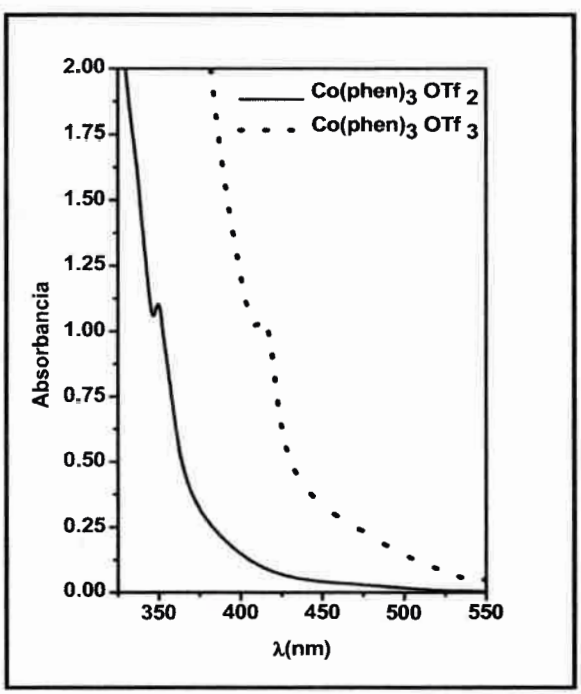


Figura 142: *Espectro de absorción de los complejos de cobalto sintetizados.*

A fin de conocer el potencial redox de los complejos de cobalto se realizaron medidas de voltametría cíclica para cada uno de los complejos. La concentración de las soluciones utilizadas fue de 0.001 M y la velocidad de barrido fue de 25 mV/s. Los voltagramas son mostrados en las *Figura 143* y *Figura 144*. Como puede observarse ambos voltagramas son idénticos, indicando que la transformación de un complejo al otro es totalmente reversible. El potencial redox de la cupla es de 0.35V vs Ag/AgCl, lo que es equivalente a 0.55V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE) ó -5.05V vs escala absoluta de energía (EAE).

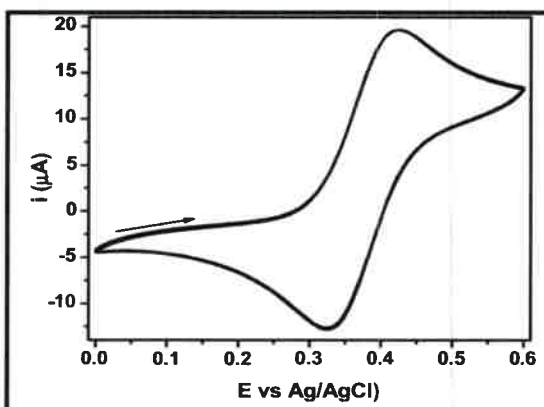


Figura 143: *Voltametría cíclica de* $[Co(phen)_3](OTf)_2$.

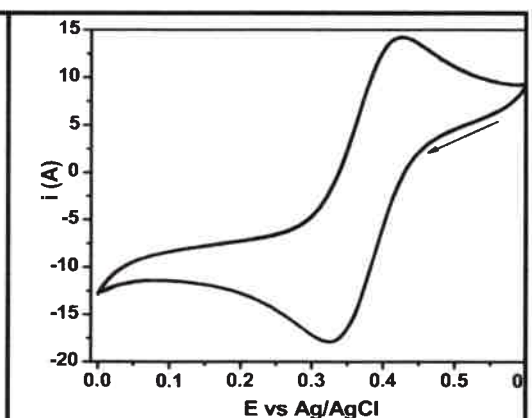


Figura 144: *Voltametría cíclica de* $[Co(phen)_3](OTf)_3$.

5.4.3 - EFICIENCIA DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS ESPECTRALMENTE UTILIZANDO COMPLEJOS DE COBALTO COMO ELECTROLITO REDOX.

Para chequear el funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con QD-CdSe utilizando como electrolito redox la cupla $[Co(phen)_3](OTf)_2$ / $[Co(phen)_3](OTf)_3$, los resultados fueron comparados con un colorante de rutenio - Z907- en las mismas

condiciones experimentales. También se prepararon celdas solares sensibilizadas con Z907 utilizando I^-/I_3^- como mediador redox, para así poder comparar estos resultados con los obtenidos utilizando la cupla redox de cobalto. En la parte derecha de la **Tabla *4*** puede observarse la estructura del colorante utilizado-Z907.

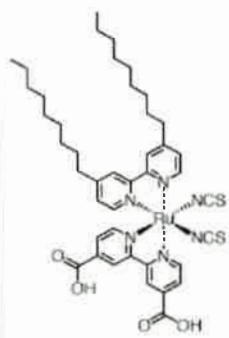
Colorante	*Electrolito*	*Voc (V)*	*Jsc(mA/cm²)*	*FF*	*Eficiencia*	Z907
Z-907	Yodo /Yoduro	-0,64	9,96	0,61	3,96	
Z-907	Complejo Cobalto	-0,61	3,63	0,62	1,4	
QD-CdSe	Polisulfuro	-0,49	6,1	0,34	1,03	
QD-CdSe	Complejo Cobalto	-0,52	0,46	0,73	0,17	

***Tabla* 4**: *Comparación de parámetros fotovoltaicos para celdas sensibilizadas por QD-CdSe-TOP y Z907 y electrolitos basados en yodo y cobalto.*

Como puede observarse en la Tabla 4, la eficiencia para las celdas de QD-CdSe utilizando el electrolito de cobalto es más baja que para las celdas de QD-CdSe con polisulfuro. Esta eficiencia inferior es debida principalmente a la baja corriente obtenida, que es casi 15 veces más pequeña.

Cuando se comparan las eficiencias obtenidas para las celdas sensibilizadas con Z907 utilizando los dos electrolitos también se observa una importante caída en los valores de fotocorrientes obtenidos.

Cuando se miden las mismas celdas con una intensidad del 10% de la radiación solar total se encuentra que los valores de eficiencias se duplican, tanto para las celdas sensibilizadas con Qd-CdSe como para las que utilizan Z907. Estos resultados implican que

las bajas fotocorrientes obtenidas pueden ser debidas a la existencia de problemas difusionales, o bien a la recombinación de los electrones del TiO_2 con el electrolito.

El problema de la recombinación puede ser debido a que no haya una buena regeneración del electrolito por parte del contraelectrodo, con lo cual la regeneración del electrolito se produce por los electrones que se encuentran en la banda de conducción del TiO_2, afectando de esta forma la fotocorrriente de la celda

El efecto sobre la fotocorriente debido a los problemas difusionales se puede explicar teniendo en cuenta que si el sensibilizador oxidado no es regenerado rápidamente, la inyección de electrones en la banda de conducción del TiO_2 y por ende en el electrodo base se ve disminuida, obteniendo como resultado una fotocorriente menor.

Otro punto que sostiene los problemas difusionales, es que al aumentar la concentración de los complejos de cobalto en el electrolito se obtiene una mayor fotocorriente. Sin embargo la concentración de cobalto total en solución no puede ser mayor de 0,1M debido a que supera el límite de solubilidad.

Finalmente, se puede decir que si bien se ha realizado exitosamente la síntesis de un nuevo electrolito de cobalto, este presenta el inconveniente de que la regeneración del sensibilizador oxidado es lenta, lo cual afecta el funcionamiento de la celda. Sin embargo, es importante destacar que este electrolito presenta una propiedad significativa, que es que puede ser utilizado tanto para la regeneración de colorantes orgánicos como para la de nanopartículas semiconductoras

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

6.1 – CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis se realizó el estudio de nuevos colorantes para su aplicación en la sensibilización espectral de óxidos semiconductores de amplio *band gap*, es decir celdas solares sensibilizadas por colorantes.

En líneas específicas se puede decir que del estudio de los sensibilizadores organometálicos, entre los que podemos mencionar porfirinas, ftalocianinas, naftalocianinas se encontraron los siguientes resultados:

Las porfirinas mostraron ser capaces de sensibilizar los óxidos semiconductores, sin embargo no se logró disminuir los problemas de agregación sobre la superficie del óxido, lo cual limita la obtención de eficiencias elevadas para este tipo de sistemas.

Del estudio realizado a las ftalocianinas se encuentra que sus propiedades fisicoquímicas son adecuadas para ser aplicadas en la sensibilización espectral de celdas solares, sin embargo, la baja adsorción que poseen sobre el óxido semiconductor limita su uso en este tipo de dispositivos.

Del estudio de naftalocianinas para su aplicación en celdas solares se encontró que Silicio-biscloro-naftalocianina ha demostrado su capacidad de sensibilización con resultados muy prometedores ya que actúa en la zona infrarroja del espectro solar, donde hasta el momento no se había logrado sensibilizar. Además posee una débil absorción en el visible, lo que permite su uso en otras aplicaciones como ventanas fotovoltaicas o la combinación con otros sensibilizadores que absorban en la región visible cubriendo de esta manera una mayor parte del espectro solar.

En cuanto al estudio realizado sobre sensibilizadores del tipo inorgánicos, como lo son las nanopartículas semiconductoras de CdSe, tanto puntos cuánticos coloidales como nanovarillas, se pude decir que:

La síntesis de nanovarillas de seleniuro de cadmio corroborada por diferentes técnicas fue exitosa. Sin embargo, a pesar de que se encontró que existía transferencia de carga desde el estado excitado de las NR a la banda de conducción del TiO_2 no se logró montar un dispositivo que funcionara eficientemente con estos materiales.

Por otra parte, los Puntos cuánticos coloidales de seleniuro de cadmio sintetizados mostraron ser capaces de sensibilizar nanopartículas de TiO_2. Si bien se probaron diferentes alternativas para la sensibilización por parte de QD-CdSe se encontró que las mejores condiciones para producir la misma era mediante la utilización de pastas conteniendo partículas de gran tamaño, lo cual proporciona una mejor adsorción de los QD sobre la superficie. El método de adsorción directa mostró ser más efectivo que el de adsorción asistida por moléculas puente. Los contraelectrodos de oro mostraron ser más efectivos que los de platino.

Las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos coloidales que poseían esta configuración mostraron fotocorrientes de 6,1mA/cm^2 y eficiencias mayores al 1%, siendo las más efectivas encontradas hasta el momento.

En cuanto a los complejos de cobalto sintetizados, se encontró que tienen la capacidad de funcionar como electrolitos redox en celdas sensibilizadas espectralmente. Si bien las fotocorrientes obtenidas son bajas, tiene la potencial ventaja de que puede ser utilizado tanto en la regeneración de colorantes inorgánicos como en organometálicos, lo cual no es posible con electrolitos a base de yodo ni a base de azufre.

Finalmente, del estudio realizado a sensibilizadores puramente orgánicos, del tipo electron donor-aceptor para su aplicación en la sensibilización espectral de óxidos semiconductores de amplio band-*gap*, se puede decir que:

Una vez realizada la caracterización de los mismos mediante el uso de diferentes técnicas, se encuentra que todos los colorantes son potencialmente aplicables para la sensibilización espectral de celdas que operan bajo este mecanismo.

Luego de proceder a realizar el armado y caracterización de las DSSCs, se encuentran los siguientes resultados:

Si bien todos los colorantes funcionan adecuadamente como sensibilizadores espectrales, los que presentaban configuración spiro como puente entre el grupo donor y aceptor de electrones fueron mucho más eficientes en su funcionamiento, debido a que mostraron eficiencias de un orden de magnitud mayor. Estas diferencias pueden ser atribuidas a que a la falta del espaciador spiro existe una fuerte tendencia a la formación de agregados moleculares, lo cual afecta fuertemente la eficiencia de la celda y los espectros de fotocorriente debido a la autoinhibición del sensibilizador.

En resumen se desarrollaron durante el presente trabajo de tesis nuevos sistemas de conversión de energía solar, los basados en nanopartículas de seleniuro de cadmio son los más eficientes dentro de su grupo reportados hasta la actualidad, mientras que aquellos que utilizan naftalocianinas dieron lugar a la obtención de celdas solares transparentes al visible y que utilizan las regiones ultravioleta e infrarrojo del espectro solar para la conversión de energía. Finalmente se desarrolló un nuevo grupo de colorantes electron donor-aceptor que poseen características adecuadas para su utilización en sistemas híbridos de conversión de energía.

CAPITULO VII

REFERENCIAS

1.- Energy Information Association; U.S. Department of Energy: Washington DC; www.eia.doe.gov (último acceso en septiembre de **2012**).

2.- Shell International. Exploring the Future. Energy Needs, Choices and Possibilities. Scenarios to 2050. Shell International Limited: London, **2001.**

3.- Michael E. Mann, Raymond S. Bradley and Malcolm K. Hughes. *Nature*, **1998**, *392*, 779-787.

4.- Paul B. Weisz, *Basic Choices and Constraints on Long-Term Energy Supplies, Physics. Today,* **2004,** *57*, 7, 47.

5.- Bartlett, A. A., *Sustained availability: A management program for nonrenewable resources, Am. J. Phys.* **1986**, *54*, 398-402.

6.- Derek Abbott, *Keeping the Energy Debate Clean: How Do We Supply the World's Energy Needs? Proceedings of the IEEE*, **2010**, *98*, 42-66.

7.- Brian O'Regan and Daniel T. Schwartz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1349-1354.

8.- K. Tennakone, G. R. R. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K.G.U. Wijayantha, and P.M. Sirimanne, *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1689-1693.

9.- Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A. Green, *Progress in Photovoltaic,* **1999,** *7*, 471–474.

10.- Carlson D, Wronski C, Appl. Phys. Lett., **1976**, *28 (11)*, 671-673.

11.- Jenny Nelson, *Science*, **2001**, *293*, 1059-1060.

12.- Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, and Jan C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.

13.- Jiaoli Li and Andrew C. Grimsdale, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2399-2410.

14.- Aswani Yella, Hsuan-Wei Lee, Hoi Nok Tsao, Chenyi Yi, Aravind Kumar Chandiran, Md. Khaja Nazeeruddin, Eric Wei-Guang Diau, Chen-Yu Yeh, Shaik M Zakeeruddin, Michael Grätzel, *Science* ,**2011**, *334 (4)*, 629-634.

15.- J. Li and L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 1-26.

16.- Gerischer H., Michel-Beyerle M. E., Rebenstrost F., Tributsch, H. *Electrochim. Acta*, **1968**, *13*,1509-1515.

17.- Grunwald R., Tributsch H. J. *Phys. Chem. B*, **1997**, *101*,2564-2575.

18.- Gerischer H, Tributsch H, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 437–445.

19.- Tributsch H, Gerischer H, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 251–260.

20.- K. Kalyanasundaram, *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*. M. Gratzel *ed. Academic Press. Florida, USA,* **1983** - Capitulo 7, Página 218.

21.- Memming R. *Photochemistry and Photophysics*. J.F. Rabek ed. CRC Press, Boca Raton. USA. **1990**, *vol 2,* p 143.

22.- Grätzel M., Kalyanasundaram K. En *Photosenzitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organimetallic Compounds*. R. Ugo and B.R. James eds. Kluwer Academic Publishers **1993**.

23.- Takahashi K., Goda T., Yamaguchi T., Komura T. *J. Phys. Chem. B*. **1999**, *103*,4868-4875.

24.- Anders Hagfeldt, Gerrit Boschloo, Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.

25.- Memming R. *Prog. Surf. Sci.* **1984**, *17*,7.

26.- Kudo A., Steimberg M., Bard A. J., Campion A., Fox M.A., Mallouk T., Wbber S., White J. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137 (12),*3846-3849.

27.- Marye Anne Fox, Phillip F. Britt., *Macromol.* **1990**, *23(21),*4533-4542.

28.- O'Regan B., Gratzel M. *Nature* (London), **1991**, *353,*737-740.

29.- Trupke T., Wurfel P., Uhlendorf I., Lauermann I. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*,1905-1910.

30.- Susan Anderson, Edwin C. Constable, Martin Dare-Edwards, John Goodenough, Andrew Hamnet, Kenneth Seddon and Raymond Wright, *Nature*, **1979**, *280*, 571–573.

31.- Dare-Edwards M et al., Faraday Discuss. Chem. Soc. **1980**, *70*, 285–298.

32.- Kay A., Humphry-Baker R., Gratzel M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98,*952.

33.- Mohammad K. Nazeeruddin, Paul Liska, Jacques Moser, Nick Vlachopoulos, and Michael Gratzel. *Helv. Chim. Acta.* **1990**, *73,* 1788-1803.

34.- Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer and M. Grätzel., *Inorg Chem.* **1999**, *38*, 6298-6305.

35.- M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115,* 6382-6390.

36.- Torben Daeneke, Tae-Hyuk Kwon, Andrew B. Holmes, Noel W. Duffy, Udo Bach and Leone Spiccia, *Nature Chem.*,**2011**, *3*, 211-215.

37.- H. Sugihara, L. P. Singh, K. Sayama, H. Arakawa, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Lett.* **1998**, *10,* 1005.

38.- Burnside, S.D.; Brooks, K.; McEvoy, A.J., Grätzel, M. *Chimia.* **1998**, *52*, 557.

39.-DSSC Solar Cell Battery, disponible online: http://samsungsdi.com/nextenergy/dssc-solar-cell-battery.jsp. [Acceso: 24 de agosto de 2012].

40.- DSSC Technology Trend and Market Forecast (2009-2013), disponible online: http://

www.solarnenergy.com/eng/service/report_show.php?id=597. [Último acceso 24 de agosto de 2012]

41.- Tecnología de Sony, disponible online: http://www.sony.net/SonyInfo/technology/

Technology/theme/solar_01.html. [último acceso 24 de agosto de 2012].

42.- Tecnología de Sony, disponible online: http://www.sony.net/SonyInfo/csr/SonyEnvi

ronment/technology/. [Último Acceso 24 de agosto de 2012]

43.- Tecnología de Samsung, disponible online: http://samsungsdi.com/nextenergy/dssc-solar-cell-battery.jsp [Último Acceso 24 de agosto de 2012]

44.- Seigo Ito, Takurou N. Murakami, Pascal Comte, Paul Liska, Carole Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, *Thin Solid Film,* **2008**, *516*, 4613.

45.- M . Gratzel, *MRS Bulletin,* **2005**, *30*, 23.

46.- Laurence Peter, *Dye-sensitized nanocrystalline solar cells, Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2630- 2642.

47.- Brian A. Gregg, *Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell, Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1215- 1224.

48.- Peng Wang, Cedric Klein, Robin Humphry-Baker, Shaik M. Zakeeruddin, and Michael Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.,* **2005**, *127*, 808-809.

49.- Chaoyan Li, Xichuan Yang, Ruikui Chena, Jingxi Pan, Haining Tian, Hongjun Zhu, Xiuna Wang, Anders Hagfeldt, Licheng Sun, *Sol. Ener. Mat. Sol Cel.* **2007**, *91*, 1863-1871.

50.- Anthony Burke, Lukas Schmidt-Mende, Seigo Ito and Michael Grätzel, *Chem. Commun*, **2007**, 234-236.

51.- S. Barazzouk, P. V. Kamat, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 716.

52.- P. K. Sudeep, K. Takechi and Prashant V. Kamat. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 488-494.

53.- Jianjun He, Gabor Benkö, Ferenc Korodi, Tomás Polívka, Reiner Lomoth, Björn Äkermark, Licheng Sun, Anders Hagfeldt, and Villy Sundström. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4922-4932.

54.- P.Y. Reddy, L. Giribabu, Ch Lyness, H Snaith, Ch. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantam, J. H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin.. *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 373.

55.- M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 230.

56.- Julien Warnan, Fabien Buchet, Yann Pellegrin, Errol Blart, and Fabrice Odobel, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 15, 3944–3947.

57.-Eva M. Barea, Victoria Gónzalez-Pedro, Teresa Ripollés-Sanchis, Hui-Ping Wu, Lu-Lin Li, Chen-Yu Yeh, Eric Wei-Guang Diau, and Juan Bisquert, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 10898–10902.

58 .- *Phthalocyanines: Properties and applications;* Leznoff, C. C., Lever, A. B. P., Eds.; VCH: New York, 1993 (Vol. 1), 1993 (Vol. 2), 1993 (Vol. 3), 1996 (Vol. 4).

59.- Waltera, M. G.; Rudineb, A. B.; Wamser, C. C., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2010**, *14*, 759.

60.- Palomares, E.; Martínez-Díaz, M.V.; Haque, S.A. Torres, T.; Durrant, J.R. *Chem. Comun.* **2004**, 2112-2113.

61.- Brian E. Hardin, Alan Sellinger, Thomas Moehl, Robin Humphry-Baker, Jacques-E. Moser, Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Michael Grätzel, and Michael D. McGehee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10662–10667.

62.- Matthew C. Beard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1282–1288.

63.- Cunku Dong, Xin Li, and Jingyao Qi, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 20307–20315.

64.- Taro Toyoda and Qing Shen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 1885−1893.

65.- A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, and J. C. Johnson, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6873–6890.

66.- Anna Persano, Milena De Giorgi, Angela Fiore, Roberto Cingolani, Liberato Manna, Adriano Cola, and Roman Krahne, *Am. Chem. Soc.* **2010**, *4*, 3, 1646–1652.

67.- Allon I. Hochbaum and Peidong Yang, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 527–546.

68.- Andrew M. Smith and Shuming Nie, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *3*, 2, 190-200.

69.- Haining Tian, Xichuan Yang, Ruikui Chen, Rong Zhang, Anders Hagfeldt, and Licheng Sun. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112*, 11023-11033.

70.-Weijiang Ying, Fuling Guo, Jing Li, Qiong Zhang, Wenjun Wu, He Tian, and Jianli Hua, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 4215−4224.

71.-Daniel Heredia, Jose Natera, Miguel Gervaldo, Luis Otero, Fernando Fungo, Chi-Yen Lin, and Ken-Tsung Wong, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 1, 12-15.

72.-Chih-Hsin Chen, Ying-Chan Hsu, Hsien-Hsin Chou, K. R. Justin Thomas, Jiann T. Lin, and Chao-Ping Hsu, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 3184 – 3193.

73.- Yu Bai, Jing Zhang, Difei Zhou, Yinghui Wang, Min Zhang, and Peng Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11442–11445.

74.- Vidhya Chakrapani, David Baker, and Prashant V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9607–9615.

75.- Shawn A. Sapp, C. Michael Elliott, Cristiano Contado, Stefano Caramori, and Carlo A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124* (37), 11215-11222.

76.- Elizabeth A. Gibson, Amanda L. Smeigh, Loïc Le Pleux, Leif Hammarström, Fabrice Odobel, Gerrit Boschloo, and Anders Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 9772–9779.

77.- Hyo Joong Lee, Peter Chen, Soo-Jin Moon, Frédéric Sauvage, Kevin Sivula, Takeru Bessho, Daniel R. Gamelin, Pascal Comte, Shaik M. Zakeeruddin, Sang Il Seok, Michael Grätzel, and Md. K. Nazeeruddin, *Langmuir*, **2009**, *25* (13), 7602-7608.

78.- Yeru Liu, James R. Jennings, Yao Huang, Qing Wang, Shaik M. Zakeeruddin, and Michael Grätzel, *J. Phys. Chem. C,* **2011**, *115* (38), 18847-18855.

79.- Edoardo Mosconi, Jun-Ho Yum, Florian Kessler, Carlos J. Gómez García, Cristiano Zuccaccia, Antonio Cinti, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, and Filippo De Angelis. *J. Am. Chem. Soc.,* **2012**, *134* (47), 19438-19453.

80.- J. P. Simons, *Photochemistry and spectroscopy, Interscience, John Wiley &* Sons, London-New York-Sidney-Toronto, **1971**.

81.- J. B. Birks, *Organic Molecular Photophysics. Interscience, John Wiley & Sons*. New York, **1975**.

82.- Jablonski A Z. *Zs Phys.* **1935**, *94*, 38.

83.- P. W Atkins. Fisicoquímica. Addison- Wesley, Iberoamericana S.A. Wilmigton, Delaware, USA. **1978**.

84.- Lakowicz, J. R. Princliples of Fluorescence Spectroscopy, 2da ed., Plenum Pub., New York, **1999**.

85.- Rehm, D.; Weller, A. Isr. J. Chem. 1970, 8, 259.

86.- Von P. Suppan, Chemistry and Light. Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**. Cap. 4.

87.- Gang Li, Ke-Jian Jiang, Ying-Feng Li, Shao-Lu Li, and Lian-Ming Yang. J. Phys. Chem. C. **2008**, *112*, 11591-11599.

88. Bard A. J. and Faulkner. Electrochemical Methods, Fundamental and Applications, 2da ed. John Wiley and Sons.New York **2001**.

89.- D. J. G. Ives and G. J. Janz, *Reference Electrodes, Academic Press*, New York, USA, **1961**.

90.- Arvia, A. J.; Bolzan, J. A. *OEA,* Washington DC, **1974**, *13*.

91.- Bockris, J.; Reddy, *Modern Electrochemistry vol. 2 Plenum, New York*, **1970**, *8*.

92.- Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E.; Penciner, J. *Interfacial Electrochemistry, and Experimental Approach*. Addinson-Wesley Pub., Masachusetts USA. **1975**.

93.- Nicholson, R. S.; Shain I. *Anal. Chem.* **1964,** *36,* 36.

94.- De Broglie, L. *Ann. Physik.* **1925**, *3*, 22.

95.- Bloch F. Z. *Physik.* **1928**, *52*, 555.

96.- Grätzel M. *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*. CRS Press, Inc. Boca Raton, Florida (USA) **1988**.

97.- Smith, R. A. *Semiconductors,* Cambridge University Press, London, **1979**.

98.- Rockett, A., *The Materials Science of Semiconductors*. Springer. Illinois, **2007.**

99.- Pankove J. I., *Optical Processes in semiconductors*, Dover Publicationes Inc., New York, **1971.**

100.- Zoski, C., *Handbook of electrochemistry, Ch: 9. Semiconductor electrodes,* **2007**, 329-346.

101.- Brush, L. E. et al., *J. Phys. Chem.* **1983,** *79*, 5566.

102.- Brush, L. E. et al., *J. Phys. Chem.* **1984,** 80, 4403.

103.- Memming, R., Semiconductor electrochemistry, *Chapter: 9. Photoreactions at Semiconductor Particles,* **2001,** 264-270.

104.- Gerischer H. Z. *Adv. Electrochem. Electronchem. Engr.* **1961**, *1*, 139.

105.- Nozik, A. J.; Memming, R., *J. Phys Chem.*, **1996**, *100*, 13061.

106.- Bard, A. J.; Memming, R.; Miller B., *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 559.

107.- Grätzel M., *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*. CRS Press, Inc. Boca Raton, Florida (USA), **1988**.

108.- Memming R., *Kinetics and Mechanism of Electrod* Process. Plenum Press, New York, **1983**.

109.- Hagfeldt, A.; Grätzel, M., *Chem Rev.* **1995**, *95*, 49.

110.- Marcus, R.A. *J. Phys. Chem.* **1956**, *24*, 966.

111.- Hush, N. S. *Trans. Faraday Soc.*, **1961**, *57*, 557.

112.- Gerischer, H. Z. *Phys. Chem.* **1960**, *26*, 223.

113.- Dogonadze, R. R.; Kusnetzov, A. M.; Chizmadzhev, S. C.; Russ J. *J. Phys. Chem.* **1964**, *38*, 652.

114.- Marcus, R.A. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 7742.

115.- Gerischer, H. Z. *Phys. Chem.*, **1961**, *26*, 48.

116.- Gerischer, H.; Willig, F. *Top. Curr. Chem.*, **1976**, *61*, 31.

117.- Memming, H.; Tributsch H., *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 562.

118.- O'Regan B, Grätzel M, *Nature.* **1991**,*353*, 737–740.

119.- Nazeeruddin Md, Péchy P, Grätzel M, *Chem. Commun.* **1997**, 1705–1706.

120.- Kalyanasundaram K, Grätzel M, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *77*, 347–414.

121.- Zaban A, Ferrere S, Gregg B, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 452–460.

122.-Vlachopoulos N., Liska P., Augustynski J., Grätzel M., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1216.

123.- Bedja I., Kamat P.V., Hua X., Lappin A.G., Hotchandani S. *Lagmuir*, **1997**, *13*, 2398.

124.- Nazeeruddin Md, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613–1624.

125.- Hagfeldt A, Grätzel M, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269–277.

126.- Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Gra¨tzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056.

127.- Cherepy, N. J.; Smestad, G. P.; Gratzel, M.; Zhang, J. Z., *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 9342.

128.- Gerischer, H.; Willig, F. *Top. Curr. Chem.*, **1976**, *61*, 31.

129.- Tachibana Y *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1996,** *100*, 20056–20062.

130.- Rehm J *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1996,** *100*, 9577–9578.

131.- Kamat P, Bedja I, Hotchandani S, Patterson L, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4900–4908.

132.- Nasr, C, Liu D, Hotchandani S, Kamat P, *J. Phys. Chem.* **1996,** *100*, 11054–11061.

133.- Hannappel T, Burfeindt B, Storck W, Willig F, *J. Phys. Chem. B.* **1997,** *101*, 6799–6802.

134.- Heimer T, Heilweil E, *J. Phys. Chem. B.* **1997,** *101*, 10990–10993.

135.- Cherepy N, Smestad G, Grätzel M, Zhang J, *J. Phys. Chem. B.* **1997,** *101*, 9342–9351.

136.- Murakoshi K, Yanagida S, Capel M, Castner Jr. E, in Moskovits M, Ed, *Interfacial Electron Transfer Dynamics of Photosensitized Zinc Oxide Nanoclusters*, *American Chemical Society*, Washington, DC. **1997**. 221–238

137.- Ellingson R *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **1998,** *102*, 6455–6458.

138.- Asbury J, Wang Y, Lian T, *J. Phys. Chem. B.* **1999,** *103*, 6643–6647.

139.- Heimer T, Heilweil E, Bignozzi C, Meyer G, *J. Phys. Chem. A.* **2000,** *104*, 4256–4262.

140.- Tachibana Y *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **2000,** *104*, 1198–1205

141.- Huber R *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 8995–9003.

142.- Iwai S *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2000,** *113*, 3366–3373.

143.- Willig F, "Dye-Sensitized Electron Injection into Semiconductor Electrodes", in Miller R *et al.*, Eds, *Surface Electron Transfer Processes*, 167–309, VCH Publishers, New York (**1995**).

144.- Moser J, Grätzel M, *Chimia* **1998**, *52*, 160–162.

145.- Asbury J, Hao E, Wang Y, Lian T, *J. Phys. Chem. B.* **2000,** *104*, 11957–11964.

146.- Asbury J *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **2001,** *105*, 4545–4557.

147.- Benkö G *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 489–493.

148.- Huber R, Moser J, Grätzel M, Wachtveitl J, *J. Phys. Chem. B.* **2002,** *106*, 6494–6499.

149.- Ponomarev, E; Peter, L. *J. Electroanal. Chem.,* **1995**, *396*, 219-226.

150.- Cao, F, Oskam G, Meyer G, Searson P, *J. Phys. Chem. B,* **1996,** *100*, 17021–17027.

151.- Solbrand A *et al.*, *J. Phys. Chem. B,* **1997,** *101*, 2514–2518.

152.- Solbrand A *et al.*, *J. Phys. Chem. B,* **1999,** *103*, 1078–1083.

153.- Sommeling P *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000,** *62*, 399–410.

154.- Schwarzburg K, Willig F, *Appl. Phys. Lett.* **1991,** *58*, 2520–2522.

155.- De Jongh P, Vanmaekelbergh D, *Phys. Rev. Lett.* **1996,** *77*, 3427–3430.

156.- De Jongh P, Vanmaekelbergh D, *J. Phys. Chem. B* **1997,** *101*, 2716–2722.

157.- Könenkamp R, Henniger R, Hoyer P, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7328–7330.

158.- Wahl A, Augustynski J, *J. Phys. Chem. B* **1998,** *102*, 7820–7828

159.- Solbrand A *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **1999**. *103*, 1078–1083.

160.- Sommeling P *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2000**. *62*, 399–410.

161.- Brattain WH, Bardeen J. *Bell System Tech. J.* **1953**, *32*, 1.

162.- Gatos, HC, Lagowski J. J. Vac. *Sci. Technol.* **1973**; *10*, 130.

163.- Brillson LJ. *Surf. Sci.* **1975**, *51*, 45.

164.- Shapira Y, Brillson L J, Heller A., *Phys. Rev.* **1984**, *29,* 6824.

165.- Heiland, G., Mönch W., *Surf. Sci.,* **1973**, *37,* 30.

166.- Assmann, J., Mönch W., *Surf. Sci.,* **1980**, *99*, 34.

167.- Büchel M., Lüth H., *Surf. Sci.*, **1975**, *50*, 451.

168.- Lüth H, Büchel M, Dorn R, Liehr M, Matz R., *Phys. Rev.* **1977**;*B15*, 865.

169.- Leibovitch M, Kronik L, Fefer E, Burstein L, Korobov V, ShapiraY. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 8549.

170.- Leibovitch M, Kronik L, Mishori B, Shapira Y, Hanson CM, Clawson AR. *Appl. Phys. Lett.* **1996**; *69*, 2587.

171.- Bachrach-Ashkenasy N, Kronik L, Shapira Y, Rosenwaks Y, Hanna MC, Lei-bovitch M, Ram P. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**; *68*, 879.

172.- Aigoui L, Pollak FH, Petruzello TJ, Shahzad K., *Solid State Commun.*,**1997**, *102*, 877.

173.- Kronik L, Mishori B, Fefer E, Shapira Y, Riedl W., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1998**, *51*, 21.

174.- Mishori B, Leibovitch M, Shapira Y, Pollak FH, Streit DC, Wojtowicz M. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 650.

175.- Huang YS, Malikova L, Pollak FH, Shen H, Pamulapati J, Newman P., *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 37.

176.- Marshak AH. *IEEE Trans. Electron. Dev.* **1989**, *36*, 1764.

177.- Fefer E, Kronik L, Leibovitch M, Shapira Y, RiedlW. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *104/105*, 61.

178.- Many A, Goldstein Y, Grover NB. *Semiconductor Surfaces* (2nd edn). North-Holland: Amsterdam, **1971.**

179.- Lüth H. *Surfaces and Interfaces of Solids* (2nd edn). Springer- Verlag: Berlin, **1993**.

180.- Munakata C, Yagi K, Warabisako T, Nanba M, Matsubara S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1982**, *21*, 624; Munakata C, Matsubara S. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1983**, *16*, 1093.

181.- Stewart, J. J. P. *Reviews in Computacional Chemistry.*

182.- Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. J. Chem. Phys. 1965, 43, S129.

183.- Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44,* 3289.

184.- Baird, N. C.; Dewar, M. J. S. *J. Chem. Phys.*, **1969**, *50*, 1262.

185.- Dewar, M. J.; Haselbach E. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *92,* 590.

186 Dewar, M. J.; Mckee M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99,* 4899.

187.- Dewar, M. J.; Rzepa H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100,* 58.

188.- Davis, L. P.; Guidry, R. M.; Williams, J. R.; Dewar, M. J.; Rzepa, H. S. *J. Comp. Chem.*, **1981**, *2,* 433.

189.- Dewar, M.J.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. *J. Am. Chem. Soc.,* **1985**, *107*, 3902.

190.- Dewar, M.J.; Dieter K. M. *J. Am. Chem. Soc.,* **1986**, *108,* 8075.

191.- Stewart J. J. P. *J. Comp. Aied Mol. Design.* **1990**, *4,* 1.

192.- Collins, J. B.; Schleyer, P. V.; Binkley, J. S.; Pople J. A. *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 5142.

193.- Zerner, A. E. *Inorg. Chem.* 1986, 28, 2728. Anderson E., Zerner. *Inorg. chem.* **1986**, *28*, 2728.

194.- Dewar, M. J.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. *J. Am. Chem. Soc.,* **1985**, *107*, 3902.

195.- Neal M. Abrams, *Efficiency enhancement in DSSC through light manipulation, Thesis in Chemistry, The Pennsylvania State University*, **2005.**

196.- Seigo Ito, Takurou N. Murakami, Pascal Comte, Paul Liska, Carole Grätzel, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, *Thin Solid Films,* **2008,** *516,* 4613–4619.

197.- http://solaronix.com/products/

198.- https://secure.dyesol.com/

199.- Kun-Mu Lee, Vembu Suryanarayanan, Kuo-Chuan Ho. *J. Power Sourc.*, **2009**, *188*, 2, 635–641.

200.- Q. Wang, D. Pan, S. Jiang, X. Ji, L. An, B. Jiang, *J. Crystal Growth*, **2006**, *286*, 83-90.

201.- Yu, W. Qu, L., Guo, W., Peng, X., *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854-2860.

202.- Lee, H., Yum, J., Leventis, H., Zakeeruddin, S., Haque, S., Chen, P., Seok, S., Grätzel, M., Nazeeruddin, Md., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11600–11608.

203.- I. Dance, A. Choy, M. Scudder, *J. Am. Chem. Soc*, **1984**, *106*, 6285-6295.

204- S. Thoma, A. Sanchez, P. Provencio, B. Abrams, J. Wilcoxon, *J. Am. Chem. Soc*, **2005**, *127*, 7611-7614.

205.- Sun, X., Chen, J., Song, J., Zhao, D., Deng, W., Lei, W., *Optics Express*, **2010**, *18*, 2 1296-1301.

206.-N. Santhanamoorthi, Chien-Min Lo, and Jyh-Chiang Jiang, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 524–530.

207.- Ram Ambre, Kwan-Bo Chen, Ching-Fa Yao, Liyang Luo, Eric Wei-Guang Diau, and Chen-Hsiung Hung, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116* (22), 11907–11916.

208.- Amao Y., Yamada Y., Aok K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *164*, 47.

209.- Suman Cherian and Carl C. Wamser, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 3624-3629.

210.- Darius Kuciauskas, Michael S. Freund, Harry B. Gray, Jay R. Winkler, and Nathan S. Lewis. *J. Phys. Chem. B.* **2001**,*105 (2)*, 392-403.

211.- Nazeeruddin M. K., Humphry-Baker R., Officer D. L., Campbell W. M., Burrell A. K., Grätzel M., *Langmuir.* **2004**, 20, 6514.

212.- M. Gervaldo, F. Fungo, E. N. Durantini, J. J. Silber, L. Sereno and L. Otero, *Journal of Physical Chemistry B*; **2005**, *109*, 20953 – 20962.

213.- M. D. Funes, D. A. Caminos, M. G. Alvarez, F. Fungo, L. A. Otero and E. N. Durantini, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43* (3), 902–908.

214.-Kadish K.L., Smith K.M., Guilard R. *The Porphyrin Handbook.* Vol 8. Academic Press New York.

215.-Dolphin D. The porphyrins; Academic Press: London, **1978**

216.-Truxillo L.A., Davis D.G. *Anal. Chem.*, **1975,** *47*, 2260.

217.- Cynthia G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, **2007**, Chapter:18.4 Electrodo potentials, Formal Electrode Potentials: Aprotic Solvents, pp 816.

218.- Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Renouard, T.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Liska, P.; Cevey, L.; Costa, E.; Shklover,V.; Spiccia, L.; Deacon, G. B.; Bignozzi, C. A.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613.

219.- C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang and Y. Cao, Chem. Lett., **2005**, *34*, 554.

220.- A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito and M. Grätzel, Chem. Commun., **2007**, 234.

221.- Kadish, K., Smith, K., Guilard, R., *The Porphyrin handbook, Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization*, ,**2003**, *16*, 221.

222.- J.-H. Yum, P. Walter, S. Huber, D. Rentsch, T. Geiger, F. Nüesch, F. De Angelis, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc*, **2007**, *129*, 10320.

223.- J. H. Yum, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, M. Grätzel and M. K. Nazeeruddin, *Nanotechnology*, **2008,** *19*, 424005.

224.- S. Barazzouk, P. V. Kamat and S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 716

225.- D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto and H. Minoura, *J. Electroanal. Chem., **2000**, 481*, 42.

226.- Steven G. Thoma, Arturo Sanchez, Paula P. Provencio, Billie L. Abrams, and Jess P. Wilcoxon, *J. Am. Chem. Soc*, **2005**, *127*, 7611-7614.

227.- I. Dance, A. Choy, M. Scudder, *J. Am. Chem. Soc*, **1984**, *106*, 6285-6295.

228.- Xiao Wei Sun, Jing Chen, Jun Ling Song, De Wei Zhao, Wei Qiao Deng and Wei Le, *Optics Express*, **2010,** *18, 2,* 1296-1301.

229.- Ivan Mora-Seró, Sixto Gimenez, Thomas Moehl, Francisco Fabregat-Santiago, Teresa Lana-Villareal, Roberto Gomez and Juan Bisquert, *Nanotechnology*, **2008,** *19*, 424007.

230.- Nozik, A. J., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* **2002,** *14*, 115–120.

231.- Prashant V. Kamat, *J. Phys. Chem. C,* **2008,** *112,* 18737–18753.

232.- Kongkanand, A.; Tvrdy, K.; Takechi, K., Kuno, M.; Kamat, P., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4007 – 4015.

233.- Schaller, R. D.; Klimov, V. I.. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601.

234.- Schaller, R. D.; Agranovich, V. M.; Klimov, V. C. *Nat. Phys.* **2005**, *1*, 189–195.

235.- Qiang Wang, Daocheng Pan, Shichun Jiang, Xiangling Ji, Lijia An, Bingzheng Jiang, *J. Crystal Growth*, **2006**, *286*, 83-90.

236.- William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang PengYu, *Chem. Mater.* **2003,** *15,* 2854-2860.

237.- Lee, H., Yum, J., Leventis, H., Zakeeruddin, S., Haque, S., Chen, P., Seok, S., Grätzel, M., Nazeeruddin, Md., *J. Phys. Chem. C,* **2008,** *112,* 11600–11608.

238.- Sixto Giménez, Iván Mora-Seró, Lorena Macor, Nestor Guijarro, Teresa Lana-Villarreal, Roberto Gómez, Lina J Diguna, Qing Shen, Taro Toyoda, and Juan Bisquert, *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 295204.

239.- Kim, C.; Choi, H.; Kim, S.; Baik, C.; Song, K.; Kang, M.-S.; Kang, S.-O.; Ko, J. J. *Org. Chem.*, **2008**, *73*, 7072.

240.- Campbell, W. M.; Burrell, A. K.; Officer, D. L.; Jolley, K. W., *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 1363.

241.-Howie, W. H.; Claeyssens, F.; Miura, H.;Peter, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1367.

242.- Thavas, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R.; Ramakrishna, S., *Mater. Sci. Eng. R.* **2009**, *63*, 81.

243.- Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2474.

244.- Chen, Z.; Li, F.; Huang, C. Curr. *Org. Chem.*, **2007**, *11*, 1241.

245.- Zhang, F.; Luo, Y.-H.; Song, J.-S.; Guo, X.-Z.; Liu, W.-L.; Ma, C.-P.; Huang, Y.; Ge, M.-F.; Bo, Z.; Meng, Q.-B. *Dyes Pigm.* **2009**, *81*, 224.

246.-Justin-Thomas, K. R.; Hsu Y.-C.; Lin, J. T.; Lee, K.-M.; Ho, K.-C.; Lai, C.-H.; Cheng, Y.-M.; Chou, P.-T. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1830.

247.- Ning, Z.; Zhang, Q.; Wu, W.; Pei, H.; Liu, B.; Tian, H. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3791.

248.- Baheti, A.; Tyagi, P.; Justin-Thomas, K. R..; Hsu, Y-C.; Lin, J. T. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 8541.

249.- Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Zhang, R.; Hagfeldt, A.; Sun. L., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11023.

250.- Ning, Z.; Zhang, Q.; Pei, H.; Luan, J.; Lu, C.; Cui, Y.; Tian, H., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 10307.

251.- Saragi, T. P. I.; Spehr, T.; Siebert, A.; Fuhrmann-Lieker, T.; Salbeck, *J. Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1011.

252.- Shklover, V.; Ovchinnikov, Y. E.; Braginsky, L. S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2533.

253.- Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269.

254.- Natera, J; Otero, L; Sereno, L; Fungo, F; Wang, N-S; Tsai, Y-M; Hwu, T-Y; Wong, K-T; *Macromolecules* **2007,** *40,* 4456-4463.

255.- M. Hanauer, A. Neshat, T. Bigioni, Acta Cryst., **2008**, *c64*, m111-m113.

256.- Roberts, G., Field, F., *Spectra of Nickel(II) and Cobalt(II) complex ions*, **1950**, *72*, 4232-4235.

72655

U.N.R.C.
Biblioteca Central

72655