

01178



TESIS DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA

“APLICACIÓN DE UN POLÍMERO CONDUCTOR COMO ELECTROLITO SÓLIDO EN UNA CELDA SOLAR DE DIÓXIDO DE TITANIO NANOCRISTALINO SENSIBILIZADA POR TINTE”

Michelle González Castañeda

Directora de Tesis Dra. Mascha Afra Smit

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Michelle González Castañeda
FECHA: 30 - Agosto - 2005
FIRMA: [Signature]

m347331



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice Temático

	Pág.
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Introducción	7
1.2 Descripción del trabajo	11
1.3 Objetivos	17
1.4 Justificación	17
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Celdas fotoelectroquímicas	19
2.2 Celda solar de dióxido de titanio nanocristalino sensibilizada por tinte ..	22
2.3 Polímeros conductores	24
2.3.1 Conductividad	25
2.3.2 Dopaje	26
2.4 Polipirrol	28
2.4.1 Síntesis y propiedades del polipirrol	29
2.4.2 Características del polipirrol	31
Capítulo 3. Metodología de la parte experimental	
3.1 Preparación de las muestras	33
3.1.1 Electropolimerización de polipirrol en acero inoxidable	33
3.1.2 Películas de dióxido de titanio nanocristalino	35
3.1.2.1 Electropolimerización de polipirrol en dióxido de titanio	37
3.1.3 Determinación de cantidad de polímero formado	37
3.2 Caracterización de las películas de polipirrol.....	39
3.2.1 FTIR.....	39
3.2.2 Morfología por medio de SEM	39

3.3	Unión de la celda.....	39
3.4	Fotorespuesta.....	40

Capítulo 4. Resultados

4.1	Electropolimerización de polipirrol	42
4.2	Caracterización de las películas de polipirrol por FTIR	45
4.3	Morfología.....	47
4.4	Fotorespuesta obtenida por la celda con y sin tinte.....	50

Capítulo 5. Conclusiones

5.1	Conclusiones.....	54
5.2	Bibliografía.....	56
5.3	Abreviaturas	61

RESUMEN

En este trabajo se armó una celda solar de dióxido de titanio nanocrystalina, en la cual se substituyó el electrolito líquido (que generalmente es una solución de yodo), por un polímero conductor (polipirrol), logrando depositar en los poros del dióxido de titanio el polipirrol, por medio de una polimerización por método electroquímico.

Se comprobó el depósito de polipirrol por medio de Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier, la que nos indicó su composición química.

Para obtener del polipirrol una respuesta de fotocorriente catódica, que respondiera a la luz como semiconductor tipo p, fue necesario llevarlo a su estado reducido, aplicando potenciales negativos. Por medio de Microscopia Electrónica de barrido se comprobó su reducción.

Se armó una celda con los electrodos formados y se evaluó su fotorespuesta, mostrando resultados positivos aún cuando no se utilizara tinte en la celda.

DEDICATORIA

A aquel a quien debemos dar gracias en todo, y que me ha dado todas las cosas.

A mis padres por su amor incondicional y apoyo incuantificable.

A mi esposo por todo el tiempo.

A Sergio y Arturo por su cariño.

A mis niñas por su gracia y amor.

AGRADECIMIENTOS

A las siguientes personas e instituciones:

A CONACYT por el apoyo económico otorgado en mis estudios de maestría y en el proyecto U 42146 K

Al departamento de posgrado y al Centro de Investigación en Energía.

A la Dra. Mascha por su gran apoyo, dirección para la realización de este trabajo y amistad.

Al Dr. Sebastián por todo su apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. Edgar García por su amistad, tiempo y aplicación en la corrección de esta tesis.

Al Dr. Sergio Gamboa por su paciencia y ayuda.

Al Sr. Oscar Gómez-Daza por su apoyo técnico.

A Cony por su amistad y apoyo junto con el Dr. Antonio del Río por las facilidades para realizar los análisis de FTIR.

A todos mis compañeros y amigos del Centro de Investigación en Energía que no solo contribuyeron para realizar este trabajo sino también a mi vida.

A mis padres y a mis hermanos porque siempre han creído en mí.

A mis amigos Yuri y Martín por sus oraciones y ayuda interminable.

A toda la familia Cuéllar Hernández por su ayuda en todo momento.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos ha aumentado la demanda y las necesidades de energía para mantener nuestra movilidad y comodidades, aunado a la limitación de las reservas de petróleo y las consecuencias ambientales que el uso de combustibles fósiles ha desencadenado, como el efecto invernadero. Es indiscutible que se debe aumentar el interés por nuevas tecnologías que permitan mantener el sistema moderno sin depender de combustibles fósiles y con un impacto aceptable sobre el medio ambiente⁽¹⁾. Las tecnologías que han tomado fuerza en los últimos tiempos son aquellas que aprovechan al sol como fuente de energía.

Se sabe bien que desde el principio de los tiempos, el sol ha sido directa o indirectamente la fuente de todas las energías, la evaporación y condensación del agua y los cambios en la presión dan lugar al origen de la energía hidráulica y la eólica, asimismo mediante la fotosíntesis, el sol mantiene con vida a las plantas, que al ser quemadas se puede aprovechar la biomasa o al sedimentarse en estratos geológicos durante millones de años forma combustibles fósiles.

A los dispositivos que aprovechan directamente la luz visible del sol para generar electricidad se les llama sistemas Fotovoltaicos (FV) y a los que aprovechan la radiación térmica se les llama tecnologías Fototérmicas.

Los sistemas fotovoltaicos convierten directamente la radiación solar visible en electricidad, al generarse portadores móviles de carga eléctrica, como resultado de la absorción de energía de los fotones que inciden sobre materiales semiconductores. El silicio es el material semiconductor más utilizado para la construcción de fotoceldas.

Diversas instituciones de investigación de aprovechamiento de Energía están trabajando ampliamente en la investigación de otros tipos de dispositivos de generación fotovoltaica. Recientemente se desarrolló una celda solar de dióxido de titanio nanoestructurado sensibilizado por tinte⁽¹⁾, que utiliza mecanismos de transferencia electrónica similares a los que ocurren durante la fotosíntesis en las plantas, además por su bajo costo de producción y su eficiencia de conversión total (>10%), se perfila como una importante nueva tecnología para su uso en la obtención de energía renovable.

Las celdas solares sensibilizadas por tinte han atraído mucho la atención a causa de su considerable eficiencia de conversión (>10%), y bajo costo en materiales y producción. Sin embargo, estas celdas tienen riesgos de derrames y evaporaciones por contener un electrolito líquido, por tanto, la sustitución del electrolito líquido, por un electrolito sólido es sujeto importante de investigación⁽⁹⁾. Parte de la investigación reciente se enfoca en polímeros conductores y nanoestructuras de semiconductores⁽²⁾. Esto permite desarrollar celdas sólidas con la principal característica de ser flexibles, también podrían ser transparentes y absorber una fracción significativa de la luz solar.

Generalmente los semiconductores que tienen un ancho de banda bastante estrecho como para absorber la luz visible eficientemente se descomponen por

fotocorrosión. Los semiconductores estables bajo iluminación, normalmente óxidos de metales como el titanio, tienen un ancho de banda que absorbe en la región ultravioleta y, en consecuencia, son insensibles al espectro visible. A pesar de los considerables esfuerzos de investigación que se realizaron para desplazar la respuesta espectral del TiO_2 (Dióxido de Titanio) al visible, o para desarrollar óxidos alternativos que tengan actividad fotovoltaica con luz visible, no se lograron los propósitos deseados. Por esta razón se desarrolló la celda fotoelectroquímica de dióxido de titanio nanoestructurado sensibilizado por tinte⁽⁴⁾.

En su estado actual las celdas solares sensibilizadas no pueden competir en cuanto a eficiencia o durabilidad con otras alternativas del mercado de energía solar. Se han planteado dudas sobre la estabilidad del tinte, cuya degradación, aunque ocurra muy lentamente, inutilizaría la celda solar a mediano o largo plazo.

Otro de sus inconvenientes es la fase líquida (electrolito), sobre todo porque no resulta fácil sellar perfectamente la celda, es la evaporación del disolvente orgánico, por lo que la celda se puede secar paulatinamente y quedar inservible⁽⁵⁾.

Las celdas fotoelectroquímicas consisten principalmente de un electrodo fotosensible hecho de un material semiconductor, un electrodo metálico y una solución electrolítica (normalmente acuosa). El proceso electroquímico comienza cuando un fotón incidente es absorbido por el material semiconductor, produciendo un electrón excitado (e^-) y un hueco (h^+). Puesto que los electrones y huecos excitados no están saltando de manera aislada dentro de los átomos en el sólido, estos pueden actuar como transportadores de carga y moverse a través del semiconductor. Un campo eléctrico en la interfase semiconductor-líquido separa los portadores fotogenerados. En un semiconductor tipo n, el campo eléctrico dirige la carga negativa del electrón hacia el contacto metálico produciendo una corriente eléctrica que se mueve en la dirección de las manecillas del reloj. Los electrones son introducidos dentro de la solución en el electrodo metálico. En este instante se produce una reacción química en la que una sustancia es reducida (B^+

→ B). Mientras tanto, los huecos de carga positiva son atraídos a la interfase semiconductor-líquido donde ellos oxidan a otra sustancia ($A \rightarrow A^+$)⁽¹¹⁾.

La absorción de la luz por un electrodo significa que los electrones son excitados y que el equilibrio estático de distribución de energía entre los electrones del estado sólido es perturbado. En el nivel de energía y en la posición local donde el electrón ha absorbido el cuanto de luz, se forma un hueco y el electrón excitado es transferido a estados de energía superiores a los niveles normalmente ocupados. Debido a la fuerte interacción entre los electrones en el metal y a la constitución atómica de la malla cristalina, el exceso de energía es distribuido rápidamente en todo el sólido y es convertido dentro de las vibraciones reticulares en calor. Como una de las consecuencias de este rápido intercambio de energía, la emisión de electrones desde una superficie sólida por excitación con la luz tiene una eficiencia muy pequeña⁽¹²⁾.

1.2 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

Los polímeros conjugados semiconductores tienen el potencial para combinar los mejores aspectos de los materiales semiconductores inorgánicos tipo p y polímeros y electrolitos en gel. Los problemas con los materiales inorgánicos tipo p pueden sobrellevarse por la morfología amorfa de los polímeros, lo cual les permite entrar a todos los poros del TiO_2 nanocristalino o semiconductores tipo n. De esta manera el transporte de carga vía conducción de huecos puede ser combinada con la conformación natural y amorfa de los polímeros.

Dado que los polímeros son materiales tipo p, sus niveles de energía para conducción están cerca al potencial redox del I_3^-/I^- ⁽¹⁸⁾. Para que el polímero sirva como un eficiente conductor de huecos transparente, este debe estar dispuesto a formar una fuerte interacción electrónica con el tinte ⁽¹⁹⁾.

Este trabajo consistió en utilizar el polímero polipirrol (ppy) como un sustituto de los líquidos electrolíticos utilizados convencionalmente en las celdas solares. El ppy fue sintetizado electroquímicamente con la finalidad de que ocupara los poros del TiO_2 al formar una película sobre este. La película formada sobre el TiO_2 fue caracterizada por FTIR y por SEM, para verificar la composición química y morfología de la película respectivamente. Posteriormente se armó una celda para evaluar su fotorespuesta.

En el esquema mostrado en la Figura 1.1, se puede ver como se compone una celda solar de dióxido de titanio nanocristalino sensibilizado por tinte y donde se localizan exactamente cada uno de los componentes. El tinte fotoexcitado transfiere un electrón a la capa semiconductor de TiO_2 por inyección de electrones. El electrón inyectado es entonces transportado a través de la capa porosa de TiO_2 y colectado por la capa conductora de SnO_2 en la superficie del vidrio. Con el electrolito, el mediador (I^-/I_3^-) es oxidado en el tinte y regenerado en el contra electrodo, es así como la corriente fluye a través de la carga eléctrica ⁽¹⁷⁾.

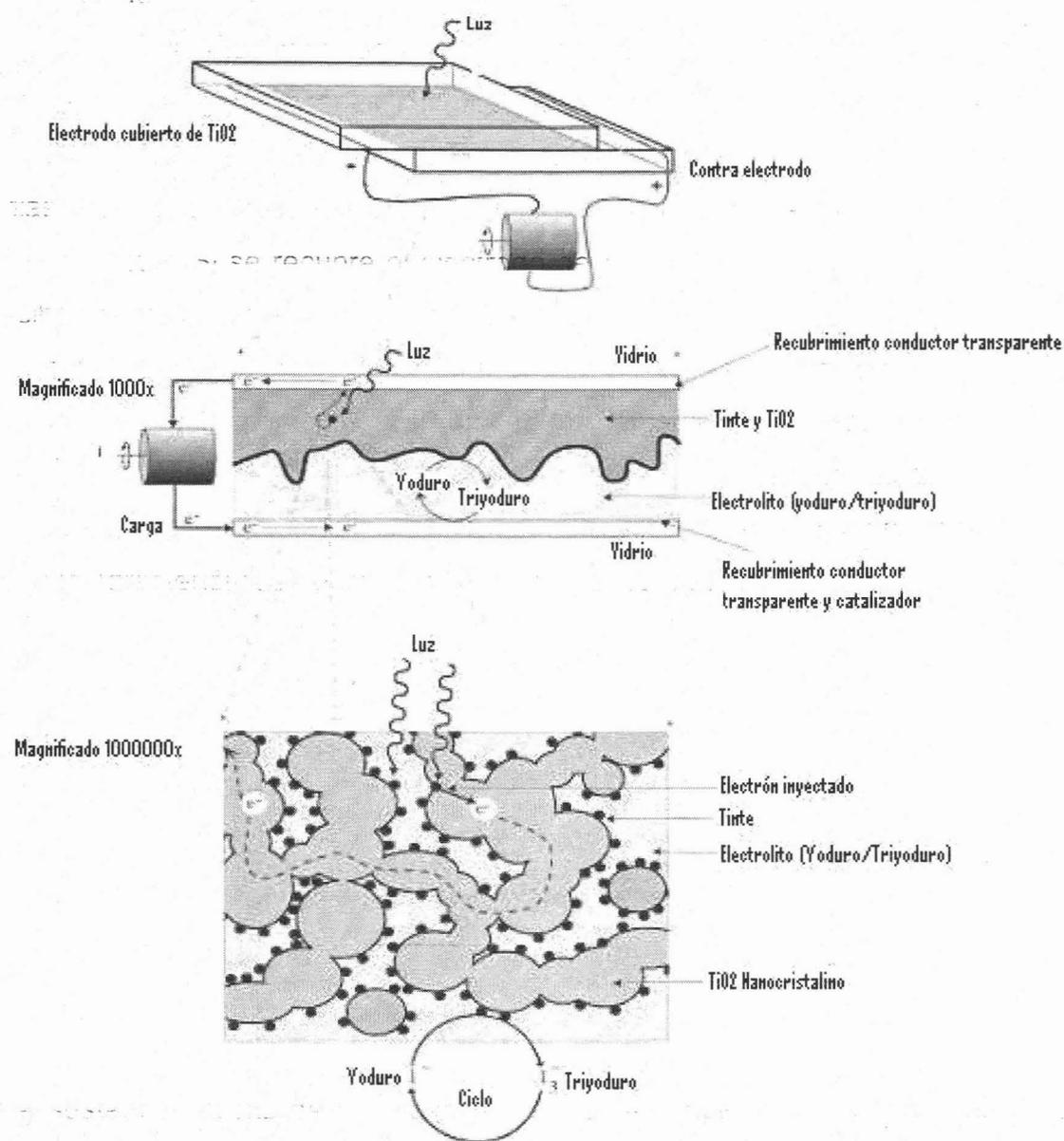


Figura 1.1. Esquema de la celda solar de dióxido de titanio sensibilizada por tinte⁽¹⁷⁾.

❖ Foeoelectroquímica

Al iluminarse el electrodo semiconductor; si la energía de los fotones es suficiente para generar pares electrón-hueco, surge la posibilidad de observar reacciones fotoelectroquímicas.

La unión semiconductor-electrolito suele generar una región de carga espacial *empobrecida* de portadores mayoritarios. Esto significa que, en un material tipo n, los portadores cercanos a la interfase resultan ser los huecos, mientras que para el tipo p son los electrones.

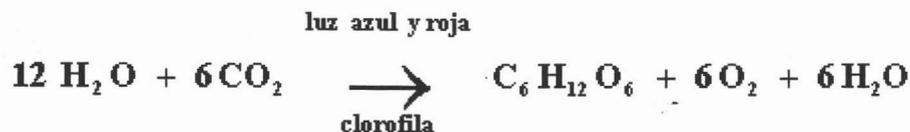
Al formarse los pares electrón-hueco en un semiconductor tipo n, el doblamiento de las bandas ocasiona que los electrones se alejen de las especies en solución, lo cual impide reacciones de reducción. Por otra parte, los huecos cercanos a la interfase pueden reaccionar con las especies iónicas y generar así procesos de oxidación. Se concluye algo muy interesante: un semiconductor tipo n, que en condiciones de oscuridad actúa prioritariamente como cátodo, bajo una iluminación adecuada favorecerá procesos de oxidación, es decir, actuará como fotoánodo. Por las mismas razones, un semiconductor tipo p actuará como fotocátodo, ya que serán los huecos los que se alejen de la interfase, mientras que los electrones quedarán disponibles para reacciones de reducción. Puede verse que en fotoelectroquímica son, curiosamente, los portadores minoritarios los que juegan el papel principal.

En las celdas electrolíticas convencionales descritas anteriormente, las reacciones químicas se obtienen al aplicar un potencial eléctrico externo. Así, la energía suministrada como trabajo eléctrico se transforma en energía química acumulada en los productos de reacción.

En una celda fotoelectroquímica, es la energía proporcionada en forma de luz la que genera las reacciones químicas. Una celda fotoelectroquímica resulta, así, una especie de "hoja artificial" que, como las hojas de las plantas, utiliza la luz para promover reacciones químicas.

❖ La Fotosíntesis Artificial

La fotosíntesis ocurre en las plantas verdes específicamente en los cloroplastos y puede resumirse por la ecuación:



Uno de los puntos más importantes de recordar es que el oxígeno generado proviene de la descomposición del H_2O y no del CO_2 como se creía originalmente.

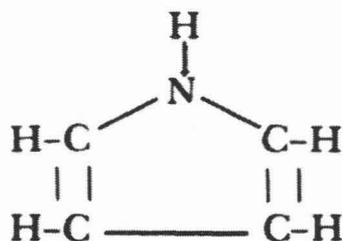
Así, la clorofila resulta ser de color verde porque absorbe selectivamente las radiaciones características, del azul y del rojo en el espectro visible. De esta manera, puede establecerse que el comportamiento de la clorofila es análogo al de un material semiconductor que absorbe determinadas energías en función de la magnitud de la banda prohibida.

Hasta hace algunos años, la gran mayoría de los estudios en semiconductores se realizaban con materiales inorgánicos puros, como el silicio o el germanio y, más recientemente, con compuestos como el TiO_2 o el CdTe . Sin embargo, la investigación de muchos pigmentos o colorantes, entre ellos la clorofila, ha demostrado que estos poseen propiedades semiconductoras. De esta manera se ha incrementado en gran forma el estudio de los semiconductores orgánicos.

❖ Modificación De Electrodo⁽¹³⁾

Así como en ocasiones se evita la corrosión de los metales cubriéndolos con pinturas anticorrosivas, la fotocorrosión se puede disminuir depositando una capa polimérica sobre la superficie del electrodo. Los polímeros son materiales constituidos por largas cadenas de moléculas. Algunos ejemplos muy conocidos son el polietileno, el poliestireno, el poliuretano y las resinas epoxicas, por mencionar algunos de ellos.

El silicio, de tanta utilidad en las celdas fotovoltaicas de estado sólido, no puede ser empleado en una celda fotoelectroquímica. Al contacto con el electrolito acuoso, el silicio reacciona formando un óxido aislante y esa capa de óxido impide la transferencia de electrones e inutiliza el sistema. El problema se presenta aun cuando se sustituye el agua por otro disolvente orgánico, ya que las pequeñas trazas de agua presentes como impurezas son suficientes para oxidar el semiconductor. Si se recubre el electrodo de Si con una película polimérica, ésta funciona como un impermeabilizante que evita el paso del agua hacia la superficie, y la corrosión disminuye notablemente. Sin embargo, esta película protectora debe ser también conductora, pues de otra forma impedirá el flujo de electrones y el electrodo será inútil. Generalmente, los polímeros tienen baja conductividad, por lo que ha sido necesario elegir entre estos materiales, a aquellos que presentan las mejores características de conducción. Uno de los más utilizados es el polipirrol.



**(1 molécula
de pirrol)**

Esta sustancia resulta de la oxidación de muchas moléculas de pirrol, las cuales se unen entre sí para formar cadenas de gran longitud. La oxidación se puede hacer electroquímicamente de tal forma que el silicio, actuando como ánodo, se recubre del polímero. La cantidad de polipirrol formada y, por lo tanto, el espesor de la película, se pueden controlar fácilmente mediante el tiempo de aplicación del potencial.

De acuerdo a la energía asociada a la radiación solar; el máximo aprovechamiento se logra con semiconductores cuya banda prohibida sea aproximadamente 1.6 eV. Desafortunadamente, los materiales con bandas prohibidas menores a 2 eV

presentan problemas de estabilidad. Este hecho ha motivado que muchos estudios se realicen con semiconductores como el ZnO ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) o el TiO_2 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$). Sin embargo, la fuerte desventaja de estos materiales es que la formación de los pares electrón-hueco requiere fotones de alta energía, cuya longitud de onda se localiza más en la región ultravioleta del espectro que en la visible. La eficiencia de conversión resulta así muy baja, ya que gran parte de la radiación ultravioleta es retenida en las capas superiores de la atmósfera. Una estrategia para superar estas dificultades consiste en recubrir el semiconductor con una película delgada de algún colorante. Esta sustancia, que obviamente absorbe radiación del espectro visible, funciona como un escalón de energía. Los electrones suministrados a la banda de conducción provendrán de la excitación del colorante y no de la formación de un par electrón-hueco en la banda de valencia. El proceso es análogo al que ocurre en los semiconductores impurificados con especies donadoras.

La obtención de una celda fotoelectroquímica de alta eficiencia, bajo costo y larga vida útil es todavía la meta por alcanzar de muchos investigadores, tanto en industrias como en instituciones de educación superior.

La utilización de materiales poliméricos para la conversión de fotoenergía es muy atractiva. Una gran variedad de polímeros semiconductores orgánicos han sido sintetizados y estudiados, por ejemplo el ppy, la pany y el politiofeno entre otros.

Las películas poliméricas pueden ser fácilmente preparadas con espesores variables y distintas áreas. Además se pueden controlar las propiedades físicas y eléctricas. Debido a su bajo costo de producción, estos polímeros tienen varias posibilidades para aplicaciones tecnológicas en celdas fotoelectroquímicas.

En ciertos casos, se puede oxidar y reducir al polímero neutro electroquímicamente sometiendo a este material al voltaje de oxidación o reducción adecuados en una celda electroquímica. En este grupo se incluye el ppy, el politiofeno y sus numerosos derivados. La posibilidad de hacer variar

electroquímicamente el estado del polímero entre sus formas neutra y oxidada de forma cíclica constituye la base para la aplicación de los polímeros conductores en baterías ⁽¹³⁾.

1.3 OBJETIVO

Reemplazar el electrolito líquido de una celda solar, por un polímero conductor, polipirrol, como electrolito sólido en una celda solar de dióxido de titanio nanocrystalino sensibilizada y estudiar su efecto en la fotorespuesta con y sin tinte.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Las celdas solares de TiO_2 se están investigando intensamente a causa de su bajo costo y su alta eficiencia de conversión comparable a las celdas solares de silicio. La mayor desventaja de la celda solar es el uso de los electrolitos líquidos para el transporte de huecos de las moléculas del tinte a un contra electrodo. La fase de electrolito líquido, la cual consiste de un solvente orgánico tal como un acetonitrilo y un par redox, I_3^-/I^- , puede derramarse a largo plazo debido a la dificultad en el sellado hermético del módulo. Las bajas temperaturas pueden también afectar la solubilidad de las sales y las altas temperaturas incrementan la volatilidad del solvente orgánico. Para prevenir estos problemas, se han hecho varios intentos usando polímeros conductores iónicos y semiconductores tipo p como capas transportadoras de huecos.

Los electrodos oxidados pueden ser reducidos cuando el potencial del electrodo llega a ser negativo. En la región de potencial negativo, también ocurre la reducción de las moléculas del tinte ⁽¹⁴⁾.

Una celda fotoelectroquímica regenerativa utiliza un sistema redox para el transporte de carga entre el ánodo y el cátodo. El semiconductor es sumergido en un electrolito redox junto con un contraelectrodo en este sistema bajo iluminación, las moléculas redox son oxidadas (o reducidas) en el fotoelectrodo por los transportadores de carga minoritarios, y son reducidas (u oxidadas) en el contraelectrodo por los transportadores de carga mayoritarios; cerrándose el circuito por medio de un material conductor externo ⁽¹⁵⁾.

El electrodeposición de polímeros conductores se basa en la formación del polímero deseado a partir de los iones constituyentes en disolución, mediante su descarga en la superficie de un electrodo adecuadamente polarizado. La técnica de electrodeposición ofrece como características atractivas el ser un proceso isotérmico con temperatura de operación baja y permitir un control preciso del espesor de la película, de su morfología y su composición, ajustando parámetros eléctricos como el voltaje del electrodo y la densidad de corriente ⁽¹⁶⁾.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS

Celdas Solares Fotoelectroquímicas

La celda solar fotoelectroquímica conocida como *celda de Grätzel* está basada en semiconductores nanoestructurados sensibilizados con colorante. Principalmente se utiliza dióxido de titanio como semiconductor, un material ambientalmente benigno, ampliamente utilizado en dentríficos, bronceadores y como pigmento blanco en pinturas. Esta celda se perfila como una importante nueva tecnología para energía renovable por sus características provechosas y su bajo costo de producción, junto con una eficiencia de conversión total confirmada superior al 10%.

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama común de una celda solar fotoelectroquímica o celda solar PEC (Photoelectrochemical). En la parte de arriba de la Figura se muestra el diagrama de energía de banda de equilibrio para un material de celda solar (sin empalme P-N) sumergida en una solución que contiene una especie activa redox (reducción-oxidación). El objetivo de las especies redox, a veces llamadas mediadores redox, es proveer de electrones a la celda a medida que estos completan el circuito eléctrico por medio del contra

electrodo. Este electrodo es cubierto con un catalizador adecuado (C, Pt o Pd) que facilitan la regeneración de las especies redox, por eso las especies redox realizan un ciclo de reducción y oxidación. Como se muestra en la Figura 2.1a y 2.1b, una celda solar opera como la mitad de un empalme P-N, en este esquema, esta parece una barrera Schottky de celda solar. Las aplicaciones prácticas de las celdas solares han sido limitadas por falta de estabilidad y problemas de corrosión de los materiales usados. Si el semiconductor no absorbe la luz por si mismo, un sensibilizador puede ser agregado a la superficie para actuar como absorbedor de luz. Esta es la base de la celda solar sensibilizada por tinte mostrada en la Figura 2.1c.

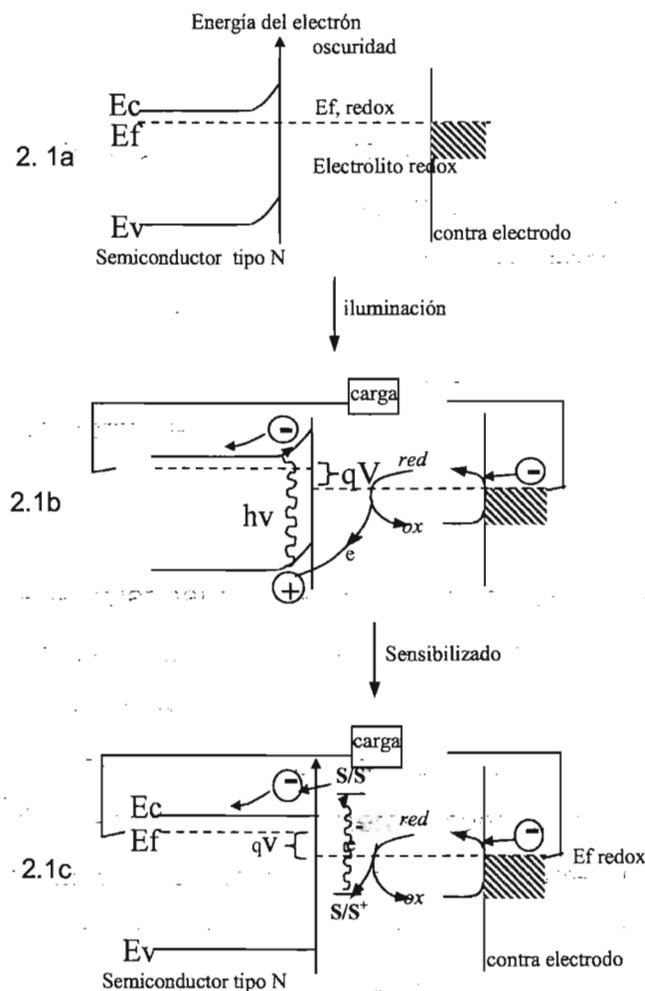


Figura 2.1 Diagrama de banda de energía para una celda solar fotoelectroquímica regenerativa.

En la Figura 2.1 se puede observar en (2.1a) Un semiconductor tipo N sumergido en un electrolito en la oscuridad, (2.1b) el mismo dispositivo en la luz, y (2.1c) en la luz cuando un sensibilizador es adsorbido al semiconductor. El último dispositivo fotoelectroquímico representa la celda solar sensibilizada por tinte (DIC). E_c es el nivel de energía de la banda de conducción, E_v es el nivel de energía de la banda de valencia, y *red* y *ox* son los estados reducido y oxidado del electrolito redox. (diagrama cortesía de Andreas Kay⁽¹⁰⁾).

2.2 CELDA SOLAR DE DIOXIDO DE TITANIO NANOCRISTALINO SENSIBILIZADA POR TINTE

Aprendiendo de los procesos de fotosíntesis utilizados por las plantas verdes, se ha desarrollado un sistema fotovoltaico molecular basado en la sensibilización de películas cerámicas mesoporosas por metales de transición sensibilizadores de transferencia de carga. En analogía a la fotosíntesis, la nueva celda solar provee la separación de la absorción de luz y el transporte de portadores de carga.

❖ Principio de operación de la celda solar nanocrystalina sensibilizada por tinte (DSC):

Una presentación esquemática de los principios de operación de la DSC se muestra en la Figura 2.2. En el corazón del sistema está una capa de óxido mesoporoso compuesta de partículas de tamaño nanométrico las cuales han sido incrustadas juntas para permitir que la conducción electrónica tome lugar. El material de preferencia ha sido el TiO_2 en su fase anatasa, aunque óxidos de amplia brecha de energía como el ZnO y el Nb_2O_5 también se han investigado⁽¹⁾. En la superficie de la película nanocrystalina se encuentra una monocapa del tinte transmisor de carga. La foto-conducción es el resultado de la inyección de un electrón en la banda de conducción del óxido. El estado original del tinte es nuevamente restaurado por la donación de un electrón del electrolito, usualmente un solvente orgánico que contiene un sistema redox, tal como el par yoduro/triyoduro. reducción del triyoduro en el contraelectrodo, el circuito se completa por la migración de electrones a través de la carga externa. El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi del electrón en el sólido y el potencial redox del electrolito⁽¹⁾.

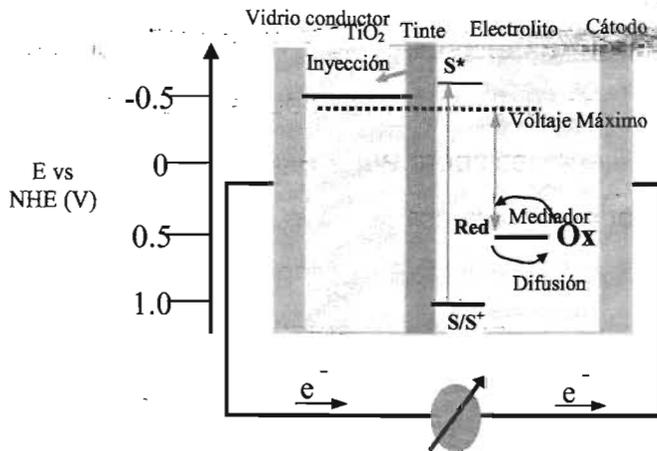


Figura 2.2. Principio de operación y esquema de nivel de energía de la celda solar nanocrystalina sensibilizada por tinte.

En la Figura 2.2 se observa el siguiente suceso: La foto excitación del sensibilizador (S) es seguida de la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor óxido mesoporoso. La molécula de tinte es regenerada por el sistema redox, el cual asimismo es regenerado en el contra-electrodo por el paso de los electrones a través de la carga. El potencial de circuito abierto de la celda solar corresponde a la diferencia entre el potencial redox del mediador y el nivel de Fermi de la película nanocrystalina indicada con una línea punteada

La inyección de la celda solar nanocrystalina sensibilizada emplea tintes orgánicos o complejos de metales de transición para sensibilización espectral de semiconductores óxidos, tales como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 . Las películas mesoporosas de estos materiales son unidas con electrolitos redox, conductores de huecos orgánicos amorfos o polímeros conductores tanto como con semiconductores inorgánicos. La absorción de la luz ocurre eficientemente sobre todo el visible y cerca del intervalo del IR debido a la gran área de la superficie interna de las películas. La eficiencia de la potencia de conversión de esta celda solar, para radiación solar estándar AM 1.5, está entre un 10 y 11 %. El desarrollo de estas celdas ha sido impulsado por el bajo costo de fabricación. Se han logrado

significantes mejoras en términos de la estabilidad, el sellado y la operación de las celdas bajo prolongadas incidencias de luz, incluyendo la exposición a la luz ultravioleta ⁽²⁾.

La sensibilización logra la generación de electricidad con baja energía de radiación de brecha de energía de los semiconductores. El principal progreso de tales dispositivos ocurre después del desarrollo de películas semiconductoras nanoestructuradas porosas en las cuales la luz absorbida es adsorbida por las moléculas del tinte. Los tintes inorgánicos sintéticos, tales como rutenio II, o complejos de tintes orgánicos como polipiridil carboxilato, son comúnmente empleados como sensibilizadores moleculares en dichas celdas⁽³⁾.

2.3 POLÍMEROS INTRÍNECAMENTE ELECTROCONDUCTORES

Los polímeros se caracterizan en general por ser materiales *aislantes*, pero desde hace unos treinta años se han logrado sintetizar polímeros que son buenos *conductores* de electrones, tan buenos que se han denominado metales sintéticos. Los polímeros intrínsecamente conductores de electrones reúnen las propiedades eléctricas de los metales y las ventajas de los plásticos que tanta expectación despertaron en los años cuarenta. Una vez demostrada la posibilidad de los polímeros para conducir la electricidad la idea se difundió rápidamente.

La conductividad se debe principalmente a la presencia de dobles enlaces conjugados alternados con enlaces sencillos que permiten el paso de un flujo de electrones, y puede ser aumentado varios ordenes de magnitud por la adición de ciertas cantidades de otros productos químicos (dopado). El descubrimiento de los polímeros conductores sucedió "por accidente" al intentar sintetizar poliacetileno, un polvo de color oscuro, y en vez de eso se obtuvo una película brillante y plateada similar al papel aluminio. Al repasar los cálculos se dieron cuenta de que la cantidad de catalizador usada era 1000 veces la necesaria. El material fue estudiado, en uno de los estudios se le dopó con yodo y se observó que la

conductividad aumentaba más de mil millones de veces. Los polímeros utilizados como conductores están constituidos principalmente por átomos de carbono e hidrógeno, dispuestos en unidades monoméricas repetidas, como cualquier otro polímero. Además en general estas unidades suelen llevar algún heteroátomo como nitrógeno o azufre⁽¹⁰⁾.

Los átomos de C están unidos entre sí por una serie alternativa de enlaces dobles y simples ($\cdots=C-C=C-C=C\cdots$), es decir presentan hiperconjugación de enlaces, esta es una característica general de todos los polímeros conductores. Aunque estos polímeros presentan algunas semejanzas estructurales, sus propiedades pueden ser muy diferentes, estas varían con el tipo de monómero y el método de síntesis.

Los compuestos que más atención han recibido por sus especiales características son: poliparafeno, politiofeno, polipirrol y la polianilina. Entre ellos destaca el poliacetileno que presenta la mayor conductividad, una cuarta parte del cobre a igualdad de volumen y el doble que la de éste a igualdad de peso, el inconveniente de este polímero es su muy poca estabilidad.

2.3.1 CONDUCTIVIDAD

La conducción de la electricidad se debe al movimiento de los huecos (+), es necesario que los e^- se muevan libremente por el material.

En los sólidos conductores los e^- se mueven por estados discretos de energía denominados bandas (procedente de la extensión de la Teoría de Orbitales Moleculares a toda la red sólida-cristalina). Sólo son capaces de conducir la electricidad aquellos sólidos cuya última banda esté semi-llena (buen conductor o conductor metálico) o estando vacía se encuentre energéticamente cerca de la última llena (semiconductor). Si el salto $\text{banda}_{\text{llena}} \rightarrow \text{banda}_{\text{vacía}}$ es energéticamente grande es un aislante.

Los procesos de transferencia de carga (o excitaciones electrónicas), provocan modificaciones locales significantes (relajaciones) de la geometría de la cadena. En sistemas orgánicos, la geometría de equilibrio en el estado oxidado es diferente que la del estado base y las modificaciones de la geometría local de la cadena, afectan la estructura electrónica por inducir estados electrónicos localizados en la brecha de energía. Estos niveles se atribuyen a modificaciones inducidas de transferencia de carga del sistema π del polímero y son intrínsecos al material padre, al polímero orgánico.

2.3.2 DOPAJE

El dopaje consiste en el agregado de átomos que tienen propiedades electrónicas diferentes de los de la estructura original alterando así el perfil energético de las bandas, captando e^- (conductividad tipo p) o cediendo e^- (conductividad tipo n). Estos átomos pueden actuar cediendo electrones libres a los enlaces poliméricos o sustrayendo electrones, lo que equivale a generar cargas positivas o huecos. En ambos casos la cadena del polímero se torna eléctricamente inestable y, al aplicar una diferencia de potencial, los electrones se desplazan por el polímero. Una vez dopado el polímero y convertido en polímero conductor se produce un cambio en las posiciones de los átomos debido a la introducción de carga⁽⁹⁾.

El dopante no reemplaza átomos del polímero, sino que forman un enlace iónico con la cadena, actuando como meros donadores/aceptores de carga, esta carga se reparte por el resto de la cadena carbonada.

Los polímeros conductores pueden poseer un amplio intervalo de conductividad dependiendo de los siguientes factores:

- porcentaje del dopante,
- asimetría del polímero,
- dirección en que debe conducirse, etc.

Por ejemplo, en el poliacetileno dopado la conductividad aumenta más de mil veces a lo largo de la cadena que en la dirección perpendicular a ellas. El hecho de que las cadenas estén paralelamente alineadas también es un factor que hace que aumente la conductividad. Esta alineación se realiza antes de dopar el polímero estirando las delgadas películas con el fin de estirar las fibras.

La pureza también es otro factor determinante en cuanto a conductividad se refiere, ya que las impurezas (que no son dopantes) pueden entorpecer el movimiento de los e^- llegando incluso a cortar el paso a través de las cadenas ⁽⁵⁾.

Varios grupos han reportado estudios del uso de moléculas y polímeros conductores de huecos en celdas solares nanocristalinas sensibilizadas por tinte⁽¹¹⁾, incluyendo polipirrol⁽¹²⁾, en este tipo de materiales el transporte de carga, a través del material se mejora por movimiento electrónico como movimiento opuesto iónico. Las causas de la aun baja eficiencia (<15%) observada en estos estudios comparada a las celdas que tienen electrolitos líquidos no se ha establecido completamente, varios estudios han sugerido que la naturaleza iónica del transporte de huecos en los electrolitos líquidos es crítica a su eficiencia. El transporte de carga en estos electrolitos líquidos es típicamente mejorada por un par redox yoduro/triyoduro. Una de las posibles ventajas de este electrolito es que su portador de carga está negativamente cargado, disminuyendo así la probabilidad de reacciones de recombinación con electrones inyectados en el TiO_2 .

La recombinación puede disminuirse aun más por mejoría catalítica del transporte de huecos al contraelectrodo, mediante la platinización de este electrodo y por la presencia de iones móviles en el electrolito para prevenir la recombinación de los electrones fotogenerados con los huecos. Una alternativa aceptable para conductores electrónicos de huecos es el uso de electrolitos poliméricos en gel. En este caso, se utilizan plastificantes como aditivos durante la preparación del electrolito para incrementar la movilidad de la cadena, la conducción iónica del electrolito y la adición de agentes poliméricos gelatinizadores al electrolito líquido

para promover su solidificación. Estas propuestas han producido celdas sensibilizadas por tinte en estado cuasi-sólido con eficiencias de conversión de energía similares a aquellas alcanzadas con electrolitos líquidos. Sin embargo, esta propuesta continúa reteniendo un volumen significativo de líquido volátil encapsulado en los poros del gel, dando como resultando un gran incremento en la presión de vapor a medida que la temperatura aumenta y así el sellado de tales celdas continúa siendo un problema. El uso de electrolitos poliméricos sin adición de algún agente polimérico, o plastificador, en tales celdas aprovecha en principio, ambas ventajas, la eficiencia de conducción iónica empleada en los dispositivos líquidos y las ventajas de estabilidad de un dispositivo en estado sólido sin componentes volátiles. Sin embargo, esto ha recibido una limitada atención hasta la fecha.

2.4 POLIPIRROL

El polipirrol ha atraído gran atención debido a su alta conductividad eléctrica y buena estabilidad térmica y química, además de facilidad de preparación y baja toxicidad. La clave de su amplio uso también es la habilidad para preparar derivados que tuvieran un amplio intervalo de conductividades, además del grado de libertad disponible para modificar propiedades físicas y eléctricas al recurrir a los derivados, copolímeros o aniones particulares para generarr cualquier matriz polimérica con las propiedades deseadas⁽⁶⁾.

Las propiedades fotoelectroquímicas de las películas de polipirrol (Ppy) en soluciones acuosas en la región de potencial de -0.7 a 0.5 V (vs. Ag/AgCl) se han investigado usando los métodos de fotocorriente y fototérmicos, bajo la irradiación de rayos láser con longitudes de onda de 532 y 632.8 nm respectivamente. Se encontró que la fotocorriente a potencial mas negativo era causado por las propiedades semiconductoras tipo-p, mientras que la fotocorriente a potenciales mas positivos era causada por la temperatura local más que por las propiedades semiconductoras de las películas⁽⁷⁾.

2.4.1 SÍNTESIS Y PROPIEDADES DEL POLIPIRROL

En la Figura 2.3 se muestra el mecanismo de electropolimerización de pirrol ⁽⁶⁾.

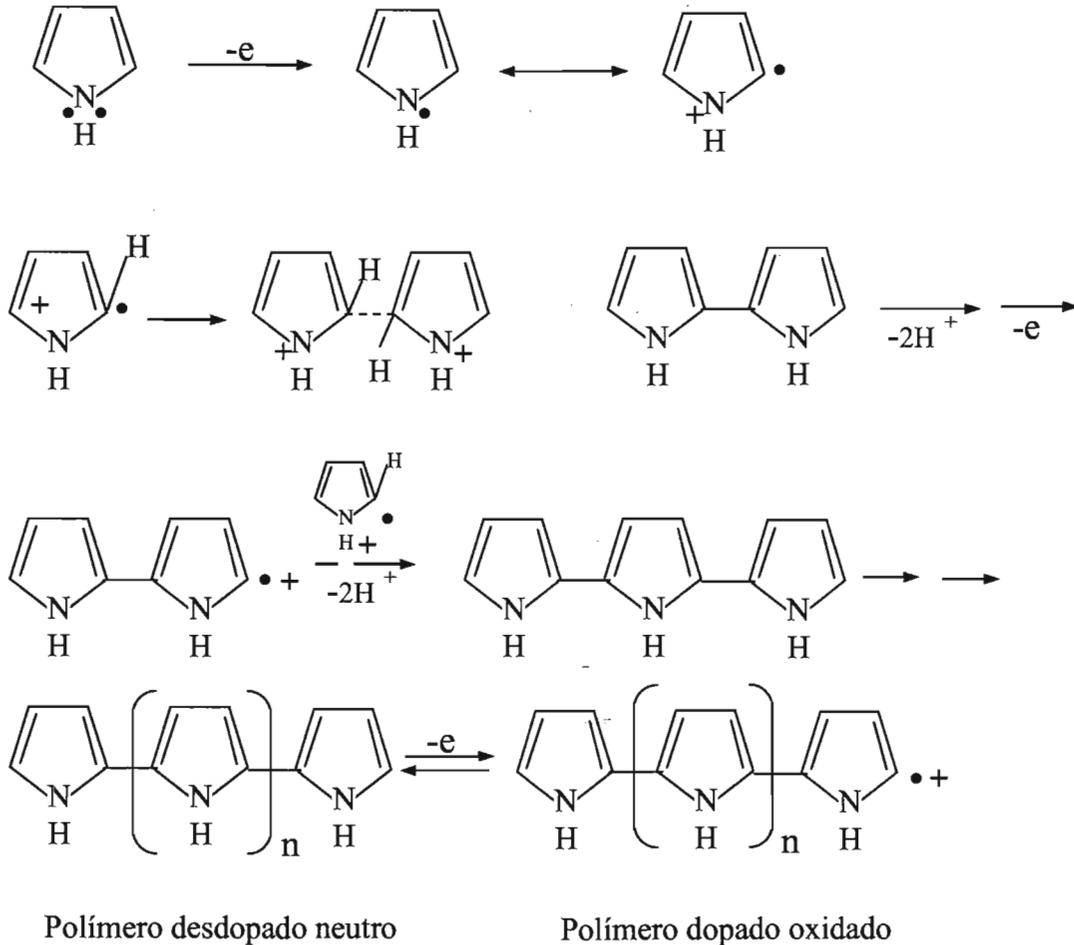


Figura 2.3 Polimerización de pirrol

Primeramente el monómero se oxida a un catión-radical, después se combinan dos cationes radicales para dar un dímero, el cual pierde dos protones para alcanzar su neutralidad eléctrica. Este dímero, que es mas fácilmente oxidado que su monómero padre, es oxidado a un catión-radical, el cual puede reaccionar con otros cationes radicales. La repetición de este proceso incrementa la longitud de la cadena polimérica. De esta forma, se obtiene el polímero en el estado conductor. La reacción de polimerización involucra la remoción de 2.25-2.50 electrones por

molécula de poliheterociclo y el polímero resultante se produce en el estado oxidado con 0.25-0.50 centros catión por unidad de heterociclo, dependiendo de la reacción electroquímica.

La cadena polimérica final lleva una carga positiva por cada tres o cuatro anillos de pirrol. Esta carga es contrabalanceada por el anión de la sal electrolito.

El pirrol empieza a oxidarse cuando el potencial del electrodo de trabajo sobrepasa 0.65 V vs el ECS, desencadenando una polimerización superficial con formación de una película oscura, que lo recubre rápidamente. El mecanismo de polimerización generalmente aceptado es una policondensación de radicales cationes⁽⁶⁾.

Mecanismo de dopado de pirrol

El polímero puede alternarse entre el estado oxidado y el reducido a través de un dopante (A^-) como se muestra en el siguiente esquema (Figura 2.4):

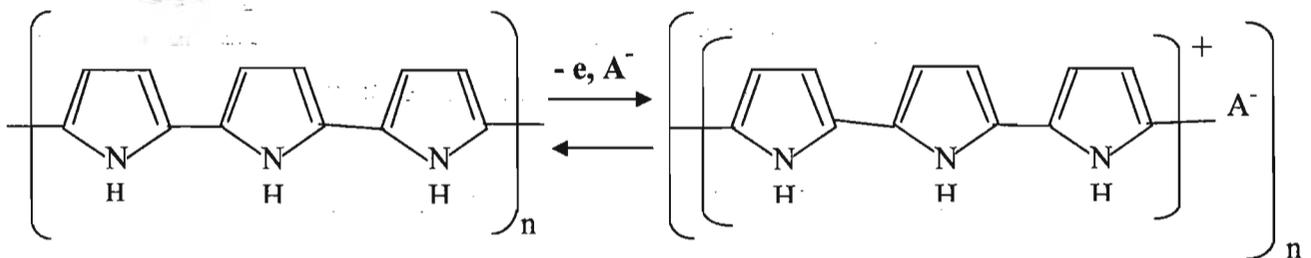


Figura 2.4 Dopado de polipirrol

El polímero oxidado o dopado, responde a la transferencia de un electrón, produciendo un hueco, modificando su estructura mediante la creación de dobles enlaces con los cuales, se puede mejorar la conductividad.

2.4.2 CARACTERÍSTICAS DEL POLIPIRROL

Los polímeros conductores tales como el polipirrol son de los más estudiados debido a su respuesta altamente sensible y reversible a temperatura ambiente y a sus bajos límites de detección.

El cambio de estado de oxidación puede causar una variación reversible del volumen, por la pérdida o incorporación del dopante en el material junto con los cambios de estructura electrónica que causa. A esta propiedad se le denomina electroquimicomecánica y el proceso se detalla en la Figura 2.5. Cuando está en estado neutro, la macromolécula tiene una estructura muy compacta ya que hay interacciones intermoleculares muy elevadas, pero al oxidarse las nacientes cargas positivas en las cadenas vecinas provocan fuertes repulsiones electrostáticas. Mediante variaciones electrostáticas las cadenas se mueven, la estructura se abre y los contra-iones de la disolución penetran en el polímero para mantener la electroneutralidad. Con los iones también penetran moléculas del disolvente y como consecuencia de todo esto, el polímero se expande. Como la cantidad de contraiones que penetran es controlada por la carga de oxidación, también lo es la variación de volumen, la cual puede ser detenida o, como se mencionó anteriormente, puede ser invertida en cualquier momento ⁽⁶⁾.

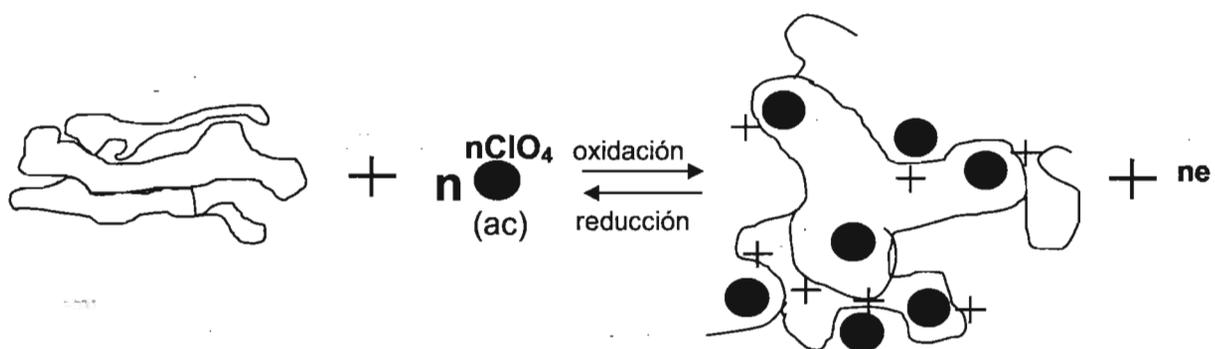


Figura 5. Esquema de reacción: el polímero compacto pierde electrones de la cadena, la estructura se abre y penetran contraiones desde la disolución. El proceso se invierte en la reducción.

Capítulo 3.

EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

3.1.1 DEPÓSITO DE POLIPIRROL EN ACERO INOXIDABLE.

❖ Prueba preliminar de polimerización del pirrol.

Se realizó un prueba preliminar para polimerizar electroquímicamente al pirrol, utilizando un electrolito 0.1M de ácido sulfúrico sobre una placa de acero inoxidable SS304, de dimensiones 3 x 1.5 cm en la que se seleccionó con cinta de aislar un área de 2cm². El electrodo de referencia fue calomel (cloruro de potasio saturado) y como electrodo auxiliar se utilizó alambre de platino. aplicando un potencial ciclado en el intervalo de 0 a 1000 mV, durante 5 ciclos, por medio del potencióstato PGZ 301 DYNAMIC EIS VOLTAMMETRY (VOLTAMASTER).

❖ Proceso de obtención de las placas

Se cortaron placas de acero inoxidable, de 3 x 1.5 cm, las cuales se obtuvieron de una placa de acero de 1 x 1m, utilizando tijeras para cortar metal. Posteriormente se arreglaron las placas con ayuda de dos pinzas, pues al cortar se doblaban un poco. Enseguida se lijaron con lija fina para eliminar el recubrimiento que tenían las placas y además para provocar rugosidad con el objeto de mejorar la adhesión de la película de polímero por amarre mecánico. Para terminar con el tratamiento, se lavaba la placa, se limpiaba con acetona y se limitaba el área de depósito, con cinta de aislar.

Se realizó el depósito del polipirrol utilizando como electrolito una solución de yoduro de potasio 0.1M, con una concentración 0.1M de monómero. La polimerización se hizo por el método electroquímico, con el potenciostato PGZ 301 DYNAMIC EIS VOLTAMMETRY (VOLTAMASTER). Se consideró trabajar con el yoduro de potasio debido a su aportación del ion yodo (I⁻), pues el yoduro dentro de las celdas solares nanocrystalinas sensibilizadas por tinte actúa como donador/aceptor.

En la Figura 3.1a se muestra el comportamiento de la reacción de oxidación y dopado del ppy con diferentes soluciones electrolíticas (FeCl₃ y KI) respectivamente.

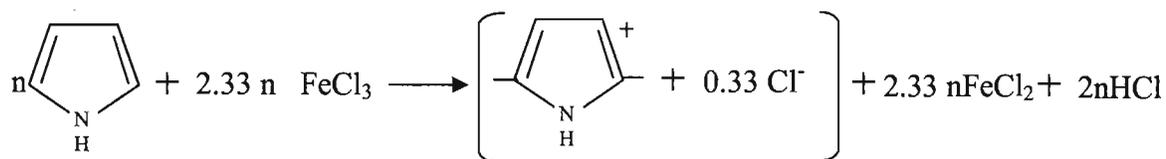
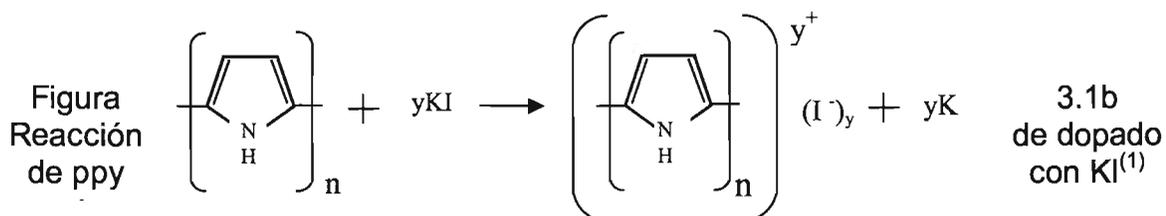


Figura 3.1a Reacción de oxidación de ppy con FeCl₃



Las primeras películas que se depositaron con el yoduro de potasio parecían ser uniformes pero al secarse se desprendían del sustrato. Se decidió lijar los electrodos y limpiarlos utilizando un algodón impregnado de acetona y tallando la placa eliminando así las impurezas, para poder depositar el polímero. Se limitó el área del depósito con cinta de aislar, dejando una superficie de aproximadamente 2 cm² (ver Figura 3.2).

Con los electrodos preparados de esta forma, el ppy se depositaba bien, pero formaba una película poco uniforme. Se optó por agregar un surfactante (ácido dodecil bencen sulfónico, DBSA a 0.1 M), al yoduro de potasio para mejorar el aspecto y la uniformidad de las películas. Sin embargo, después de secar se desprendían nuevamente las películas de ppy con DBSA.

Después del depósito de ppy, las películas se sometían nuevamente a un tratamiento electroquímico (para eliminar la electroconductividad) utilizando cronoamperometría a un potencial de -700 mV durante 10 minutos, en una solución de KI (0.1M) para reducir las, y así eliminar el dopante de la película y convertirlas en semiconductores tipo p.

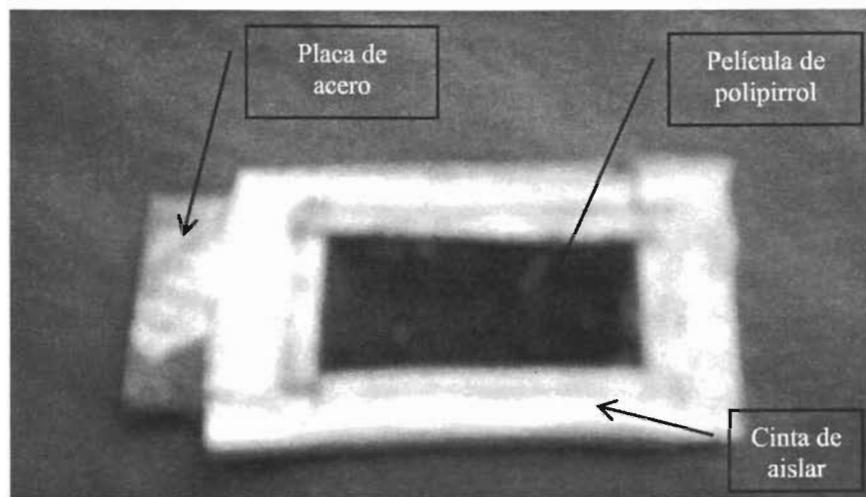


Figura 3.2 Acero Inoxidable/ppy

3.1.2 PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO.

Para la preparación de las películas de dióxido de titanio sobre vidrio conductor se utilizó vidrio conductor ITO (óxido de indio estaño), hechas por sublimación en el Centro de Investigación en Energía; y TiO_2 nanocristalino (DEGUSSA, P25). Se utilizó un equipo para serigrafía manual (mesa portátil para impresión "easy print", con una malla de número 120). Se mezclaron 50 mg de TiO_2 con 5 gotas de propilen glicol (J.T. Baker) hasta obtener una pasta uniforme, agregando después 2 gotas de Triton x-100 (para mejorar la adhesión de la pasta en el vidrio) y se mezcló nuevamente hasta obtener una consistencia adecuada. Esta mezcla se aplica sobre la malla del equipo de serigrafía y se forma la película sobre el vidrio

conductor. Una vez hechas las películas, se hornearon a 450° C durante 30 min. Con la finalidad de que el TiO₂, llegara a su fase anatasa, la cual nos asegura que es nanocristalino y también al exponer nuestras películas a esta temperatura se alcanza a eliminar el propilenglicol, permitiendo la formación de los poros.

3.1.2.1 DEPÓSITO DE POLIPIRROL EN DIÓXIDO DE TITANIO.

El depósito del polipirrol sobre vidrio conductor con una película de dióxido de titanio nanocrystalina (ver Figura 3.3) se hizo por método potencioestático, aplicando un potencial constante de 1000 mV durante 20 minutos. Utilizando yoduro de potasio 0.1M como electrolito y como electrodo de referencia un electrodo estándar de calomel (KCl sat.) y como electrodo auxiliar se utilizó tela de carbón. Después del depósito del ppy, las películas se redujeron por método potencioestático a un potencial de -700 mV durante 10 minutos, en una solución de KI (0.1M), para así eliminar el dopante de la película y convertirlas en semiconductores tipo p.

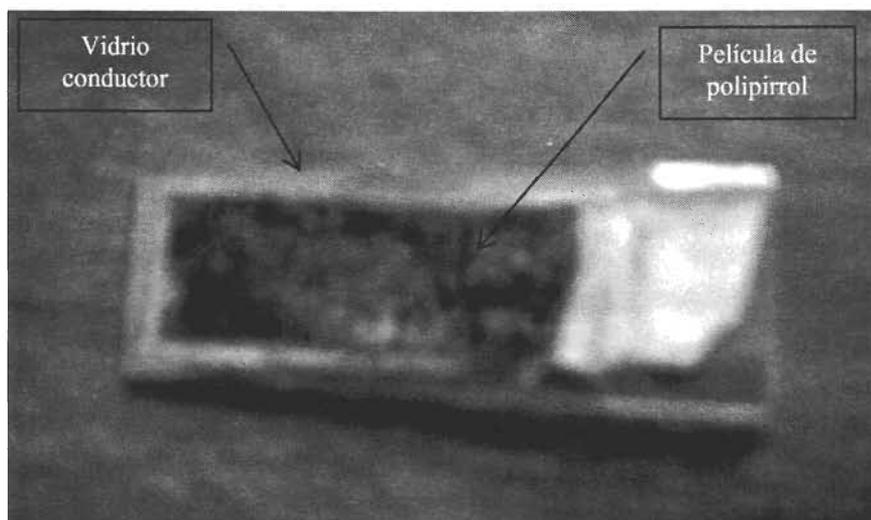


Figura 3.3 Vidrio Conductor/TiO₂/ppy

3.1.3 DETERMINACIÓN DE CANTIDAD DE POLÍMERO FORMADO

En base de las curvas de polimerización se puede determinar una aproximación de la cantidad de polímero formado. Se determina la carga total que pasó durante la reacción. Asumiendo que la oxidación de los monómeros ocurre a 100% eficiencia, la carga total es igual a la cantidad de monómero reaccionado⁽²⁾.

La carga que pasa durante la oxidación del polímero es igual a la integral de corriente con tiempo:

$$Q = \int i dt \quad \text{Ecuación (1)}$$

Esta carga está formada por un número de electrones con carga de electrón $e=1.6 \times 10^{-19}$ Coulombs

Entonces el numero de electrones que pasó durante la reacción es:

$$\# e^- = \frac{Q}{e} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Para cada monómero se liberan 2 electrones: el número de monómeros es:

$$\# \text{monómeros} = \frac{Q}{2e} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Con la constante de Avogadro ($N= 6.02 \times 10^{23}$) se convierte esto en moles:

$$\# \text{moles} = \frac{Q}{(2e \times N)} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Por lo tanto la masa depositada = número de moles x masa molecular:

$$\therefore \text{masa depositada} = \frac{Q \times M}{(2e \times N)} \quad \text{Ecuación (5)}$$

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE POLIPIRROL.

3.2.1 COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS CON FTIR.

Se caracterizaron las películas de polipirrol por medio de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, en un FTIR GX, en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Se prepararon dos películas de polipirrol, una sobre acero inoxidable y otra sobre TiO_2 (vidrio conductor), mediante el procedimiento descrito anteriormente. Estas muestras se partieron por la mitad. Un par de las mitades obtenidas, de película soportada en acero inoxidable y vidrio conductor/ TiO_2 , se redujeron. Posteriormente se obtuvieron los espectros FTIR de las cuatro muestras: vidrio conductor/ TiO_2 /ppy sin reducir, vidrio conductor/ TiO_2 /ppy reducido, acero inox/ppy sin reducir y acero inox/ppy reducido.

3.2.2 MORFOLOGÍA POR MEDIO DE SEM.

Las evaluaciones por microscopía electrónica de barrido de las películas se hicieron en el microscopio electrónico de barrido LEO 14SOVP, aplicando a cada muestra un voltaje de aceleración de los electrones de 25 kV, el barrido se hizo a una distancia de 13 mm, con un aumento de 3000 X.

3.3 UNIÓN DE LA CELDA.

Para construir las celdas se seleccionaron los sustratos con polipirrol que tenían un depósito más homogéneo. Se seleccionaron dos electrodos, uno de vidrio conductor/ TiO_2 /ppy y otro de acero inoxidable/ppy para unirlos y formar una celda. Los electrodos se aislaron cada uno con cinta de aislar para evitar contacto entre el acero y el vidrio conductor. Se unieron utilizando clips de presión y colocando papel aluminio para que hubiera contacto del ppy al potencióstato (ver Figura 3.4).

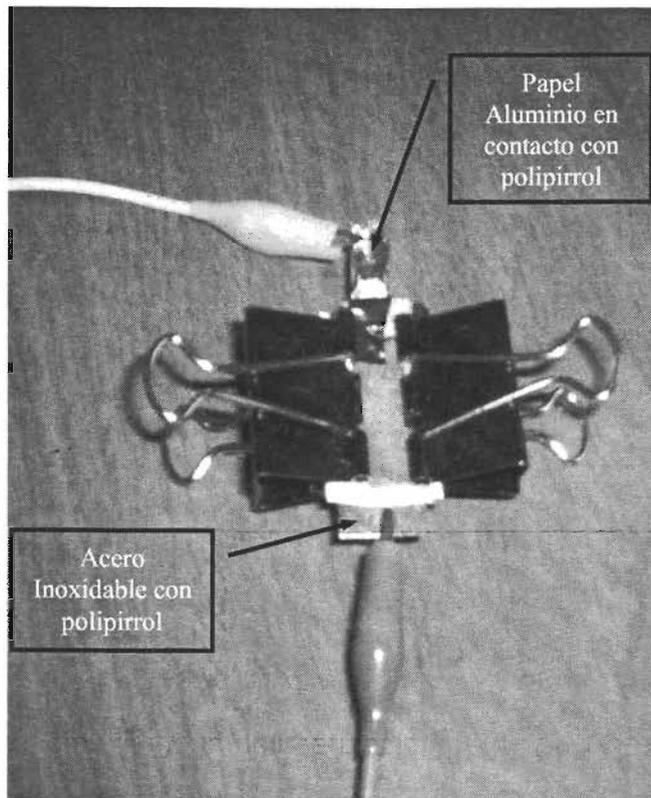


Figura 3.4 Celda armada

Para algunas celdas se aplicó tinte orgánico comercial derivado de rutenio: tinte (N-719).

3.4 FOTORESPUESTA

Para iluminar las celdas, se utilizó una lámpara de halógeno de 50 watts a una distancia de 10 cm de la celda.

Para eliminar efectos térmicos, se colocó la celda sobre un recipiente con hielo en contacto con el sustrato de acero inoxidable, aislado con plástico para evitar mojar la celda.

Se conectó la celda al potenciostato (PGZ 301 Dynamic-eis Voltammetry). Se aplicó a la celda un potencial de 100, 0 y -100 mV durante doce minutos y se

midió la corriente generada primero en oscuridad durante 3 min, durante iluminación (6 min) y nuevamente en oscuridad (3 min).

Capítulo 4

RESULTADOS

4.1 ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE POLIPIRROL

Las películas de polipirrol fueron preparadas como está descrito en el capítulo anterior. En la Figura 4.1 se muestran curvas de polimerización del polipirrol sobre acero inoxidable. Para este sustrato, el electrodeposición se hizo por voltametría cíclica. Se puede observar que el recorrido se repite en cada ciclo, y se va recorriendo conforme avanzan los ciclos. En la Figura 4.2 se muestra la curva de reducción del polipirrol sobre acero inoxidable. Después de haber realizado pruebas de reducción a diferentes intervalos de tiempo, se concluyó que el tiempo mínimo para tener una reducción del polímero satisfactoria era de 10 minutos aplicando un potencial de -700 mV, ya que a estas condiciones se obtiene un mayor valor de fotorespuesta. Lo anterior ya había sido observado por Marco-A. De Paoli *et al.*, quienes estudiaron el proceso de reducción del polipirrol y las características de la fotocorriente catódica del ppy cuando es irradiado con pulsos de luz⁽²⁾.

El electrodeposición para el electrodo de vidrio conductor con dióxido de titanio (previamente depositado) fue realizado a potencial constante, ver Figura 4.3. Este metodología fue elegida después de constatar que no se consiguió el depósito sobre vidrio conductor/TiO₂ por medio de voltametría cíclica. Este muestra fue reducida a un potencial de -700 mV por un tiempo de 10 minutos.

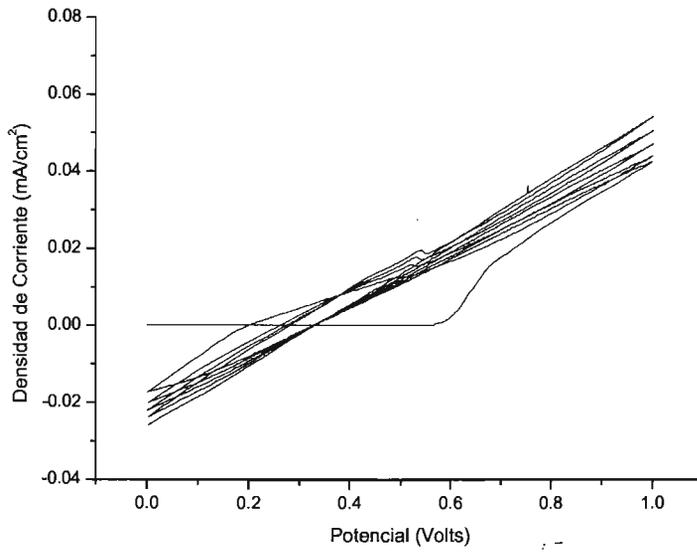


Figura 4.1. Curvas típicas de la polimerización de pirrol sobre acero inoxidable

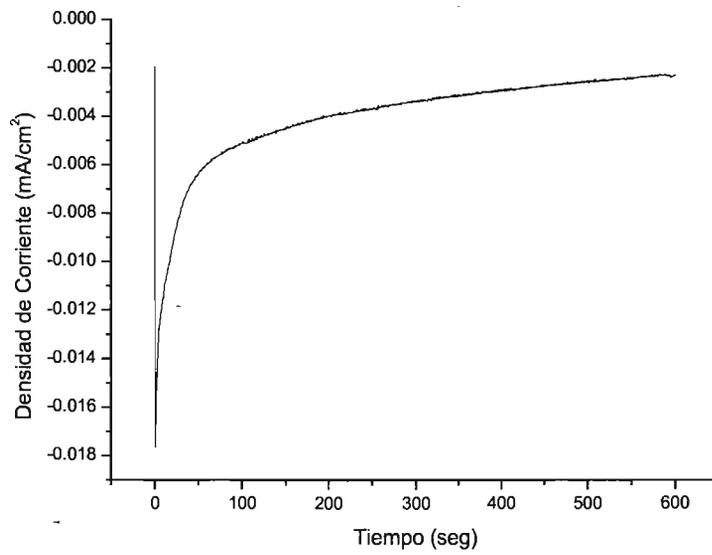


Figura 4.2 Curva de reducción del polipirrol sobre acero inoxidable.

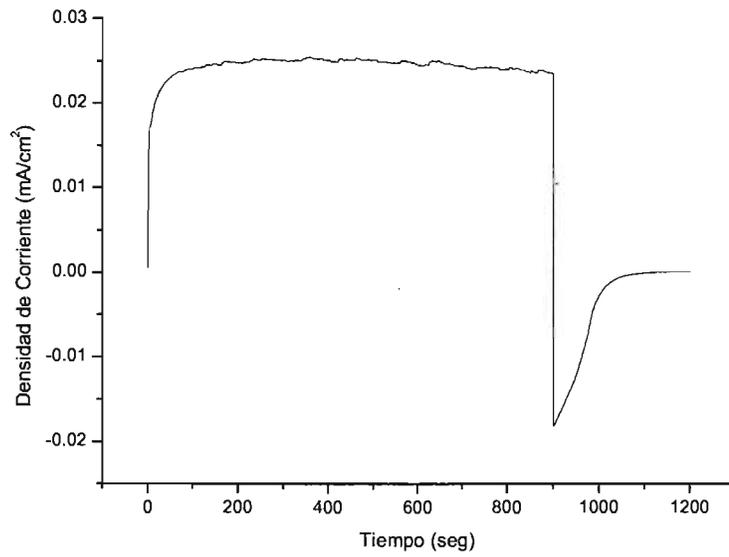


Figura 4.3 Curva de polimerización y reducción de polipirrol dentro de una película de dióxido de titanio nanocristalino sobre vidrio conductor.

4.2 FTIR.

Se obtuvieron los espectros FTIR de las cuatro muestras: vidrio conductor/ TiO_2 /ppy sin reducir, vidrio conductor/ TiO_2 /ppy reducido, acero inox/ppy sin reducir y acero inox/ppy reducido. En la Figura 4.4 se pueden ver los espectros de las películas de polipirrol depositadas sobre vidrio conductor. La línea roja corresponde al ppy sin reducir y con línea negra al ppy reducido. Claramente se pueden ver los picos característicos del ppy a aprox. 1040 cm^{-1} . En 1557 cm^{-1} aprox. se localizan las vibraciones de estiramiento del anillo ppy (CH) de anillos aromáticos. En 1190 cm^{-1} se muestra la absorción electrónica de cadenas N-C pulsación de anillo. En 970 cm^{-1} se encuentra el pico relacionado al $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ fuera del plano.

En las líneas negras en ambos gráficos Figura 4.4 y Figura 4.5 donde se presenta el ppy en su estado reducido, ambas muestran un hombro a 1350 cm^{-1} , relacionado con la falta del dopante o con el enlace sencillo de carbonos⁽⁴⁾.

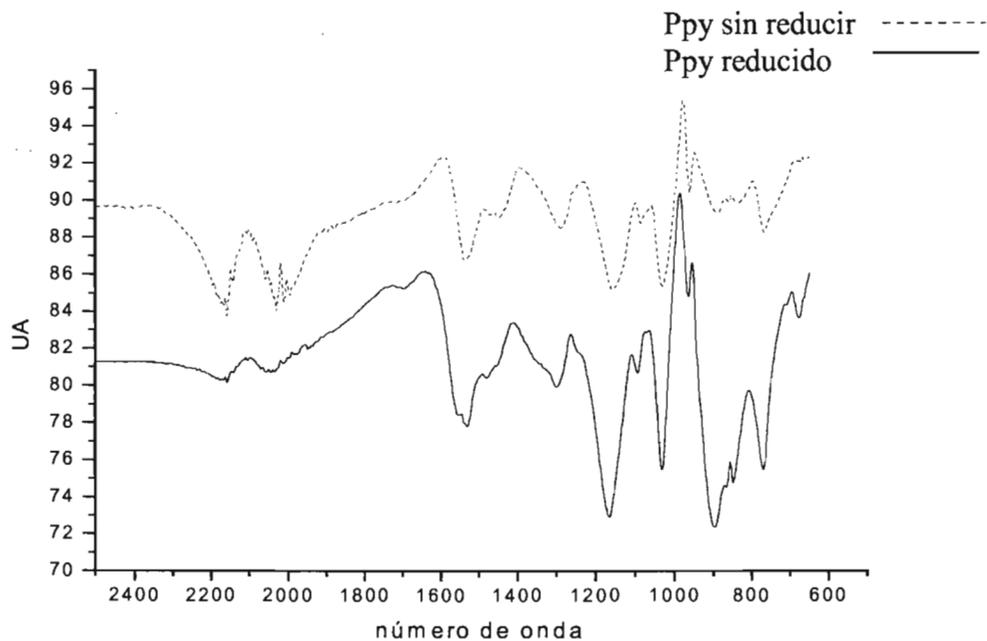


Figura 4.4 FTIR del depósito de ppy sobre vidrio conductor/ TiO_2 ,

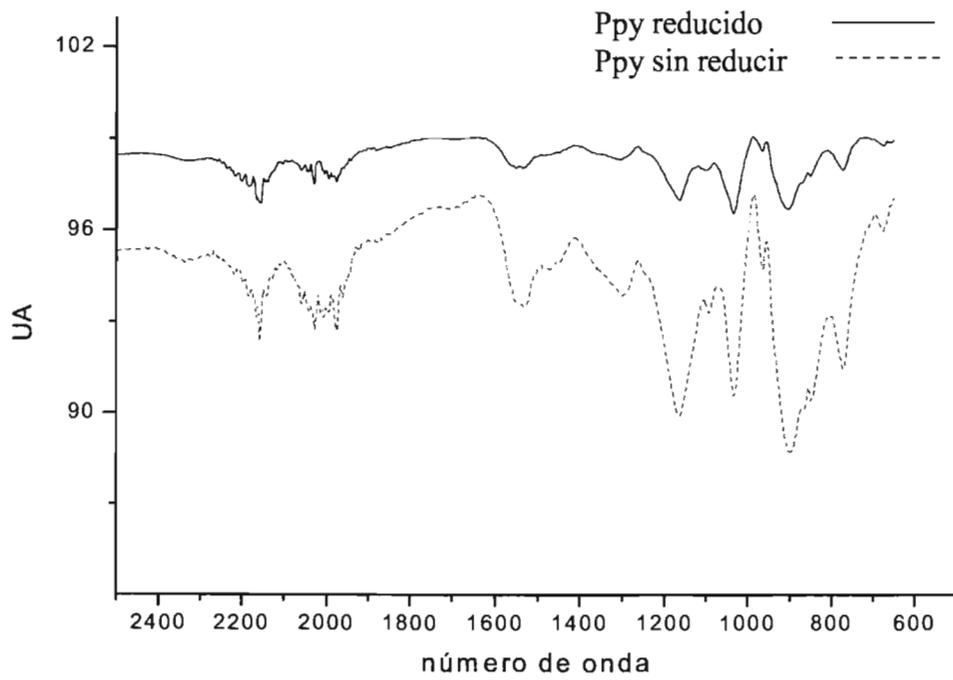


Figura 4.5 FTIR del depósito de ppy sobre acero inoxidable.

4.3 MORFOLOGÍA.

Se puede observar que en la Figura 4.7 el tamaño de los gránulos es mas pequeño en comparación al depositado sobre acero inoxidable en la Figura 4.6. Cuando el polímero se encuentra en estado oxidado, aumenta su volumen y al reducir el polímero por consiguiente también el volumen se reduce, lo que coincide con lo mencionado en el capítulo 2, donde se describió que los polímeros conductores presentan una variación reversible del volumen.

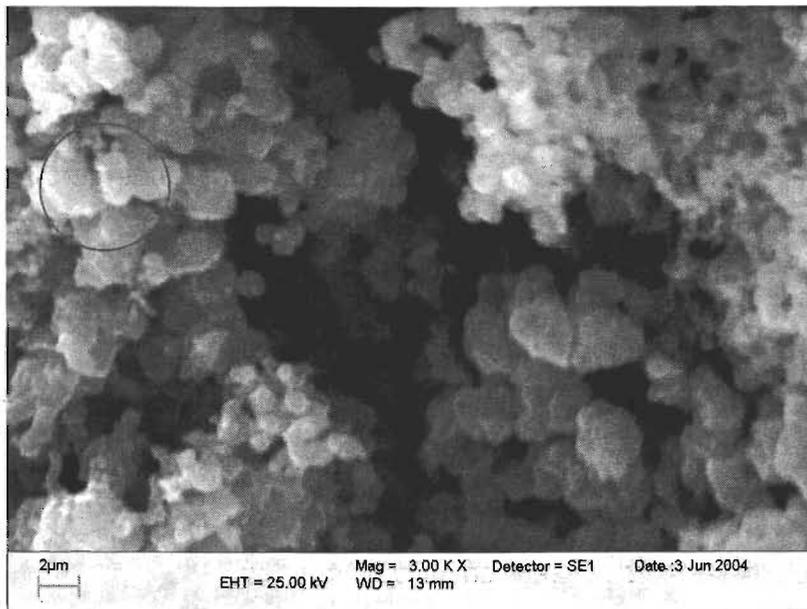


Figura 4.6 Micrografía de polipirrol sobre acero inoxidable SS 304 en estado oxidado.

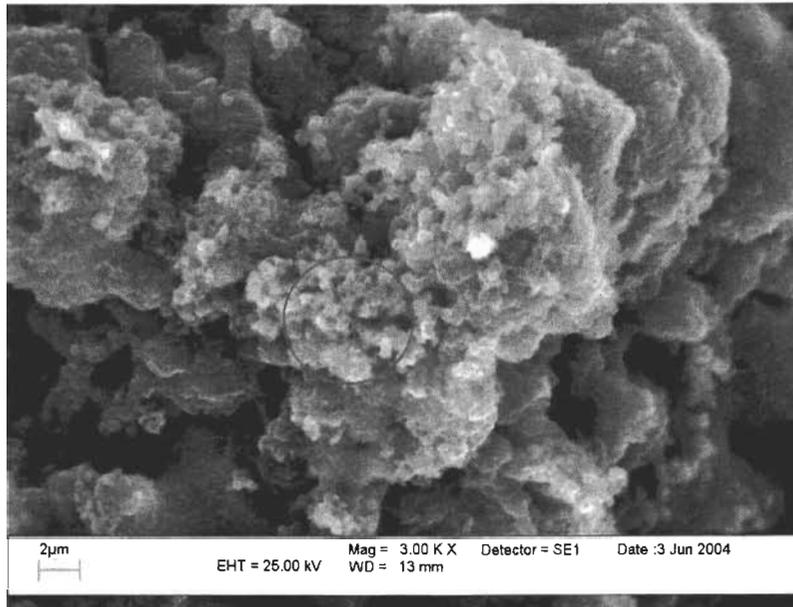


Figura 4.7 Micrografía de polipirrol sobre acero inoxidable SS 304 en estado reducido.

Igual que el caso anterior para el depósito de ppy sobre vidrio conductor/ TiO_2 , es notoria la diferencia de tamaño del granulo, incluso cuando el polímero está reducido hasta pareciera que es más uniforme el tamaño del grano (Figura 4.9), a diferencia del ppy no reducido (Fig 4.8) donde se pueden apreciar algunos crecimientos mayores que los demás granulos de la misma muestra.

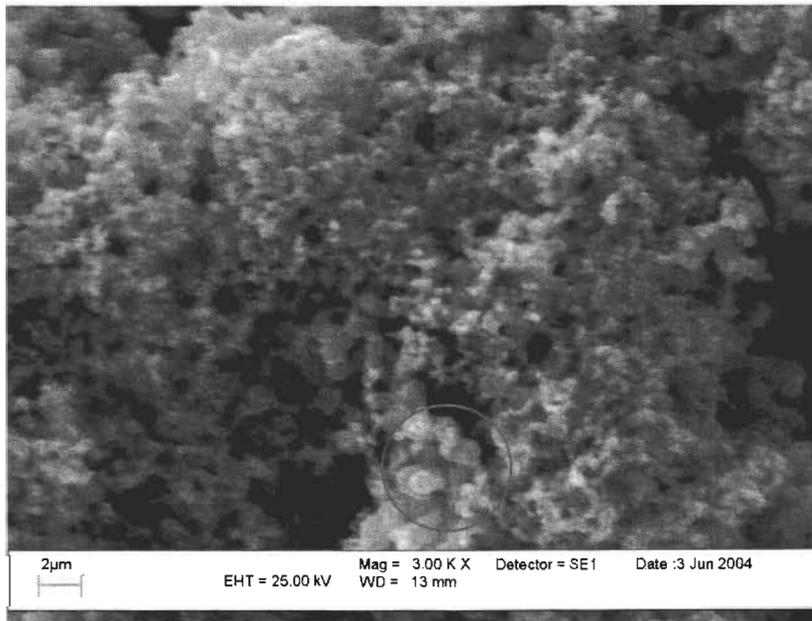


Figura 4.8. Micrografía de polipirrol sobre vidrio conductor/ TiO_2 en estado oxidado.

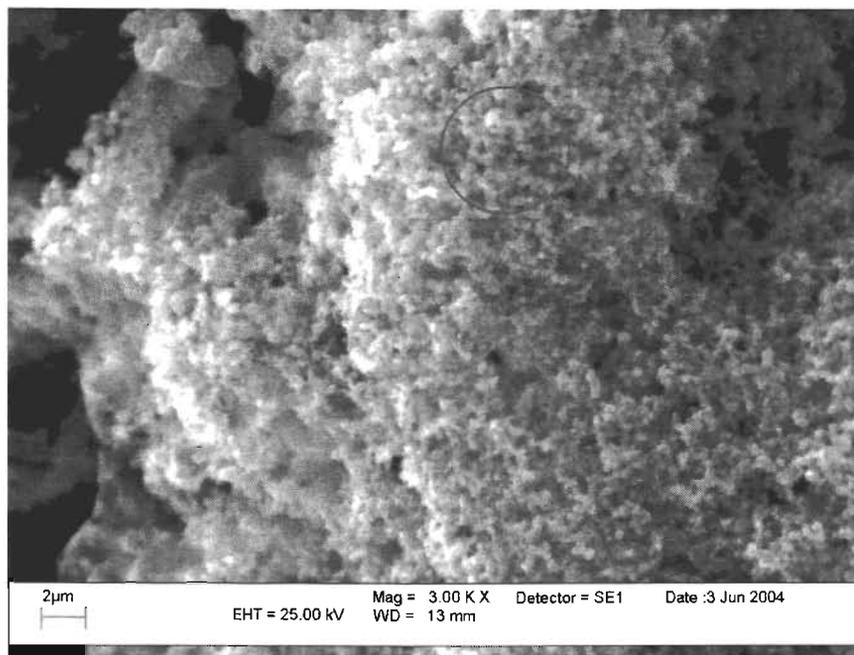


Figura 4.9. Micrografía de polipirrol sobre vidrio conductor/TiO₂ en estado reducido

4.4 FOTORESPUESTA.

Se construyeron celdas solares de dióxido de titanio nanocristalino. Como se describió anteriormente en el capítulo 3. Primero se polimerizó polipirrol en un electrolito con yoduro de potasio sobre sustratos de acero inoxidable y de dióxido de titanio nanocristalino sobre vidrio conductor. El polímero fue reducido para obtenerlo en forma de semiconductor tipo 'p' (eliminando el dopante del polímero). Se juntaron estos dos electrodos para hacer una celda. Bajo luz produce una pequeña corriente.

En la Figura 4.10 se compara el comportamiento de la celda que se armó con y sin tinte, se ve claramente en la línea roja (con tinte) la fotorespuesta, donde la corriente aumenta rápidamente y es completamente vertical, con un cambio de corriente de 1.3 a 2.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En la línea negra (sin tinte) se puede observar también el aumento en la corriente en un intervalo similar al anterior, con la diferencia que el aumento es más lento. En ambos experimentos se utilizó hielo en la base de la monocelda (donde estuvo en contacto directo con el acero inoxidable) para evitar el aumento de calor en la celda a causa de la lámpara, que se encontraba a 10 cm de distancia de la celda y así evitar efectos fototérmicos.

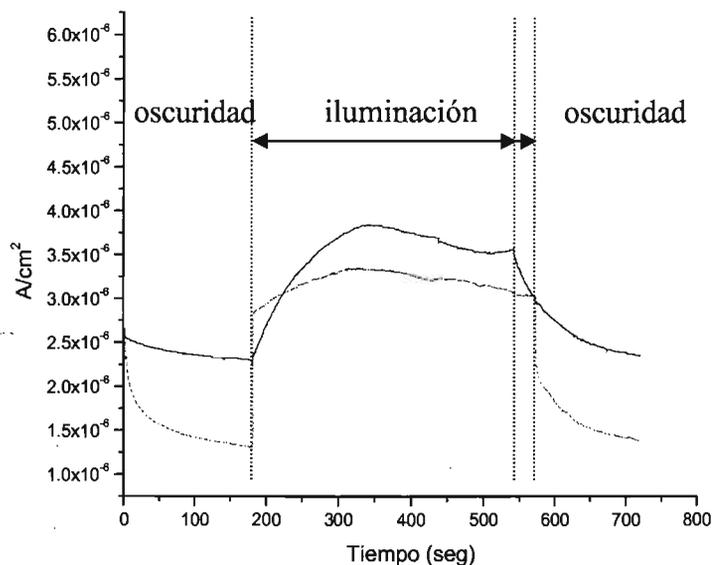


Figura 4.10 Fotorespuesta de la celda de dióxido de titanio con polipirrol, con tinte (línea segmentada roja), y sin tinte (línea negra), a un potencial de 100 mV y sobre hielo.

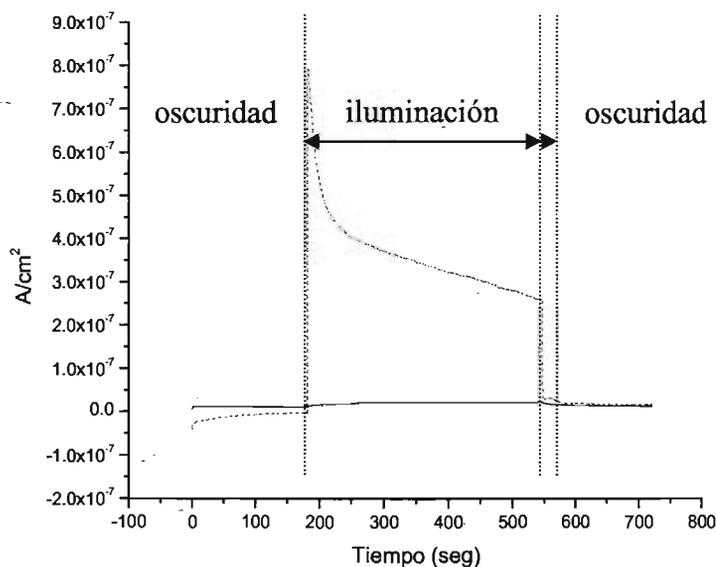


Figura 4.11 Fotorespuesta de la celda de dióxido de titanio con tinte (línea segmentada roja), sin tinte (línea negra), aplicando un potencial de 0 mV.

Cuando el potencial aplicado es de 0 mV Figura 4.11, la fotorespuesta en la muestra que no contiene tinte es muy pequeña en comparación a la que tiene

tinte. Para poder apreciar mas claramente esta respuesta, se puede observar en el gráfico siguiente (Figura 4.12)

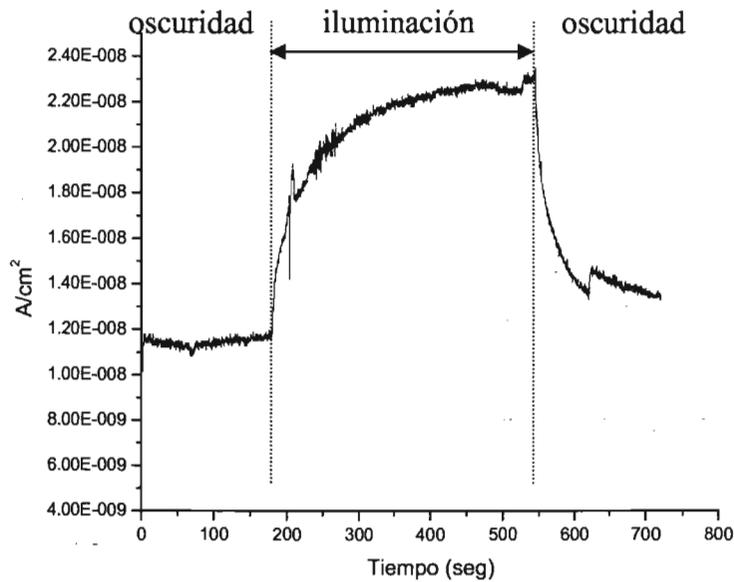


Figura 4.12 Fotorespuesta a 0 mV de una celda sin tinte.

En la Figura 4.13 , se muestra la comparación de la fotorespuesta de una celda con y sin tinte al aplicar un potencial de -100 mV. Aunque están a diferente densidad de corriente las líneas del gráfico, el comportamiento es similar en ambas con y sin tinte, aunque en este caso la celda con tinte (línea roja), parece que resulta menor la corriente como respuesta.

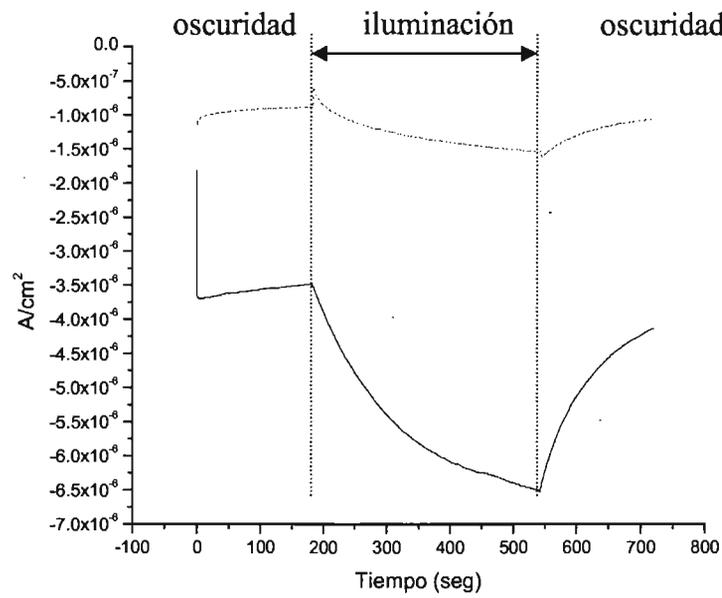


Figura 4.13 Comparación de la fotorespuesta de una celda de dióxido de titanio con tinte (línea segmentada roja), sin tinte (línea negra), aplicando un potencial de -100 mV.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

En este trabajo, se prepararon películas de polipirrol para usar como electrolito en las celdas solares de dióxido de titanio para remplazar el par redox I_3^-/I^- , que se encuentra en estado líquido, y así evitar los problemas de derrame y evaporación en la celda.

Las películas de polipirrol fueron electrodepositadas sobre acero inoxidable y sobre películas de dióxido de titanio nanocristalino y su polimerización fue confirmada por medio de FTIR.

Por medio de SEM, se comprobó que el polipirrol efectivamente se había reducido después de la reducción potencioestática, ya que la propiedad electroquimicomecánica del polipirrol causa una diferencia en el tamaño de las aglomeraciones antes y después de oxidarse o reducirse.

Se realizaron pruebas de fotorespuesta de las celdas preparadas bajo luz a diferentes potenciales a temperatura libre y a temperatura controlada (sobre hielo), y se concluyó que el polipirrol puede absorber la luz visible, y que no solo es un efecto térmico el que nos daba la respuesta a la luz.

Por lo tanto podría omitirse el uso del tinte y así evitar el problema de la degradación de las moléculas fotoexcitadas debido a la influencia del oxígeno sobre el tinte. Sin embargo la fotorespuesta obtenida es lenta (150 segundos aproximadamente para alcanzar la corriente máxima).

Al aplicar un tinte a la misma celda se demostró que la fotorespuesta era instantánea.(en el momento de encender la luz, se alcanza casi el máximo).

A pesar de que el nivel de energía de conducción del polipirrol no es tan alto como el del par redox I_3^-/I^- (según la bibliografía⁽¹⁾), aun así se puede considerar que sus propiedades redox podrían ser similares a las del I_3^-/I^- de acuerdo a su comportamiento en la celda, y si se trabaja en este mismo polímero conductor tipo-p en combinación con otros polímeros, se puede mejorar su capacidad de ser utilizado como mediador redox. De esta forma se lograría simplificar aún más la producción de las celdas solares nanocristalinas y mejorar el costo total de estas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que el polipirrol, es un polímero que cuenta con las propiedades necesarias para seguir trabajando en él como una buena opción como electrolito sólido, pues cumple la función de reducirse y oxidarse permitiendo que se lleve a cabo el funcionamiento de la celda solar nanocristalina sensibilizada y que exista fotorespuesta. Aún sin utilizar tinte en la celda, se ha obtenido fotorespuesta, lo que se puede considerar como una ventaja debido a que es posible tener una celda solar nanocristalina totalmente seca, y así evitar los problemas que existen de derramamiento o evaporación de los solventes.

Aunque la fotorespuesta del polipirrol sin tinte es aun lenta y baja, es posible seguir trabajando en este tema, hasta lograr alcanzar una mejor fotorespuesta, debido a que existen diversos factores en los que se puede seguir trabajando:

- Buscar el tamaño de partícula ideal del TiO_2 , así como la mejor densidad de película.
- Conocer una medida cuantitativa de la eficiencia de los polimeros conjugados, como materiales tipo-p, cuando se unen a diferentes tintes sensibilizadores.

5.2 BIBLIOGRAFÍA

Capítulo 1

1. Celdas solares de titanio nanoestructurado sensitivizado.

Alternativas para la generación fotovoltaica

Juan Bisquert, Departament de Ciències Experimentals Universitat Jaume I,
12080 Castelló, Spain, Junio de 2002

2. Photoelectrochemical response in conducting polymer films

Fernando L.C. Miquelino, Marco A. De Paoli and Eugene M. Genies

Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, 13081-970, Campinas, SP,
Brazil.

3. Photoelectronic and transport properties of polypyrrole doped with a dianionic dye.

E.M. Giroto, W.A. Gazotti, C.F. Tormena, M.A. de Paoli

Electrochimica Acta

www.elsevier.com/locate/electacta

4. Electron transfer dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells using a polymer electrolyte

Ana F. Nogueira and Marco A. De Paoli.

Ivan Montanari, Richard Monkhouse, Jenny Nelson and James. R. Durrant.

J. Phys. Chem. B 2001, 105, 7517-7524

5. Solid-state organic/inorganic hybrid solar cells based on conjugated polymers and dye- sensitized TiO₂ electrodes

D. Gebeyehu, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci

Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS)

Physical Chemistry, Johannes Kepler University Linz AltenbergerstraBe 69,
A-4040 Linz, Austria Thin Solid Films 403-404 (2002) 271-274

6. **Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte.** Ana Nogueira, James R. Durrant, and Marco A. De Paoli.
7. **Photocurrent and photothermal current of polypyrrole (PPY) film.** Chongjun Zhao, Haihong Wang, Zhiyu Jiang.
8. **Electrosynthesis of polypyrrole in iodide solution. Film growth, redox behaviour and potentiometric response.** Tom Lindfors, Johan Bobacka, Ari Ivaska.
9. **Improved Solid-State Dye Solar Cells with Polypyrrole using a Carbon-Based Counter Electrode.** Takayuki Kitamura, Masato Maitani, Mizuho Matsuda, Yuji Wada, and Shozo Yanagida. Chemistry Letters 2001. 1054-1055.
10. **Solid state dye sensitized solar cells using in situ polymerized PEDOTs as hole conductor.** Yasuteru Saito, Norihiro Fukuri, Rohan Senadeera, Takayuki Kitamura, Yuji Wada, Shozo Yanagida. Electrochemistry Communications 6 (2004) 71-74
11. **“Artificial photosynthesis”.** N. S. Lewis, American Scientist, November-December 1995.
12. **Desarrollo de películas de ppy para recubrimientos protectores del fotelectrodo de Sulfuro de bismuto en celdas fotelectroquímicas.** Martinez Vazquez Guillermo. Junio 2001. (pag. 10).
13. T. Inoue & T. Yamase, Bull. Chem. Soc., vol. 56 1983, pp. 985-990.

14. Fabrication of solid-state dye sensitized TiO₂ solar cells combined with ppy.

Kei Murakoshi, Ryuichiro Kogure, Yuji Wada, Shozo Yanagida. (pag. 117).

15. "Handbook of conducting polymers". O. Inganäs & I. Lundström, , vol.1, cap16, Ed. T.A. Skotheim, Marcel Dekker Inc., E. U., 1986, pp. 525-541.

16. <http://www.ciemat.es/capacidades/antiguos/prepidel.htm>

17. Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter Greg. P. Smestad, Solar Energy Materials and Solar Cells. P.O. Box 51038, Pacific Grove, CA 93950. Michael Gratzel, institute of physical Chemistry, ICP-2, Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015, Lausanne, Switzerland.

18. Solid State Ionics, Kubo, W., Murakoshi, K., Kitamura, T., Yanagida, S., Chem. Lett. Of Japan, 1998, 1241.

19. Goto, T.; Kondo, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 17.

Capítulo 2

1. Artículo Dye sensitized solar cells Michael Grätzel pag. 146

2. Principles and Applications of Dye Sensitized Nanocrystalline Solar Cells (DSC) Michael Graetzel. Institute of Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology , CH-1015 Lausanne Switzerland

e-mail: michael.graetzel@epfl.ch

3. Bignozzi et al. 1997, Murakami Iha et al. 1998, Murakami Iha 2000.

4. **Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte****
By Ana F. Nogueira, James R. Durrant, and Marco A. De Paoli*
5. **Películas polipirrol “Plásticos que conducen la electricidad”**. RICHARD B. KANER y ALAN G. McDIARMID. INVESTIGACIÓN Y CIENCIA. Número de Abril 1988
6. **Desarrollo de Películas de polímeros semiconductores por métodos químicos y sus aplicaciones en detección de gases**. Maria Elena Nicho Diaz pag.27.
7. **Photocurrent and photothermal current of polypyrrole film** Zhao, Wang, Jiang
8. http://www-biol.paisley.ac.uk/marco/enzyme.electrode/chapter1/cyclic_voltammetry1.htm
9. **Plásticos conductores**, QUIMIKA.COM
10. **“Plásticos que conducen la electricidad”**. RICHARD B. KANER y ALAN G. McDIARMID. INVESTIGACIÓN Y CIENCIA. Número de Abril 1988
11. **A Solid State, Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell**, Fei Cao, Gerko Oskam, and Peter C. Searson. J. Phys. Chem. 1995, 99 17071-17073
12. **Improved Solid-State Dye Solar Cell with Polypyrrole using a Carbon-Based Counter Electrode**, Takayuki Kitamura, Masato Maitani, Mizuho Matsuda, Yuji Wada and Shozo Yanagida. Chemistry Letters 2001.

1. Tesis “Desarrollo de Películas de polímeros semiconductores por métodos químicos y sus aplicaciones en detección de gases.” Maria Elena Nicho Diaz pag. 110
2. Tesis “Desarrollo de platos bipolares metálicos. Recubiertos con polímeros electroconductores para celdas de combustibles PEM.” Lucio García Mónica Arely, pag. 43

Capituo 4

1. **Electrosynthesis of polypyrrole in iodide solution. Film growth, redox behaviour and potentiometric response.** Tom Lindfors, Johan Bobacka, Ari Ivaska.
2. **Photoelectrochemical response in conducting polymer films**
Fernando L.C. Miquelino, MarcoA. De Paoli and Eugene M. Genies
Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, 13081-970, Campinas, SP, Brazil.

Capítulo 5

1. O'Regan, *Nature* **1991**, 353, 737.

5.4 LISTA DE ABREVIATURAS Y FÓRMULAS

FV	Fotovoltaico,a
TiO ₂	Dióxido de titanio
Ppy	Polipirrol
SnO ₂	Dióxido de estaño
CdTe	Telurio de cadmio
Pany	Polianilina
DSC	Celda solar sensibilizada por tinte por sus siglas en inglés