



*Universidad Nacional
Autónoma de
México*

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**“DESARROLLO DE ELECTROLITOS
POLIMÉRICOS Y SU APLICACIÓN EN
CELDAS FOTOELECTROCRÓMICAS”**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN INGENIERÍA
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES
PRESENTA:

LILIANA HECHAVARRÍA DIFUR

**DIRECTOR DE TESIS:
DRA. HAILIN ZHAO HU**



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dra. Marina Elizabeth Rincón González
Secretario:	Dra. Hailin Zhao Hu
Vocal:	Dra. Maria Elena Nicho Díaz
1 ^{er} . Suplente:	Dra. Margarita Miranda Hernández
2 ^{do} . Suplente:	Dra. Marisol Guizado Rodríguez

Lugar donde se realizó la tesis:
Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México.
CIE-UNAM.

TUTOR DE LA TESIS:

Dra. Hailin Zhao Hu

DEDICATORIA

A mis hijos: Lisa, Rubén, Laura y Ale. Pensar en ellos ha sido lo que me ha impulsado a trazarme y lograr metas en la vida.

A mi querido esposo Hugo Jorge. Por su apoyo incondicional en todos los sentidos, y por haberme ayudado a labrar y andar mi camino.

A mis padres Amaury y Mercedes, por su amor.

A mis hermanos María Elena, Margarita y Pupy por quererme.

A mi cuñada Odalis, por su apoyo.

A mi tía Cusa y Guillermo, por su amor y todo su apoyo.

A mis Amigas y Amigos, por estar siempre presentes y por confiar en mí.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora y directora de tesis, Dra. Hailin Zhao Hu, por sus enseñanzas y su confianza en mí. Por haberme dado su apoyo y la oportunidad de trabajar con ella. Por su valiosa ayuda en mi formación profesional. Por su especial estilo de trabajo.

A los integrantes de mi comité tutorial, Dra. Marina Elizabeth Rincón González, Dra. Margarita Miranda Hernández, Dra. Maria Elena Nicho Díaz, Dr. Antonio Jiménez y Dra. Marisol Guisado Rodríguez, por sus valiosos aportes en la comprensión y desarrollo del trabajo profesional.

A José Campos Álvarez, por sus enseñanzas y por su apoyo profesional en el desarrollo de sistemas de medición de dispositivos electrocrómicos y fotoelectrocrómicos.

A Maria Luisa Ramón García, Oscar Gómez Daza Almendaro, Rogelio Morán Elvira.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en especial al Postgrado de Ingeniería y al Centro de Investigación en Energía (CIE), por haberme dado la oportunidad de realizar una carrera.

A la Dirección General de Estudios de Postgrado (DGEP), por recibir de ellos el apoyo económico con una beca doctoral por tres años. Al CONACYT por su apoyo por proyecto No. 42794 para congresos y beca.

A mis hijos y mi esposo por darme la fuerza para emprender.

A mis amigas y amigos por confiar en mí.

A México por recibirme y darle esta gran oportunidad a mi vida.

A Dios por quererme, darme salud, fortaleza y bienestar.

INDICE

RESUMEN

ABSTRACT

LISTADO DE ABREVIATURAS

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 1	
Fundamentos Teóricos.	6
1. Electrolitos Poliméricos. Definición. Tipos.	6
1.1. Electrolito tipo Complejos Sal-Polímero.	7
1.1.1. Mecanismos de conducción iónica.	8
1.1.2. Conductividad y su dependencia con la temperatura.	9
1.1.3. Teoría del Volumen Libre.	10
1.1.4. Principales investigaciones en este campo.	13
1.2. Electrolito tipo Gel Polimérico.	16
1.2.1. Mecanismo de conducción iónica.	16
1.2.2. Conductividad y su dependencia con la temperatura.	17
1.3. Polielectrolitos.	20
1.4. Dispositivos Electrocrómicos.	21
1.4.1. Electrochromismo. Definición. Conceptos básicos.	21
1.4.2. Dispositivos Electrocrómicos.	26
1.5. Dispositivo Foelectrocrómico.	30
1.5.1. Definición. Principios de funcionamiento.	30
1.6. Generación de voltaje y corriente en una celda solar Grätzel (DSSCs).	31
1.6.1. Características de la unión semiconductor/ electrolito.	36
1.6.2. Características de la unión semiconductor (nanoestructurado)/electrolito.	40

CAPÍTULO 2

Metodología	43
2.1. Preparación de los electrolitos poliméricos.	43
2.1.1. Electrolitos basados en Polietilen óxido (PEO).	43
2.1.2. Electrolitos poliméricos basados en polivinileno fluoruro (PVdF).	45
2.1.3. Electrolitos basados en la mezcla polimérica de PVdF-PEO.	45
2.1.4. Electrolito basado en polimetilmetacrilato (PMMA).	46
2.1.5. Electrolitos basados en la mezcla polimérica (PAA-PEO) y (PAA-PEG).	46
2.1.6. Electrolitos basados en PEG con compuestos de óxido de titanio.	48
2.2. Preparación de películas delgadas transparentes de óxido de tungsteno (WO_3).	52
2.3. Preparación de películas delgadas transparentes de óxido de titanio (TiO_2).	53
2.4. Preparación de dispositivos.	55

CAPÍTULO 3

Estudio de Electrolitos Poliméricos	57
3.1. Estudio de la conductividad iónica de electrolitos poliméricos basados en PEO.	57
3.1.1. Dependencia de la conductividad con la relación molar sal/polímero, la relación en peso polímero/plastificante y la concentración de la sal.	58
3.2. Estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados en Polivinilideno Fluoruro (PVdF).	63
3.3. Estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados en una mezcla polimérica de PEO-PVdF.	65
3.4. Estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados en la mezcla (PEG, PEO) y el ácido poliacrílico (PAA).	68
3.4.1. Estudio de la interacción PAA-PEG por FT-IR.	69
3.4.2. Estudio de la conductividad de electrolitos basados en la mezcla PEG-PAA y PEO-PAA.	72
3.5. Estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados en PEG y compuestos de PEG-Ti.	73
3.5.1. Estudio de la interacción PEG-Ti por FT-IR.	75
3.5.2. Estudio de estabilidad de electrolitos basados en PEG y PEG-Ti, por TGA.	76
3.5.3. Estudio de las propiedades ópticas de electrolitos basados en PEG y PEG-Ti, por espectroscopia UV-VIS.	78

3.5.4. Estudio de la conductividad con la temperatura de electrolitos basados en PEG y PEG-Ti, por EIS.	80
---	----

CAPÍTULO 4

Dispositivos Electrocrómicos	87
4.1. Caracterización de películas electrocrómicas de trióxido de tungsteno, WO ₃ .	87
4.1.1. Caracterización óptica (UV-VIS) de películas de WO ₃ .	87
4.1.2. Caracterización estructural (XRD) de películas de WO ₃ .	88
4.1.3. Caracterización morfológica (AFM) de películas WO ₃ .	89
4.1.4. Caracterización morfológica (SEM) de películas WO ₃ .	90
4.2. Estudio de las propiedades electrocrómicas de dispositivos basados en WO ₃ y diferentes electrolitos.	92
4.2.1. Caracterización electroquímica de dispositivos electrocrómicos basados en WO ₃ y un electrolito líquido de LiI-PC.	92
4.2.2. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO ₃ y un electrolito líquido de LiI-PC.	94
4.2.3. Caracterización electroquímica de dispositivos electrocrómicos basados en WO ₃ y un electrolito de PMMA-LiI-PC.	100
4.2.4. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO ₃ y un electrolito de PMMA-LiI-PC.	103
4.2.5. Determinación del coeficiente de difusión de iones Li ⁺ en WO ₃ , en un dispositivo con un electrolito de PMMA-LiI-PC.	105
4.2.6. Caracterización electroquímica de dispositivos electrocrómicos basados en WO ₃ y un electrolito polimérico de PEO-LiI-ACN.	106
4.2.7. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO ₃ y un electrolito polimérico de PEO-LiI-ACN.	107
4.2.8. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO ₃ y un electrolito polimérico de PEG-LiI y PEG-Ti-LiI.	109

CAPÍTULO 5

Dispositivos Fotoelectrocrómicos	115
5.1. Caracterización de películas semiconductoras de óxido de titanio, TiO ₂ .	115
5.1.1. Caracterización estructural (XRD) de películas semiconductoras de TiO ₂ .	116
5.1.2. Caracterización óptica (UV-VIS) de películas	

semiconductoras de TiO ₂ .	117
5.1.3. Estudio de las características J-V de celdas fotoelectroquímicas con películas de TiO ₂ estudiadas.	120
5.2. Caracterización de dispositivos fotoelectrocromicos.	126
5.2.1. Comportamiento óptico de dispositivos fotoelectrocromicos con polarización aplicada.	127
5.2.2. Comportamiento óptico de dispositivos fotoelectrocromicos con radiación incidente.	128
CONCLUSIONES	137
PRODUCCIÓN ACADÉMICA	140
ANEXOS	
6.1. Síntesis de Materiales Semiconductores	141
6.1.1. Electrodeposición.	141
6.1.2. Método de Sol-Gel.	143
6.2. Técnicas de Caracterización de Materiales.	146
6.2.1 Métodos de caracterización óptica. Espectroscopia UV-Vis.	146
6.2.2. Espectroscopia FTIR.	149
6.3. Métodos de caracterización estructural y morfológica.	150
6.3.1. Difracción de rayos X.	151
6.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	152
6.3.3. Microscopía de Fuerza Atómica, (AFM).	154
6.4. Análisis Termogravimétrico (TGA). Estudios de estabilidad de electrolitos poliméricos.	155
6.5. Métodos de caracterización eléctrica.	155
6.5.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).	155
REFERENCIAS	160

RESUMEN

Los dispositivos fotoelectrocromicos son una combinación de una celda fotoelectroquímica y un contraelectrodo electrocromico, y son empleados como ventanas inteligentes para el confort y ahorro de energía. Son consideradas una clase especial de ventana inteligente, debido a que el voltaje requerido para realizar el cambio de color en el material electrocromico es proporcionado por la radiación electromagnética. De este modo el dispositivo se comporta como un sistema autosuficiente que no requiere de conexiones eléctricas externas para realizar los procesos que involucran un cambio de color. Uno de los problemas que frenan el desarrollo y comercialización de estos dispositivos; así como de las celdas fotoelectroquímicas y de las ventanas inteligentes tradicionales, es que las mismas emplean electrolitos líquidos como conductor iónico, el cual le confiere inestabilidad a dichos dispositivos. El problema de inestabilidad es causado esencialmente por las pérdidas del solvente líquido, dada la naturaleza volátil del mismo, y por la posibilidad de descomposición y contaminación con agua y otras impurezas. Como resultado, la sustitución de los electrolitos líquidos por una opción más estable es una de las líneas principales de investigación en el campo. La solución ha sido enfocada al uso de electrolitos sólidos o cuasi-sólidos. En este trabajo se realizó un estudio de electrolitos cuasi-sólidos basados en polímeros; como por ejemplo, polimetilmetacrilato (PMMA), polietilenoóxido (PEO) y polietilenglicol (PEG), etc., mezclados con sales inorgánicas, para su empleo en celdas fotoelectrocromicas. Los electrolitos fueron caracterizados eléctricamente por mediciones de conductividad iónica, y fue estudiado el comportamiento de la misma ante la influencia de algunos factores. Varios electrolitos mostraron una buena respuesta en los dispositivos evaluados. La principal contribución del trabajo fue la obtención de un electrolito polimérico basado en PEG y LiI al cual se le introdujo, mediante el método de Sol-Gel, partículas de un compuesto de titanio, (PEG-Ti-LiI). La introducción de este compuesto mejoró la conductividad del mismo, lo cual puede ser explicado por el mayor desorden o espacio entre las cadenas poliméricas creado por el compuesto de titanio. Por otro lado, se lograron electrolitos poliméricos más estables

térmicamente, y también dispositivos más estables ópticamente ante los ciclos de oxidación del material electrocrómico. De igual manera, mejoraron, con el empleo del electrolito obtenido, los tiempos de respuestas de los procesos de coloración mediante iluminación, y decoloración mediante polarización en un dispositivo fotoelectrocrómico. El tiempo empleado en la coloración del material electrocrómico mediante iluminación (proceso de reducción) fue tres veces menor que el empleado en el mismo proceso en un dispositivo basado en PEG-LiI, sin el compuesto de titanio. El tiempo de decoloración mediante polarización con +1 V fue la mitad del empleado en el dispositivo de comparación. Es probable que el compuesto de titanio contribuya también a la disociación de la sal, mejorando de este modo la movilidad de los iones litio en el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo electrocrómico/electrolito; esto conduce a una mayor coloración en el electrodo electrocrómico y a un mayor contraste óptico. De igual modo, la mejor disociación de iones puede conducir a una mejor regeneración del tinte oxidado por los iones yoduro.

ABSTRACT

The photoelectrochromic devices consist of a combination of dye sensitized solar cell and electrochromic electrode. They are used as smart windows for comfort and energy savings in building. These devices are considered as a special kind of switching windows, because the voltage required by color change in electrochromic material is provided by the electromagnetic radiation. Therefore, it behaves as a self-sufficient system which requires no external electrical polarization to realize the color changes; the voltage is generated in the photoelectrochemical cell. Nevertheless, the main disadvantage of these devices, including photoelectrochemical and electrochromical cells, is its poor durability, especially to high temperatures, due to solvent losses caused by its volatile nature, decomposition, and contamination with water and impurities. Therefore, substitution of liquid electrolytes has received increasing attention lately, particularly because they have been the limiting factor in the commercialization of the device; the solution has focused in the use of solid or quasi-solid electrolytes. In this work we have realized a study of quasi-solid polymer based electrolytes, which have been mixed with inorganic salts for use in photoelectrochromical cells. The polymeric electrolytes were electrically characterized by ionic conductivity measurement. New quasi-solid state polymeric electrolytes have been prepared from Polyethylene Glycol (PEG). More conductive polymer electrolytes were obtained by incorporating a titanium complex into polymeric matrix, by using the sol-gel technique, (PEG-Ti-LiI). This electrolyte was studied and compared with a electrolyte without titanium complex (PEG-LiI). The increase of the electrical conductivity in resulting polymeric electrolyte can be explained by a major disorder or space between polymeric chains created by the titanium oxide compound, leading to a faster ion transport. Titanium oxide into a polymer also induces a major stability to polymer electrolyte, and major optical kinetic behaviour of the electrochromic device, which was built from tungsten oxide as electrochromic material and the polymer electrolytes above mentioned. The titanium complex inside the PEG polymer electrolyte probably helps to lithium salt dissociation and, therefore, improves the Li^+ ion mobility and the ionic conductivity of the polymer electrolyte. The better response time in photoelectrochromic devices with PEG-Ti-LiI

(approximately three times faster than PEG-LiI device) indicates a more rapid Li⁺ ions exchange in electrolyte/electrochromic-electrode interface; and leads to better results in the coloring process, and greater change in optical transmittance. Furthermore, the major salt dissociation could also contribute to more rapid regeneration of the dye on the semiconductor electrode.

PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE TESIS:

Desarrollo de Electrolitos Poliméricos y su Aplicación en Celdas Fotoelectrocrómicas.

El trabajo de tesis fue desarrollado fundamentalmente en cinco capítulos que se resumen a continuación. Previamente se presenta una introducción en la que se abordan aspectos generales de los temas de investigación; en general aspectos relacionados con materiales electrocrómicos, ventanas inteligentes, electrolitos poliméricos, dispositivos electrocrómicos, fotoelectroquímicos y fotoelectrocrómicos; así como algunos antecedentes de los mismos. Se destaca, además, el problema o situación real insatisfactoria la cual fue necesario investigar; e intentar resolver, y que a su vez constituye el objetivo fundamental del trabajo.

Capítulo 1. Fundamentos Teóricos

En este capítulo se abordan los fundamentos teóricos que sustentan el trabajo experimental. Se definen aspectos relacionados con electrolitos poliméricos: síntesis, tipos de electrolitos poliméricos, mecanismos de conducción iónica de cada uno de ellos, dependencia de la conductividad con la temperatura, teoría del volumen libre y los principales avances realizados en este tema de investigación. Se definen los principios elementales del electrocromismo, principales materiales electrocrómicos, principios electro-ópticos de dispositivos electrocrómicos y dispositivos fotoelectrocrómicos. Se presenta los fundamentos teóricos de las celdas fotoelectroquímicas; generación de corriente y voltaje

en una celda Grätzel, características de la unión semiconductor/ electrolito y semiconductor nanoestructurado/ electrolito.

Capítulo 2. Metodología.

En este capítulo se describe la metodología del trabajo experimental. Métodos de obtención y preparación de los diferentes electrolitos de estudio. Se presentan una descripción de los métodos de síntesis de películas delgadas de trióxido de tungsteno (WO_3) y dióxido de titanio (TiO_2), y el modo de construcción de los dispositivos evaluados.

Capítulo 3. Electrolitos Poliméricos

En el capítulo se describe el estudio de los electrolitos poliméricos. Esencialmente se muestran los resultados del estudio de conductividad iónica de los mismos con la variación de algunos factores, los cuales fueron introducidos o variados en los electrolitos con el objetivo de mejorar sus propiedades eléctricas (conductividad iónica). Se muestra el estudio de conductividad de electrolitos basados en Polietilénóxido (PEO) y Polivinilideno fluoruro (PVdF), variando la concentración de la sal presente en el polímero, así como las relaciones molares entre la sal y el polímero, y las relaciones en peso entre el polímero y el plastificante. Un estudio de conductividad de electrolitos poliméricos basados en polietilenglicol (PEG) y PEO con ácido poliacrílico (PAA), es realizado con el objetivo de obtener geles poliméricos con mejores propiedades mecánicas. Se describe el resultado del estudio de electrolitos poliméricos basado en PEG con rellenos inertes de óxido de titanio, su síntesis, por el método de Sol-Gel y su caracterización óptica por FI-IR y UV-VIS. Se muestra un estudio de la conductividad de los mismos, con el incremento de compuesto de titanio; un estudio de la conductividad con la temperatura por el método de impedancia espectroscópica, EIS; y de estabilidad por análisis termogravimétrico, TGA. Los resultados se comparan con aquellos obtenidos con un electrolito basado en PEG simple.

Capítulo 4. Dispositivos Electrocrómicos

En este capítulo se abordan los resultados obtenidos de la caracterización estructural (XRD), morfológica (SEM y AFM) y óptica (UV-VIS) de películas delgadas electrocrómica de WO_3 modificadas y no modificadas térmicamente. Se muestran los resultados de la evaluación de los electrolitos poliméricos en dispositivos electrocrómicos. Se muestra el estudio de las propiedades electrocrómicas de dispositivos basados en diferentes películas de WO_3 y los electrolitos de estudio: caracterización electroquímica, y óptica de variaciones de la transmitancia óptica en el tiempo, a una longitud de onda de 650 nm y ciclos de voltajes o polarización aplicada de -1.5 y +1 V. Se muestra el resultado de ajustes cinéticos de datos experimentales para la determinación del tiempo de respuesta de dichos dispositivos, y se describe, en base a estos resultados, cuales son los principales mecanismos de coloración y decoloración de algunos de los sistemas de estudio. Los resultados son comparados con aquellos obtenidos con un electrolito líquido. Se muestra también el resultado de la determinación de la eficiencia de coloración de las películas de WO_3 , así como, los coeficientes de difusión de iones Li^+ en la película de WO_3 , en dispositivos con algunos electrolitos de estudio. Se realiza una valoración de los resultados del empleo de los diferentes electrolitos estudiados en los dispositivos electrocrómicos, y se define el uso de uno de ellos en un dispositivo fotoelectrocrómico.

Capítulo 5. Dispositivos Fotoelectrocrómicos

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización óptica y estructural de las películas semiconductoras de óxido de titanio (TiO_2). Se presenta una caracterización eléctrica de celdas Grätzel construidas con dichas películas semiconductoras y electrolitos poliméricos estudiados. Se presentan también los resultados de la caracterización óptica (transcientes de transmitancia óptica) de celdas fotoelectrocrómicas, con electrolitos basados en PEG-LiI y PEG-Ti-LiI, a una longitud de 650 nm y bajo polarización aplicada de -1.5 y +1 V. De igual manera se muestran los resultados de la caracterización ópticas de los dispositivos mencionados, bajo influencia de la radiación electromagnética y el diseño del sistema para estas mediciones. Se estudia en ambos dispositivos fotoelectrocrómicos,

los procesos de coloración bajo iluminación y en condiciones de corto circuito de la celda. Se describen los resultados de ajustes cinéticos de dicho proceso, en condiciones de iluminación, y se comparan resultados en ambas celdas.

Finalmente se presentan las conclusiones de todo el trabajo experimental, los anexos en los que se describen los métodos de síntesis y caracterización de los materiales de estudio; y por último se muestran las referencias citadas.

LISTADO DE ABREVIATURAS

T_g	Temperatura de transición vítrea.
T	Temperatura experimental.
f	Fracción del volumen libre.
T_0	Temperatura de transición ideal, (indica la temperatura en la que f extrapola a cero.
α_t	Coefficiente de expansión térmica de la fracción de volumen libre.
v^*	Volumen de activación.
v	Volumen efectivo.
g	Corrección geométrica para el solapamiento.
D	Coefficiente de difusión.
σ	Conductividad iónica.
E_a	Energía de activación.
K_b	Constante de Boltzmann.
$I_o(\lambda)$	Intensidad de la luz incidente.
$I(\lambda)$	Intensidad de la luz transmitida, y absorbida.
λ	Longitud de onda
OD	Densidad óptica.
c	Concentración molar de las especies absorbedoras.
ϵ	Coefficiente de absorción molar
d	Espesor de película.
F	Constante de Faraday
V	Volumen de la película.
Q	Carga insertada.
Δt	Tiempo de intercalación.
ρ	Densidad de carga electrónica intercalada.
J	Densidad de corriente.

η_c	Eficiencia de coloración.
A	Absorbancia óptica.
ℓ	Camino óptico a través de la película.
T_t	Porcentaje de transmitancia óptica en el estado transparente
T_c	Porcentaje de transmitancia óptica en el estado coloreado.
E_v)	Energías de la banda de valencia del semiconductor.
E_c	Energía de la banda de conducción del semiconductor
$E_{f_{sc}}$	Energía de Fermi del semiconductor
Φ_{sc}	Función de trabajo
χ	Afinidad electrónica.
N_c	Densidad efectiva de estados en la banda de conducción.
N_d	Densidad de impurezas ionizadas.
ϕ_b	Barrera de potencial.
J_{ph}	Fotocorriente.
V_{oc}	Fotovoltaje.
η	Eficiencia de conversión de potencia.
Q	Carga del electrón.
J_0	Corriente de saturación reversa.
K_{et}	Razón constante para la transferencia electrónica semiconductor/especie aceptora.
I_m	Máxima corriente en una celda solar.
V_m	Máximo voltaje en una celda solar.
P_m	Potencia de salida de una celda solar.
n_{CB}	Concentración de electrones en la banda de conducción del TiO_2 bajo iluminación.
n_{CB}^o	Concentración de electrones en la banda de conducción del TiO_2 en oscuridad.

INTRODUCCIÓN

Desde su origen, la ventana ha sido concebida como un elemento arquitectónico cuyo objetivo fundamental es el de ventilar, y permitir la iluminación diurna, aislamiento, y visión hacia el interior y exterior de las edificaciones. El modo en que han sido construidas y los materiales que se han usado para ello han variado en el tiempo, y esta variación ha sido el resultado de la búsqueda, por el hombre, de un mejor confort, funcionalidad y durabilidad de las mismas. Por otra parte, en algún momento de su historia, las ventanas se convirtieron en elementos primordiales de naturaleza estética, y el vidrio fue sin dudas un material muy usado en los diseños arquitectónicos. El progresivo incremento en el uso del vidrio en la arquitectura ha propiciado la necesidad de la optimización de sus propiedades, con la finalidad de mejorar el confort de las construcciones y reducir el consumo de la energía asociada con su uso. Por ejemplo, los vitrales o vidrios de color, se han empleado para dar belleza al inmueble, y de paso ayudan a evitar el excesivo soleamiento interior, o la propia iluminación en circunstancias no deseadas.

La arquitectura moderna sigue nutriéndose de estas necesidades, ha reflejado y debe reflejar cada vez más un continuo desarrollo tecnológico, mediante la construcción de edificaciones cada vez más confortables, que incluyan, o tengan en cuenta, las necesidades ecológicas y de ahorro energético que impone nuestra realidad actual. Por ejemplo, en la mayoría de los países industrializados, la energía empleada para enfriar las edificaciones durante los meses de verano es una fracción significativa de la energía total producida en dichos países; se estima que el 32 % de la demanda de energía eléctrica pico en los Estados Unidos, en los meses de verano, es empleada para revertir el efecto no deseado producido por el paso excesivo de radiación solar de ciertas longitudes de onda a través de ventanas en edificaciones[1]. En las viviendas, el mayor gasto de energía es en iluminación, aparatos domésticos y agua caliente. En espacios como oficinas, escuelas, bibliotecas, aeropuertos y almacenes, los costes de la iluminación artificial constituyen cerca del 50% del uso total de la energía [2]. No obstante, algunas investigaciones realizadas han demostrado, mediante simuladores de recubrimientos selectivos, que es posible reducir hasta un 40% las

necesidades de enfriamiento eléctrico en hogares de climas cálidos. El uso de la luz del día combinado con la iluminación de alto rendimiento mediante vidrios adecuados puede conducir a 30-50% de ahorro energético, y en algunos casos hasta el 70% [2].

Los recubrimientos de vidrios tienen la función de modular el paso de la radiación impidiendo parte de ella, y permitiendo solamente el paso de cierto componente de la misma a través del cristal de una ventana. Como resultado se logra disminuir la transmisión de calor procedente de la radiación solar, y consecuentemente se reduce la necesidad de enfriar los interiores de las edificaciones. Esto puede hacerse modificando las características del cristal mismo, o aplicando una capa de un material determinado a la superficie del sustrato de vidrio. Los diseños tradicionales de las ventanas, con recubrimientos selectivos fijos, como por ejemplo vidrios de colores, no permiten el control de la iluminación y el ambiente hacia el espacio interior, debido a que este estado coloreado es una condición fija, y no puede cambiar conforme varían el clima y las condiciones ambientales. El control solo es posible mediante un abre y cierre mecánico de la ventana, o mediante el empleo de cortinas o persianas.

En la mitad de 1960 se descubrió el fenómeno del electrocromismo en óxidos de metales de transición, y desde entonces ha habido especial interés en la investigación y desarrollo de los mismos, fundamentalmente debido a su vasto campo de aplicación. Estos materiales han encontrado fundamental aplicación como recubrimientos para el control dinámico de la radiación solar. En la actualidad, después de un intenso esfuerzo en el perfeccionamiento de la tecnología, las ventanas inteligentes, (smarts windows) han emergido como un producto comercialmente viable [2, 3]. Dichos dispositivos fueron diseñados para controlar dinámicamente la radiación solar incidente al interior de edificaciones, automóviles, etc. Están contruidos por capas semiconductoras orgánicas o inorgánicas (material electrocrómico) que cambian sus propiedades ópticas (color) por acción de un campo eléctrico variable. En esencia, son celdas electroquímicas en donde el cambio de color de la película electrocrómica es producido mediante una reacción de oxidación - reducción, por la acción de un voltaje aplicado [4]. Las ventanas inteligentes son consideradas como

alternativas para proporcionar niveles adecuados de iluminación y suficiente protección solar contra el sobrecalentamiento en los edificios [1]. Con su diseño no solo se persigue la funcionalidad, el confort y la durabilidad sino también han sido ideadas con el objetivo de ahorrar energía, sin embargo, la extensión de los vidrios electrocrómicos para permitir el ahorro de la energía a gran escala requerirá de grandes desarrollos tecnológicos.

En el año 1996, investigadores del National Renewable Energy Laboratory (NREL) de los Estados Unidos, reportaron una celda fotoelectrocromica o ventana fotoelectrocromica. Este dispositivo se construye mediante la combinación de una celda fotoelectroquímica (Celda Solar Grätzel, o celda solar sensibilizada con tinte, DSSC) y una celda electrocromica [1, 5]. La integración de ambos dispositivos da como resultado un sistema autoalimentado que no requiere de conexiones eléctricas externas para realizar los procesos redox que inducen el cambio de color en el electrodo electrocromico. La celda Grätzel es un dispositivo que convierte la radiación solar en energía eléctrica. El funcionamiento del dispositivo es basado en la inyección de electrones fotogenerados desde un tinte sensibilizador a la banda de conducción del semiconductor, quedando el tinte en un estado oxidado. Comúnmente emplean electrolitos líquidos, usualmente un par redox I^-/I_3^- disuelto en un solvente orgánico, cuya función es regenerar la molécula de tinte mediante un proceso de transferencia electrónica desde la especie reducida del par redox (I^-) al catión oxidado del tinte. El electrón colectado en la banda de conducción del semiconductor fluye a través del circuito externo al contraelectrodo, en donde se produce la reacción inversa del mediador, la regeneración de iones I^- [1, 6-7]. De esta manera, la DSSC es regenerativa y los procesos que ocurren en ella conducen a la conversión directa de luz en electricidad. En el dispositivo fotoelectrocromico, el contraelectrodo consiste de un conductor transparente recubierto de una película electrocromica (generalmente WO_3), y éste es separado del electrodo semiconductor en la celda Grätzel por un electrolito que contiene el par redox e iones Li^+ . En condiciones de iluminación, ocurre el proceso de separación de cargas en el electrodo semiconductor de TiO_2 , y el electrón llega vía circuito externo a la película de WO_3 , al mismo tiempo que los cationes Li^+ se intercalan en la

dicha película para mantener el balance de cargas. De este modo ocurre el proceso de coloración de la película electrocrómica en la celda fotoelectrocrómica [1, 7].

Una de las ventajas más importantes de esta tecnología, es que los procesos de absorción de la luz (en el electrodo sensibilizado) están separados físicamente de los procesos de coloración (en una película electrocrómica), por tanto, cada uno puede ser optimizado de manera independiente. Además, el sistema puede funcionar fijando un estado particular (ya sea transparencia, coloración), cuando los electrodos estén en modo de circuito abierto, o cambian al modo cortocircuito. De esta forma el proceso automático de coloración y decoloración puede desconectarse cuando se desee. En esencia, las celdas fotoelectrocrómicas pueden ser empleadas como dispositivos puramente fotocromicos, como dispositivos electrocrómicos o como un sistema híbrido[1,6].

El problema fundamental, no solo del dispositivo fotoelectrocrómico, sino también de las celdas individuales que lo componen (celda fotoelectroquímica y celda electrocrómica), es su pobre durabilidad, especialmente a altas temperaturas [8-9]. El empleo de un electrolito líquido le ha conferido, a dichos dispositivos, muy poca estabilidad y duración en el tiempo. Este problema de inestabilidad es causado esencialmente por las pérdidas del solvente líquido, dada la naturaleza volátil del mismo, y por la posibilidad de descomposición y contaminación con agua y otras impurezas, y es considerado el principal factor que ha limitado la comercialización de los dispositivos mencionados. Como resultado, la sustitución de los electrolitos líquidos por una opción más estable, es una de las líneas principales de investigación en el campo de estos dispositivos electroquímicos. La solución ha sido enfocada al uso de electrolitos sólidos o cuasi-sólidos, tales como el uso de conductores de huecos orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, polímeros conductores) y electrolitos sólidos poliméricos, en forma de complejo sal-polímero o geles poliméricos. Nuestro trabajo está encaminado a la búsqueda y estudio de electrolitos poliméricos para su empleo en una celda fotoelectrocrómica.

OBJETIVOS

Objetivo General

1. Desarrollar electrolitos basado en compuestos orgánicos poliméricos y sales inorgánicas; estables y con adecuadas propiedades eléctricas (conductividad iónica), para ser empleado en una celda fotoelectrocrómica.

Objetivos específicos

1. Sintetizar electrolitos poliméricos y estudiar las propiedades eléctricas (conductividad iónica) de los mismos, mediante método de impedancia electroquímica.
2. Sintetizar trióxido de tungsteno (WO_3) por electrodeposición. Realizar la caracterización estructural, morfológica y óptica del material.
3. Construir dispositivos electrocrómicos con películas de WO_3 y los electrolitos poliméricos obtenidos. Realizar caracterización electroquímica y electrocrómica del WO_3 con dichos electrolitos. Estudiar mecanismos de coloración de la película electrocrómica con electrolitos poliméricos.
4. Sintetizar dióxido de titanio (TiO_2) nanoestructurado por método de Sol-Gel y recubrimiento por inmersión y *spin coating*. Realizar la caracterización estructural, morfológica y óptica del material.
5. Construir celdas Grätzel con películas nanoestructuradas de TiO_2 con una monocapa de tinte Rutenio 535 y los electrolitos poliméricos obtenidos. Evaluar las características de corriente-potencial de dichos dispositivos.
6. Construir dispositivos fotoelectrocrómicos con un electrodo semiconductor de TiO_2 -(Ru-535), electrolito polimérico y electrodo electrocrómico de WO_3 . Diseñar sistema de medición del dispositivo.
7. Realizar la caracterización del dispositivo fotoelectrocrómico, mediante la evaluación del cambio de las propiedades ópticas del mismo, por acción de la luz.

CAPITULO 1

Fundamentos teóricos.

1. Electrolitos poliméricos. Definición. Tipos.

Los electrolitos sólidos basados en polímeros han tenido un desarrollo importante en la electroquímica del estado sólido desde el punto de vista de sus aplicaciones prácticas; y son materiales que se destacan por su fácil elaboración o fabricación, bajos costos y buena estabilidad. Su aplicación original fue principalmente en el campo de las baterías de alta densidad de energía; sin embargo, muy pronto encontraron potencial aplicación en dispositivos electrocrómicos, fotoelectroquímicos y fotoelectrocrómicos. Los conocimientos acumulados en este campo, han sido el resultado del examen y observación cuidadosa del comportamiento de un amplio espectro de diferentes electrolitos poliméricos. Estas observaciones y su ajuste a unos pocos modelos, han sido suficiente para establecer algunos principios generales.

Los electrolitos poliméricos consisten de sales disueltas en sólidos poliméricos. Básicamente se sintetizan usando un polímero neutro polar y una sal monovalente. Su formación podría ejemplificarse de la siguiente manera [10]:



La disolución de una sal en un solvente particular está determinada por los cambios de energía y entropía asociadas a la transferencia de iones desde la red del cristal a sus posiciones de equilibrio en la disolución. La sal se disolverá en un disolvente, solamente, si la energía de la red cristalina es compensada por una interacción exotérmica ión-solvente. La entropía de solvatación se determina en un rango específico y corto de interacciones ión-

solvente, que causan un ordenamiento neto de moléculas de solvente, excepto en los casos de solventes altamente estructurados como el agua [10].

En resumen, de acuerdo con varios criterios termodinámicos relacionados con la formación de un electrolito polimérico, o disolución de una sal en un solvente polimérico, hay que considerar los siguientes factores:

- a) La energía de red de la sal debe ser relativamente baja.
- b) La densidad de energía cohesiva del polímero debe ser baja. Esto estará favorecido por las bajas temperaturas de transición vítrea.
- c) Solvatación del catión, que en este caso consiste en la formación de enlaces coordinados entre los cationes y los átomos coordinantes disponibles en el polímero. Normalmente esto requiere de una alta concentración de grupos polares.
- d) La interacción electrostática entre los iones disueltos debe conducirse a la disminución de las interacciones entre los iones de la sal y que éstas sean remplazadas por las interacciones entre el catión y el polímero[10-11].

En la práctica, los factores determinantes de la disolución de una sal en un polímero son la energía de la red de la sal y la solvatación del catión por las cadenas del polímero. Dentro de una clasificación general existen tres tipos fundamentales de electrolitos poliméricos[10-12]:

1. Polímeros electrolitos o complejos sal-polímero (CSP)
2. Electrolitos tipo Gel (GP)
3. Polielectrolitos (PE)

1.1 Complejos Sal-Polímero (CSP)

Como ya se mencionó, los polímeros electrolitos se forman mediante la disolución de una sal en un polímero. Los de tipo complejo sal-polímero (CSP), se ajustan muy bien a esta

definición, en este caso, el polímero funciona como el solvente o especie acomplejante. Cuando una sal alcalina (ejemplo: sales de Litio o sodio) es disuelta en un polímero solvatante, que puede ser un poliéter receptor de alto peso molecular (ejemplo: polietilen óxido, (PEO), o polipropilen óxido, (PPO)), ocurre una interacción directa entre el catión de la sal y el par de electrones del heteroátomo del polímero, el cual generalmente es oxígeno o nitrógeno, y da lugar a la formación de una disolución sólida conductiva. Dada estas condiciones, la matriz polimérica debe de ser un solvente eficiente para la sal, capaz de disociar y minimizar la formación de pares de iones, y la solubilidad de la sal depende de la habilidad del átomo donador de electrones (o heteroátomo) para coordinar el catión a través de una interacción de tipo ácido-base de Lewis. Esta interacción depende de la energía de red de la sal y de la estructura del polímero receptor[10-11].

1.1.1 Mecanismos de conducción iónica

El transporte iónico en compuestos de bajos pesos moleculares (líquidos, solventes) es diferente del de compuestos de altos pesos moleculares (sólidos, polímeros). En el primer caso los iones se mueven con el electrolito, y la movilidad y transporte del ión son magnitudes relacionadas con la viscosidad macroscópica del medio. Esto igualmente se cumple para polímeros de bajo peso molecular. Sin embargo, por encima de un valor límite de peso molecular (alrededor de 3200) los iones tienden a desolvatarse parcialmente para poder moverse, y el transporte iónico se hace independiente de la viscosidad macroscópica del electrolito ya que las cadenas del polímero, al crecer en longitud, se enmarañan y entrecruzan y no pueden moverse con los iones sobre grandes distancias. En este caso la viscosidad del electrolito se hace distintiva cuando refiere la viscosidad de segmentos cortos de cadenas poliméricas, o viscosidad microscópica [10]. En consecuencia, el mecanismo de conducción del ión está estrictamente correlacionado al movimiento de pequeños segmentos de cadena polimérica, y la conductividad iónica se incrementa con el incremento de la movilidad de dichos segmentos de cadena [10-11]. La figura 1.1 es una representación esquemática del movimiento segmental de la cadena polimérica, en donde el movimiento del ión por el polímero es el resultado de un proceso de solvatación y desolvatación (formación y rompimiento de la esfera de coordinación del ión solvatado) a

lo largo de la cadena polimérica. Si la conductividad en polímeros electrolitos está asociada al movimiento segmental de la cadena polimérica, es muy lógico suponer que estos complejos poliméricos exhiben una conductividad inferior en fase cristalina, donde es más difícil realizar movimientos de segmentos de cadena, que en el complejo en su fase amorfa, por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), donde el segmento polimérico tiene un rápido movimiento. Cuando coexisten ambas fases, resultados de NMR indican que el transporte iónico ocurre predominantemente en la fase amorfa [11].

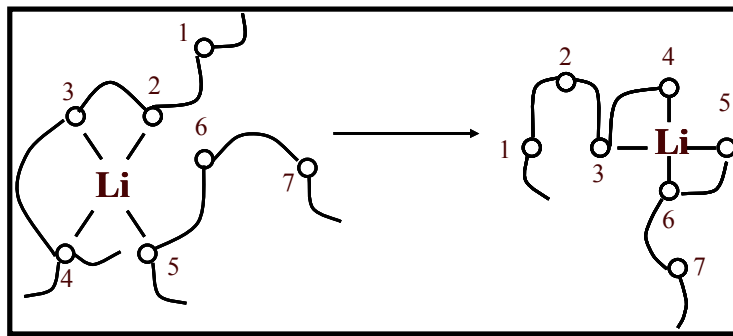


Fig. 1.1 representación del movimiento del ión dentro del polímero electrolito.

1.1.2 Conductividad y su dependencia con la temperatura.

Debido a que los enlaces covalentes evitan la formación, en el polímero, de estructuras empaquetadas, existe un porcentaje de espacios o vacancias que se distribuyen al azar en el arreglo polimérico. Estas vacancias permanecen estáticas a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g). A temperaturas superiores a la T_g algunos enlaces en la molécula pueden romperse debido a la energía térmica, así los segmentos de cadena, capaces de moverse de manera independiente, pueden hacerlo en las vacancias vecinas. Este movimiento representa un cambio en la conformación de la cadena polimérica, del tipo que es requerido en la deformación elástica en la escala macroscópica. Este movimiento también proporciona un mecanismo para una continua redistribución al azar de las vacancias, y también conlleva a la difusión de pequeñas moléculas, en un largo rango, a través de su estructura. Por esta razón se ha encontrado que la permeabilidad en polímeros

es mucho mayor que en vidrios y cerámicos. La misma distribución de las vacancias también constituye la ruta o vía principal para el transporte del ión y es el factor determinante de la movilidad iónica. Se ha notado que la temperatura de transición vítrea (T_g) marca el inicio de los tres procesos de transporte del ión: traslación en corto rango, difusión de pequeñas moléculas y conductividad iónica [13]. Las construcciones teóricas más útiles para interpretar resultados de datos experimentales de conductividad iónica y su relación con algunos parámetros tales como: temperatura, estequiometría, frecuencia; características de relajación dieléctrica, etc., han sido basadas principalmente en teorías cuasitermodinámicas, entre ellas se encuentran la teoría del volumen libre, y la teoría de la entropía configuracional. La teoría del volumen libre ha sido considerada como la más elegante y simple de las dos, y ha sido usada por muchos investigadores para explicar los mecanismos de conducción iónica y su dependencia con la temperatura [10].

1.1.3 Teoría del volumen libre

El concepto de volumen libre fue introducido por Doolittle en 1951, y posteriormente desarrollado por Cohen y Turnbull en 1959. En esencia plantea que por encima de un valor crítico de temperatura T_0 , y consecuentemente de volumen V_0 , el exceso de volumen V_f ($V_f = V - V_0$) es considerado como libre y es redistribuible alrededor de un valor medio sin ninguna contribución entálpica [11]. La relación entre el volumen de vacancias y el volumen total es denominado fracción del volumen libre, f . Se ha demostrado que éste es una función lineal de la temperatura en muchos elastómeros, al menos en el rango $T_g < T < (T+100)$ [14] :

$$f = f(T_g) + \alpha_t(T - T_g) \quad (1.2)$$

$$\text{o } f = \alpha_t(T - T_0) \quad (1.3)$$

T_0 es una temperatura de transición ideal, un parámetro puramente matemático que indica la temperatura en la que f extrapola a cero. α_t es el coeficiente de expansión térmica de la

fracción de volumen libre; la cual se ha encontrado que está en el orden de $0.0005/K$ para muchos polímeros lineales. $f(T_g)$ es el valor de f a T_g y debajo de esta, donde los enlaces de las cadenas aseguran una estructura inmóvil. El desplazamiento de los segmentos de cadenas u otras unidades que pueden difundir dependen de la disponibilidad de suficientes de vacancias v^* (volumen de activación) en la vecindad inmediata. El espacio vacante adyacente o vacancia adyacente a la unidad varia alrededor de un valor medio, el cual es dado por el producto de la fracción del volumen libre, f , el volumen efectivo, v , del segmento de la cadena, y una corrección geométrica para el solapamiento, g , que está en el orden de la unidad. El volumen libre medio, por segmentos, es mucho menor que v^* , pero ocasionalmente, de acuerdo a la probabilidad, p , aparece un volumen libre igual o mayor que v^* :

$$p = \exp(-v^* / gvf) \quad (1.4)$$

$$p = \exp(-v^* / gv\alpha(T - T_0)) \quad (1.5)$$

$$p = \exp(-B / (T - T_0)) \quad (1.6)$$

donde $B = v^* / g\alpha v$

La probabilidad es un factor común en todas las formas de transporte: mecánico, difusivo y eléctrico. De esta manera, la fluidez, $1/\eta$, coeficiente de difusión, D , y conductividad, σ , pueden ser definidas mediante la ecuación de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF):

$$W(T) = W_0 \exp(-B / (T - T_0)) \quad (1.7)$$

Para la conductividad la ecuación es:

$$\sigma = A_0 T^{1/2} \exp\left[\frac{-E_a}{R(T - T_0)}\right] \quad (1.8)$$

donde A_0 es un prefactor dependiente de la temperatura en un amplio rango y está relacionado al número de portadores de cargas, T_0 está relacionada a T_g , (en ocasiones $T_0 =$

Tg-50°C ó Tg+50°C). E_a , es la energía de activación, y está relacionada con volumen libre crítico para el transporte del ión [13]. A diferencia de la ecuación de Arrhenius, la ecuación de VTF involucra mecanismos de relajación de la cadena polimérica. Puede describir la difusión de moléculas a través de fluidos y polímeros.

La forma funcional de la ecuación puede ser descrita suponiendo que los iones son transportados por el movimiento semialazar de segmentos cortos de cadena de polímero. Este movimiento segmental ocurre en la cercanía de Tg y se hace más rápido con el aumento de la temperatura por encima de éste valor; y promueve el movimiento del ión mediante el rompimiento y formación de su esfera de solvatación, proporcionando espacio (volumen libre) dentro del cual el ión puede difundir bajo la influencia de un campo eléctrico[10].

La conductividad iónica de un electrolito polimérico sólido depende del radio molar entre la sal y el polímero, debido a la eficiencia de transferencia de portadores de cargas y la formación de complejos entre el catión metálico y los átomos del polímero. En el caso específico de polietilenoóxido, el cual es el polímero más investigado para estas funciones, las unidades repetitivas de (-CH₂-CH₂-O-) presentan un favorable arreglo para la interacción efectiva del par de electrones libres en el oxígeno con el catión metálico alcalino. Esto es posible debido a que las cadenas de PEO son capaces de adoptar una conformación helical, en donde las distancias para la interacción oxígeno- catión son ideales. Un incremento en la concentración de la sal llevan a un incremento en la conductividad iónica; sin embargo, altas concentraciones de la sal también limitan el movimiento de los segmentos de la cadena del polímero debido a entrecruzamientos iónicos, y conducen a la formación de pares de iones en el electrolito polimérico, que afectan y disminuyen la conductividad [10-12]. Los complejos sal- PEO libres de solventes, exhiben una conductividad en el rango de 10⁻⁸ a 10⁻⁴ S cm⁻¹, a temperaturas entre 40 y 100°C respectivamente, lo cual limita sus aplicaciones a temperatura ambiente.

1.1.4. Principales Investigaciones en este Campo.

En la actualidad las investigaciones más importantes que se realizan en el campo de los polímeros electrolitos se orientan esencialmente en la búsqueda de alternativas para obtener mejores conductores iónicos, ya que su conductividad no es competitiva con la de los electrolitos líquidos, y por tanto, esto constituye una limitación para su aplicación en los diferentes dispositivos de interés.

Las estrategias empleadas para aumentar conductividad, manteniendo a su vez la flexibilidad y la estabilidad mecánica, se centran en incrementar la fase amorfa en el polímero, mediante la introducción de cierto grado de desorden en la estructura polimérica. Puede resumirse que dichas estrategias han sido enfocadas en tres direcciones fundamentales: 1) La modificación de la estructura, mediante la obtención de mezclas poliméricas, copolímeros, y combinaciones de redes poliméricas ramificadas y entrecruzadas, etc. 2) El uso de pequeñas fracciones de plastificantes, o solvente orgánico de bajo peso molecular, en el polímero, que contribuye a disminuir la temperatura de transición vítrea e incrementar la movilidad segmental. El plastificante introduce cierto grado de desorden en la fase cristalina debido a que permanece entre las cadenas adyacentes del polímero, reduciendo la interacción entre ambas cadenas poliméricas e incrementando el volumen libre del sistema. El PEO plastificado puede alcanzar una conductividad iónica de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C [10-12]. 3) El uso de rellenos inertes es otra de las vías muy exploradas desde hace ya algún tiempo. Los rellenos inertes consisten en partículas cerámicas, cuya adición en la matriz polimérica también contribuye a la reducción de la temperatura de transición vítrea de los polímeros. El incremento de la conductividad por esta vía ha sido atribuido a varios factores, entre ellos: las partículas de cerámicas ayudan en la formación de fases amorfas en el polímero electrolito; y contribuyen a la formación de un nuevo paso cinético vía frontera polímero- cerámico [14]. En esencia, el objetivo de la dispersión de un relleno inerte en la matriz de un polímero electrolito es aumentar la fracción del volumen de la fase amorfa conductiva en el polímero, y crear nuevos caminos para la conducción del ión en regiones de la superficie del relleno [15-16], y se ha encontrado que el incremento de la conductividad es

dependiente de la concentración y el tamaño de partícula de la fase inerte [17]. Muchos polvos cerámicos han sido empleados como rellenos inertes en electrolitos poliméricos, entre ellos cuentan las alúminas, fibras de vidrio, silicatos, silanos, óxidos de titanio, etc. Los ejemplos que a continuación se citan constituyen resultados del trabajo de investigación en el campo de los polímeros electrolitos, y son considerados los de mayor aporte hasta el momento.

Nogueira y colaboradores, en 2001, [9] prepararon polímeros electrolitos a partir de una mezcla de un copolímero (poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide, Epychlomer) y una sal NaI y I₂ y probaron en una celda solar sensibilizada, DSSC, de estado sólido; el electrolito mostró buena conductividad iónica ($1.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) a 30°C, y la celda resultó con una eficiencia de 2.6 % a 10 mW cm⁻², lo cual fue atribuido a la reducción en la cristalinidad del polímero electrolito. Stergiopoulos et al, [18], en 2002, también reportaron una celda solar nanocrystalina de TiO₂, con una eficiencia de conversión de 4.2 % a 65.6 mWcm⁻², empleando un electrolito binario de Poly (ethylene oxide) (PEO)/titania/LiI/I₂. YJ. Kim et al, [19], en 2004, diseñaron un electrolito supramolecular para su uso en una DSSC, modificando polietilenglicol de bajo peso molecular (PEG, Mw=1000 g/mol), ambas terminales de cadenas fueron modificadas con grupos funcionales que tenían sitios de enlaces de hidrógenos cuádruples. La eficiencia de conversión total de la celda fue de 3.34 % a 100 mW cm² (4.59 % a 42.9 mW cm²). Por otro lado, J.H. Kim et al, [20], en 2004, elaboraron un polímero electrolito de PEO, con nanocristales de silica, una sal de yoduro y yodo, que mejoró la eficiencia de conversión de una DSSC, 4.5% a 100 mW cm², con respecto a la celda sin el cerámico, y este constituye uno de los valores de eficiencias más altos reportados para una DSSC que emplea electrolito sólido polimérico [21].

Se ha reportado que la adición de pequeñas partículas de óxidos metálicos en la matriz polimérica de PEO o PEG, puede incrementar la conductividad iónica de los electrolitos poliméricos resultantes [22-27]. Para esto, se han usados materiales compuestos, por ejemplo: PEO-silica [22], PEO-Al₂O₃ [23], PEG- Mn_{0.03}Zn_{0.97}Al₂O₄ [22], PEO-TiO₂ [25-27]. Se ha observado que el mejoramiento de la conductividad iónica en el sistema de

(PEG)₄₆LiClO₄ + Mn_{0.03}Zn_{0.97}Al₂O₄, es atribuido a la reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g), y del grado de cristalinidad de PEG [24].

La introducción de óxido de titanio en PEO de alto peso molecular produce cambios morfológicos drásticos en la matriz polimérica. Falaras y colaboradores, [25], en 2002, presentaron un nuevo tipo de polímero electrolito compuesto, basado en PEO de alto peso molecular, con rellenos inertes de óxido de titanio (TiO₂), LiI y I₂, libre de solvente. La eficiencia de la celda evaluada fue de 4.2 % bajo iluminación directa con luz solar. Las cadenas de polímeros separadas por partículas de titanio son arregladas en tres dimensiones, en una red mecánicamente estable, que crea espacios libres en los cuales los iones del electrolito pueden migrar fácilmente. La adición de una adecuada cantidad de nanotubos de TiO₂, como rellenos inertes en PEG de alto peso molecular (100,000), incrementa la fase amorfa en la red polimérica como es indicado por datos DSC, y como resultado, un mejoramiento de la conductividad iónica [27].

En los últimos 10 años se ha reportado la síntesis de membranas conductoras de protones [28-29] y conductores iónicos [30-31], obtenidos por método de sol gel. También ya ha sido empleado, como electrolito sólido, un híbrido de PEO-silicio dopado con una sal de litio (LiClO₄), en una ventana inteligente de estado sólido, con WO₃ como elemento electrocrómico activo, obtenido por evaporación térmica [31]. Se usó como precursor el isocianato-propilentrietoxisilano, el cual fue adecuadamente hidrolizado y condensado mediante el método de sol gel, para inducir el crecimiento de redes de siloxanos. La conductividad máxima obtenida fue de $5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, y el máximo en el cambio de la transmitancia óptica entre los estados coloreados y transparentes fue cercano al 40% en las regiones de 600-900 nm de longitud de onda. La mejor respuesta electrocrómica fue obtenida para las composiciones de electrolitos que mostraron mayor conductividad iónica.

En 2001, Stathatos y colaboradores, reportaron un nuevo nanocomposito electrolito basado en SiO₂/polyethylene-glycol-200 (PEG-200). En su trabajo, el énfasis fue dado en la naturaleza y aplicabilidad de la película de SiO₂/PEG-200. El electrolito fue preparado mediante la hidrólisis del Tetrametoxisilano (TMOS) en solución de PEG, y formación de

SiO₂ mediante un proceso de Sol-Gel, la eficiencia de la celda que empleó dicho electrolito fue de 1.2 % [32]. Compuestos de óxido de titanio han sido también incorporados en PEO mediante el método de sol-gel para formar electrolitos híbridos. V. Ni Noto y colaboradores prepararon sistemas electrolíticos basados en poly ((oligoetilen glicol)dihidroxititanato), mediante una reacción de policondensación entre un alcóxido (Ti(OEt)₄) y PEG(400) (I) y PEG(400)/LiCl (II) [33]. El polímero electrolito obtenido fue un sólido gomoso de color amarillo cremoso y mostró conductividades de 3×10^{-6} y 4×10^{-6} S cm⁻¹, respectivamente. Ambos son materiales inorgánico-orgánico, cuyas cadenas macromoleculares consisten de átomos de titanio enlazados mediante puentes de PEG (400). Los perfiles de conductividad obtenidas para estos materiales fueron ajustados muy bien mediante la ecuación empírica de Vogel-Tamman- Fulcher (VTF), sugiriendo que ambos polímeros conducen iónicamente y son fuertemente influenciados por el movimiento segmental de la cadena polimérica.

1.2 Electrolitos tipo Gel Polimérico (GP)

Por definición, un gel polimérico es un sistema que consiste en una red de polímero hinchado con un solvente. Debido a su singular estructura de red híbrida, los geles tienen las propiedades cohesivas de los sólidos y las propiedades difusivas de transporte de los líquidos [10-11-13].

1.2.1 Mecanismo de conducción iónica

Los electrolitos geles poliméricos se caracterizan por una alta conductividad en el ambiente iónico, pero por lo general tienen pobres propiedades mecánicas, cuando son comparados con un polímero electrolito puro.

Los geles son usualmente obtenidos a partir de una gran cantidad de una disolución de sales iónicas en solvente, la cual es incorporada dentro de la matriz polimérica. Como consecuencia se obtiene un gel con la estructura del polímero huésped. Los cationes de la sal son disociados por el solvente orgánico y son transportados a través de microporos de la matriz polimérica, como se muestra en la figura 1.2 [12].

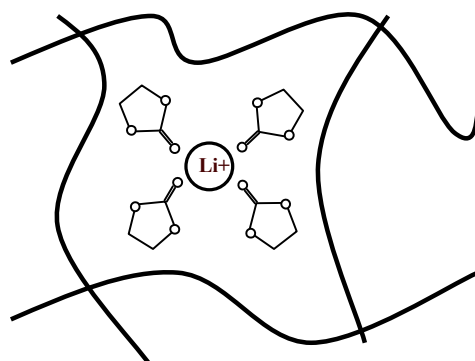


Fig.1.2. Representación del movimiento del ión dentro del electrolito gel polimérico.

Por lo regular, el uso de plastificantes o solventes orgánicos de bajo peso molecular, afectan las propiedades mecánicas del gel polimérico y por tanto su estabilidad. El mecanismo de conducción iónica de los geles poliméricos se basa en el movimiento del ión a través del solvente de bajo peso molecular, por lo tanto, en la conductividad influyen las propiedades mecánicas del polímero y el tipo de electrolito líquido (sal y solvente) [10-11, 13]. Las interacciones entre las cadenas del polímero para solidificar el electrolito líquido, están basadas en fuerzas de Van der Waals y otros efectos físicos. Esto significa que son, por lo general, termo-reversibles e inestables [34-35], por esta razón, en algunos casos, aún son necesarios rigurosos procedimientos en el sellado de los dispositivos que emplean geles electrolitos, para garantizar una larga vida estable de dicho dispositivo.

1.2.2 Conductividad y su dependencia con la temperatura.

En el sistema polímero-solvente-sal, el papel del polímero es secundario en la determinación de la conductividad iónica; este actúa fundamentalmente como soporte para el solvente, el cual es un compuesto de bajo peso molecular y alta constante dieléctrica, que solvata la sal y actúa como un medio conductor. La conductividad sigue el modelo de Arrhenius en su dependencia con la temperatura:

$$\sigma = A_0 \exp\left[\frac{-E_a}{K_b T}\right] \quad (1.9)$$

donde A_0 es un prefactor dependiente de la temperatura, E_a es la energía de activación, K_b es la constante de Boltzmann y T la temperatura experimental. La energía de activación es independiente de la concentración del polímero, sugiriendo una migración de iones primariamente a través del solvente [10-13]. La matriz polimérica es amorfa y contiene grandes cantidades de sitios de volumen libre. Estos sitios de volumen libre incrementan con el incremento de la temperatura tal como lo describe el modelo del volumen libre, y como resultado se incrementa el movimiento de iones y se obtiene mayor ambiente conductivo [21].

La constante dieléctrica de los solventes afecta la disolución y separación de iones. Altas constantes dieléctricas son buenas para obtener gran cantidad de portadores de cargas en el electrolito, lo cual conlleva a una mayor conductividad. El exceso de un solvente determinado pudiera mejorar las posibilidades de hinchamiento del polímero, pero pudiera afectar la conductividad por afectación de la constante dieléctrica. Otro aspecto importante a tener en cuenta es la viscosidad del solvente, esta puede disminuir la velocidad del transporte iónico [10-13].

La conductividad iónica de los geles poliméricos depende de la eficiencia de transferencia y difusión de portadores de cargas, del tipo y cantidad de polímero, y de la concentración y propiedades de la sal empleada. La conductividad disminuye con la concentración del polímero, debido al aumento de la viscosidad, y de esta forma se limita el movimiento iónico. En mezclas poliméricas, la conductividad de los geles decrece con el incremento de la cantidad de los componentes poliméricos con más baja conductividad y de más alta viscosidad, esto con una misma concentración de la sal. La conductividad aumenta linealmente con el incremento inicial de la concentración de la sal, y decrece ligeramente luego de alcanzarse la conductividad máxima. El número de portadores de cargas se incrementa linealmente con el aumento de la cantidad de sal para bajas concentraciones de

la sal, pero para altas concentraciones de la sal se incrementa la viscosidad como resultado de enlaces entre el ión metálico y el polímero.

Sin embargo, la solubilidad de estas sales inorgánicas está limitada por el solvente [10-13]. Algunos autores [21], explican este proceso considerando que el excedente de sal limita su solubilidad en el polímero, de modo que la tendencia es a la separación de la sal y no a su disolución en el polímero, como consecuencia aparecen fases cristalinas, que aumentan la resistencia a la transferencia de carga, y por tanto, disminuyen la conductividad. En este caso, los autores consideran que el aumento de la viscosidad con el aumento en la concentración de la sal es el resultado de la formación de enlaces entre el ión metálico y los átomos de polímero, y que de esta forma se limita o reduce el movimiento segmental de la cadena polimérica, por tanto la conductividad. Sin embargo, Cowie [11], simplemente considera que la conductividad de los geles puede no variar con el aumento de la cantidad de la sal después de alcanzar una concentración crítica, lo cual puede deberse a una reducción en la solubilidad de la misma, y su consecuente tendencia a cristalizar dentro del polímero. Como la forma cristalina de la sal no contribuirá al número de portadores de cargas, la conductividad permanecerá relativamente constante. Si se excede la relación óptima entre la sal y el solvente orgánico, no se producirá un incremento en la conductividad; de hecho, se observa el efecto contrario, es decir, la disminución de la conductividad debido a que se limita la movilidad del ión. De igual manera, Owen [13] considera que la pérdida de solvente por evaporación trae como consecuencia la cristalización de la sal y la reducción de la conductividad. Estas dos últimas explicaciones van de acuerdo con la definición de geles poliméricos.

El tipo de solvente orgánico empleado puede ser también determinante en la conductividad del gel electrolito. El hinchamiento del polímero con solvente depende de una interacción de tipo ácido-base de Lewis, entre la matriz polimérica y el o los solventes orgánicos, y la mezcla de varios solventes con diferentes números donores de electrones (DN), afecta la absorbencia del líquido en el polímero, la cual determina la conductividad iónica. De acuerdo con la definición de base de Lewis, los solventes con alto número donador de

electrones (DN) muestran alta basicidad de Lewis. (DN) mide la habilidad de un solvente de donar electrones para solvatar un catión (ácido) [34-35].

1.3 Polielectrolitos (PE)

Se denominan también polímeros iónicos o sales poliméricas. Se forman por la interacción de mitades aniónicas y cationicas, donde comúnmente una de ellas corresponde a un polímero y la otra es un ión [11]. Estos materiales tienen, en su estructura, iones cargados negativamente o positivamente, enlazados covalentemente a la red del polímero, de modo que solamente el contraión que no está ligado al polímero tiene un largo rango de movilidad. El poliestirenosulfonato de sodio es un ejemplo muy conocido, el cual es un material rígido, pero la introducción de un plastificante, lo convierte a un material más conductivo [10-11].

1.4. Dispositivos Electrocrómicos (ECs)

1.4.1. Electrocromismo. Definición. Conceptos básicos.

El efecto electro-óptico que presentan diversos materiales se debe básicamente a la variación de propiedades ópticas tales como: la transmisión, o la reflexión, o la absorción o difracción en el material, mediante la aplicación de una señal eléctrica externa de excitación, una vez ocurrida la interacción de la radiación con dicho material. En términos prácticos, esto quiere decir que la amplia variedad de dispositivos basados en materiales que son capaces de modular la luz, se basan en el balance o intercambio de energía que tiene lugar cuando la señal óptica interactúa con el material. Así, los materiales capaces de controlar el paso de la luz a través de ellos, de forma electrónica, pueden clasificarse, de manera general, en tres tipos: 1) Los que mediante la acción de un campo eléctrico producen una reorientación de la estructura o las moléculas del material, dan lugar a un cambio del índice de refracción efectivo del medio, y por tanto, de su transmitancia (ejemplo, los cristales líquidos (CL)). 2) Dispositivos de partículas suspendidas (SPD) que están constituidos por pequeñas partículas (micrométricas) capaces de absorber la luz visible, y cuyo funcionamiento se basa en el alineamiento de dichas partículas bajo la aplicación de una tensión externa, o en un desorden aleatorio de las mismas cuando se retira la excitación eléctrica, que provoca en el primer caso el paso de luz a su través y en el último un bloqueo de la misma. 3) Por último, existen aquéllos cuyo principio de funcionamiento se basa en variaciones químicas que provocan la variación de su color mediante la aplicación de una tensión externa, como por ejemplo los materiales electrocrómicos (EC) [36].

El electrocromismo fue explicado por primera vez por Deb, en 1969. Es definido como la capacidad de un material de cambiar sus propiedades ópticas mediante una reacción electroquímica, es decir, se produce un cambio de color cuando la especie se oxida y se reduce [4,37]. Algunos autores [38], lo han definido como un fenómeno en el cual ocurren simultáneamente una reacción electroquímica y una óptica. En efecto, el cambio en el

estado de oxidación produce una modificación en su estructura de bandas. Las propiedades ópticas varían cuando se realizan los procesos de absorción de la luz en determinada longitud de onda, y las consecuentes transiciones electrónicas entre diferentes niveles energéticos en el material. La parte de la molécula que absorbe la luz, y experimenta un cambio de color, es llamada cromóforo. Cuando el cambio de color, resultado de la absorción, es originado inicialmente por una reacción electroquímica, entonces la molécula se conoce con el nombre de electrocromóforo o simplemente electrocromo[4].

El trióxido de tungsteno (WO_3) es el material electrocrómico más estudiado debido a sus excelentes propiedades. La coloración de la película de WO_3 , por acción de una corriente catódica, se produce mediante la doble inyección de carga al interior de la misma: inyección de electrones vía circuito externo; y con el objetivo de mantener la neutralidad, se produce la inyección de cargas positivas portadas por cationes en un electrolito, ambas en el mismo orden que la concentración de átomos de WO_3 en la película electrocrómica. En general, en películas electrocrómicas (sólidos), la oxidación producida por la aplicación de un voltaje positivo está acompañada necesariamente por la incorporación de un anión del electrolito a la película, o la expulsión de un catión de la película. La reducción estará acompañada por el proceso contrario, la incorporación de un catión a la película o la expulsión de un anión de ella [4,37]. Este proceso se conoce como intercalación y desintercalación de iones.

Han sido propuestos dos modelos para explicar las propiedades electrocrómicas en estos materiales, uno de ellos aplicable a óxidos cristalinos y otro a óxidos amorfos. En películas fundamentalmente porosas de WO_3 (estequiométrico), la formación de centros de color puede describirse por la siguiente ecuación:



donde $\text{M} = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$, etc son cationes intercalados en WO_3 que forman el conocido bronce de tungsteno de color azul. Teniendo en cuenta esta reacción, el efecto

electrocromico tiene lugar cuando los electrones e iones sean cada uno insertados y extraídos de la película de WO_3 , de esta manera cambian sus propiedades ópticas.

Se ha observado que la modulación de las propiedades ópticas en materiales electrocromicos depende de la estructura cristalina del material. Las películas de WO_3 amorfas o parcialmente cristalinas tienen un pico de absorción alrededor de 1.4 eV, y en las cristalinas éste se corre a 0.7 eV. Se ha observado experimentalmente que, para películas amorfas, el cambio de las propiedades ópticas ocurre por la modulación de la transmitancia óptica en el rango visible del espectro. En cambio, para películas cristalinas es más eficiente una descripción a partir de una modulación de reflectancia en la parte del infrarrojo del espectro de radiación. Por tanto, para explicar el electrocromismo en películas desordenadas y en películas cristalinas ha sido necesario hacerlo mediante diferentes mecanismos[38].

En películas cristalinas, los cambios en las propiedades ópticas, se explican mediante un modelo basado en electrones libres con iones Li^+ como principal centro de dispersión [39-40]. En WO_3 amorfo, han sido propuestos varios modelos, sin embargo dos de ellos, los cuales son esencialmente muy similares, son de los más empleados para describir el proceso de cambio de color. El primero de ellos es la conocida teoría de transferencia de carga de intervalencia (IVCT), propuesta inicialmente por Faughman [41], y es basado en la suposición de que los electrones inyectados se localizan en los iones W^{6+} para formar W^{5+} , y la coloración es debida a la transferencia de electrones desde W^{5+} a los sitios adyacentes de W^{6+} . Sin embargo, aunque los dos sitios no son equivalentes, las dos configuraciones son energéticamente equivalentes. El otro modelo, el modelo de absorción polarónica, plantea que la absorción óptica se debe a pequeñas transiciones polarónicas [42]. Los pequeños polarones son creados por los electrones intercalados que difunden dentro de red cercana a los sitios W^{6+} , generando estados de W^{5+} y un desorden local en la red. De hecho, se han reportado experimentalmente, mediante mediciones de XPS, que la relación $\text{W}^{5+}/\text{W}^{\text{total}}$ crece linealmente con la concentración del protón insertado. También se ha observado una dependencia lineal entre las intensidades de la señal EPR debido a la presencia de W^{5+} con el coeficiente de absorción, en el pico de la banda de absorción.

Las transiciones de polarones se realizan mediante procesos de *hopping* entre sitios vecinos de W, descrito esquemáticamente como:



donde i y j denotan los sitios de W. En ambos modelos, tanto para el modelo que explica el cambio de color en estructuras cristalinas, como los modelos que se emplean para describir este proceso en materiales amorfos, el electrón intercalado genera especies absorbedoras: electrones libres en películas cristalinas y polarones en películas amorfas. De aquí que la intensidad de la señal óptica debiera ser proporcional a la carga intercalada y desintercalada, como por ejemplo, a la concentración de electrones.

La relación más simple entre la absorción óptica y la concentración de las especies absorbedoras está dada por la ley de Lambert Beer [38]:

$$-\log \frac{I(\lambda)}{I_o(\lambda)} = -\log T(\lambda) \equiv OD = c\varepsilon(\lambda)d \quad (1.12)$$

donde $I_o(\lambda)$ y $I(\lambda)$ son las intensidades de luz incidente y transmitida respectivamente, OD es la densidad óptica (o absorbancia), c es la concentración molar de las especies absorbedoras, ε es el coeficiente de absorción molar de la película de WO_3 y d es el espesor de la película. Para dos estados resultantes de la intercalación electroquímica,

$$\Delta OD = (\Delta c)\varepsilon d = \frac{\Delta Q}{FV}\varepsilon d = \frac{\Delta Q}{FS}\varepsilon \quad (1.13)$$

La especie absorbedora será creada mediante la intercalación de un electrón. F es la constante de Faraday y $V = Sd$ es el volumen de la película. Q es la carga insertada. De esta relación se puede fácilmente saber que:

$$\frac{\Delta OD}{\Delta \rho} = \frac{\varepsilon}{F} = \eta_c \quad y \quad (1.14)$$

$$\frac{\Delta OD}{\Delta d} = \left(\frac{\varepsilon}{F} \right) J \quad (1.15)$$

donde Δt es el tiempo de intercalación, ρ es la densidad de carga electrónica intercalada, J es la densidad de corriente y η_c es la eficiencia de coloración. De ahí que $\varepsilon = \eta_c F$.

Puede establecerse una relación de eficiencia de coloración aún más sencilla a partir de de la ley de Lambert Beer, que relaciona la absorbancia óptica (A), expresada como el logaritmo de la relación entre las intensidades de la luz incidente (I_o) y absorbida (I), con la concentración (c) del crómoforo, y el camino óptico (ℓ) a través de la muestra, mediante la ecuación[4]:

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot \ell \quad (1.16)$$

La absorción óptica del material electrocrómico está relacionado con la carga (Q) insertada en el mismo, por unidad de área, asumiendo que no hay reacciones colaterales, mediante:

$$A = \log \frac{I_o}{I} = \eta_c Q \quad (1.17)$$

La eficiencia de coloración (η_c), la cual describe cuán grande es la magnitud del cambio óptico por unidad de carga insertada, se relaciona con el cambio de la absorbancia (ΔA) (o transmitancia, (ΔT)), con el coeficiente de absorción (α), con el espesor de la película (d) y con la densidad de carga insertada (ρ) mediante:

$$\eta_c = \frac{(\alpha \cdot d)}{\rho} = \frac{\Delta A}{\rho} \quad (1.18)$$

$$\eta_c = \frac{\Delta OD}{\rho} \quad (1.19)$$

$$\Delta OD = \log \left(\frac{T_t}{T_c} \right) \quad (1.20)$$

donde T_t y T_c son los porcentajes de transmitancia óptica en el estado transparente y transmitancia óptica en el estado coloreado, respectivamente.

1.4.2. Dispositivos electrocrómicos

Un dispositivo electrocrómico es básicamente una celda electroquímica. Consiste de un electrodo conductor transparente recubierto de una película electrocrómica, un contraelectrodo conductor transparente (el cual pudiera recubrirse, o no, de otro material electrocrómico complementario), y un electrolito que puede ser líquido o sólido, el cual debe de contener cationes (ejemplos H^+ ; Li^+ ; K^+) para el proceso de compensación de cargas en la película electrocrómica [4, 37,39, 43]. Su funcionamiento general es representado en la figura 1.3.

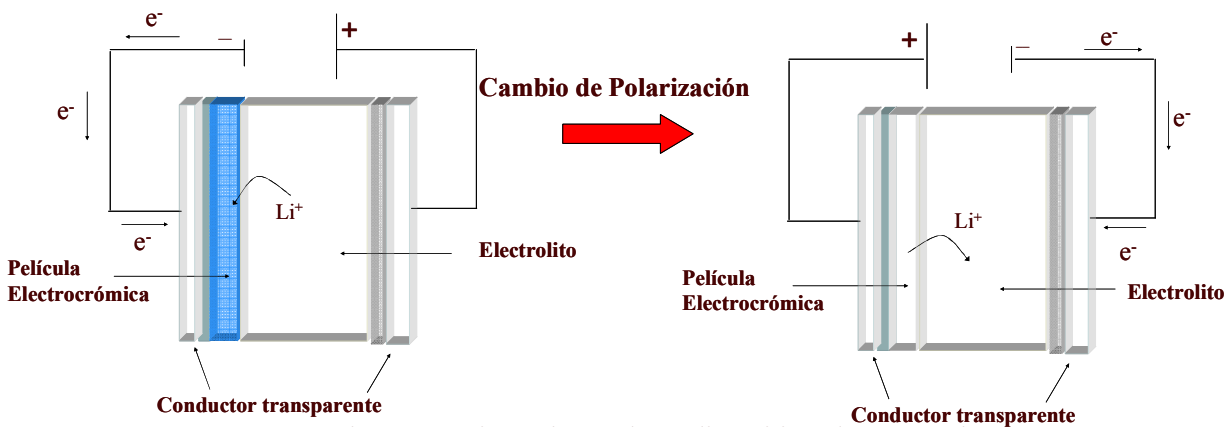


Fig.1.3 Funcionamiento de un dispositivo electrocrómico.

El esquema de la figura 1.3 representa el cambio reversible de color en un material electrocrómico, el cual se realiza mediante una reacción de oxidación- reducción, cuando se aplica una diferencia de potencial, representado en la ecuación 1.10 para el caso de WO_3 . En esencia, ocurre la adición de un electrón al WO_3 vía circuito externo, con la consecuente intercalación de un catión, la cual se realiza para compensar el exceso de cargas negativas. Este proceso conduce a una redistribución en los niveles energéticos del óxido, y en estas condiciones es posible la realización de transiciones energéticas mediante la absorción y emisión de fotones. El proceso contrario se realiza cuando se aplica un potencial positivo, en

este caso, los electrones salen de la película electrocrómica, lo cual implica un proceso de oxidación. Los iones Li^+ , son desintercalados en este proceso.

La propiedad más interesante, y que ha de rentabilizar el uso de estos materiales, es su "efecto memoria". Una vez eliminado el voltaje que produce la suficiente coloración del material, la permanencia en este nuevo estado se denomina *memoria en circuito abierto*. Este efecto tiene sus limitaciones tanto temporales como de eficiencia, y tanto el tipo de material como el proceso de fabricación influyen en la permanencia del nuevo estado [2, 4,36]. La eficiencia de coloración, representada por la ecuación 1.18, es el parámetro que caracteriza al dispositivo desde el punto de vista energético, y describe la relación entre la disminución de la transmitancia óptica del material (medida en %) y la carga consumida o insertada en la capa de material electrocrómico, por unidad de área. Otro importante parámetro electrocrómico a tener en cuenta es el tiempo requerido para que el dispositivo cambie sus propiedades ópticas, este es denominado tiempo de respuesta (τ). El mecanismo de transporte del ión es esencialmente la difusión, y éste determinará la velocidad de operación del dispositivo electrocrómico. Para muchos dispositivos, τ está en el orden de unos pocos segundos, dependiendo de la velocidad de difusión del ión, tanto hacia adentro como hacia fuera de la película electrocrómica.

En la operación de un dispositivo electrocrómico ocurren tanto procesos de difusión del ión desde la interfase electrolito-sólido, como procesos de difusión de electrones en la interfase electrodo conductor transparente-electrocrómico; sin embargo, el proceso que limita la velocidad del cambio de color en un dispositivo con un electrocrómico sólido, como es el caso de dispositivos con WO_3 , siempre será el proceso más lento: el transporte del ión a través de la película electrocrómica. Las especies difusivas (iones: Li^+ , H^+ ; etc.) entran al sólido electrocrómico vía interfase electrolito-película [4, 37,39, 43].

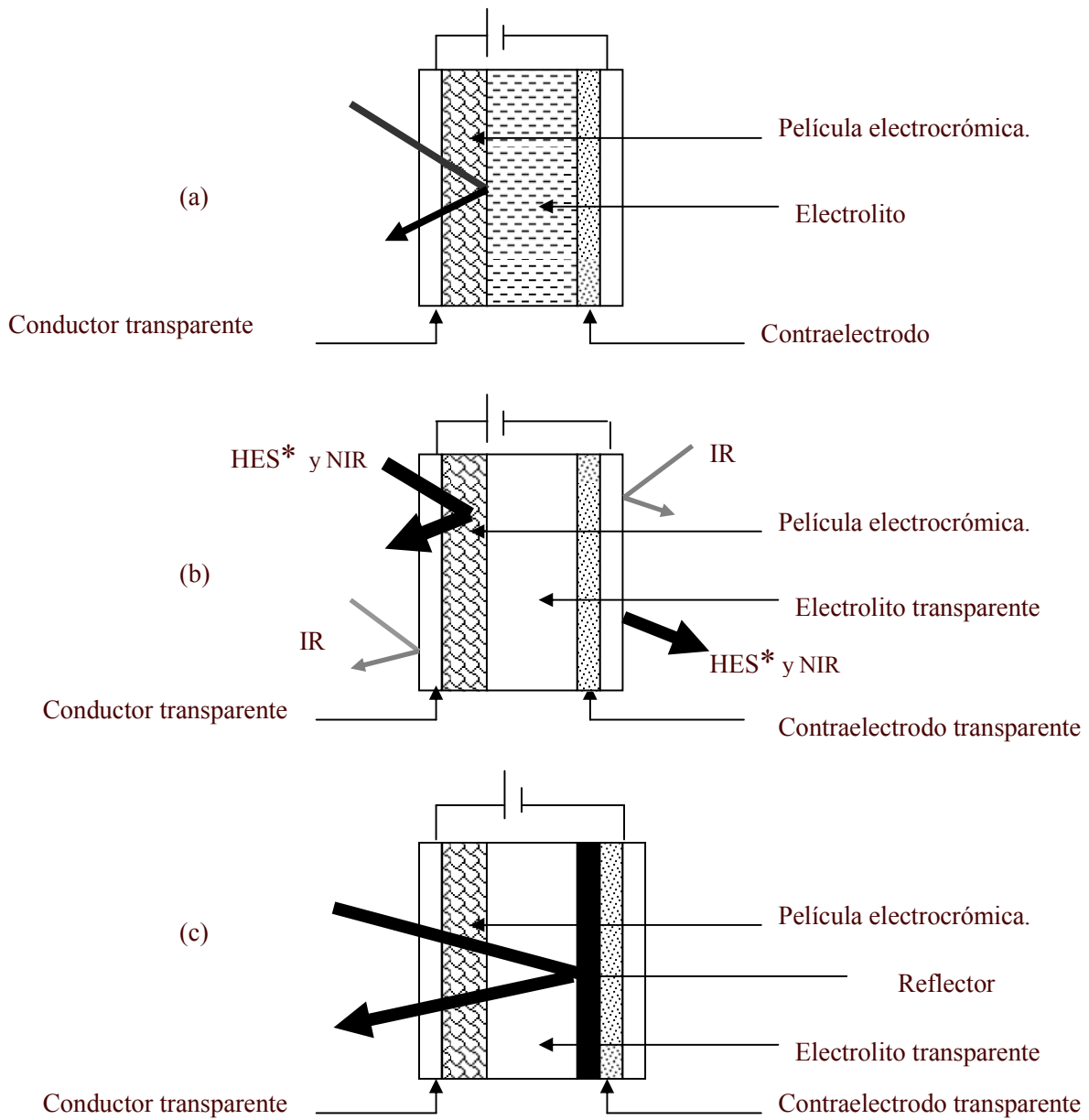


Fig.1.4 Diferentes tipos de dispositivos electrocrómicos: (a) *display* electrocrómico, (b) ventana inteligente y (c) espejo.

Al efectuarse la transferencia de carga en la película electrocrómica se produce la coloración. La corriente en dirección contraria invierte el sentido de la reacción electroquímica, y el dispositivo pasará a un estado incoloro en dependencia del voltaje aplicado.

Cuando el dispositivo es continuamente ciclado entre sus estados coloreado e incoloro, eventualmente pudiera fallar, debido a cambios en las propiedades físicas de la fase sólida o reacciones químicas colaterales. El ciclo de vida es una medida de su estabilidad, y viene siendo el número de ciclos posibles que realiza el dispositivo antes de que comience a fallar. La factibilidad de la aplicación de un dispositivo electrocrómico depende de las características de la celda electroquímica en general. La figura 1.4 es una representación de las distintas alternativas de construcción de dispositivos electrocrómicos según su aplicación, ya sea como pantallas o *display*, como ventana o como espejo.

El electrodo electrocrómico puede operar en modo de transmitancia o reflectancia. Una ventana inteligente funciona en modo transmisivo, en estas condiciones es necesario un electrolito transparente y un contraelectrodo igualmente transparente, ópticamente pasivo, o electrocrómico en modo complementario al material electrocrómico primario. En el modo reflectancia se necesita además una especie reflectora y su aplicación básica es como espejo de reflectancia variable, ejemplo en espejos retrovisores de automóviles. Para su funcionamiento como pantallas o *displays* electrocrómico se necesita que el electrolito se mezcle con algún pigmento que le proporcione un ambiente difuso. El contraelectrodo puede ser cualquier material que proporcione una reacción electroquímica reversible [4, 37,39, 43].

Las investigaciones más importantes desarrolladas en este campo se han enfocado fundamentalmente en la optimización de los materiales empleados en el diseño del dispositivo [44-47], con el objetivo de incrementar la eficiencia de coloración y la estabilidad en el tiempo del dispositivo. Otra importante ruta de investigación es la búsqueda de nuevos métodos de síntesis de materiales electrocrómicos [48-53]. Por otra parte se realizan investigaciones en la obtención de dispositivos electrocrómicos completamente sólidos [53,54].

1.5. Dispositivo Fotoelectrocromático (PEC)

1.5.1 Definición. Principios de funcionamiento.

Una ventana fotoelectrocromática es una combinación de una celda fotoelectroquímica y un electrodo electrocromático [1,5-6]. Debido a la naturaleza complementaria de ambas tecnologías, es posible combinar justo la mitad de una Celda Solar Sensibilizada con un tinte (DSSCs) o Celda Solar Grätzel, y una mitad de una celda electrocromática (EC) típica.

El dispositivo fotoelectrocromático sigue siendo una celda electroquímica, en este caso está compuesta por un electrodo conductor transparente recubierto por un material semiconductor de dióxido de titanio (TiO_2), sensibilizado con un tinte; y un contraelectrodo conductor transparente recubierto por un material electrocromático, fundamentalmente WO_3 . Ambos electrodos están separados por un electrolito que contiene iones Li^+ , el cual se intercala en el material electrocromático en el proceso de compensación de cargas, y el par redox I^-/I_3^- que tiene la función de regenerar el tinte (figura 1.5).

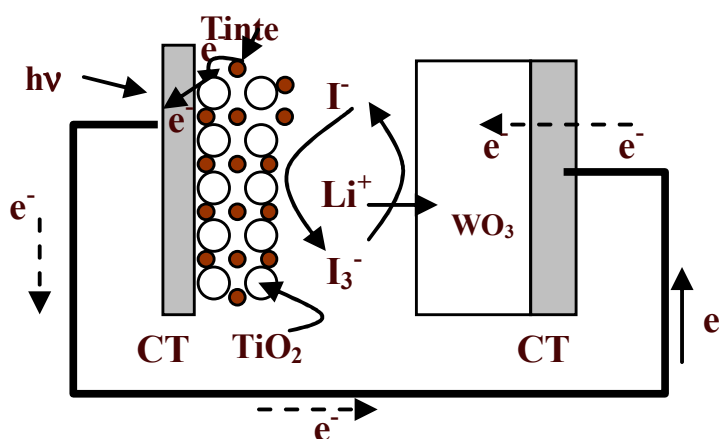


Fig. 1.5 Funcionamiento de un dispositivo fotoelectrocromático.

En esta configuración, si el dispositivo es puesto en iluminación en condiciones de circuito abierto, se genera un fotovoltaje (V_{oc}), de entre 0.6 – 0.9 V, pero no hay resultados de coloración. En condiciones de corto circuito o circuito cerrado, los electrones, generados en el

electrodo de TiO_2 sensibilizado con el tinte, son conducidos vía circuito externo a la película electrocrómica de WO_3 , y los iones Li^+ presentes en el electrolito se intercalan en la película de WO_3 , compensan el exceso de cargas negativas; como resultado la película electrocrómica se colorea. El proceso de coloración es equivalente al proceso de carga de una batería; el fotovoltaje generado en el electrodo semiconductor conduce los electrones y cationes hacia la película de WO_3 . Cuando la luz es bloqueada después que la película de WO_3 se carga, se genera un voltaje igual al fotovoltaje, pero de polaridad contraria, a través de la celda. Si los electrodos están conectados en corto circuito, este voltaje causa que la celda se descargue y espontáneamente regrese a su estado inicial transparente. Si los electrodos están en condiciones de circuito abierto, antes de que la luz incidente sea bloqueada, la celda permanece coloreada debido a que los electrones no pueden escapar de la película electrocrómica reducida [1,5].

El hecho de que un dispositivo electrocrómico sea construido a partir de dos dispositivos o tecnologías diferentes nos ofrece como ventaja la posibilidad de optimizar cada parte de manera independiente. La celda electrocrómica y las diferentes alternativas para su optimización fueron descritas en el epígrafe anterior. A continuación se describe el funcionamiento de la celda Grätzel.

1.6 Generación de voltaje y corriente en una celda solar Grätzel (DSSCs)

Las celdas solares sensibilizadas transforman la energía radiante proveniente del sol en energía eléctrica involucrando en dicha conversión, procesos ópticos, eléctricos y químicos. Han sido investigadas como la generación de celdas solares que combinan altas eficiencias, bajos costos y simples procesos de manufactura. Dichas celdas se construyen a partir de un electrodo semiconductor, fundamentalmente dióxido de titanio, TiO_2 , de partículas de entre 10-30 nanómetros de tamaño, el cual es depositado sobre un conductor transparente y es recubierto con una monocapa de un tinte (por lo general complejos de rutenio). Los poros de la película nanocrystalina de TiO_2 se llenan con un electrolito líquido que contiene el par redox I^-/I_3^- . El circuito se cierra con un contraelectrodo, generalmente un conductor transparente (figura 1.6 (a)).

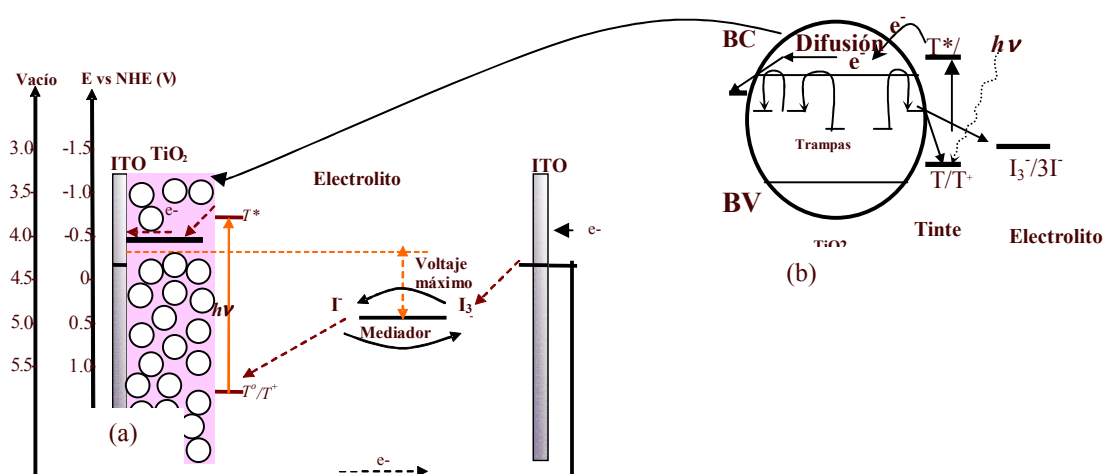
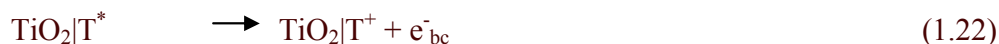


Fig. 1.6. Funcionamiento de una Celda Solar Grätzel (a), proceso de transporte de carga en la nanopartícula de TiO_2 (b).

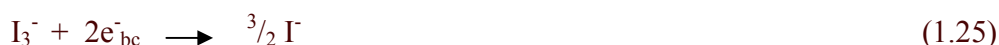
El tinte sensibilizador realiza el proceso de absorción de fotones, e inyección de electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor (TiO_2), como consecuencia el tinte queda en un estado oxidado. Comúnmente se emplean electrolitos líquidos, usualmente un par redox I^-/I_3^- disuelto en un solvente orgánico, cuya función es regenerar la molécula de tinte mediante un proceso de transferencia electrónica desde la especie reducida del par redox (I^-) al catión oxidado del tinte. El electrón colectado en la banda de conducción del semiconductor fluye a través del circuito externo al contraelectrodo, en donde se produce la reacción inversa del mediador, la regeneración de iones I^- [1,6-7]. De esta manera, la DSSC es regenerativa y los procesos que ocurren en ella conducen a la conversión directa de luz en electricidad.

La eficiencia de una DSSC en el proceso de conversión de energía depende de los niveles relativos de energía y la cinética de los procesos de transferencia de cargas en la interfaz electrodo semiconductor/electrolito. La cinética de transferencia de carga ha sido descrita por muchos autores mediante ecuaciones [55]. Bajo iluminación, en condiciones de corto circuito, cuando fluye la corriente en un DSSC, se dan las siguientes secuencias de procesos:





En condiciones de circuito abierto, cuando no hay flujo de corriente en la celda, se crea un estado fotoestacionario, donde la velocidad de inyección del electrón desde el tinte es balanceada con una reacción inversa de electrones en el óxido con el componente oxidado del par redox, o con el estado oxidado del tinte:



Para la eficiente operación de la celda, las ecuaciones 1.21, 1.22, 1.23 y 1.24 deben ser mucho más rápidas que las ecuaciones 1.25 y 1.26, de hecho estas dos últimas reacciones constituyen procesos de recombinación y deben de ser minimizados. El Voc, el cual corresponde a un incremento en la energía de Fermi (o potencial electroquímico) de los electrones en el óxido, relativo al valor en oscuridad, es determinado por una concentración fotoestacionaria de electrones en la banda de conducción, la cual depende, alternadamente, de la velocidad de inyección del electrón de la reacción 1.22 y de las reacciones inversas 1.25 y 1.26 [55].

El rendimiento de fotocorriente depende de las propiedades espectrales y redox del tinte, tiempo de vida media del estado excitado, la eficiencia de inyección de la carga, la conductividad iónica del electrolito y las propiedades del electrodo semiconductor para coleccionar y canalizar los electrones al circuito externo [56-59].

El tinte actúa como una bomba molecular de electrones, absorbe la luz visible y bombea los electrones hacia el semiconductor, acepta electrones del par redox en solución y repite el ciclo. Para su adecuado funcionamiento debe de tener una fuerte absorción en el rango visible, alta estabilidad y reversibilidad entre los estados base, excitado y oxidado, y un adecuado potencial redox en relación al eje de la banda de conducción del semiconductor, y en relación a la carga redox del mediador en el electrolito, para asegurar la eficiencia de los procesos de

inyección y regeneración. Los complejos de rutenio resultan ser adecuados fotosensibilizadores, muestran una fuerte y ancha banda de absorción en el espectro visible debido a su transferencia de carga metal ligando (MLCT), que conlleva a obtener estados excitados con largos tiempos de vida. Los grupos de anclajes juegan un papel importante ya que aseguran la organización molecular del tinte en la superficie del óxido y promueve el acoplamiento de los niveles donador en el tinte y aceptor en el semiconductor. Los grupos de anclajes más usados son los grupos carboxílicos, ya que reaccionan espontáneamente con grupos hidroxilos de la superficie del óxido para formar los correspondientes ésteres, uniones que exhiben muy buena estabilidad. En el N3 (2,2'-bipyridyl-4,4' dicarboxylate) Ru(II)), los grupos carboxílicos confieren un fuerte enlace a la superficie de TiO₂, y los grupos NCS mejoran su absorción en el visible. Se caracteriza por una fuerte banda de absorción centrada alrededor de 540 nm, con una larga cola de longitud de onda que se extiende hasta 750 nm. La transición óptica tiene carácter MLCT: la excitación del tinte envuelve la transferencia de un electrón desde el metal hasta el orbital π^* de la superficie de anclaje del ligando bipyridil carboxilado, del cual se realiza, en femtosegundos, la inyección a la banda de conducción del semiconductor [56].

El par redox también es de crucial importancia para la operación estable de la DSSC, debido a que este debe de transportar la carga entre el fotoelectrodo y el contraelectrodo para la regeneración del tinte. El par redox debe de ser totalmente reversible y no debe de exhibir significativa absorción en el rango visible. Por otra parte, el solvente usado debe de permitir la rápida difusión de los portadores de carga, y no debe de causar la desorción del tinte de la superficie del semiconductor. Las propiedades del par redox también pueden influir en otros procesos, entre los que se incluyen la cinética de transferencia de electrones en el contraelectrodo, reacciones de corrientes de oscuridad, procesos de pariamiento de iones con el tinte y el transporte de carga en la película semiconductor y en solución. El electrolito también afecta el fotovoltaje de la celda, el cual es relacionado al nivel de Fermi del semiconductor y el potencial electroquímico del par redox. También puede ser afectado por especies no electroactivas en el electrolito, particularmente por cationes, por ejemplo el Li⁺, que pueden adsorberse sobre la superficie de TiO₂, corriendo el eje de la banda de conducción

a menores niveles de energía, disminuyendo el Voc, aunque pudiera mejorar la eficiencia de inyección de carga interfacial, incrementando la fotocorriente.

El mediador de carga más usado es el par redox I^-/I_3^- , sin embargo, la solución de triioduro es coloreada y presenta bandas de absorción en el rango visible, que a altas concentraciones pudiera apantallar la absorción del tinte. Por otro lado, estos iones pueden reaccionar con los electrones inyectados en el semiconductor (ecuación 1.25), incrementar las reacciones de oscuridad y disminuir la eficiencia de la celda [56].

El primer requisito para el uso en DSSC de una película semiconductora está relacionado con los niveles de energía en la interfaz semiconductor/sensibilizador [12,56]. La posición de la banda de conducción debe de permitir la adecuada inyección de carga desde el estado excitado del tinte. Otros aspectos importantes del semiconductor son sus características morfológicas y estructurales. Las nanopartículas del semiconductor, por lo general, exhiben un gran número de trampas o estados localizados en la brecha de energía. La ocupación de tales estados, los cuales pueden presentar distintos niveles de Fermi, puede afectar la cinética de la transferencia de carga y favorecer la recombinación en la interfaz semiconductor/electrolito. La gran área de superficie de las películas nanocristalinas del semiconductor juega un papel crucial en el funcionamiento de la celda. El adecuado grado de porosidad es también un factor muy importante. Los poros deben de permitir la penetración del electrolito y permitir un efectivo transporte de masa de la especie electroactiva por difusión, para garantizar la adecuada regeneración del tinte [60]. El grado de cristalinidad de las partículas también es importante. Como fue establecido por Grätzel, la morfología deseable de dichas partículas debiera ser aquella en que las partículas presentaran canales mesoporosos alineados en paralelo con respecto a otras y verticalmente alineados con respecto al electrodo conductor transparente [61]. El semiconductor más usado en las DSSCs es el TiO_2 en la forma cristalina anatasa. El TiO_2 presenta una brecha de energía de 3.2 eV y es un material no tóxico, barato y de buena disponibilidad.

Otro material esencial para el buen funcionamiento de las DSSCs es el contraelectrodo, en donde se realiza la regeneración de carga del mediador. El material usado como

contraelectrodo debe de tener una baja resistencia a la transferencia de carga y altas densidades de corriente de intercambio para la reducción de la forma oxidada del par redox (ecuación 1.24), también debe de presentar buena estabilidad química y electroquímica en el medio electrolito empleado [56].

Para mejorar la eficiencia e incrementar las perspectivas tecnológicas de las DSSCs, cada componente de la misma debe de ser cuidadosamente estudiado y mejorado de manera independiente. En la actualidad todos los esfuerzos para incrementar la eficiencia se enfocan a la optimización de cada una de las partes constituyentes de la celda; fundamentalmente en la optimización de la estructura de TiO_2 y en la sustitución del electrolito líquido.

1.6.1. Características de la unión semiconductor/ electrolito.

En una celda fotoelectroquímica tradicional, en donde el semiconductor puede considerarse como un sólido extendido, el comportamiento fotoelectroquímico está definido por la unión del semiconductor y el electrolito, y sus características son parecidas a la de una unión de estado sólido (unión p-n), en el contacto semiconductor/electrolito líquido, en donde se establece una unión similar a una barrera de Schottky. El electrolito puede transportar cargas desde y hacia la superficie del semiconductor, ya que contiene un par redox (Ox/Red) capaz de intercambiar cargas con otras especies, mediante la transferencia de un electrón [62].

Las características de las curvas I-V en oscuridad, con polarización aplicada, y en iluminación, por efecto de la luz, dependen de las condiciones iniciales del equilibrio entre el electrodo semiconductor y el electrolito, en contacto. Antes del contacto los materiales presentan las siguientes características: Las energías de las bandas de valencia (E_v) y de conducción (E_c) del SC son uniformes en todos sus puntos. El semiconductor se caracteriza por tener una energía de Fermi ($E_{f_{sc}}$) (último nivel ocupado por electrones a 0° K , o nivel de energía cuya probabilidad de encontrar electrones, a cualquier temperatura, es de 0.5); una función trabajo Φ_{sc} , (energía necesaria para arrancar un electrón desde el nivel de Fermi al vacío); y una afinidad electrónica χ , (energía necesaria para sacar un electrón de la banda de conducción del SC al vacío).

Para un semiconductor n, con una densidad efectiva de estados (N_c) en la banda de conducción, y una densidad de impurezas ionizadas (N_d), la energía del nivel de Fermi es dada aproximadamente [63]:

$$E_{f,sc} = \chi - (KT) \ln\left(\frac{N_d}{N_c}\right) \quad (1.27)$$

El electrolito se caracteriza por tener su nivel de Fermi, o más correctamente un potencial electroquímico (da cuenta de la habilidad de una especie para ceder o arrancar electrones al electrodo normal de hidrógeno (NHE)), que en este caso es equivalente al potencial redox $E(A/A^-)$. La función de trabajo será entonces la diferencia entre los niveles de energía de $E(A/A^-)$ y el vacío. El potencial electroquímico en el electrolito puede ser determinado a partir de la ecuación de Nerst:

$$E(A/A^-) = E^o(A/A^-) + (KT) \ln\left\{\frac{[A]}{[A^-]}\right\} \quad (1.28)$$

donde $E^o(A/A^-)$ es el potencial redox del par (A/A^-) bajo condiciones estándar. $[A]$ y $[A^-]$ son las concentraciones de las especies oxidada y reducida respectivamente. El segundo término de la ecuación da cuenta de cualquier diferencia en la concentración de las especies redox con respecto a su estado estándar.

Para un semiconductor tipo n (ejemplo TiO_2), $\Phi_{sc} < E(A/A^-)$. Cuando se ponen en contacto ambos materiales, se inicia un flujo de electrones del semiconductor al electrolito hasta que las fases encuentran el equilibrio ($E_{f,sc} = E(A/A^-)$). La densidad de cargas en el electrolito* es mayor que en el semiconductor, por tanto su potencial prácticamente se mantiene constante. En el SC se establece una carga espacial positiva (zona de espacio de cargas) y un campo eléctrico en la interfaz el cual conlleva a la separación de cargas, y dada su menor densidad de cargas, prácticamente toda la caída de potencial ocurre en el semiconductor (diferencia de

* Un electrolito es una disolución acuosa o no acuosa que contiene especies ionizadas en forma de iones positivos (cationes) y negativos (aniones). Las concentraciones que normalmente se utilizan van desde 0.001 M hasta 1M. Esto significa que, aun para el caso de la disolución más diluida, se tienen aproximadamente unos 10^{20} iones por cm^3 y, por tanto, en las uniones SC y EL, el electrolito impone el nivel de Fermi.

potencial eléctrico en la superficie y en el interior o bulto del semiconductor). Como consecuencia las bandas de valencia y de conducción se doblan (sus energías en la superficie y en el interior del semiconductor son diferentes), y aparece una barrera de potencial (ϕ_b) que impide el flujo de carga del SC al electrolito.

En consecuencia, cualquier transferencia de cargas desde el sólido a la solución, deberá de remontar la barrera de potencial, cuyo valor depende de las posiciones iniciales de la energía de la banda de conducción (E_c) del semiconductor y el potencial electroquímico $E(A/A^-)$ del electrolito. Para un contacto semiconductor tipo n y un electrolito, la altura de la barrera puede ser calculada usando un modelo termodinámico simple, [62,63]:

$$\phi_b = \frac{(E(A/A^-) - \chi)}{q} \quad (1.29)$$

Bajo iluminación, el nivel de Fermi del semiconductor sube (aumenta su energía porque aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción). El gradiente del campo eléctrico en zona de carga espacial promueve procesos migratorios de los portadores de carga; en un semiconductor n, los electrones migran hacia el interior del semiconductor y los huecos hacia la superficie.

La corriente obtenida en iluminación puede ser descrita adicionando el valor de la corriente de los portadores fotogenerados al valor de la corriente de oscuridad [63]:

$$J = \left\{ J_o \left[\exp\left(\frac{-qV}{AKT}\right) - 1 \right] \right\} - J_{ph} \quad (1.30)$$

J_{ph} es el componente de la corriente que ha sido generada en iluminación, q es la carga del electrón, A y K son constantes, T es la temperatura, y J_o es la corriente de saturación reversa. En condiciones de circuito abierto, y la celda iluminada, la corriente en cualquier punto de la unión es igual a cero ($J=0$), significa que hay flujo de corriente en ambos sentidos de la unión, y $J_o = -J_{ph}$. En estas condiciones se crea una diferencia de potencial en los bornes de la unión, o

voltaje a circuito abierto (V_{oc}). Haciendo $J=0$ en la expresión anterior, se obtiene una expresión para determinar el voltaje a circuito abierto.

$$V_{oc} = \left| \frac{AKT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} \right) \right| \quad (1.31)$$

La corriente de saturación reversa (J_0), depende exponencialmente de la diferencia de energía entre los niveles de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito [63]:

$$J_0 = q[A] \left(N_c \exp \left[\frac{E_{cb} - E(A/A^-)}{KT} \right] \right) \{K_{et}\} \quad (1.32)$$

donde N_c es la concentración de portadores mayoritarios en la interfaz semiconductor/líquido, E_{cb} es la energía en el eje de la banda de conducción. K_{et} es la razón constante para la transferencia electrónica desde el semiconductor a la especie aceptora en solución de concentración $[A]$. El término K_{et} , contiene magnitudes que dan cuenta reorganizaciones energéticas en el electrolito. Los niveles de energía de las especies $[A]$ y $[A^-]$, (oxidada y reducida), son ligeramente diferentes, la energía del estado oxidado $[A]$ es mayor que el potencial redox estándar y la energía del estado reducido $[A^-]$ es menor, en una cantidad de energía conocida como energía de reorganización (debido a la reorganización de las moléculas del solvente para estabilizar el electrón en el ión reducido). Por fluctuaciones térmicas, las energías de $[A]$ y $[A^-]$, son distribuidas alrededor de un valor principal. Esta distribución influye en el proceso de transferencia de cargas en la interfaz semiconductor/electrolito [63,64].

Los valores de V_{oc} y J_{ph} pueden ser determinados directamente en una curva J-V. V_{oc} o fotovoltaje, es el valor de voltaje medido cuando $J=0$ y J_{ph} o densidad de fotocorriente, es el valor de corriente medido cuando $V=0$. Otros parámetros fotovoltaicos de interés [63], tales como el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de energía (η), pueden ser también determinados en las curvas I-V.

La máxima potencia es definida como $P_m = I_m \cdot V_m$. El factor de llenado se expresa como:

$$FF = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{ph} \cdot V_{oc}} \quad (1.33)$$

Esta magnitud da cuenta de cuanto se acerca la potencia máxima generada por la celda, a la máxima potencia posible a generar por ella ($P_m = I_{ph} \times V_{oc}$); da cuenta de cuan “cuadrada” es la curva I-V característica de la celda, de cuanto esta curva llena el rectángulo definido por I_{ph} y V_{oc} .

Por último, la eficiencia de conversión de la energía es determinada mediante:

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} \cdot 100 \quad (1.34)$$

donde P_i es la potencia de la luz incidente.

1.6.2. Características de la unión semiconductor (nanoestructurado)/electrolito.

En el caso específico de una DSSC, se emplea TiO_2 en forma de nanopartículas, buscándose la mayor superficie de contacto posible entre el TiO_2 y el tinte. Debido al limitado tamaño en las partículas de TiO_2 no hay formación de campo eléctrico interno en la interfase semiconductor electrolito. En este caso, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 1.6 (b), el tinte inyecta electrones en la banda de conducción del TiO_2 , y estos alcanzan el electrodo conductor transparente, mediante un proceso de difusión de electrones a través de la película semiconductor nanoestructurada. Los electrones llegan al circuito externo de este modo. En el proceso de transporte de carga a través del TiO_2 , algunos electrones pueden, eventualmente, caer en trampas o huecos, y por un proceso de *hopping* entre huecos pueden llegar al contacto externo, o experimentar procesos de recombinación con la molécula oxidada del tinte o con la forma oxidada del par redox.

Los parámetros que describen el funcionamiento de la celda, tales como el fotovoltaje y la fotocorriente dependen esencialmente de la concentración de portadores y pueden ser descritos como:

$$\text{Fotovoltaje: } V = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n_{CB}}{n_{CB}^0} \right) \quad (1.35)$$

donde n_{CB} es la concentración de electrones en la banda de conducción del TiO_2 bajo iluminación, y n_{CB}^0 es la concentración de electrones en la banda de conducción del TiO_2 en oscuridad.

$$\text{Fotocorriente: } J_{ph} = -q D_{CB} \frac{\partial n_{CB}}{\partial x} \quad (1.36)$$

En condiciones estacionarias la relación que permite determinar la concentración de portadores depende de varios factores:

$$0 = \frac{\partial n_{CB}(x,t)}{\partial t} = D_{CB} \nabla^2 n_{CB}(x,t) + Gen(x,t) - Rec(x,t) - Trap(x,t) + Detrap(x,t) \quad (1.37)$$

donde

$Gen(x,t)$ es la razón de generación de electrones en la banda de conducción (CB).

$Rec(x,t)$ es la razón de recombinación de electrones de la banda de conducción (CB).

$Trap(x,t)$ es la razón de captura de electrones por estados trampas en la banda prohibida.

$Detrap(x,t)$ es la razón de liberación de electrones de los estados trampas de la banda prohibida, y regreso de estos a la banda de conducción [66].

En una celda fotoelectrocromática (PEC), el electrolito inicialmente solo contiene la especie reducida del par redox (I^-) e iones Li^+ , aportados por el yoduro de litio (LiI). No se añade Iodo (I_2) (como ocurre en caso de la DSSC), con el objetivo de mantener una transparencia adecuada y para maximizar el fotovoltaje del dispositivo, el cual puede ser afectado por la concentración de la especie oxidada del par redox [1]. De un análisis en las ecuaciones (1.30), (1.31) y (1.32) se puede observar que si se disminuye la cantidad de especie oxidada (I_2), disminuye el valor del potencial electroquímico o potencial redox en el electrolito. Como

consecuencia, J_o se hace cada ve más pequeña y el V_{oc} se incrementa. Una ecuación sencilla en la que se observa la dependencia del V_{oc} y la concentración de especies oxidadas en el electrolito desarrollada en [67]:

$$V_{oc} = \left(\frac{KT}{e} \right) \ln \left(\frac{I_{inj}}{n_{cb} K_{et} [I_3^-]} \right) \quad (1.38)$$

CAPITULO 2

Metodología

2.1. Preparación de los electrolitos poliméricos.

En este trabajo fueron evaluados diferentes electrolitos poliméricos para su empleo en celdas electrocrómicas, fotoelectroquímicas y fotoelectrocrómicas. Sin embargo, no todos mostraron las características apropiadas para este uso. En general todos fueron preparados mezclando un polímero con una sal de litio, y en algunos casos fue necesario el uso de solventes de bajo peso molecular para disolver o plastificar la mezcla. A continuación se describe la preparación de los electrolitos poliméricos estudiados.

2.1.1. Preparación de electrolitos basados en Polietilen óxido (PEO).

El PEO es uno de los polímeros más estudiados para ser empleado como electrolito polimérico, el mismo tiene conductividad intrínseca de alrededor de $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; sin embargo, ésta puede aumentar considerablemente cuando se le añade una sal, y también cuando se plastifica con algún solvente de bajo peso molecular tal como acetonitrilo (ACN).

Los electrolitos basados en PEO fueron preparados mezclando una sal de perclorato de litio con PEO y acetonitrilo, y fue estudiada la influencia de la concentración de la sal, de la relación molar entre la sal y el polímero, y de la relación en peso entre el polímero y el solvente o plastificante, en la conductividad del electrolito polimérico. En las tablas que se muestran a continuación contienen las proporciones en que fueron empleados los diferentes componentes de la mezcla. En los electrolitos de las tablas 1, 2 y 3 la sal empleada en la preparación de los mismos fue el perclorato de litio (LiClO_4), y en los electrolitos de la tabla 4 se usó como sal el ioduro de litio (LiI).

Tabla 1. Varía la concentración de la sal, y la relación molar Li:PEO). Se mantiene fija la relación en peso PEO/ACN.

Wt % sal	Li:PEO	PEO/ACN	g de sal	g de PEO	g de ACN
7 %	(1:17)	1.12	0.5 g	3.52 g	3.12 g
13 %	(1:8)	1.12	1 g	3.52 g	3.12 g
18 %	(1:6)	1.12	1.5 g	3.52 g	3.12 g
24 %	(1:4)	1.12	2 g	3.52 g	3.12 g
6.7 %	(1:19)	1.21	0.5 g	3.8 g	3.12 g
9 %	(1:13)	1.21	0.7 g	3.8 g	3.12 g
15 %	(1:9)	1.21	1 g	3.8 g	3.12 g

Tabla 2. Varía la relación molar Li:PEO, y la relación PEO/ACN), y se mantiene fija la relación molar Li:ACN= (1:8).

Li:PEO	PEO/ACN	g de sal	g de PEO	g de ACN
(1:4)	0.56	1 g	1.76 g	3.12 g
(1:8)	1.12	1 g	3.52 g	3.12 g
(1:9)	1.21	1 g	3.8 g	3.12 g
(1:10)	1.28	1 g	4 g	3.12 g
(1:11)	1.44	1 g	4.5 g	3.12 g

Tabla 3. Varía la relación en peso PEO/ACN manteniendo fija la relación Li:PEO= (1:8).

PEO/ACN	Li:PEO	g de sal	g de PEO	g de ACN
0.63	(1:8)	1 g	3.52 g	5.6 g
0.9	(1:8)	1 g	3.52 g	3.9 g
1.12	(1:8)	1 g	3.52 g	3.12 g
1.21	(1:8)	1 g	3.52 g	2.9 g
1.28	(1:8)	1 g	3.52 g	2.75 g
1.44	(1:8)	1 g	3.52 g	2.4 g

Tabla 4. Varía la concentración de la sal y la relación molar Li:PEO) y se mantiene fija la relación PEO/ACN.

Wt % sal	Li:PEO	PEO/ACN	g de sal	g de PEO	g de ACN
13 %	(1:10)	1.12	1 g	3.52 g	3.12 g
16,8 %	(1:8)	1.12	1.35 g	3.52 g	3.12 g
23 %	(1:5)	1.12	2 g	3.52 g	3.12 g

Características de los materiales empleados: Polietilen óxido (PEO), Sigma-Aldrich de peso molecular $M_w=100,000\text{g/mol}$, Peroclorato de litio (LiClO_4), Baker, anhidro, Ioduro de litio (LiI) Aldrich 99% metals basis, y Acetonitrilo (ACN), Sigma-Aldrich 99%.

2.1.2. Preparación de electrolitos poliméricos basados en polivinileno fluoruro (PVdF).

Los electrolitos basados en PVdF son de tipo gel polimérico, y se elaboraron mezclando el polímero con una sal y un solvente, como en el caso anterior. Se empleó como sal el LiClO_4 y como plastificante el etilencarbonato (EC)

Tabla 5. Varía la concentración de la sal para un contenido fijo de solvente.

Wt % sal	% de PVdF	% de EC	g de sal	g de PVdF	g de EC
5 %	46 %	49 %	0.41 g	3.79 g	4 g
7 %	44 %	49 %	0.57 g	3.62 g	4 g
12 %	39 %	49 %	1 g	3.2 g	4 g
15.4%	36 %	49 %	1.2 g	3g	4 g

Características de los materiales empleados: Polivinilideno fluoruro (PVdF), Aldrich, $M_w=180,000$ g/mol, Etilencarbonato (EC), Aldrich, 98%.

2.1.3. Electrolitos basados en la mezcla polimérica de PVdF-PEO.

Se prepararon electrolitos basados en la mezcla de ambos polímeros estudiados, el PVdF y el PEO. La sal empleada fue el LiClO_4 y como solvente la dimetilformamida (DMF), Aldrich, 99 %.

Tabla 6. Se varía la relación entre las cantidades de polímeros (PVdF+PEO) y dejando fija la cantidad de la sal y la cantidad de solvente.

Wt % PVdF-PEO	g de PVdF	g de PEO	g de sal	g de DMF
75-25	3 g	1 g	1 g	11.4 g
50-50	2g	2 g	1 g	11.4 g
25-75	1g	3 g	1 g	11.4 g

Tabla 7. Se mantiene fija la relación entre PVF-PEO 75%-25% y se varía el contenido de sal.

Wt % PVdF-PEO	% de sal	g de PVdF	g de PEO	g de sal	g de DMF
75-25	3 %	3 g	1 g	0.5 g	11.4 g
75-25	6 %	3 g	1 g	1 g	11.4 g
75-25	9 %	3 g	1 g	1.5 g	11.4 g

La mezcla polimérica, con diferentes proporciones de sus componentes, fue caracterizada por difracción de rayos X (XRD), en un difractor de rayos X Cuka Rigaku DMAX-2200.

2.1.4. Electrolito basado en polimetilmetacrilato (PMMA).

El polimetilmetacrilato (PMMA), es un polímero a partir del cual es posible obtener geles poliméricos, cuando es hinchado con algún solvente de bajo peso molecular, tales como: propilencarbonato (PC), etilencarbonato (EC), etc. En este trabajo se empleó un electrolito basado en PMMA, Aldrich, de peso molecular $M_w = 120,000$ g/mol, el cual fue preparado a partir de 0.7 g de PMMA, hinchado con una solución de yoduro de litio (LiI) en propilencarbonato (PC), Sigma-Aldrich al 99%, de concentración de 1Mol/L

2.1.5. Electrolitos basados en la mezcla polimérica de ácido poliacrílico (PAA) y PEO, (PAA-PEO); y la mezcla con polietilenglicol (PEG), (PAA-PEG).

Se prepararon electrolitos poliméricos a partir de un compuesto o mezcla de polímeros obtenidos a partir de polietilenglicol (PEG) con ácido poliacrílico (PAA) y PEO con PAA; con el objetivo de obtener un gel polimérico con mejores propiedades mecánicas o mejor estabilidad del solvente dentro de la matriz polimérica. La Fig. 2.1 muestra la metodología empleada para obtener la mezcla polimérica. En ambos casos de mezclas (PAA-PEO) y (PAA-PEG), se obtuvo un sólido transparente, con apariencia de plástico muy resistente. Las mezclas obtenidas fueron estudiadas por espectroscopia de FT-IR, en el modo ATR, en un espectrofotómetro (Perkin-Elmer Spectrum GX). Los electrolitos poliméricos fueron preparados empapando el compuesto obtenido en un electrolito líquido hasta que la absorbencia de líquido fuera constante.

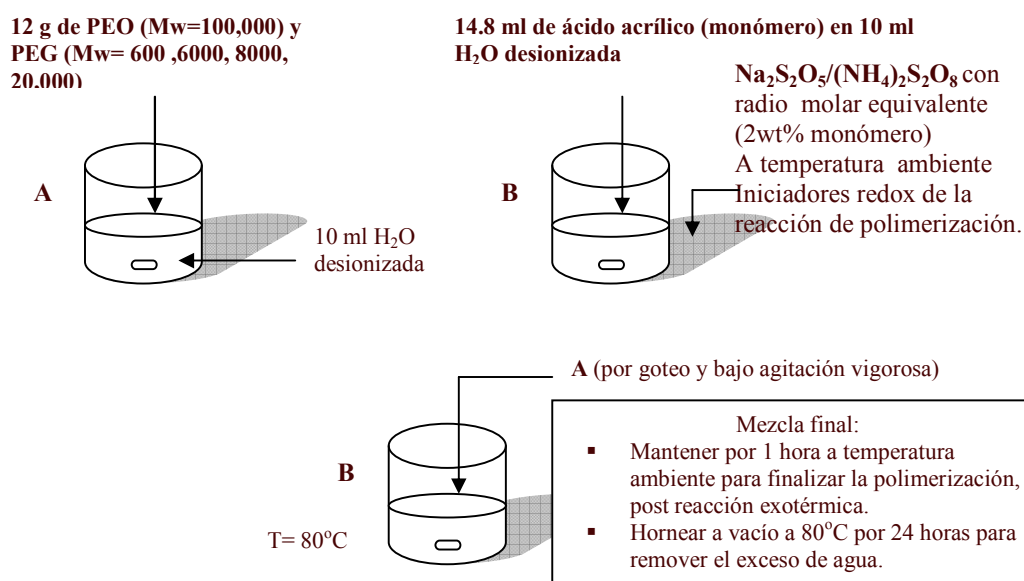


Fig. 2.1. Esquema de síntesis de los compuestos PEG-PAA y PEO-PAA.

Los electrolitos líquidos fueron soluciones de 0.5 mol/L de ioduro de litio (LiI) en γ -Butirolactona (γ -BTL) y en una mezcla de solvente de (γ -BTL con un 9 y 12 % de N-Metilpirolidona (NMP)). En resumen, los electrolitos poliméricos obtenidos consistieron de mezclas de:

- 1) PAA-PEG-(LiI 0.5 Mol/l en 100 % de γ -BTL).
- 2) PAA-PEG-(LiI 0.5 Mol/L en 91 % de γ -BTL y 9 % de NMP).
- 3) PAA-PEG-(LiI 0.5 Mol/L en 88 % de γ -BTL y 12 % de NMP).
- 4) PAA-PEO-(LiI 0.5 Mol/l en 100 % de γ -BTL).
- 5) PAA-PEO-(LiI 0.5 Mol/L en 91 % de γ -BTL y 9 % de NMP).
- 6) PAA-PEO-(LiI 0.5 Mol/L en 88 % de γ -BTL y 12 % de NMP).

Características de los materiales empleados: Ácido acrílico Sigma-Aldrich al 99%, PEG Mw= 600; 6000; 8000; 20000, Sigma-Aldrich, γ -butirolactoba (γ -BTL) Aldrich al 99%, N-metilpirolidona (NMP) Aldrich, metabisulfito de sodio, J.T. Baker 98.83 %, Persulfato de amonio J.T. Baker.

2.1.6. Electrolitos basados en PEG con compuestos de óxido de titanio.

Se presenta un método para obtener nanocompositos poliméricos transparentes con compuestos de óxido de titanio, el cual es basado en la técnica de Sol-Gel. Básicamente se pretendió sintetizar nanoestructuras de TiO_2 dentro de la matriz polimérica de polietilenglicol (PEG). Se empleó como precursor el isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OR})_4$), y ácido clorhídrico, HCl, como catalizador en el proceso de hidrólisis.

Para preparar los materiales híbridos, el PEG fue primero disuelto en 2-propanol. Se adicionó ácido clorhídrico (HCl) concentrado a la solución, seguido por el goteo lento de $\text{Ti}(\text{OR})_4$. La mezcla fue mantenida en agitación durante 3 horas a temperatura de 40°C , y luego mantenida en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente para completar los procesos de hidrólisis y de condensación. La composición de la solución fue de 3 g de PEG y cantidades de $\text{Ti}(\text{OR})_4$ correspondiente a una proporción molar entre el monómero de etilen glicol (EG) y catión titanio (EG:Ti) de 1:0.0043, (1:0.01), (1:0.014) y (1:0.025). La cantidad de ácido clorhídrico fue de 1ml en todos los casos. La metodología de la síntesis se muestra en la Fig. 2.2.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia FT-IR en el modo ATR en un espectrofotómetro (Perkin-Elmer Spectrum GX) el cual permitió estudiar la interacción molecular entre grupos hidroxilos de PEG y cationes de titanio. La estabilidad térmica de los compuestos de PEG-Ti fue estudiada mediante un análisis termogravimétrico (TGA), en un TGA Instruments Q500.

La técnica de Sol-Gel en general se describe con más detalles en el anexo 1. Sin embargo, aquí se presentan reacciones que describen los procesos de hidrólisis y condensación, que se esperó que ocurrieran en la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 dentro de PEG.

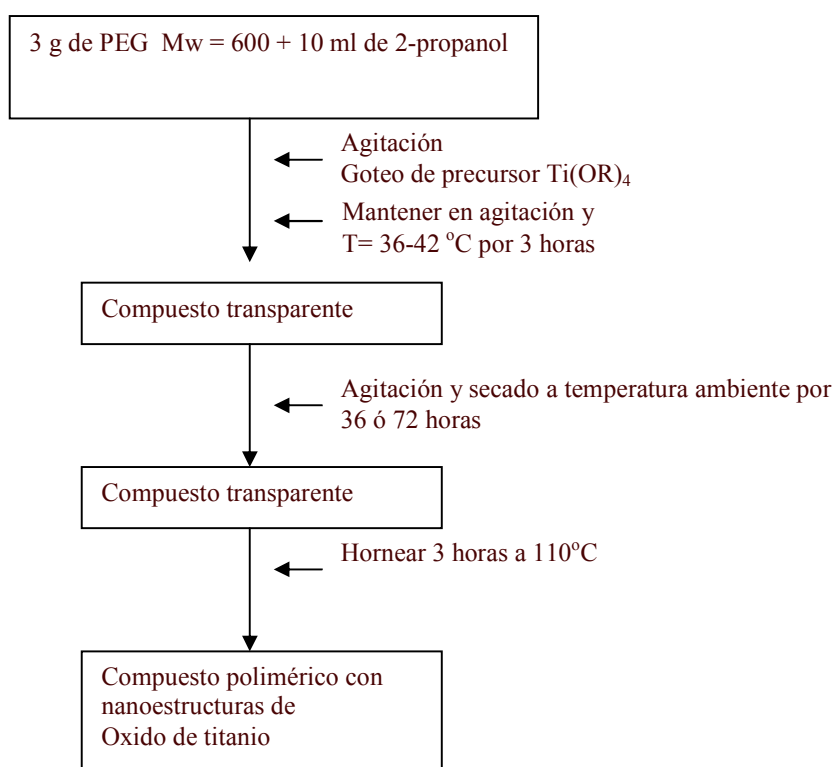
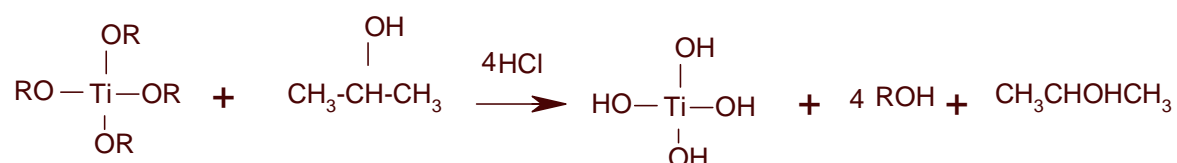
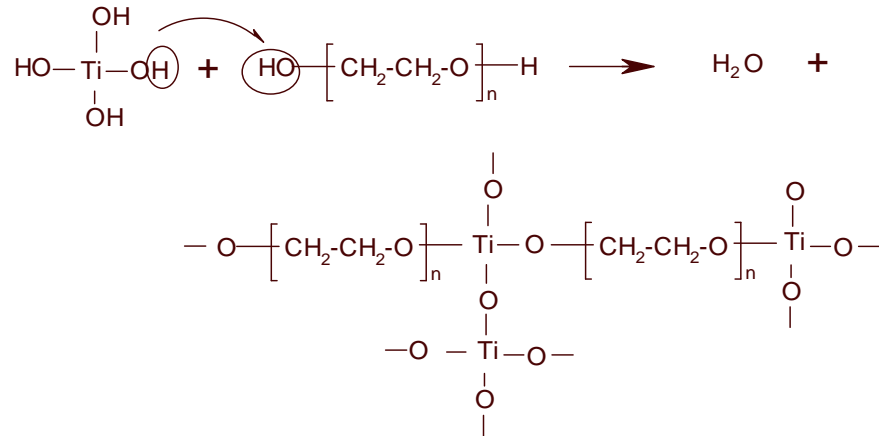


Fig.2.2. Esquema de síntesis de óxido de titanio en PEG.

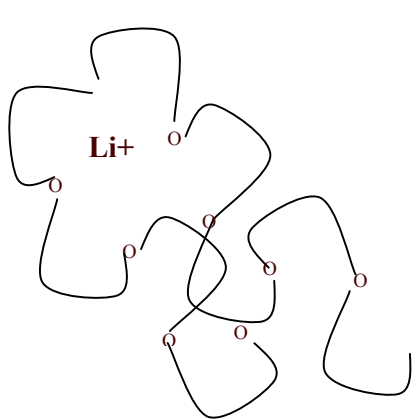
Las reacciones propuestas en la síntesis de las nanopartículas de óxido de titanio en PEG son las reacciones clásicas del método Sol-Gel: la hidrólisis, catalizada con ácido clorhídrico, en la cual se forma el hidróxido de titanio; y la condensación entre grupos hidróxidos de $\text{Ti}(\text{OH})_4$, pero en este caso también se involucran los grupos OH de PEG.

Proceso de hidrólisis: (2.1)

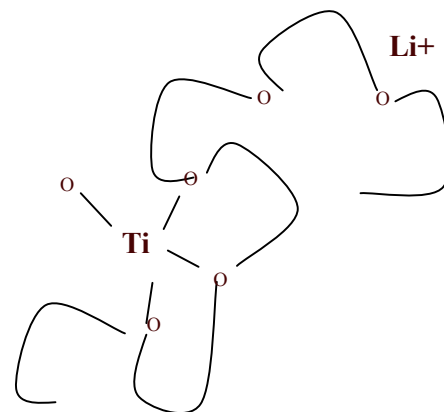


Proceso de condensación: (2.2)

Hipótesis para el mejoramiento de la conductividad iónica con la introducción de un compuesto de titanio:



Enmarañamiento de las cadenas del polímero limitan movimiento segmental y movilidad de iones Li^+ sobre los átomos de oxígeno



La introducción del compuesto de titanio separa cadenas del polímero contribuyendo a un mejor movimiento segmental de las mismas, y puede constituir un paso para la conducción de los iones Li^+ .

Tabla 8. Cantidades empleadas para la obtención de los diferentes compuestos híbridos de PEG-Ti.

ml de Ti(OR) ₄	(EG:Ti)	% de óxido de titanio
0.06 mL	1:0043	2 %
0.13 mL	1: 0.01	4 %
0.19 mL	1: 0.014	6 %
0.34 mL	1: 0.025	10 %

Los electrolitos poliméricos fueron preparados adicionando 0.27 g de LiI en 1 g del nanocompuesto obtenido (PEG-Ti), de modo que se obtuviese una relación molar entre Li:EG de 1:8; para comparar, también se estudió el PEG libre de óxido de titanio. Se estudió la transmitancia óptica de los electrolitos obtenidos mediante espectroscopia UV-VIS, empleando un espectrofotómetro Shimadzu 3101 PC.

La conductividad iónica de los diferentes electrolitos fue determinada mediante el método de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Para el estudio de los electrolitos basados en PEO, PVdF y la mezcla de ambos polímeros, fue empleado un espectrógrafo SOLARTRON: SI1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer conectado a un SI 1287 Electrochemical interface. Los dispositivos empleados fueron de área 1cm² y 0.04 cm de espesor. En el caso de los electrolitos basados en la mezcla PAA-PEG, PAA-PEO; los basados en PMMA y los de PEG-Ti y PEG simple, fue empleado, para estudiar la conductividad iónica de los mismos, un Analizador EIS dinámica, VoltaLab PGZ301. Los dispositivos fueron obtenidos con un área geométrica de 1 cm², y 0.01 cm de espesor. En todos los casos la conductividad fue estudiada en un intervalo de frecuencias de 100 Hz a 100 kHz., y la misma fue encontrada en un valor del orden de 10⁻⁴ ohms cm⁻¹, a excepción de los electrolitos basados en PMMA, para los cuales fue obtenida en el orden de 10⁻³ ohms cm⁻¹. La conductividad fue estudiada a temperatura ambiente de 25°C y 60°C. El aumento de la temperatura del electrolito se realizó empleando radiación a partir de una lámpara incandescente de 30 Watts.

Para el caso particular de electrolitos basados en PEG y PEG-Ti, se realizó un estudio de la conductividad en función de la temperatura, entre los valores de 25°C y 110°C. Para aumentar la temperatura se empleó un horno fabricado en el laboratorio, el cual se conectó a un reostato, de modo que la temperatura fue aumentada mediante una resistencia eléctrica que a su vez fue variada mediante modificaciones del voltaje.

Las cuestiones teóricas relacionadas con el método de impedancia electroquímica, así como todos los métodos de caracterización empleados en este trabajo, son discutidos en el anexo 1.

2.2. Preparación de películas delgadas transparentes de óxido de tungsteno (WO₃).

Las películas de óxido de tungsteno fueron preparadas por un método electroquímico a partir de una solución de ácido peroxitungstenico. La solución de ácido peroxitungstenico fue preparada, de acuerdo a las referencias [68-70]; disolviendo 1g de tungsteno en polvo en agua oxigenada (H₂O₂ al 30 %, Fermont). En el proceso de formación de iones peroxitungstenatos, y a temperatura de 20-25°C, la solución permaneció transparente, sin formación de agregados coloidales. Una vez que finalizó la reacción exotérmica y el metal fue completamente disuelto, se introdujo en la solución, una lámina de platino para eliminar el exceso de H₂O₂, y se diluyó a 0.05 Mol/L usando una mezcla de agua desionizada y 2-propanol, (J.T. Baker, al 99 %), en una relación de volumen (70/30); la solución finalmente obtenida fue transparente e incolora. El 2-propanol se emplea para mejorar la estabilidad de la solución. El peroxitugstenato en solución ácida es usualmente reportado en la forma (W₂O₁₁)²⁻, o [((O)W(O₂))₂(O)(O₂)₂W(O)]²⁻, donde (O₂) denota un ligando peroxido. Las 7 coordinaciones se completan por hidratación.

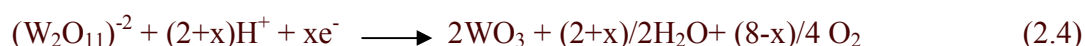
El anión es formado de acuerdo a:



El trióxido de tungsteno (WO₃) fue obtenido por electrodeposición catódica sobre óxido de indio dopado con estaño, ITO, (8-12 Ω/□ Delta Technologies), a partir de la solución de ácido

peroxitungstenico, y empleando la técnica cronoamperométrica, en la cual se aplicó un pulso de potencial de (-0.5 V) durante 600 segundos. Como contraelectrodo se usó una maya de platino, y como electrodo de referencia, un electrodo de calomel saturado (SCE). Las películas se obtuvieron de color azul (bronce de tungsteno), pero se tornaron transparentes cuando fueron expuestas al ambiente.

Se ha establecido [68], que el crecimiento electroquímico de WO₃ se lleva a cabo mediante la reducción de iones peroxi- tungstenatos, de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde $(W_2O_{11})^{-2}$ es representativo de peroxitungstenatos. x varía de 0 a 8. Para x=0, la ecuación se reduce a una descomposición química. Para x=8, todos los grupos O₂ se reducen a agua (H₂O). En este caso el número de electrones n=4. Los posibles valores de x estarán gobernados por el contenido de (O₂) procedentes del peroxitungstenato reducible.

El proceso de electrodeposición es muy complejo debido a la influencia de diferentes etapas (especies adsorbidas, orientación cristalográfica del sustrato, composición del electrolito, transporte de masa, temperatura, densidad de corriente). Por lo tanto predecir el estado final y propiedades del metal depositado es muy difícil [71].

2.3. Preparación de películas delgadas transparentes de óxido de titanio (TiO₂).

Las películas de TiO₂ fueron elaboradas por el método de Sol Gel y la técnica de recubrimiento por inmersión (dip coating) y spin coating. Fueron probados tres diferentes procedimientos en la elaboración de dichas películas, los cuales fueron denominados P1, P2, P4.

Procedimiento 1 (P1): Se usó como precursor isopropóxido de titanio (Aldrich, 97%). La matriz sol fue preparada a temperatura aproximadamente de 0°C, a partir de una mezcla de 60 ml de isopropóxido de titanio y 54 ml de etanol absoluto, añadido de manera lenta para

mantener la temperatura de 0°C. Por otra parte, se prepara una mezcla de 54 ml de etanol absoluto, 3.5 ml de agua desionizada y 2.85 ml de ácido clorhídrico (HCl), con el fin de catalizar la hidrólisis, y la mezcla se añade por goteo lento. Al terminar el goteo, la mezcla se mantiene en agitación por 24 horas, dejando que la temperatura del baño alcance el valor de la temperatura ambiente. La película fue obtenida por una inmersión y fue horneada por 3 horas y media, a una temperatura de 350°C. El espesor promedio de la película obtenida fue de 200 nm. La misma fue caracterizada por difracción de rayos X, espectroscopia UV-VIS, SEM y AFM.

Procedimiento 2 (P2): Se usó como precursor isopropóxido de titanio (Aldrich, 97%). La matriz sol fue preparada a temperatura ambiente, a partir de una mezcla de 8 ml de ácido clorhídrico en 100 ml de 2-propanol y goteo de 8 ml de isopropóxido de titanio, con agitación durante 1 hora aproximadamente. La película fue obtenida por 7 inmersiones y fue horneada 10 minutos a 350°C después de cada inmersión. Después de la última inmersión fue horneada nuevamente por media hora a la misma temperatura. El espesor promedio de cada capa fue de 100 nm. La película fue igualmente caracterizada por las técnicas citadas en el párrafo anterior.

Procedimiento 4 (P4): Se empleó como precursor isopropóxido de titanio (Aldrich, 97 %). A 100 ml de etanol y 2.5 ml de agua desionizada, se le agraga ácido nítrico hasta un pH entre 1 y 2. A la solución resultante se le gotea 7.5 ml de isopropóxido de titanio, se deja en agitación por 3 días. Las películas fueron obtenidas por 4 deposiciones mediante la técnica de spin coating, y fueron horneadas a 450 ° C por media hora cada capa depositada. La temperatura de 450 ° C fue alcanzada lentamente, incrementando 5 grados por minuto. El espesor promedio de cada capa fue de 40 nm. La película fue caracterizada por espectroscopia UV-VIS, Rayos X y algunas fotos de la misma fueron tomada con un microscopio óptico.

Las películas de TiO₂ obtenidas previamente por los métodos descritos, fueron sumergidas durante 24 horas en una disolución de tinte comercial Rutenio 535 de concentración de 3x10⁻⁴ Mol/L. Con el objetivo de evitar la rehidratación de las películas de TiO₂, el sustrato con la película fue inmerso en la disolución de tinte cuando aun mantenía una temperatura de 120 °C.

2.4. Preparación de dispositivos.

Para el estudio de las propiedades de los materiales sintetizados (películas y electrolitos), se emplearon dispositivos, los cuales fueron construidos en forma de sándwich. Para la determinación de la conductividad iónica de los diferentes electrolitos de estudio, fue empleada una configuración de dispositivo **ITO/Polímero electrolito/ITO**.

El electrolito polimérico fue ensandwichado entre dos vidrios conductores de óxido de estaño dopado con indio (ITO) (electrodo de trabajo y contraelectrodo) y sellado con silicona, como se muestra en la Fig. 2.3. Los vidrios conductores fueron cortados con un área de 2.5 cm^2 aproximadamente. La conductividad eléctrica de los electrolitos, fue determinada para un área efectiva de 1 cm^2 y un espesor de $100 \text{ }\mu\text{m}$ ó $400 \text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente. El espesor fue delimitado usando cinta adhesiva. En caso de los dispositivos electrocrómicos uno de los vidrios conductores fue recubierto con la película electrocrómica de WO_3 . Su configuración es: **ITO/ WO_3 /polímero electrolito/ITO**.

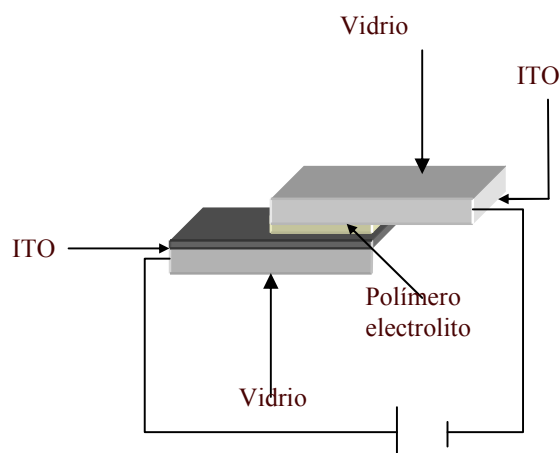


Fig.2.3. Representación esquemática de la celda electroquímica usada para determinar la conductividad iónica del electrolito.

En la celda fotoelectrocrómica, el otro vidrio conductor es recubierto con una película semiconductor de óxido de titanio (TiO₂). Su configuración es: **ITO/WO₃/polímero electrolito/TiO₂/ITO.**

CAPITULO 3

Estudio de Electrolitos Poliméricos

El mejoramiento de la conductividad iónica es un elemento muy importante en la investigación y desarrollo de polímeros electrolitos para diversas aplicaciones. Por ejemplo, tanto la velocidad de cambio de color de un dispositivo electrocrómico como la eficiencia de conversión de energía en una celda solar son directamente proporcionales a la conductividad de los electrolitos poliméricos. Este capítulo tiene como objetivo mostrar los resultados del estudio de la conductividad iónica de diferentes electrolitos poliméricos, y hacer una selección de aquellos que presenten las mejores propiedades eléctricas y ópticas para ser empleados en dispositivos electrocrómicos y fotoelectrocrómicos.

3.1. Estudio de la conductividad iónica de electrolitos poliméricos basados en PEO.

El poli (óxido de etileno) o Polietilen óxido (PEO) es un sólido a temperatura y presión atmosférica, y la conductividad de los electrolitos poliméricos basados en éste, está críticamente determinada por la relación que pueda establecerse entre los componentes de la mezcla (polímero, sal y, en algunos casos, el plastificante). El PEO ha sido de los polímeros más usados, como medio solvatante, para el estudio de la conductividad iónica de electrolitos poliméricos, esto es debido a su efectiva habilidad coordinante con cationes de sales y su capacidad de formar soluciones homogéneas. Sin embargo, existen varias desventajas en el uso de tales sistemas; la mayor de ellas es la tendencia a cristalizar, o a formar complejos cristalinos cuando son usados con largas longitudes de cadenas, obteniéndose solo, en estos casos, aceptables niveles de conductividad iónica por encima de su temperatura de fusión. Como ha sido establecido que el mecanismo de conducción iónica sucede en la parte desordenada de la matriz polimérica, y éste es asistido por un movimiento segmental de larga amplitud, se hace imprescindible entonces investigar en las posibilidades de reducir el grado de cristalinidad u orden estructural en estos sistemas y tratar de crear sistemas amorfos, los cuales permanezcan en este estado en el rango de temperaturas de interés.

En general, la formación de fases cristalinas en PEO depende de la variedad y concentración de la especie de sal incorporada, de la temperatura y de los métodos de preparación [10, 11].

Es importante mencionar que aun no ha sido posible establecer un modelo completo y bien establecido que sirva de base para entender y definir el comportamiento de la conductividad de los electrolitos poliméricos con la influencia de las distintas variables de estudio. De hecho, la información que se tiene es el resultado de estudios por diferentes autores, y en general es de naturaleza diversa. A continuación se presenta el resultado del estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados en PEO, en los cuales se variaron parámetros tales como: concentración de la sal, relación molar entre la sal y el polímero y relación en peso entre solvente de bajo peso molecular o plastificante y el polímero PEO.

3.1.1. Dependencia de la conductividad con la relación molar sal/polímero, la relación en peso polímero/plastificante y la concentración de la sal.

La Fig.3.1 muestra un estudio de la conductividad de un electrolito basado en PEO, en el cual se empleó como sal, el perclorato de Litio (LiClO_4), y como plastificante el acetonitrilo. El gráfico muestra el comportamiento de la conductividad de dicho electrolito cuando se varía la cantidad del polímero para cantidades fijas de sal y de plastificante; como efecto, es posible estudiar la variación de la relación molar *Li: PEO*, y de la relación en peso entre PEO/ACN. Puede observarse que la relación óptima entre la sal y el polímero, en las muestras de estudio, es de (1:8) y (1:9). Esto está de acuerdo con resultados reportados en la literatura [10-11]. Según el diagrama de fase de PEO[12], en la Fig.3.2, la relación molar óptima obtenida es de (1:8), la cual corresponde a una fracción en peso de la sal de alrededor de 0.16. Para relaciones molares por debajo (1:6), es decir, para aquellas que contienen una menor cantidad de sal, su estructura es fundamentalmente amorfa a temperaturas de 50 °C y por encima de ésta. Las mediciones de conductividad fueron realizadas a temperatura ambiente, alrededor de 25 °C, y a temperatura alrededor de 60 °C para simular condiciones reales, ya que los electrolitos se estudian para ser aplicados en ventanas inteligentes, y este dispositivo puede llegar a alcanzar esta temperatura por su

exposición directa al sol. Como es de esperar, la conductividad aumenta con la temperatura, e igualmente los mejores valores de conductividad se logran para relaciones molares de (1:8) y (1:9). La razón de este aumento de conductividad puede ser explicada por el efecto de la temperatura en la flexibilidad de la cadena polimérica, y como consecuencia, en la movilidad de iones.

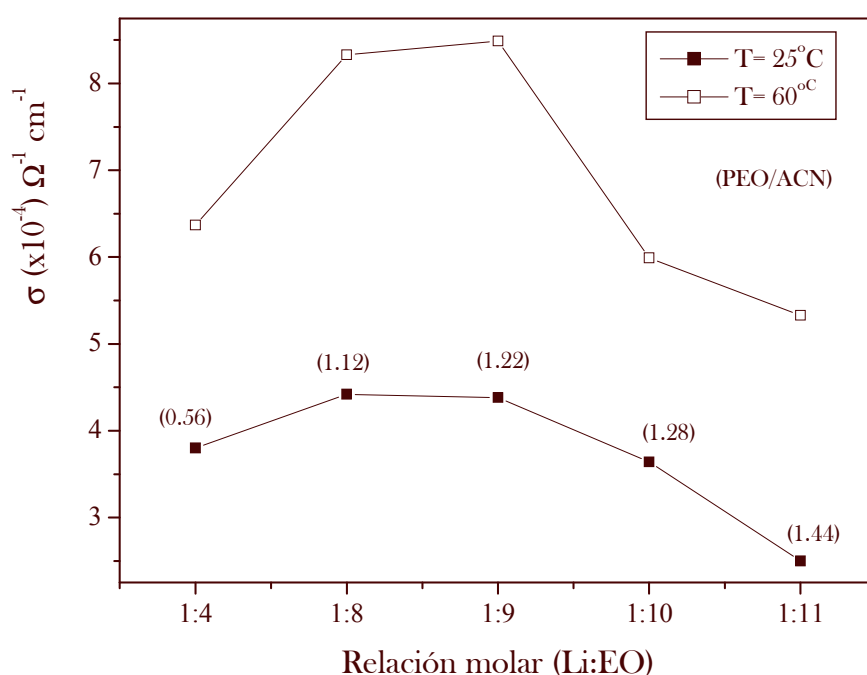


Fig.3.1. Comportamiento de la conductividad de electrolitos de PEO, con la relación molar $Li:EO$ y la relación en peso PEO/ACN.

Al variar la cantidad de polímero en la muestra para cantidades fijas de solvente, consecuentemente varía la relación en peso PEO/ACN. Se puede observar que la conductividad es óptima en los valores de 1:12 y 1:22, las cuales son las relaciones establecidas para las relaciones molares $Li:EO$ óptimas. Sin embargo, cuando fijamos la relación molar entre $Li:EO$, por ejemplo a 1:8, y variamos el porcentaje de solvente, igualmente se observa que la mejor conductividad es obtenida para una relación en peso PEO/ACN de 1:12 y 1:22, (Fig. 3.3).

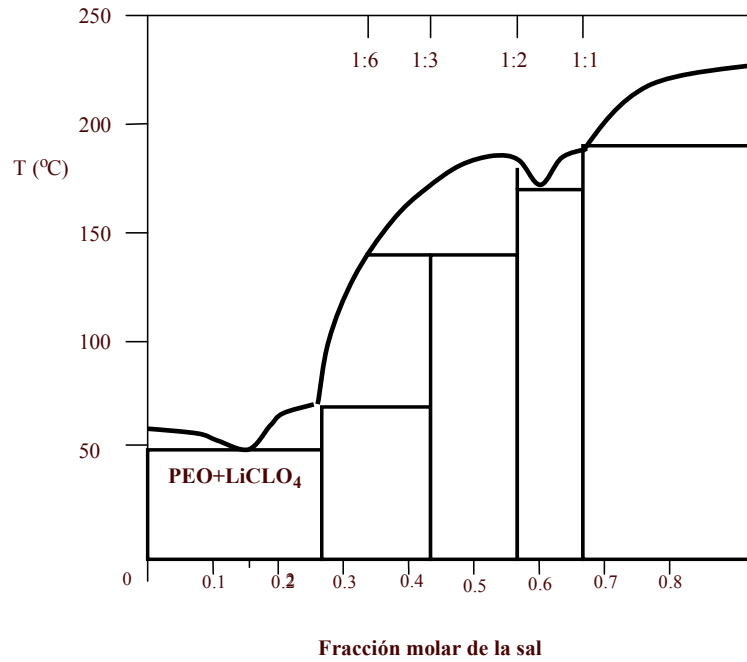


Fig. 3.2. Diagrama de fase de PEO [11].

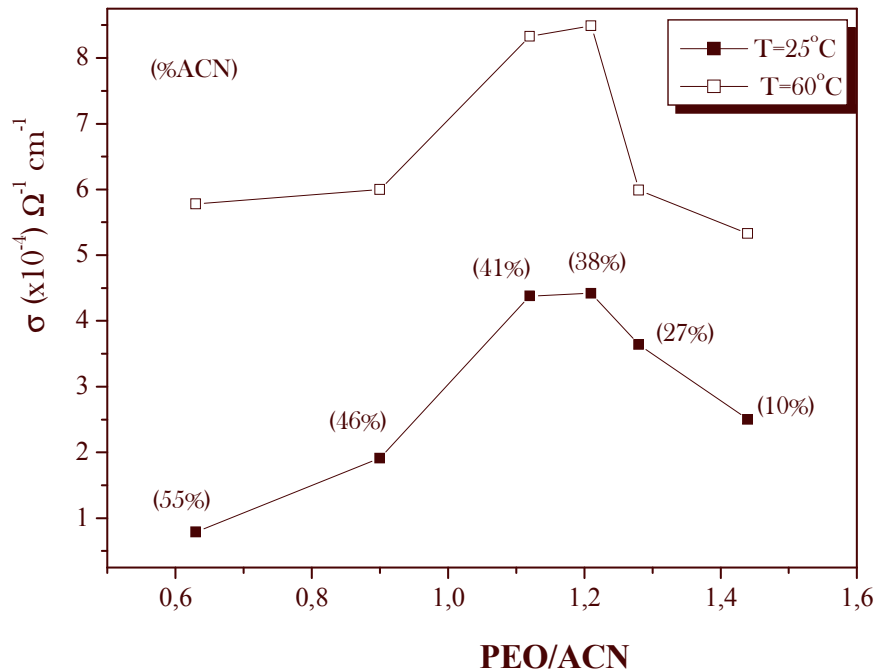


Fig.3.3. Comportamiento de la conductividad de electrolitos de PEO con la relación en peso entre PEO/ACN, para una relación molar fija de Li:PEO (1:8) .

Los plastificantes son solventes de bajo peso molecular que, dada su alta constante dieléctrica, también tienden a disociar pares de iones en cationes y aniones libres. Como la movilidad iónica en electrolitos de tipo complejo sal-polímero, se relaciona con la flexibilidad del segmento polimérico, la conductividad del mismo puede ser mejorada si la matriz es plastificada por la acción de moléculas polares de bajo peso molecular. La dependencia de la conductividad con la movilidad de la cadena del polímero se asocia con el volumen libre del polímero: a mayor volumen libre, mayor habilidad de rotación de la cadena polimérica y, por consiguiente, mayor movilidad de iones. Adicionando plastificante disminuye la T_g del polímero, por tanto la molécula polimérica será más flexible; como consecuencia se incrementa la dinámica del volumen libre del sistema y se incrementa la conductividad [72]. La figura 3.3 muestra el efecto del contenido de plastificante en la conductividad del electrolito. En el gráfico se puede observar que la conductividad es óptima para determinadas cantidades de plastificante, o porcentaje de ACN, los valores límites son 41 y 38 %, cuyos contenidos en el electrolito representan relaciones en peso PEO/ACN de 1.12 y 1.22 respectivamente.

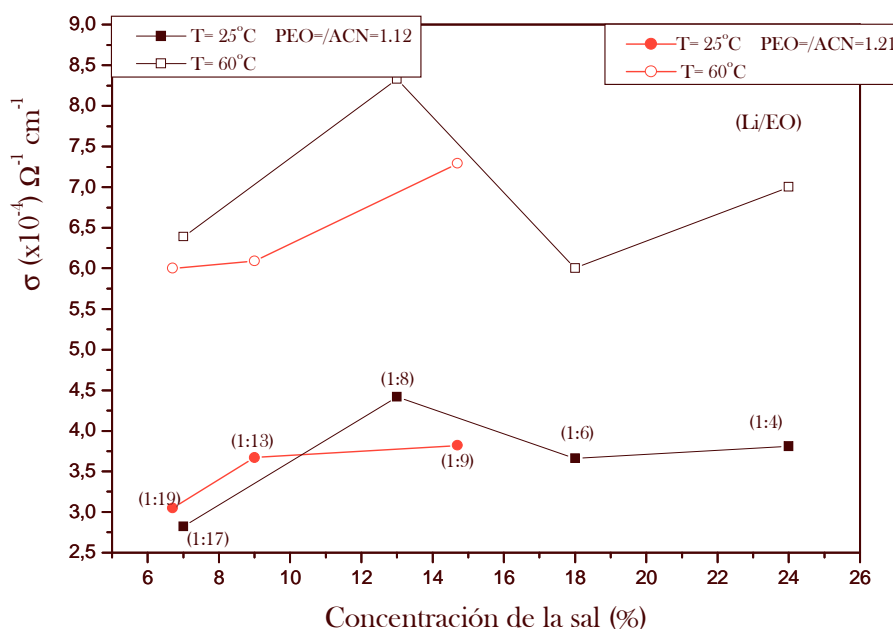


Fig. 3.4. Comportamiento de la conductividad de electrolitos de PEO, con el incremento en la concentración de una sal de LiClO_4 .

Tal como se había comentado, a mayor contenido de plastificante mayor volumen libre mayor movilidad de la cadena polimérica y por tanto mayor movilidad de iones. Sin embargo, para contenidos altos de plastificante la conductividad disminuye, probablemente debido a que el exceso de solvente promueve separaciones de fases en el polímero[73]. Para contenidos muy bajos de solvente, la conductividad disminuye, probablemente, por el aumento de la viscosidad del polímero.

En la figura 3.4 se muestra el comportamiento de la conductividad con el aumento de la concentración de la sal, y se observa que en la medida que aumenta el porcentaje de la sal, en el polímero electrolito, aumenta la conductividad iónica (tanto a temperatura ambiente, como a temperatura de 60°C), hasta un valor de alrededor del 13 % de sal, por encima de este valor, la conductividad disminuye. La razón de la disminución de la conductividad para porcentajes de la sal mayores del 13 % puede ser debido a la formación de fases cristalinas en el polímero electrolito. Según el diagrama de fase de PEO/LiClO₄, los complejos cristalinos se forman para relaciones sal: polímero de (1:1), (1:2), (1:3) y (1:6).

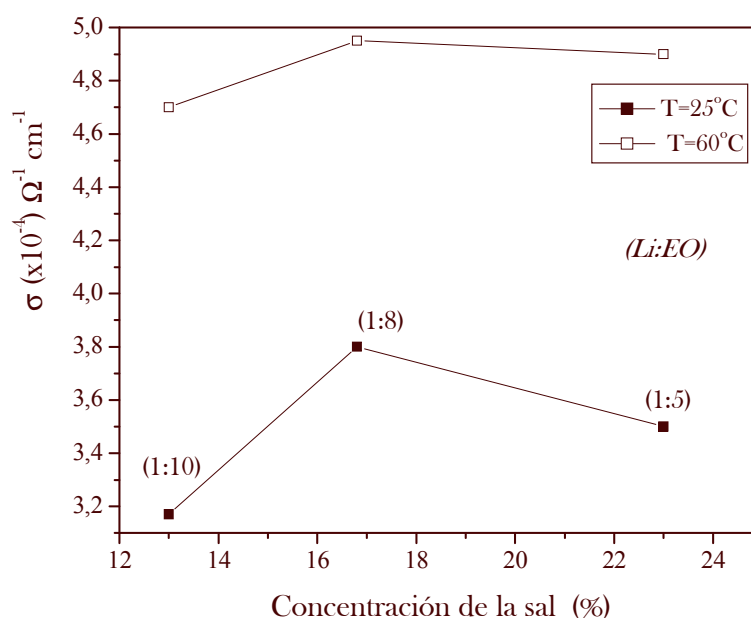


Fig. 3.5. Comportamiento de la conductividad con el incremento en la concentración de una sal de LiI.

Para relaciones molares de 1:8 hasta 1:19, su estructura es fundamentalmente amorfa a temperaturas de 50°C y por encima de esta, y en éste intervalo la conductividad aumenta con el aumento de la concentración de la sal. En resumen, en nuestros estudios, los mejores valores de conductividad iónica se obtienen para una relación molar sal/polímero de 1:8 y concentraciones de la sal del alrededor del 13%.

La figura 3.5 corresponde al estudio de la conductividad con la temperatura de un electrolito basado en PEO- Ioduro de Litio (LiI) y ACN. Cuando se sustituye en PEO el perclorato de litio (LiCLO₄) por LiI, las conductividades a temperatura de 25 °C se mantienen muy próximas a las encontradas para el polímero con LiCLO₄, pero su incremento con la temperatura es menor. Igualmente se observa que la mejor conductividad es encontrada para relaciones molares entre *Li:PEO* de (1:8)

3.2. Estudio de la conductividad de electrolito poliméricos basados en Polivinilideno Fluoruro (PVdF).

Los electrolitos basados en PVdF entran en la clasificación de electrolitos tipo gel, y tienen un comportamiento diferente a los complejos sal polímero. Para estos casos, el papel del polímero es secundario en la matriz conductora; este actúa como soporte para el solvente. El polímero se hincha con el solvente de bajo peso molecular, el cual contiene iones disociados, y la conducción iónica se lleva a cabo mediante el transporte de iones en medio líquido.

La figura 3.6 muestra el comportamiento de la conductividad para el electrolito formado por PVdF-LiCLO₄, y Etilen Carbonato (EC) como solvente, con respecto a la variación de la concentración de la sal y para un contenido fijo del solvente. Las conductividades halladas fueron en el orden de $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ al igual que para electrolitos basados en PEO con sal y plastificante. Se observó que la conductividad aumenta con la concentración de la sal hasta un valor crítico. En la medida que se aumenta la concentración de la sal para un contenido fijo de solvente, se justifica un incremento en la conductividad proporcional a la cantidad de sal añadida; sin embargo, llega un momento en que se establece una relación entre la sal y el solvente LiCLO₄/ EC, para la cual se alcanza una concentración crítica, por

encima de la cual la conductividad ya no aumenta. Este hecho pudiera atribuirse a la reducción de la solubilidad del perclorato de litio en el electrolito y la subsiguiente tendencia a la cristalización de la sal. Como la forma cristalina del LiClO_4 no contribuirá al número de portadores de cargas, la conductividad permanecerá relativamente constante [11]. Si se excede la relación óptima entre la sal y el solvente, no se producirá un incremento en la conductividad; de hecho, en este caso, se observa el efecto contrario (fig.3.6).

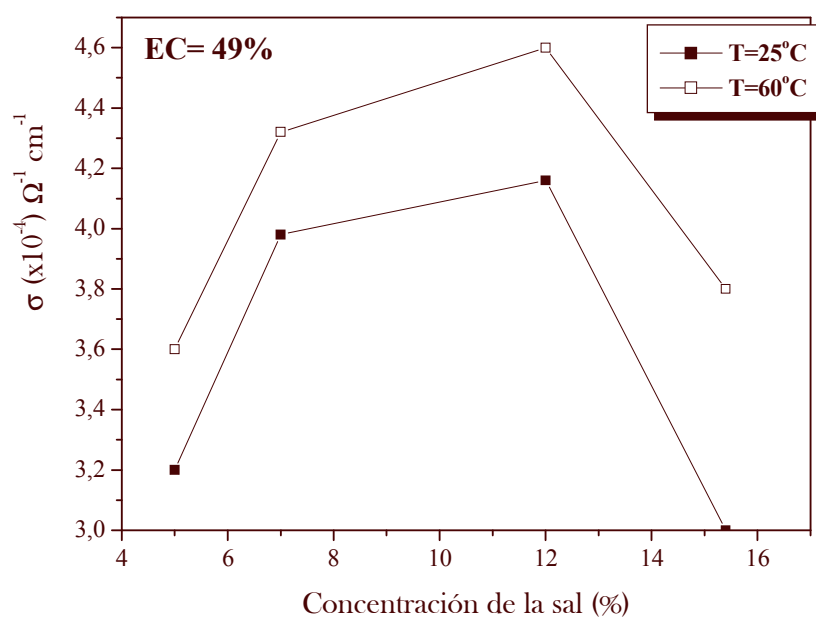


Fig. 3.6. Comportamiento de la conductividad de electrolitos basados en PVdF, con incremento en la concentración de una sal de LiClO_4 .

En general, los cambios en la conductividad entre los distintos electrolitos son poco significativos a temperatura ambiente. A temperatura de 60°C , se encuentran valores de conductividad ligeramente mayores que los encontrados a $T=25^{\circ}\text{C}$, pero menores que los encontrados en el electrolito basado en PEO

3.3. Estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados una mezcla polimérica de PEO-PVdF.

Hucheng Zhang y colaboradores [74], reportaron un estudio del efecto del PVdF en la solvatación de una sal de sodio en PEO, y concluyeron que la habilidad de solvatación de un polímero no está correlacionada con la constante dieléctrica, sino con el poder donador de electrones del polímero solvatante. Encontraron, además, que el PVdF forma estructuras microporosas en presencia del plastificante, las cuales decrecen significativamente el grado de cristalinidad del PEO en la mezcla. Sus estudios se basaron en análisis de rayos X y análisis térmicos de la mezcla polimérica; sin embargo, no reportaron estudios de conductividad. Basado en estos antecedentes, y con el objetivo de disminuir el grado de cristalinidad del PEO y mejorar aun más su conductividad, fue estudiada la conductividad de la mezcla polimérica con perclorato de litio en dimetilformamida (DMF) como solvente común para ambos polímeros.

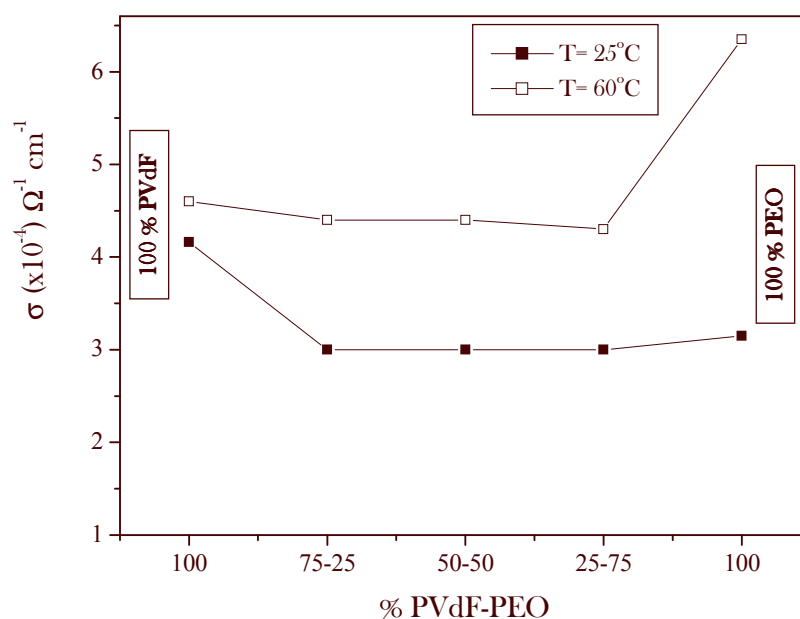


Fig.3.7. Comportamiento de la conductividad con el incremento en el porcentaje de PVdF en la mezcla.

El gráfico de la figura 3.7 muestra los valores de conductividad obtenidos para la mezcla polimérica, con diferentes porcentajes de PVdF y de PEO, y un gramo de perclorato de litio

en todos los casos. Se observa que la conductividad no se altera con la variación del porcentaje de PVdF en la mezcla, ésta permanece constante en un valor de alrededor $3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura de 25°C . Este valor es similar al valor de conductividad encontrado en los electrolitos que contienen 100 % de PEO, lo cual pudiera significar que el PVdF no afecta el proceso de solvatación de la sal en el PEO; y que la sal se disuelve preferentemente en PEO y no en PVdF, tal y como se afirma en [74], ya que el PEO a pesar de tener menor constante dieléctrica que el PVdF, tiene mayor poder para donar pares de electrones. Sin embargo, no se observa que la presencia de PVdF mejore la conductividad de los electrolitos basados en PEO.

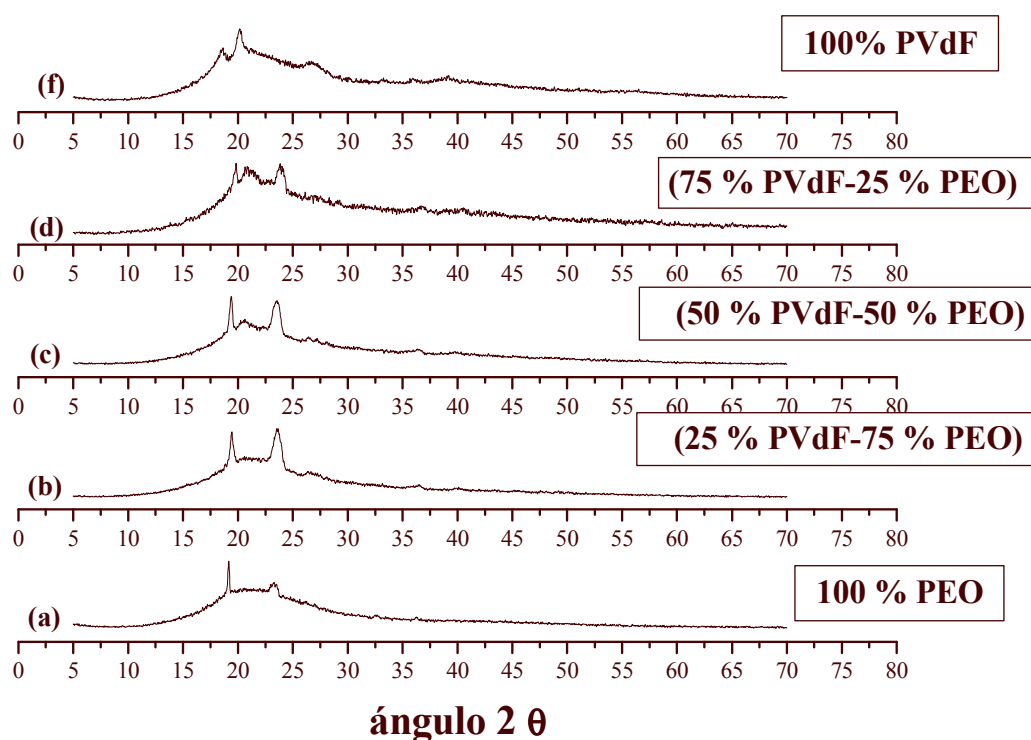


Fig. 3.8 XRD de distintos electrolitos para diferentes relaciones en los porcentajes de PVdF y PEO en la mezcla polimérica.

A temperatura de 60°C , la conductividad solo aumenta hasta aproximadamente $4.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; en este caso, el incremento fue más pequeño que el observado para el electrolito

libre de PVdF. Este resultado no ha sido claramente justificado, aunque pudiera justificarse con el hecho de que, en nuestro caso particular, el PVdF no contribuye a disminuir la cristalinidad del PEO. Esto es comprobado mediante un estudio de rayos X.

La figura 3.8 muestra el espectro de rayos X de PEO con diferentes porcentajes de PVdF. Aparecen para 100 % de PEO dos picos, uno a $2\theta = 19.18^\circ$ y otro a $2\theta = 23.41^\circ$, los cuales están de acuerdo con los reportados por otros autores [74]. Como se observa, en el espectro no hay cambios drásticos que sugieran una modificación sustancial en la cristalinidad de PEO. En la medida que se incrementa el porcentaje de PVdF en PEO, se observa un muy ligero corrimiento de los picos del PEO hacia ángulos menores (figura 3.8 (b) y (c)). Cuando el contenido de PVdF es de alrededor del 75 %, la intensidad de los picos correspondientes al PEO no decrecen de manera notable; solo una pequeña disminución en $2\theta = 19.18^\circ$. Se observa también la aparición de un pico alrededor de $2\theta = 20.5^\circ$, asociado con la fase cristalina del PVdF, que comienza a ser observado cuando el contenido de PVdF es del 50 %. En general, la disminución de la cristalinidad del PEO por la presencia de PVdF es casi imperceptible por un análisis de rayos X en nuestro caso.

Por último, se observó que los electrolitos basados en PVdF no son suficientemente estables, debido probablemente a la propia naturaleza de los geles poliméricos, relacionada a sus propiedades mecánicas. Muchos geles tienden a perder con mucha facilidad el solvente líquido mediante un proceso de evaporación, debido a que las interacciones polímero-solvente se basan fundamentalmente en fuerzas de Van Der Waals, las cuales son de naturaleza débil. Una vez evaporado el solvente, el electrolito se torna opaco, y deja de funcionar. Por esta razón, el estudio de electrolitos poliméricos basados en PVdF no se continuó para ser aplicados en dispositivos electrocrómicos y fotoelectrocrómicos.

3.4. Estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados en la mezcla de un poliéter (PEG, PEO) y el ácido poliacrílico (PAA).

Se ha observado frecuentemente que dispositivos tales como: DSSC's y dispositivos electrocrómicos, etc., muestran mejores eficiencias cuando se usan con electrolitos poliméricos basados en polímeros de tipo gel que cuando se usan los electrolitos basados en complejos de sales y polímeros, libres de solventes. Esto, obviamente, se debe al tipo de mecanismos de conductividad iónica que presentan dichos geles poliméricos: los iones son transportados en un medio líquido, por tanto muestran, por lo general mejores conductividades Sin embargo, el hecho de que en estos tipos geles poliméricos, las interacciones entre las cadenas del polímero para solidificar el electrolito líquido estén basadas en fuerzas de Van der Waals y otros efectos físicos, trae como consecuencia que sean, generalmente, termoreversibles e inestables, por lo que, aún en estos casos, son necesarios rigurosos procedimientos en el sellado, para garantizar una larga vida estable del dispositivo.

En la literatura se ha reportado la síntesis y caracterización de electrolitos basados en la mezcla de polímeros [34-35], específicamente un híbrido formado entre el ácido poliacrílico (PAA) y el polientilenglicol (PEG) de varios pesos moleculares. El objetivo es el de obtener un gel con mejores propiedades mecánicas. El PAA es un gel termo-irreversible y muy estable, el cual puede absorber gran cantidad de agua, aún bajo alguna presión. Sin embargo éste no es un buen absorbedor de soluciones de sales en solventes orgánicos, usados usualmente en electrolitos líquidos diseñados para los sistemas de estudio. Los autores proponen un método para modificar el PAA con el polietilen glicol (PEG), según sus estudios, el híbrido PAA-PEG puede absorber gran cantidad de electrolito líquido y mantenerse sin volatilización. Dado el carácter poliácido del híbrido, el solvente orgánico empelado para hinchar al híbrido fue una mezcla de bases de Lewis.

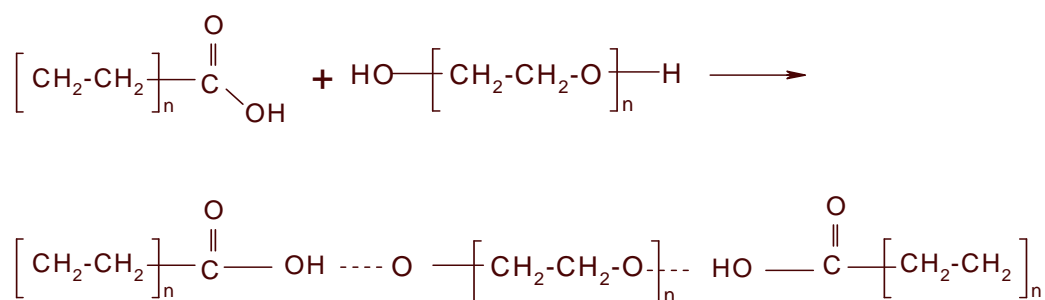
La mezcla de solventes tiene como objetivo obtener una base de Lewis optimizada. De acuerdo con la definición de base de Lewis, los solventes con alto número donador de electrones (DN) muestran alta basicidad de Lewis. (DN) mide la habilidad de un solvente

de donar electrones para solvatar un catión (ácido). (AN) o número aceptor de electrones, mide la habilidad del solvente para solvatar el anión (base). Según resultados del propio trabajo, el híbrido de polímeros no se hincha con solventes orgánicos que tengan un DN menor de 15. De acuerdo a estos criterios, es de suponer que la mezcla de solventes con mayor basicidad de Lewis será más efectiva para hinchamiento del híbrido con el electrolito líquido. Por otra parte, debido a la interacción poliácido-base de Lewis, muchos enlaces de hidrógenos entre grupos carboxilos del PAA y grupos oxígenos o hidroxilos del éter del PEG se romperán mediante la absorción de solventes, lo cual es propicio para disminuir la resistencia a la penetración del electrolito líquido en el híbrido. Se conoce que los enlaces de hidrógeno y otras interacciones físico-químicas en la matriz polimérica son la principal obstrucción para el transporte del ión en el polímero gel electrolito, y la disminución de la interacción de hidrógenos beneficia la conductividad iónica [34-35].

En este epígrafe se muestra un estudio de la conductividad iónica de geles poliméricos obtenidos a partir de la mezcla de ácido poliacrílico (PAA) y PEG, pero adicionalmente también fue obtenida y estudiada una mezcla con PEO. En el capítulo 2, epígrafe 2.1.5, se muestra la metodología para la síntesis de dichos compuestos poliméricos. La mezcla obtenida tiene características diferentes a las fases que dieron inicio, se obtiene un compuesto transparente sólido en todos los casos, y muy difícil de disolver. La absorbencia completa del electrolito líquido en dicho compuesto polimérico requirió de tres días.

3.4.1. Estudio de la interacción PAA-PEG por FT-IR.

La reacción de formación de la mezcla polimérica puede ser representada de manera general por la siguiente reacción:



La reacción corresponde a una reacción ácido base, con la formación de enlaces por puentes de hidrógenos. En la figura 3.9 se muestra el espectro I-R de la mezcla polimérica, comparada con los espectros de PAA y PEG individuales. Las mediciones fueron realizadas en la región de $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

El PAA puro (compuesto sintetizado como mezcla B en la Fig. 2.1), muestra sus bandas características. Las bandas observadas en 3510 y 3190 cm^{-1} están relacionadas con estiramientos de grupos OH libres que forman enlaces de hidrógeno.

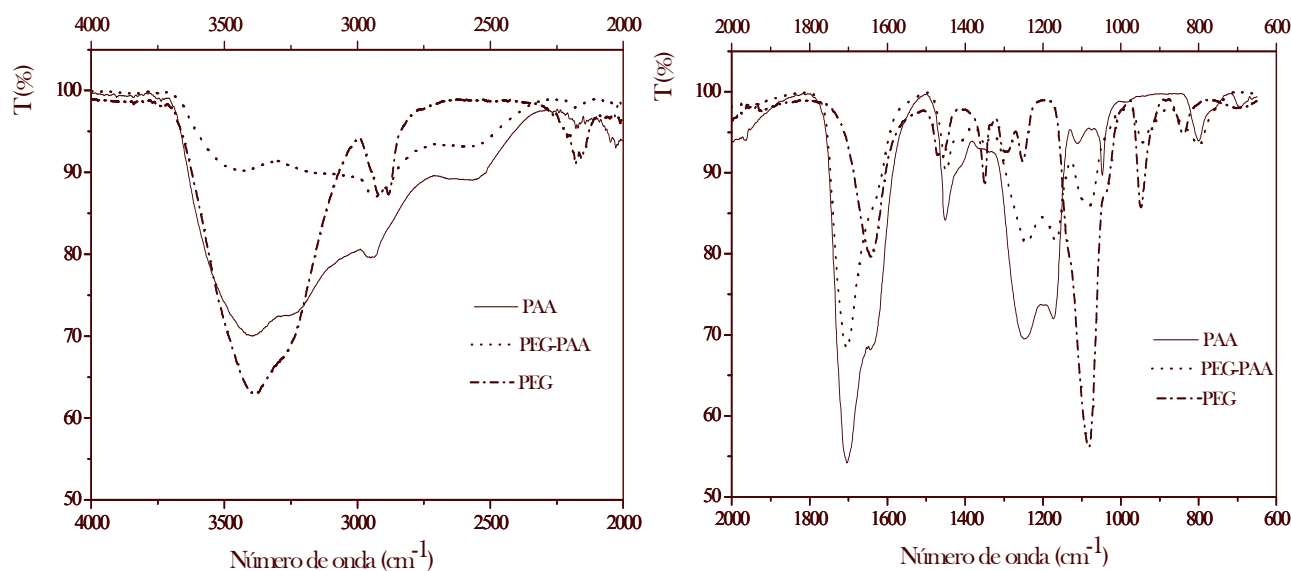


Fig. 3.9. Espectro FT-IR de PAA, PEG y la mezcla PEG-PAA.

En la mezcla, se observa la pérdida de intensidad de esta banda, que pudiera ser causado por un cambio en el entorno, debido a la interacción y participación de dichos enlaces en la formación nuevos enlaces de hidrógenos con el poliéter. La banda correspondiente al estiramiento de grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) en el PAA puro se ubica alrededor de 1700 cm^{-1} , en la mezcla se desplaza ligeramente hacia menores números de onda. Pudiera concluirse que algunos enlaces de hidrógenos propios del PAA pueden haber sido remplazados por nuevos enlaces de hidrógenos, asociados a la interacción entre PAA-PEG. En la zona de 1400 a 800 pueden identificarse los enlaces correspondientes al grupo éter. La principal

banda es observada en 1080 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento asimétrico de del enlace (C-O-C) del grupo éter. Esta banda se observa menos intensa en la mezcla polimérica. En la figura 3.10 se comparan dos compuestos de PEG-PAA, con PEG de dos diferentes pesos moleculares, uno de ellos con PEG ($M_w=8,000$) y el otro de PEG ($M_w=20,000$). Una observación interesante es la menor intensidad relativa ($\sim 20\%$ menos), además de su corrimiento a mayores números de onda, de la banda de alrededor de 1700 cm^{-1} en el compuesto que corresponde a un menor peso molecular de PEG ($8,000$), con respecto al de mayor peso molecular ($20,000$), indicando obviamente una mayor interacción entre PEG ($8,000$) y PAA.

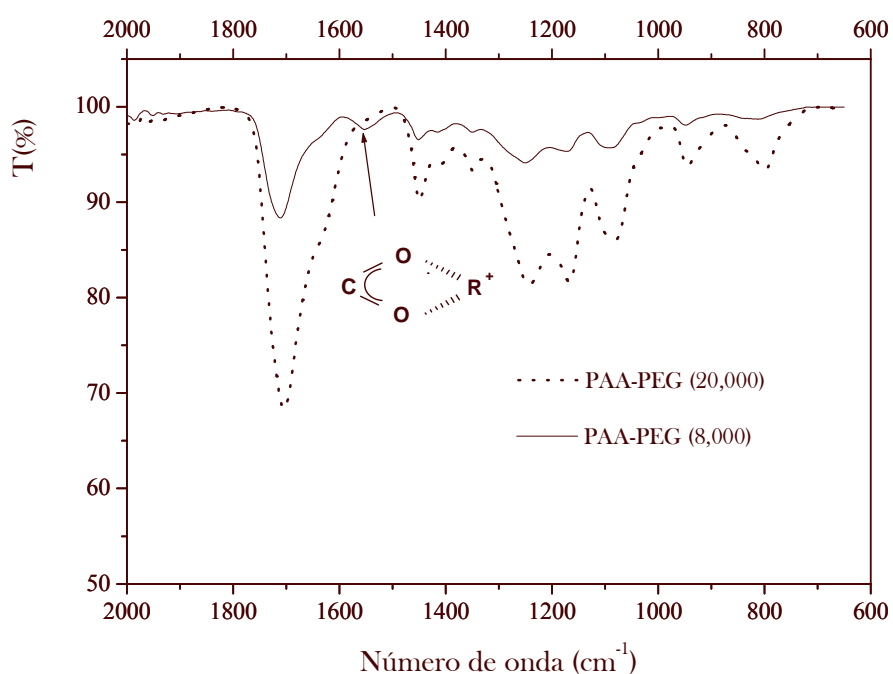


Fig. 3.10. Espectro FT-IR de la mezcla PEG-PAA. Compara intensidades relativas entre bandas entre los compuestos de PEG ($M_w=8,000$) y PEG ($M_w=20,000$).

Esto puede explicarse por la presencia de cadenas más cortas y la mayor disponibilidad de grupos funcionales terminales en la cadena polimérica. Además, se observa la formación de un pico en la mezcla con PEG ($8,000$), alrededor de 1550 el cual ha sido justificado por una interacción de tipo ácido base.

3.4.2. Estudio de la conductividad de electrolitos basados en la mezcla PEG-PAA y PEO-PAA

La figura 3.11 muestra el comportamiento de la conductividad a temperatura ambiente de 25°C, de electrolitos poliméricos obtenidos a partir de la mezcla polimérica (PEG,PEO-PAA) con LiI-(0.5 mol/L, en una mezcla de solventes), en función de la masa molar del polímero y de la mezcla de solventes empleados. Se observa que la conductividad aumenta cuando disminuye la masa molar del poliéter, solo para el caso en que se usa como solvente la γ -butirolactona (BTL).

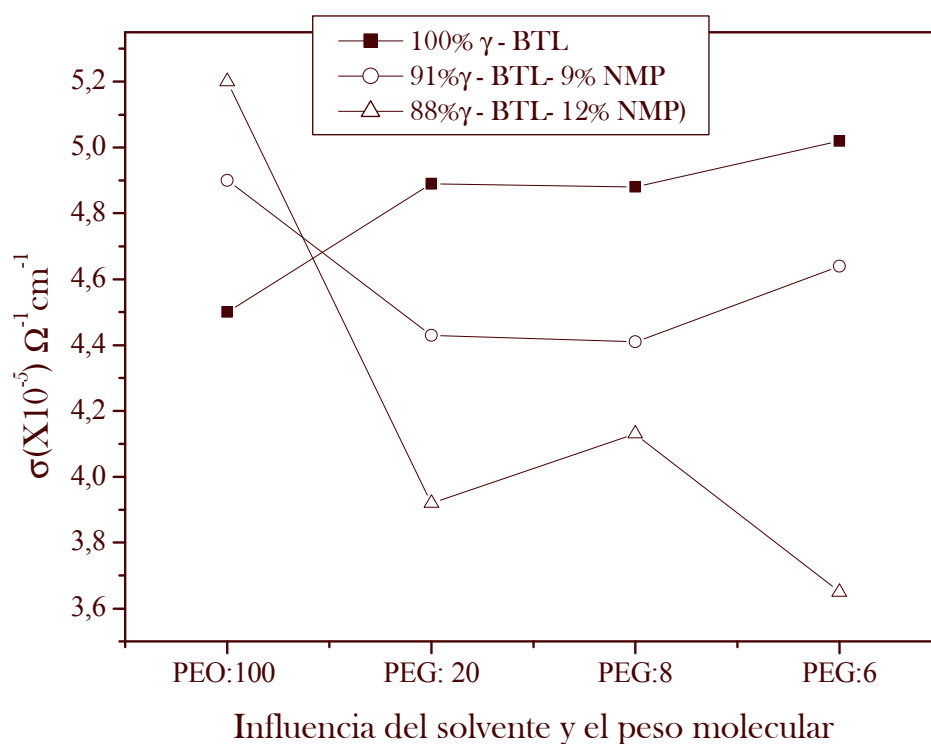


Fig.3.11. Comportamiento de la conductividad de electrolitos obtenidos a partir de la mezcla polimérica (PEG,PEO-PAA) y LiI- 0.5 mol/L; en función del peso molecular del poliéter y el tipo de solvente.

En los casos en que se emplea la mezcla de solventes, la conductividad disminuye, con el aumento del contenido de N-metilpirolidona (NMP) en cada electrolito, y es independiente de la masa molar; excluyendo de este comportamiento el caso del polímero de mayor peso

molecular (PEO, en el cual se observa la tendencia contraria. Se observó, en todos los casos en que es usada la mezcla de solventes, que el electrolito se oscurece (cambia de amarillo transparente a pardo rojizo) y éste se hace más intenso cuando se añade a NMP probablemente debido a la oxidación de iones Ioduros a Iodo; esto afecta las propiedades ópticas del dispositivo de interés. Dado los resultados obtenidos en este caso, consideramos que la mezcla de solventes no es favorable usarla cuando se emplea como polímero el PEG. En el caso de PEO, no es favorable debido al proceso de coloración de los electrolitos, el cual se hace intenso con la adición de NMP.

Nuestra opinión es que el uso de dichos electrolitos en los cuales se usa la mezcla de solventes, solo es recomendable su uso en dispositivos de tipo DSSC, y no en dispositivos electrocromicos y fotoelectrocromicos, aunque pudieran considerarse aquellos con γ -BTL.

3.5. Estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos basados en PEG y compuestos de PEG-Ti.

El polietilenglicol (PEG) es un poli-éter comercialmente disponible, de formula molecular $\text{OH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$. Aunque estructuralmente es muy parecido al PEO, el PEG usualmente refiere a oligómeros y polímeros con masa molecular menor e igual a 20,000, y PEO a polímeros con masa molecular mayor de 20,000. El PEG es un líquido viscoso incoloro a temperatura y presión atmosférica; y su viscosidad se incrementa con el aumento de la masa molecular. Tanto el PEG de bajo peso molecular como sus copolímeros, como aquellos de altos pesos moleculares, PEO, pueden formar complejos con sales, y han sido usados como polímeros electrolitos sólidos, conductores catiónicos (Li^+), para dispositivos electrocromicos [75-76], o electrolitos conductores aniónicos (I_3^-/I^-) para aplicaciones fotovoltaicas [77-78]. Pero el PEO de alto peso molecular necesita un plastificante para incrementar su conductividad a temperatura ambiente.

Como ya fue mencionado, uno de los métodos empleados para aumentar conductividad en electrolitos poliméricos es el uso de rellenos inertes, tales como partículas de óxidos inorgánicos o cerámicos. Un procedimiento común para dispersar partículas inorgánicas en

la matriz de un polímero es mediante la mezcla y agitación vigorosa con solventes. Otro modo, es la formación o síntesis directa de compuestos inorgánicos dentro del polímero, a través de la ruta o método de Sol-Gel. Usualmente se mezcla un precursor de un óxido inorgánico con un material polimérico y, mediante los procesos de hidrólisis y condensación se forman los óxidos inorgánicos en el interior del polímero. La elección de un tipo de método u otro, (la mezcla física o el método de Sol-Gel), depende obviamente del interés en la aplicación final del electrolito polimérico. En el caso de desarrollar dispositivos electrocrómicos y fotoelectrocrómicos, la transmitancia óptica es una importante propiedad a ser considerada; ésta es muy dependiente del porcentaje y tamaño de partícula de la fase inorgánica presente en el material híbrido formado. Se conoce que los polvos cerámicos dispersan la luz, por tanto, se hace imprescindible, en nuestro caso, introducir partículas de escala nanométricas y en muy pequeñas cantidades para procurar una adecuada transmitancia óptica del electrolito. Nuestro objetivo en la síntesis de tipos de compuestos de PEO-Ti, es la búsqueda de electrolitos transparentes, libres de solventes y con buenas propiedades eléctricas, para aplicaciones en dispositivos electrocrómicos y fotoelectrocrómicos.

En este trabajo fueron empleados productos de PEG de diferentes pesos moleculares, comercialmente disponibles, como por ejemplo, PEG (600), PEG (6,000), PEG (8,000) y PEG (20,000), en ensayos preliminares para probar sus conductividades eléctricas y la formación de complejos de PEG-Ti. Se observó que en los productos de la mezcla de PEG con isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{OR})_4$), la transparencia de los electrolitos disminuye con el incremento del peso molecular del polímero en la mezcla. Esto pudiera ser debido a la precipitación de moléculas grandes de PEG asociadas con cationes titanio, debido al mayor largo de las cadenas poliméricas en los polímeros de mayor peso molecular. Por esta razón solo se empleó para el estudio el PEG (600).

Es bien conocido que durante el proceso de Sol-Gel, la hidrólisis de isopropóxido de titanio con agua conduce a la formación de hidróxido de titanio bajo condiciones ácidas. La presencia de PEG e isopropóxido de titanio, en solución ácida, pudiera inducir la interacción entre PEG y compuestos de titanio a través de los grupos hidróxidos. La

asociación de PEG y compuestos de titanio puede ser determinado por las técnicas de FT-IR y TGA.

3.5.1. Estudio de la interacción PEG-Ti por FT-IR.

La figura 3.12 muestra los espectros de FT-IR de PEG y de materiales híbridos de PEG-Ti, con diferentes proporciones molares (PEG:Ti). Los productos fueron analizados sin un previo secado en vacío. En la región que corresponde a menores números de onda o bajas frecuencias, (Fig3.12a), se puede observar que el pico correspondiente al modo de deformación de las moléculas de agua (1650 cm^{-1}) decrece cuando se incrementa la concentración de $\text{Ti}(\text{OR})_4$ en la solución polimérica original. La aparición de nuevas bandas de absorción alrededor de 884 cm^{-1} en el sistema de PEG-Ti, y el incremento de su intensidad con respecto al incremento de la concentración de $\text{Ti}(\text{OR})_4$, sugiere la existencia de una interacción entre PEG y un compuesto de titanio. De acuerdo a la literatura [11], los modos vibracionales observados alrededor de $860\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ están asociados con interacciones entre un catión y el oxígeno del éter de sistemas basados en PEO. Esta afirmación también justifica lo observado en nuestro caso, y el ligero corrimiento hacia los números de ondas correspondientes al rojo pudiera justificarse con el cambio del entrono específico del polímero en el material híbrido, y a la presencia del catión específico, en este caso, titanio. Por otro lado, la banda de vibración alrededor de 1079 cm^{-1} usualmente es asignada al estiramiento de grupos C-O-H [79], los cuales están presentes en moléculas de PEG.

El incremento de la intensidad, en sistemas complejos de PEG-Ti, del pico observado en 2866 cm^{-1} , debería estar relacionado con la aparición de fuertes estiramientos de grupos CH, (Fig.3.12 b), grupos funcionales que solo aparecen en 2-propanol, solvente usado en el proceso de Sol-Gel.

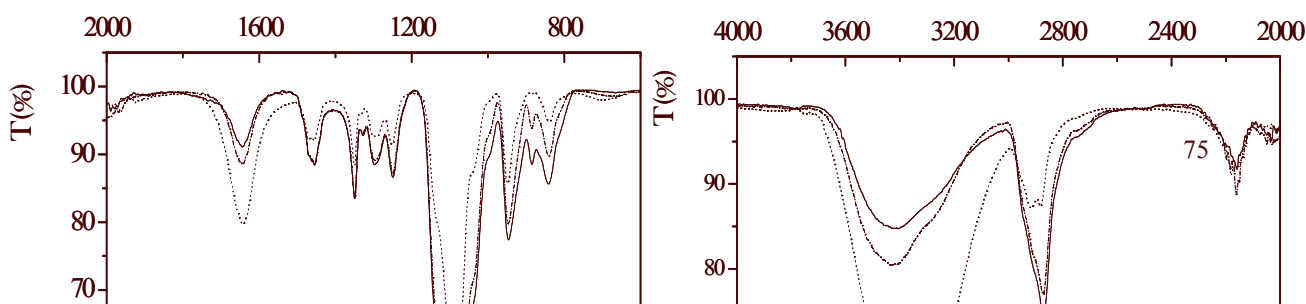


Fig.3.12. Espectro FT-IR de complejos de PEG-Ti para diferentes porcentajes del compuesto de titanio. Se compara con espectro FT-IR de PEG simple.

Esto sugiere la presencia de trazas de 2-propanol en el sistema híbrido antes del riguroso secado en vacío. Como el 2-propanol contiene también grupos hidróxidos, estos pudieran ser los que originan las bandas de vibración en la región de 3420 cm^{-1} . Otra importante característica del material híbrido PEG-Ti es que el contenido de agua es considerablemente reducido en este nuevo compuesto. Se observa en la figura 3.12 b que el estiramiento de grupo hidroxilos originales del agua en PEG (alrededor de 3260 cm^{-1}) decrecen con el incremento del porcentaje de $\text{Ti}(\text{OR})_4$, congruente con la misma tendencia observada en el modo de deformación de las moléculas de agua (Fig.3.12a).

3.5.2. Estudio de estabilidad de electrolitos basados en PEG y PEG-Ti, por TGA.

La formación de nuevas asociaciones en complejos de PEG-Ti es también confirmada por Análisis Termogravimétrico (TGA). La figura 3.13 muestra una curva de la pérdida de peso (ΔW) en función de la temperatura (Fig.3.13a) de las mismas tres muestras de la figura 3.12, PEG, PEG-Ti(0.0043) y PEG-Ti(0.014), sin secado en vacío. La pérdida de peso por debajo de 150°C es debida al agua, mientras que en los complejos de PEG-Ti, ésta debe ser originada fundamentalmente por la presencia de 2-propanol. Con temperaturas mayores de

150 °C, las muestras de PEG comienzan a perder peso alrededor de los 175°C a velocidad lenta, alcanzando su máxima pérdida de peso alrededor de 245 °C (Fig.3.13b).

El amplio rango de temperatura de descomposición en PEG es debido a la amplia distribución de la masa molecular. Por otro lado, el comienzo en la descomposición de en compuestos de PEG-Ti es observada a una temperatura ligeramente mayor, comparada con PEG simple; para la muestra de PEG-Ti (0.0043) esta fue de alrededor de 190°C y para PEG-Ti(0.014) alrededor de 200°C. Al parecer los materiales híbridos son térmicamente más estables que el material simple de PEG, debido a las nuevas asociaciones formadas entre PEG y compuestos de titanio.

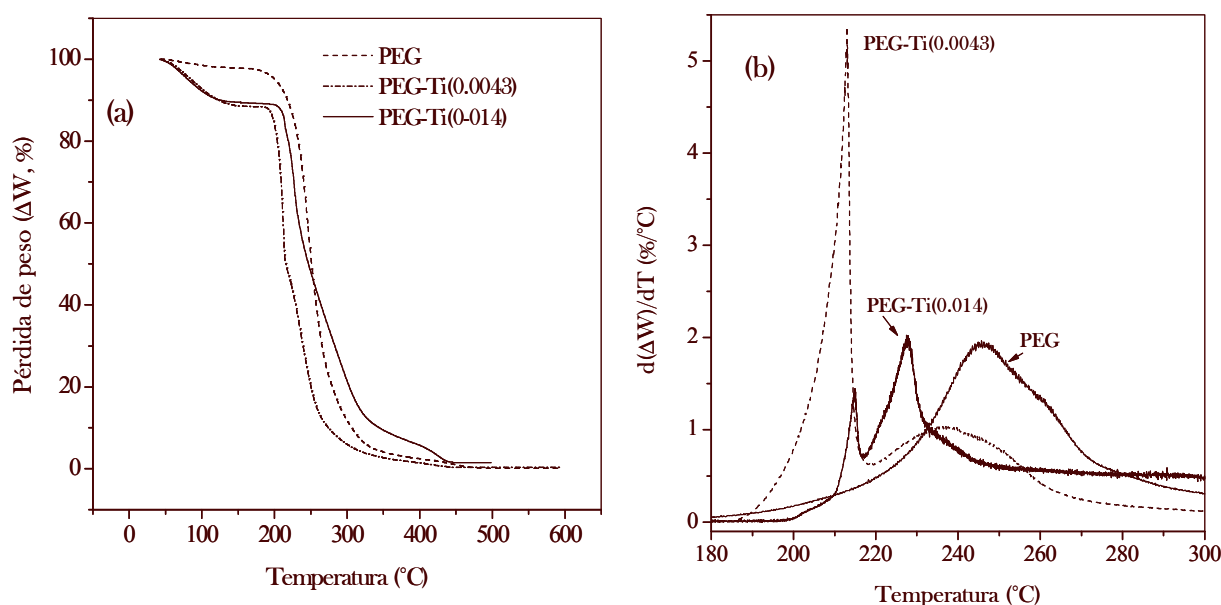


Fig.3.13. Análisis termogravimétricos de electrolitos de PEG-Ti, comparados con PEG simple.

De esta manera la pérdida de peso en un material híbrido ocurre en un rango limitado de temperatura con dos diferentes velocidades de pérdidas (Fig.3.13b). En la muestra PEG-Ti (0.0043), el pico de descomposición más intenso y abrupto ocurre en el intervalo de 200 y 216 °C, el cual debería corresponder a la degradación de cadenas de bajo peso molecular. El pico de descomposición pequeño y más ancho alrededor de 233 °C debería corresponder a la degradación de cadenas de mayor masa molecular. El pico de descomposición estrecho sugiere que las asociaciones de cationes titanio y los átomos de oxígeno del éter de PEG

ocurre básicamente en la zona de moléculas más cortas del polímero, conduciendo a una menor poli-dispersión en la población de moléculas de menor peso molecular en la muestra PEG-Ti(0.0043). En caso de la muestra de PEG-Ti (0.014), estas asociaciones ocurren dentro de los dos grupos de masas moleculares: una con menor masa molecular la cual descompone alrededor de 213°C igual como en la muestra de PEG-Ti (0.0043), y otra el grupo de mayores pesos moleculares que degradan alrededor de 226°C.

3.5.3. Estudio de las propiedades ópticas de electrolitos basados en PEG y PEG-Ti, por espectroscopia UV-VIS.

La formación de nuevas asociaciones en el material híbrido PEG-Ti afecta también las propiedades ópticas. La Fig.3.14 muestra el espectro de transmitancia óptica de los compuestos de PEG-LiI. En el gráfico puede observarse que la adición de ácido clorhídrico, sin la presencia de $Ti(OR)_4$, induce un corrimiento del límite (umbral de absorción) hacia longitudes de ondas correspondientes al rojo, de electrolitos de PEG-LiI, y este corrimiento hacia el rojo se hace relativamente intenso con la concentración de HCl en solución. Esto pudiera sugerir que el medio ácido propicia la oxidación de aniones ioduros a I_2 en el electrolito, sin embargo, no solo la presencia del ácido induce procesos de oxidación de ioduros.

En la figura 3.15 se muestra la transmitancia óptica de electrolitos poliméricos obtenidos a partir de los híbridos PEG-Ti. En estos casos, la sal de litio fue adicionada después de formado el híbrido mediante los procesos de hidrólisis y condensación, y horneado a temperatura de 110°C por algunas horas. En todos los casos, la cantidad de HCl fue la misma. Se observa en este caso que el corrimiento del límite de absorción hacia el rojo es proporcional a la concentración de titanio en la muestra. En éste caso, el fenómeno es mayormente debido a las nuevas asociaciones formadas entre PEG y compuestos de titanio. Estos se comportan como centros de dispersión de longitudes de ondas cortas.

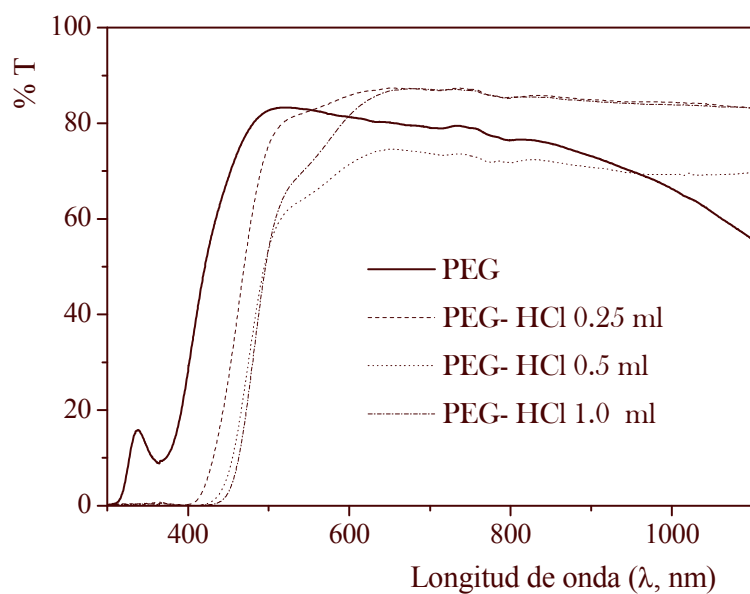


Fig.3.14. Espectro de transmitancia óptica de electrolitos de PEG-LiI con diferentes cantidades de ácido clorhídrico. Se compara con el espectro de PEG sin ácido.

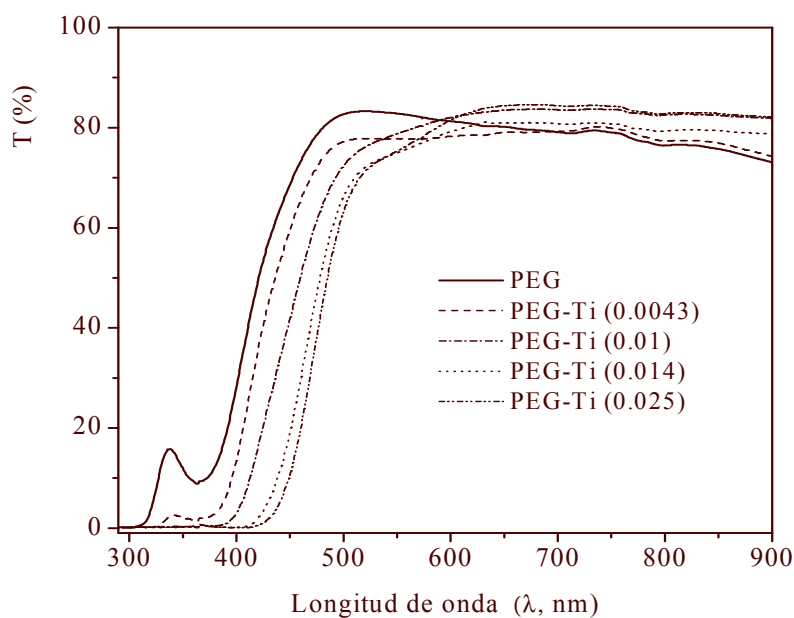


Fig.3.15. Espectro de transmitancia óptica de electrolitos de PEG-Ti-LiI con diferentes cantidades del compuesto de titanio. Se compara con el espectro de PEG sin titanio.

En el caso de compuestos con grandes grupos quelantes, (PEG-Ti(0.014)), la longitud de onda dispersada está más desplazada hacia longitudes de onda largas que en el caso de compuestos con pequeños grupos quelantes como es el caso de PEG-Ti (0.0043), estos resultados son congruentes con los resultados de TGA.

3.5.4. Estudio de la conductividad con la temperatura de electrolitos basados en PEG y PEG-Ti, por EIS.

La conductividad eléctrica de los diferentes polímeros electrolitos fue medida por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a diferentes temperaturas en un rango de frecuencias de 1 kHz a 100 kHz. Como los electrolitos fueron ensanwichados entre dos sustratos de vidrios conductores (ITO), se espera que no ocurran reacciones de oxidación-reducción en la interface entre el electrolito y la superficie del ITO. Consecuentemente los resultados de EIS de las muestras ITO/PE/ITO deben indicar un comportamiento de electrodo bloqueadores, para los cuales debe de aparecer una línea prácticamente paralela con el eje $-Z''$ en el plot de Nyquist. En efecto, todas las muestras de electrolitos estudiadas en este trabajo, sistemas de PEG y PEG-Ti, mostraron similares plot de Nyquist. La Fig 3.16 muestra dos ejemplos de ellos, correspondientes a muestras de ITO/PEG-Ti(0.0043)-LiI/ITO a 25°C y a 100°C, obtenidas en un estudio de la conductividad vs temperatura. El valor del punto de intercepción con el eje x es el valor de la resistencia del electrolito, a partir de la cual fue determinada la conductividad iónica del mismo (σ), obtenida teniendo en cuenta el un espesor del electrolito de 100 μm . El circuito equivalente en este caso es un resistor (electrolito en el bulto) en serie con un capacitor (electrolito/electrodo).

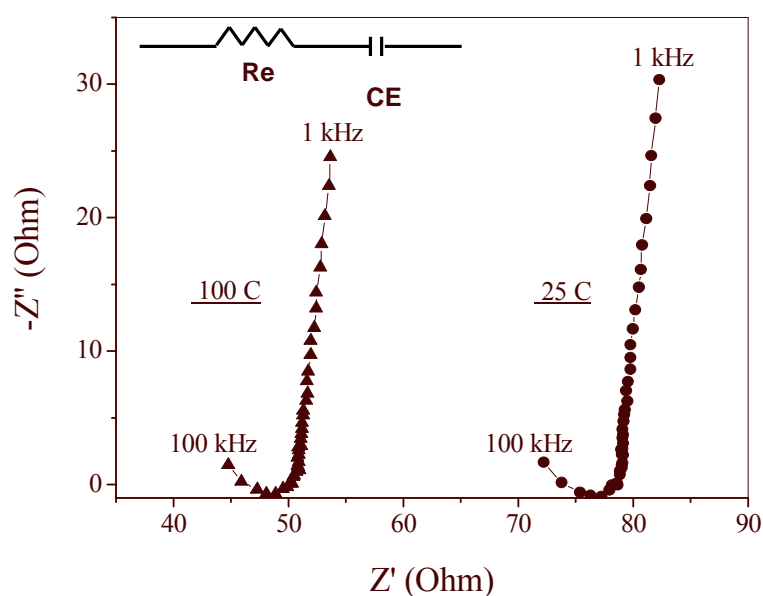


Fig. 3.16. Diagrama de Nyquist, de un electrolito basado en PEG-Ti, a 25°C y a 100 °C.

La figura 3.17 muestra el comportamiento de la conductividad de electrolitos basados en PEG-Ti, para diferentes cantidades de Ti. En la misma se observa que la conductividad crece con la concentración del compuesto de titanio. Los mejores valores son observados para los electrolitos de PEG-Ti(0.0043) y PEG-Ti(0.01), para por encima de estas concentraciones la conductividad tiende a disminuir, debido probablemente a un entorpecimiento del movimiento segmental debido una reducción del volumen libre entre cadenas del polímero, lo cual pudiera ser causado por exceso del compuesto de titanio formado. La conductividad de los electrolitos basados en PEG incrementa con la temperatura, con un comportamiento similar a los electrolitos basados en PEO. La presencia de ácido mejora las propiedades eléctricas del electrolito, debido a que puede incrementar el número de portadores de cargas libres en el electrolito, pero la mayor contribución es debida a la presencia del compuesto de titanio en el electrolito. Una valoración comparativa entre los gráficos de las figuras 3.18 y 3.19 nos permite esclarecer cual de los compuestos aporta al mejoramiento de las propiedades eléctricas del electrolito.

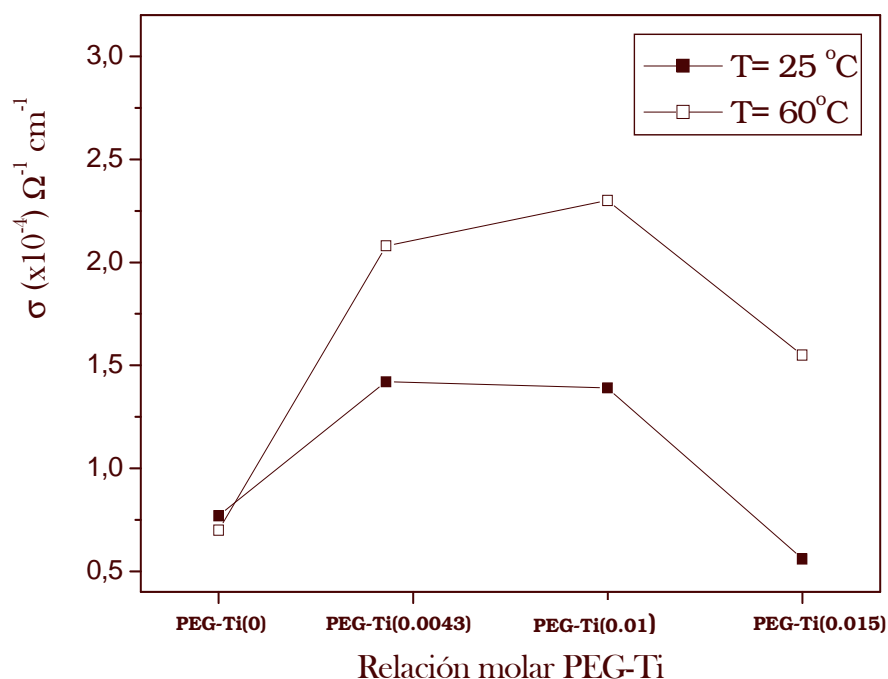


Fig.3.17. Comportamiento de la conductividad iónica de electrolitos basados en PEG-Ti, con diferentes concentraciones del compuesto de titanio.

En la figura 3.18, se muestra el comportamiento de la conductividad de electrolitos preparados con las mismas proporciones de PEG y LiI que los electrolitos de la figura 3.17, pero sin compuestos de titanio y con diferentes cantidades de HCl. Se puede observar que para cantidades pequeñas del ácido, la conductividad del electrolito mejora ligeramente, pero para cantidades mayores de 0.25 ml, ésta cae drásticamente. En el caso de 1ml de HCl (equivalente a la cantidad de ácido empleada en las muestras de la figura 3.17) la conductividad de los electrolitos decrece dos órdenes de magnitud; sin embargo, para todas las muestras de la figura 3.17, la conductividad permanece en el orden de 10^{-4} Ohms cm^{-1}

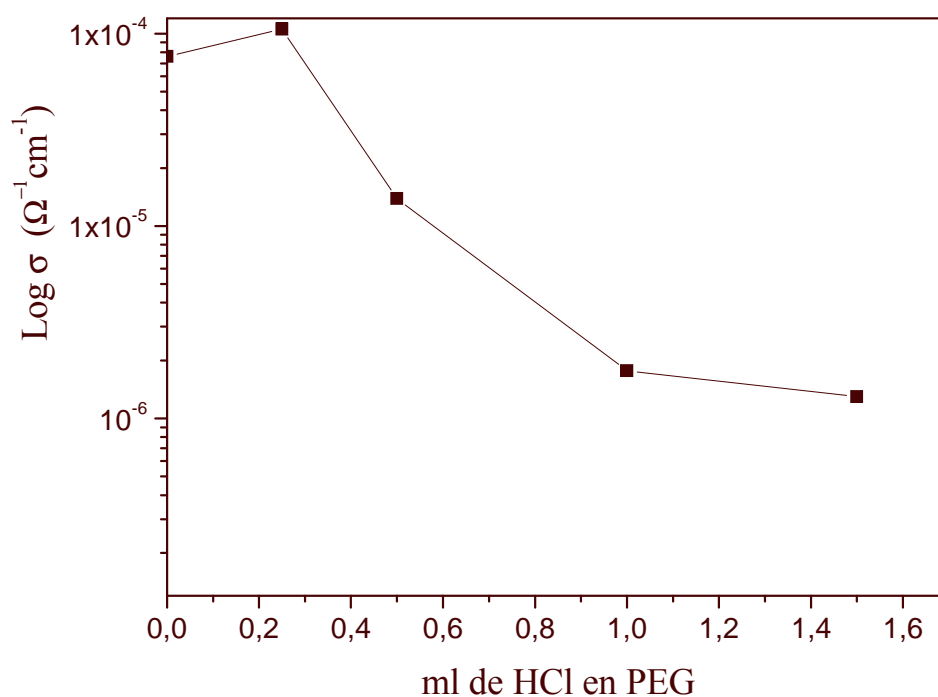


Fig.3.18. Comportamiento de la conductividad de electrolitos basados en PEG-LiI, con diferentes cantidades de ácido clorhídrico.

Con el propósito de ser aplicado en dispositivos electrocrómicos, es mejor el uso de las menores concentraciones de compuesto de titanio en el material híbrido, debido a la mayor transparencia del electrolito resultante. Fueron escogidos los dos sistemas de PEG-Ti con menores concentraciones de titanio, (PEG-Ti(0.043) y PEG-Ti(0.01), para estudiar sus conductividades eléctricas, así como, su empleo como electrolito en un dispositivo electrocrómico.

La figura 3.19 muestra el resultado del estudio de la conductividad eléctrica en función de la temperatura de las muestras de PEG simple, PEG-LiI, PEG-Ti (0.0043)-LiI y PEG-Ti (0.01)-LiI. Como la presencia de solvente 2-propanol y la humedad pudieran influir en las propiedades eléctricas de los electrolitos, los valores de conductividad fueron determinados para muestras secadas en vacío por 3 horas a 80°C (fig.3.19(b)), y comparadas con muestras sin secar (fig. 3.19(a)).

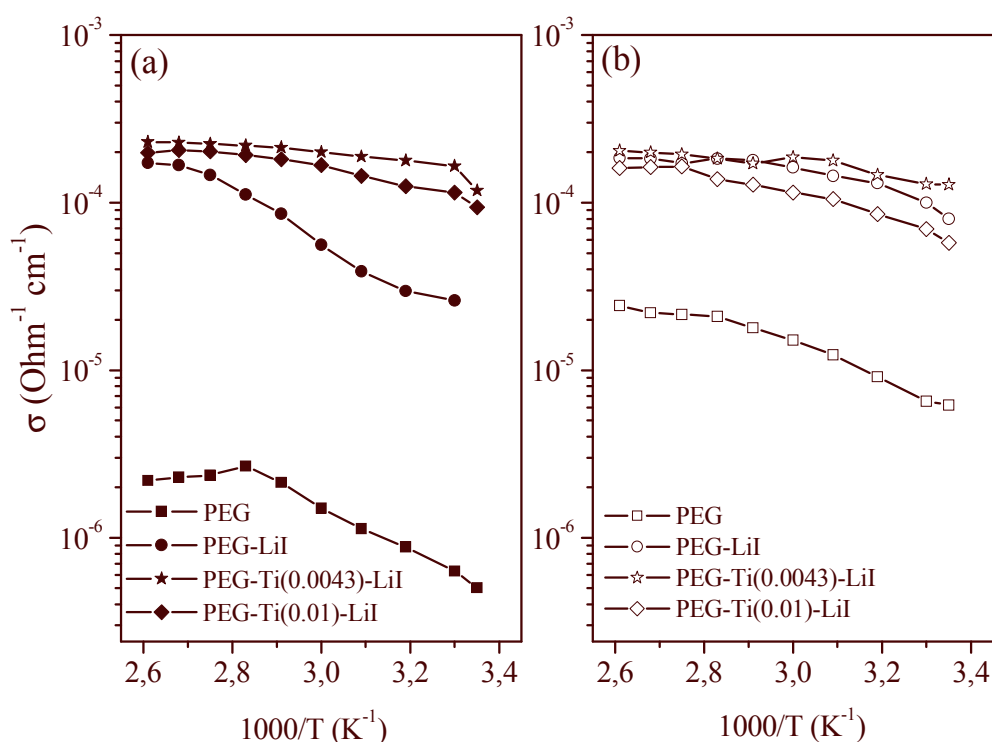


Fig.3.19. Comportamiento de la conductividad de electrolitos basados en PEG, PEG-LiI y PEG-Ti-LiI. (a) las muestras sin secar. (b) las muestras después de secado en vacío por 3 horas a 80°C

Como puede observarse, el efecto de la humedad en los electrolitos de PEG y PEG-LiI es bastante notable. Para la muestra simple de PEG, la conductividad a temperatura ambiente incrementa un orden de magnitud mediante un proceso de secado en vacío, y para el caso de PEG-LiI, la conductividad creció un 50 %. Las propiedades higroscópicas de los electrolitos de PEG-LiI deterioran su conductividad eléctrica. Sin embargo, como se indica en la figura 3.19, la conductividad eléctrica de los electrolitos basados en compuestos PEG-Ti no se altera con la presencia de solvente y humedad, y se mantiene constante alrededor del valor de 2×10^{-4} Ohms cm^{-1} a temperatura ambiente con y sin secado en vacío. Esto implica que los electrolitos poliméricos basados en materiales híbridos de PEG-Ti son estables al ambiente y no necesitan de rigurosos procesos de secado para evitar el contacto con la humedad y el oxígeno. La mayor estabilidad de los electrolitos con titanio presente pudiera deberse a la menor concentración de grupos hidroxilos dentro del material híbrido

(fig. 3.12). Las curvas del $\log \sigma$ vs $1/T$ de las cuatro muestras estudiadas muestran un comportamiento no lineal, por lo que no pueden ser ajustadas mediante la ecuación de Arrhenius. Su comportamiento se ajusta mejor a una relación de Vogel-Tammar-Fulcher, (VTF), tal como se ha mostrado en la literatura [10-11, 33], donde $\sigma \propto T^{-1/2} \exp(-E_a/k(T-T_0))$, lo cual sugiere el movimiento segmental en el polímero durante la conducción iónica. Los valores de la energía de activación, E_a pudieran ser fácilmente estimados si el valor de T_0 fuera tomado como 260 K [33]; en este caso $E_a = 0.122 \text{ kJ/mol}^{-1}$ para la muestra de PEG-Ti(0.0043)-LiI secada en vacío.

Fue determinada la conductividad de electrolitos de PEG sin compuestos de titanio, con pesos moleculares mayores, y como es de esperar, la conductividad de los mismos disminuye con el peso molecular, como puede observarse en la figura 3.20.

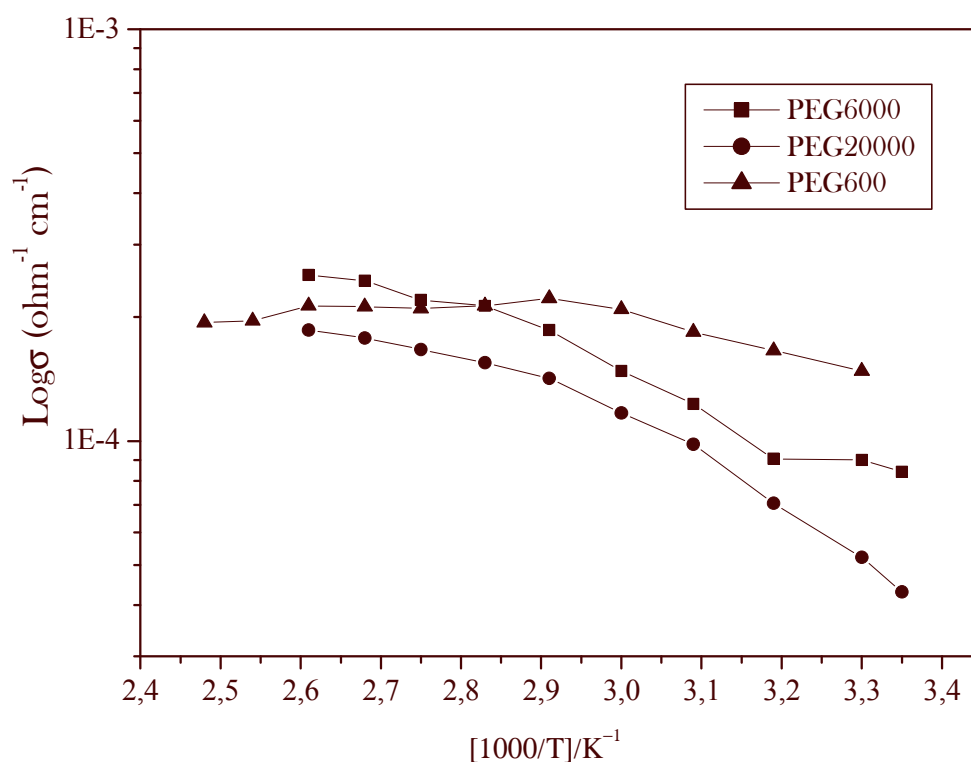


Fig.3.20. Comportamiento de la conductividad de electrolitos basados en PEG con diferentes pesos moleculares y en función de la temperatura.

Como ya se mencionó anteriormente, se realizaron ensayos preliminares con los electrolitos de PEG-Ti de mayores pesos moleculares ($M_w = 6,000, 8,000$ y $20,000$) y se encontró un mejoramiento de conductividad de los mismos, con la presencia del compuesto de titanio; sin embargo, debido a la opacidad que es obtenida posterior a este tratamiento, no se continuó su estudio, debido a que electrolitos no transparentes no son adecuados para nuestras aplicaciones de interés.

Hasta aquí se ha presentado el estudio de la conductividad iónica de los diferentes electrolitos poliméricos. La conductividad obtenida en casi todos los electrolitos estudiados fue del orden de 10^{-4} ohms cm^{-1} , valores que pueden considerarse aceptables para los fines de interés. Sin embargo, no todos mostraron el mismo comportamiento cuando fueron evaluados en dispositivos electrocrómicos, como será observado en el siguiente capítulo. El mejor comportamiento en cuanto a conductividad es obtenido para un electrolito basado en polimetilmetacrilato, ioduro de litio y propilen carbonato (PMMA-LiI-PC), el cual fue preparado como se describe en la metodología, en el capítulo 2, y cuya conductividad iónica fue encontrada en el orden de 10^{-3} ohms cm^{-1} . Debido a los mejores valores de conductividad encontrados en este electrolito, en comparación con el resto de los estudiados, consideramos que no era necesario hacer modificaciones en el mismo, ni estudios de conductividad con variaciones de parámetros. La inconveniencia en el uso del mismo está dada en sus malas propiedades mecánicas. El uso del mismo aun requiere de rigurosos trabajos de sellados en los dispositivos de interés. En todos los casos, la cantidad de HCl fue la misma. Se observa en este caso que el corrimiento del límite de absorción hacia el rojo es proporcional a la concentración de titanio en la muestra. En éste caso, el fenómeno es mayormente debido a las nuevas asociaciones formadas entre PEG y compuestos de titanio. Estos se comportan como centros de dispersión de longitudes de ondas cortas

CAPITULO 4

Dispositivos Electrocrómicos

Este capítulo tiene como mostrar el estudio de las propiedades, estructural, morfológica y óptica de las películas delgadas de WO_3 ; así como el comportamiento electrocrómico de las mismas en diferentes dispositivos construidos con algunos de los electrolitos poliméricos estudiados.

4.1. Caracterización de películas electrocrómicas de trióxido de tungsteno, WO_3 .

Durante el proceso de electrodeposición de películas delgadas de WO_3 , el color de las mismas fue cambiando gradualmente de azul claro (obtenido en un tiempo de 3 minutos) a azul más oscuro a los 10 minutos de electrodeposición. Esto indica que el óxido de tungsteno formado, en el potencial catódico aplicado, pudiera no ser estequiométrico. No obstante, dichas películas se tornan transparentes cuando son expuestas a condiciones ambientales por alrededor de 20 horas. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopia UV- VIS, XRD, SEM y AFM. A continuación se muestra el resultado de dicha caracterización.

4.1.1. Caracterización óptica (UV-VIS) de películas de WO_3 .

La figura 4.1 muestra el espectro de absorbancia y transmitancia óptica de películas de óxido de tungsteno, en el cual se comparan una película recién depositada y una después de un día de haber sido sintetizada. Se puede observar que el proceso de oxidación en aire de la muestra recién preparada (con una humedad de alrededor del 35%) reduce su absorbancia (y posiblemente su reflectancia) en la zona del visible y en la región cercana al infrarrojo, pero el valor de la brecha indirecta de energía es la misma para ambas muestras, alrededor de 3.2-3.3 eV. Este es el valor típico de brecha para materiales altamente desordenados [80]. Películas hornadas a 60°C y 100°C muestran similares espectros de

transmitancia óptica. En todos los casos se observa una transmitancia óptica de alrededor de un 80 %.

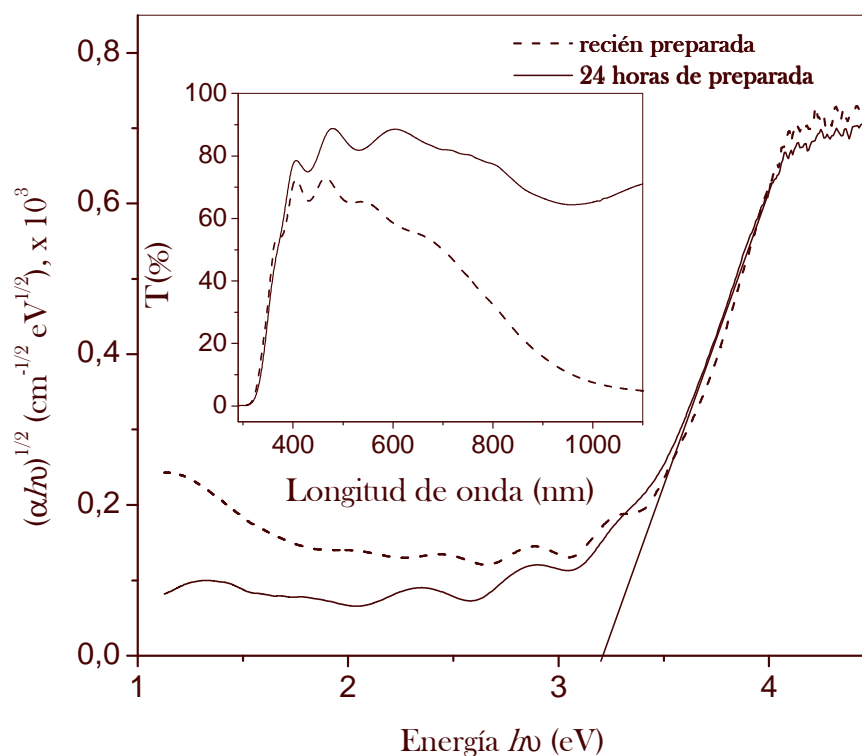


Fig.4.1. Espectro absorbancia y transmitancia de películas delegadas de óxido de tungsteno recién preparado y después de un día de preparación, sobre sustrato de ITO.

4.1.2. Caracterización estructural (XRD) de películas de WO_3 .

En la figura 4.2 se muestran los patrones de rayos X de películas de WO_3 , en los cuales se la naturaleza amorfa de las mismas. La muestra recién depositada de WO_3 exhibe un amplio pico de difracción en $2\theta \sim 26^\circ$, mientras que las películas horneadas a 60°C y 100°C muestran un pico adicional alrededor de $11-13^\circ$. De acuerdo con la literatura [44, 81], ambos picos son característicos de la naturaleza nanocrystalina de las películas de WO_3 , preparadas por deposición electroquímica. La aparición de este segundo pico solo en películas horneadas, así como, el desplazamiento positivo de la posición del pico como función de la temperatura de horneado, nos lleva a suponer la existencia de cierto orden

relativo en las mismas, producido obviamente por la temperatura en el proceso de horneado. No obstante, se ha reportado [44, 81], que la forma cristalina de WO_3 solo emerge a temperaturas mayores de 200°C .

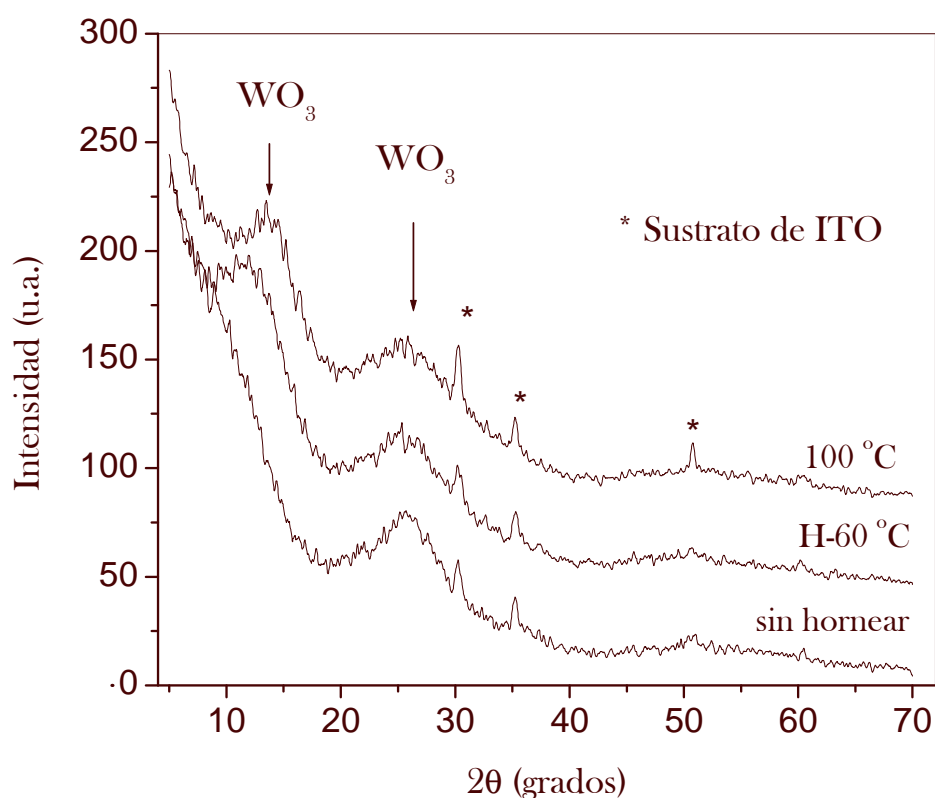


Fig. 4.2. Difracción de rayos X de películas de WO_3 , sin hornear y horneada a 60°C y a 100°C .

4.1.3. Caracterización morfológica (AFM) de películas WO_3 .

La figura 4.3, muestra imágenes de AFM tomadas para las películas de WO_3 estudiadas. También puede observarse el efecto de las bajas temperaturas de horneado en la morfología de las películas. Se observa que el tamaño promedio de los clusters de partículas en la película sin hornear es de alrededor de 30-40 nm, pero éste disminuye a aproximadamente 10 nm cuando es horneada a estas temperaturas. Los valores de rugosidad de la superficie (Rms) de las muestras fueron: 3.3 nm para la película sin hornear, 3.9 nm para la película horneada a 60°C y 2.8 nm para aquella horneada a 100°C . Significa que la rugosidad alcanza un valor máximo en un horneado a 60°C ; temperaturas de horneado mayor reducen

la rugosidad y también el área superficial activa del WO_3 . La película horneada a 60°C se observa con una distribución del tamaño de clusters más homogéneo, y con un orden relativo (Fig.4.3 (b)). Las películas horneadas a 100°C muestran una estructura más compacta o densa (Fig.4.3 (c)), y probablemente tengan una menor porosidad, comparada con las muestras sin hornear y horneada a 60°C .

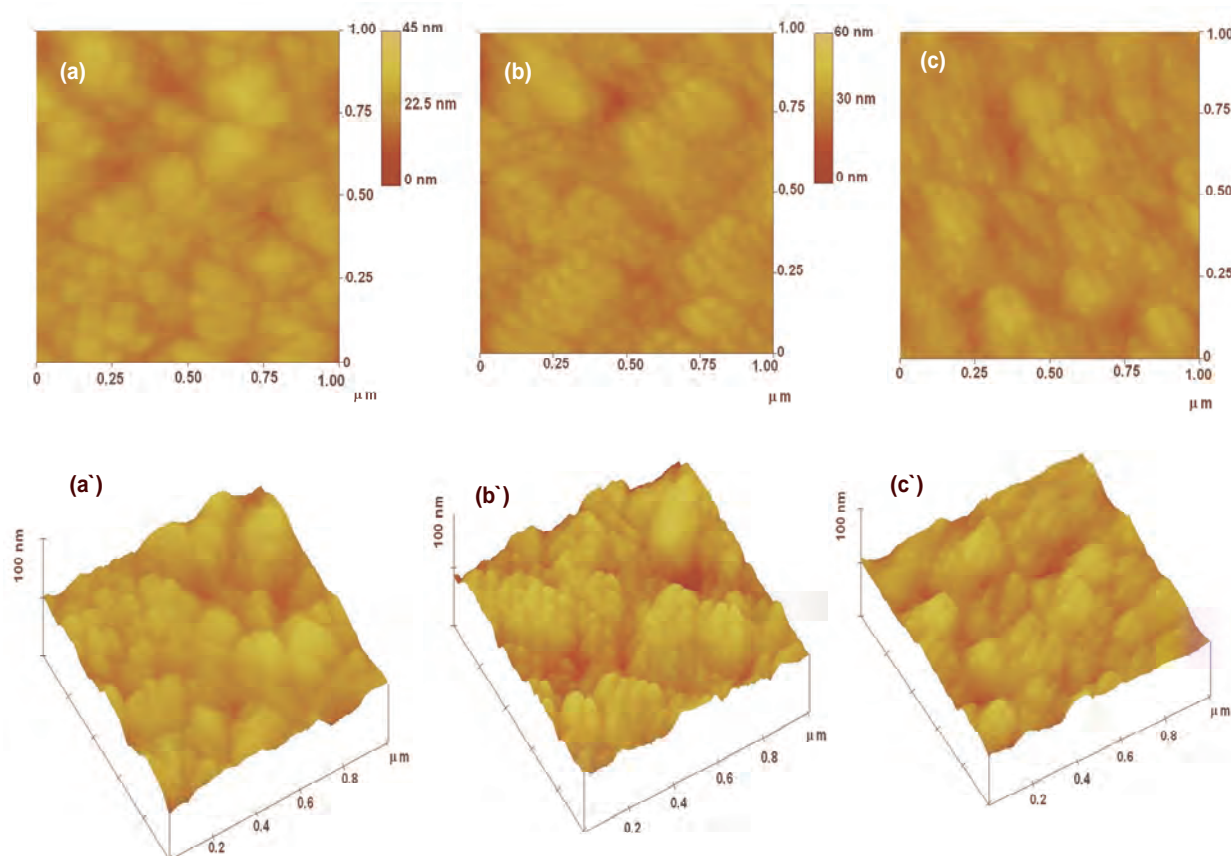


Fig.4.3. Imágenes de AFM en 2-D (a, b, c) y en 3-D (a', b', c') de películas de WO_3 electrodepositadas sin tratamiento térmico, horneadas a 60°C y horneadas a 100°C respectivamente

4.1.4. Caracterización morfológica (SEM) de películas WO_3 .

Las imágenes de la figura 4.4 confirman los resultados obtenidos por AFM, la morfología de las películas se afecta con los hornados a bajas temperaturas.

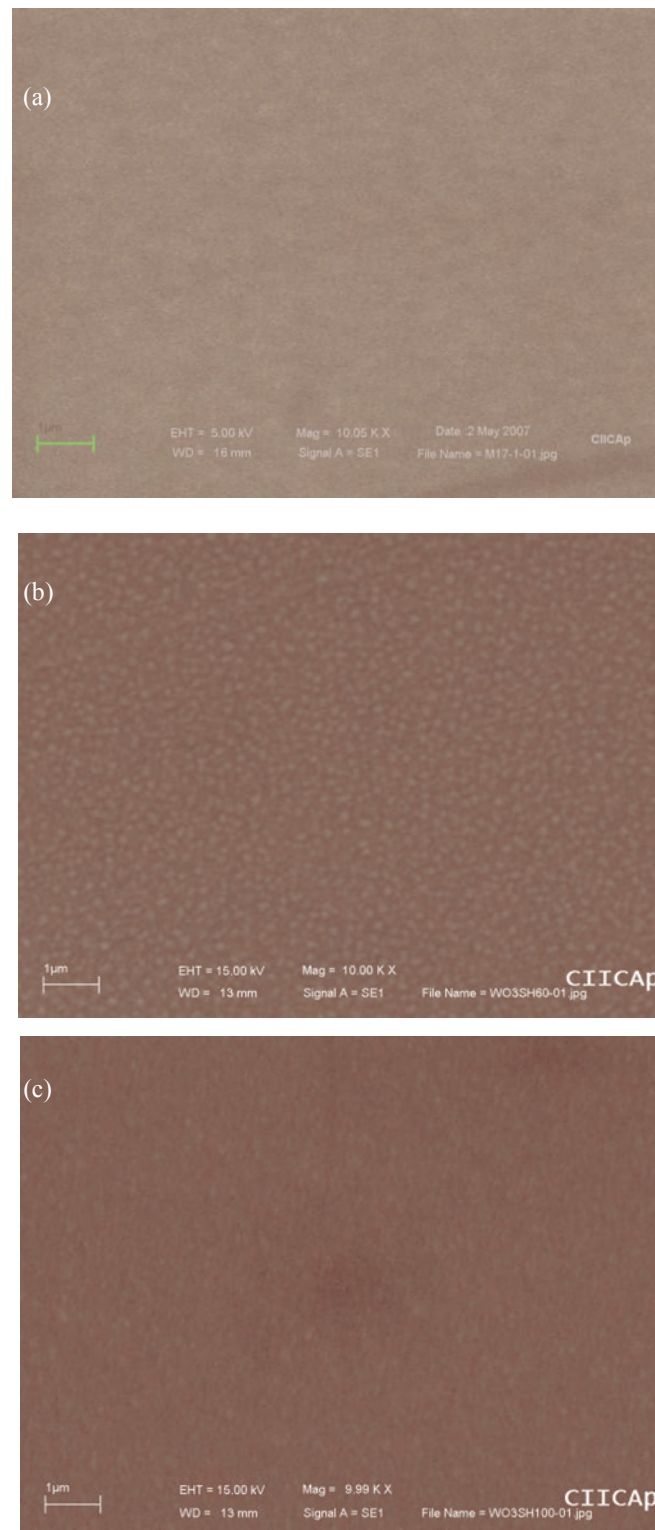


Fig.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de películas de W_0_3 . (a) sin hornear, (b) horneada a 60°C por tres horas, y (c) horneada a 100°C por una hora, en la escala de $1\ \mu\text{m}$.

4.2. Estudio de las propiedades electrocrómicas de dispositivos basados en WO₃ y diferentes electrolitos.

Las propiedades electrocrómicas de las películas de WO₃ fueron evaluadas en dispositivos construidos de la forma en que fue explicado en la sección 2.4. Los dispositivos electrocrómicos estudiados fueron construidos con diferentes electrolitos, entre ellos un electrolito líquido y con algunos de los electrolitos poliméricos estudiados. Se realizaron caracterizaciones electroquímicas y ópticas de los dispositivos electrocrómicos con los diferentes electrolitos.

4.2.1. Caracterización electroquímica de dispositivos electrocrómicos basados en WO₃ y un electrolito líquido de LiI-PC.

La figura 4.5 muestra voltogramas cíclicos de dispositivos electrocrómicos ensamblados con un electrolito líquido en una configuración (ITO/WO₃/LiI-PC/ITO). La velocidad de barrido fue de 20 mV s⁻¹ y el un rango de potenciales aplicados fue entre -0.7 a 0.8 V, comenzando desde un valor de potencial de circuito abierto y en dirección de potenciales negativos. A potenciales más negativos la corriente catódica de la celda se hace muy grande; a -1.5 V la densidad de corriente fue de -10 mA cm⁻². Los voltogramas exhiben claramente los picos catódicos y anódicos de la corriente, los cuales son atribuidos a los procesos de reducción y oxidación, con la consecuente intercalación y desintercalación de cationes Li⁺ en la película de WO₃, respectivamente. Se obtuvo una relación lineal entre el pico de corriente de oxidación y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo cual será discutido posteriormente. El color azul originado de la formación del bronce de tungsteno en el proceso de reducción del WO₃ a -0.5 V o valores de potenciales más negativos, fue observado en los tres dispositivos. Puede observarse, en la Fig.4.5, que el horneado de las películas de WO₃ influye en la posición del pico de oxidación. Para la película horneada a 100°C corresponden los potenciales de oxidación más positivos, seguido de la muestra sin hornear. Para la película horneada a 60°C el valor del potencial de oxidación está desplazado hacia valores más negativos de potenciales. Sin embargo, ésta comienza a reducirse a potenciales más positivos en comparación con las otras dos muestras.

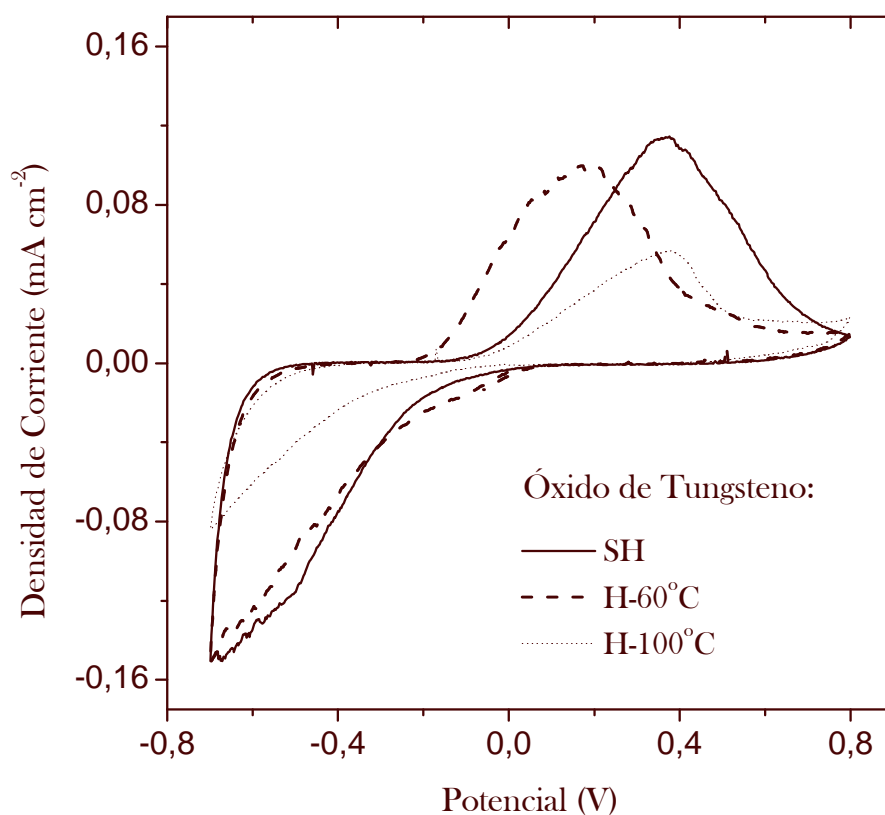


Fig.4.5. Voltagramas cíclicos de películas de WO₃ sin hornear (SH), hornear a 60°C (H-60) y hornear a 100°C; en un dispositivo con un electrolito líquido de Li-PC. Velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.

En esencia, la película hornear a 60°C muestra los menores valores de potenciales de oxidación-reducción, indicando que la misma se oxida y se reduce más rápido que la película sin hornear y la hornear a 100°C. Como se mostró en los resultados de AFM (Fig.4.3 b, b'), y SEM (Fig.4.4 b), la película hornear a 60°C muestra los más altos valores de rugosidad y los clusters más pequeños, en comparación con las películas sin hornear y la hornear a 100°C. La mayor rugosidad puede proporcionar una mayor interfase entre WO₃ y el electrolito, y consecuentemente incrementar la interacción WO₃-Li⁺, lo cual ayuda a reducir el potencial redox de la película electrocrómica.

4.2.2. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO_3 y un electrolito líquido de LiI-PC.

El cambio de color debido a la electropolarización de películas de WO_3 es manifestado en la figura 4.6. En dispositivos con películas no horneadas y un electrolito líquido, el espectro de absorbancia después de reducir la película electrocrómica con un voltaje de -1.5 V (proceso de coloración) es muy diferente al espectro obtenido para el caso de una película oxidada con polarización de $+0.8\text{ V}$ (proceso de emblanquecimiento). La reducción de WO_3 induce a una nueva transición energética indirecta permitida, con una brecha de energía de 2.6 eV , además de mantener la transición a la cual corresponde un valor de energía de alrededor de 3.2 eV , valor que correspondiente también a la brecha de energía del óxido en su estado transparente.

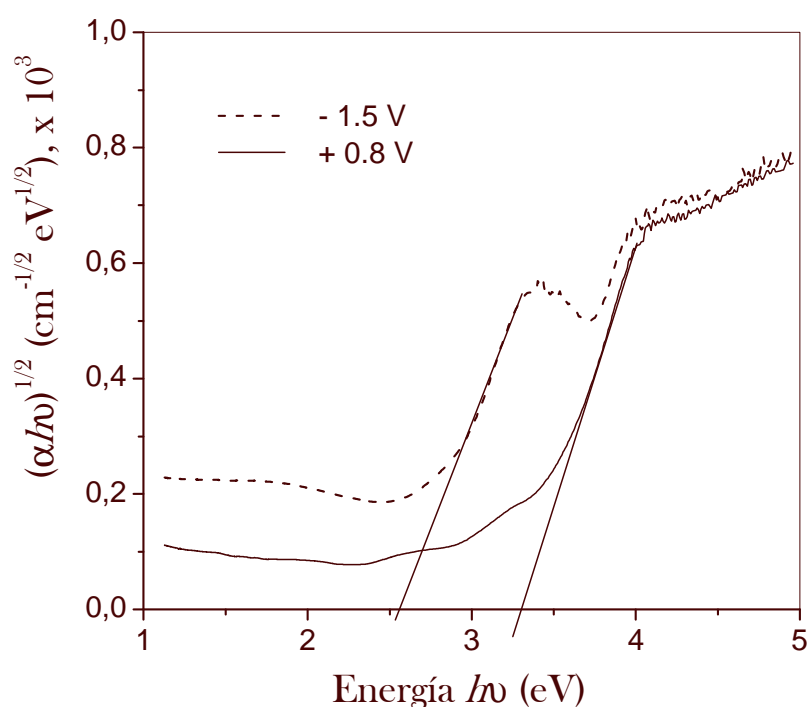


Fig. 4.6. Espectro de absorbancia de un dispositivo electrocrómico de configuración: ITO/ WO_3 -SH/LiI-PC/ITO, a polarización de -1.5 V y 0.8 V .

Aparentemente el WO_3 reducido electroquímicamente muestra el mismo color azul que las películas recién depositadas; sin embargo, son electrónicamente diferentes.

En el primer caso, el color azul es debido a la creación de una nueva transición energética inter-bandas, dentro de la brecha de energía o banda prohibida de WO_3 . En el segundo caso, películas recién preparadas, el color azul, al parecer, se debe a la formación de un óxido de tungsteno no estequiométrico, el cual es inestable en el aire.

La figura 4.7 muestra la modulación de la transmitancia óptica (procesos de coloración y emblanquecimiento), a 650 nm, de los dispositivos estudiados. Se escogió como potencial de reducción -1.5 V en vez de -1.0 V con el propósito de comparar con los dispositivos con electrolitos poliméricos.

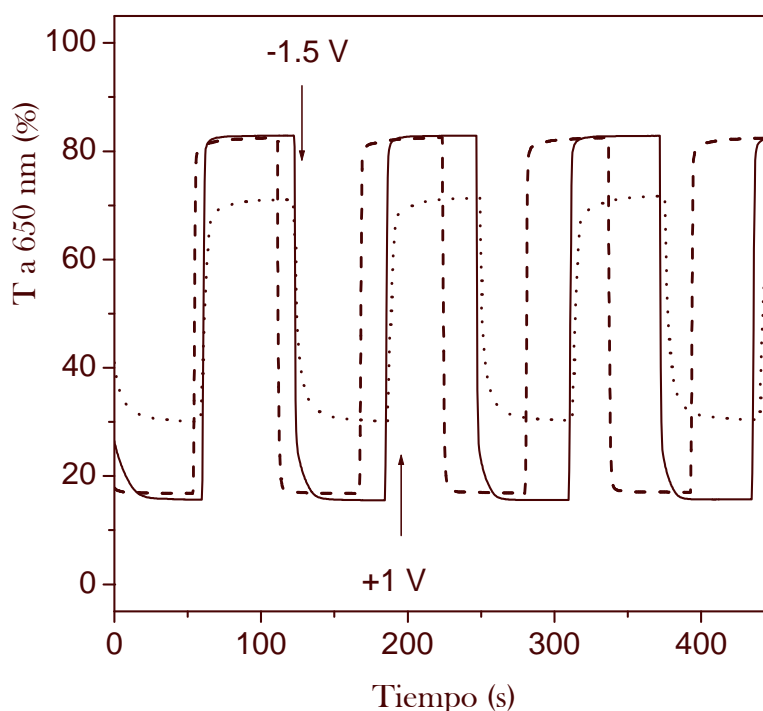


Fig. 4.7. Variación de la transmitancia óptica de las películas de WO_3 (— SH, ---- H-60 y H-100; un electrolito líquido de LiI-PC.

Puede observarse que el cambio de transmitancia óptica (ΔT) entre los estados coloreado y transparente es similar para las películas sin hornear y horneada a 60°C , alrededor de un 66

% La diferencia está en las velocidades de los procesos de oxidación y reducción, donde la película sin hornear se tarda más en alcanzar el valor de equilibrio de la transmitancia óptica en -1.5 V. Una posible explicación para este fenómeno, pueden venir del hecho de que las películas H-60 muestran los mas bajos potenciales de oxidación reducción, tal como fue observado en la figura 4.5, lo cual ayuda a incrementar la velocidad de modulación óptica. En esencia esto puede ser resultado de la ganancia en orden estructural y, por tanto, una mejor interconexión eléctrica en la red del óxido, mediante el proceso de horneado, además de su mayor superficie de contacto en la interfase electrodo/electrolito. Para las películas de WO₃ horneadas a 100°C (H-100), se encontró un contraste óptico del 41 % en el intervalo de potenciales aplicados, y, al mismo tiempo, las menores velocidades de cambio de las propiedades ópticas, comparada con las otras dos muestras (SH y H-60), debido muy probablemente a su mayor densidad o estructura compacta. Considerando los resultados de mayores potenciales redox observado en la figura 4.5, y la menor velocidad de cambio en la transmitancia óptica (figura 4.7), es razonable esperar un lento comportamiento en la cinética óptica de los dispositivos con la película H-100.

De los transcientes de transmitancia óptica (figura 4.7) se observa, en todos los dispositivos, que la cinética de coloración (reducción del WO₃) es más lenta que la cinética de decoloración (proceso de oxidación), debido a los diferentes mecanismos que gobiernan ambos procesos. En la literatura se sugiere que el proceso de coloración (reducción) es controlado por la densidad de corriente de intercambio en la interfaz electrodo WO₃ – electrolito, en cambio, el proceso de decoloración es gobernado por una corriente de difusión de iones Li⁺ en un espacio de carga limitado [41]. La figura 4.8 muestra un ejemplo de los ajustes realizados a los datos obtenidos experimentalmente de las curvas mostradas en la figura 4.7. Se encontró que, en el proceso de coloración (reducción), el mejor ajuste es logrado mediante una ecuación del tipo:

$$\Delta T_{coloration} = A_{red}^{dif} \left[1 - \exp\left(-t / \tau_{red}^{dif}\right) \right] + A_{red}^{ex} \left[1 - \exp\left(-t / \tau_{red}^{ex}\right) \right] \quad (4.1)$$

donde el superíndice *dif* representa el proceso de difusión de los iones litio, el superíndice *ex* representa el proceso de intercambio de cargas, el subíndice *red* significa reducción, y *A* es un factor que da cuenta de la proporción de realización de los procesos mencionados. El proceso de oxidación puede ser ajustado mediante:

$$\Delta T = A_{ox}^{dif} \left[1 - \exp\left(-t / \tau_{ox}^{dif}\right) \right] \quad (4.2)$$

donde el subíndice *ox* significa oxidación. El parámetro τ en las ecuaciones 4.1 y 4.2, es el intervalo de tiempo en el cual la curva de transiente óptico se aproxima al 63% de su valor de equilibrio; y se consideran mediciones de la velocidad del cambio de color en los procesos redox. La tabla 4.1 resume los valores de *A* (en porcentaje) y de τ (en segundos) para los tres dispositivos de WO₃ con electrolito líquido. Mediante un análisis de los valores de τ_{ox}^{dif} se observa que las películas SH y H-60 muestran tiempos de oxidación cercanos de alrededor de 1 segundo; mientras que la película H-100 mostró un tiempo de oxidación mayor (cercano a los 3 segundos).

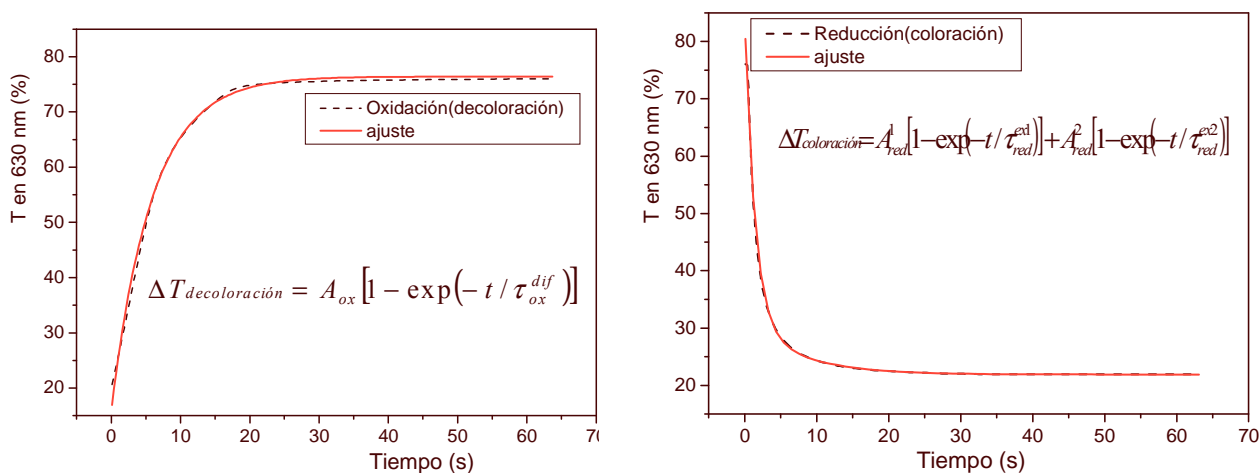


Fig. 4.8. Ajustes de curvas de transcientes ópticos de la muestra de óxido de tungsteno sin hornear.

La cinética de coloración está compuesta de procesos de transferencia y transporte de cargas: las bajas corrientes de intercambio o inserción de iones Li⁺ (grandes valores de τ_{red}^{ex}) en la interfaz electrolito/WO₃ y rápida difusión (pequeños valores de τ_{red}^{dif} y τ_{ox}^{dif})

dentro de la película electrocrómica. Si el proceso de coloración es gobernado por una corriente producida por especies iónicas cargadas, de espacio de carga limitado y electrones, como se sugiere en [41, 80], la lenta velocidad de difusión de iones Li^+ (grandes valores de τ_{ox}^{dif}) en películas de WO_3 de tipo H-100 podría ser consecuencia de la mayor densidad de la película, tal como se comenta en la literatura [82].

En caso de la cinética de coloración, son necesarios dos términos exponenciales para el ajuste de las curvas de transiente óptico de los diferentes dispositivos. Este hecho puede sugerir que la superficie del óxido de tungsteno puede no ser energéticamente homogénea para la intercalación de iones Li^+ ; de un 89 a 100 % corresponden a procesos con rápidas velocidades de transferencia de carga ($\tau_{red}^{ex 1}$ varía de 0.43 a 3.13 segundos) y solo de un 11 a 0 % corresponden a procesos con lentas velocidades de transferencia de carga ($\tau_{red}^{ex 2}$, desde 0 a 18.2 segundos). Para el electrolito líquido, las películas H-60 mostraron un potencial interfacial más homogéneo en comparación con la película SH y H-100, posiblemente debido a sus más pequeñas estructuras de clusters (Fig.4.3b y b'). Y las muestras H-100 mostraron las menores velocidades de cambio en las propiedades ópticas, tanto en el proceso de oxidación como en el de reducción. Se ha observado que la superficie con estructura relativamente compacta de las películas de H-100 conducen a una mayor potencial para la intercalación de iones Li^+ en la interfase electrolito/ WO_3 . En resumen, se ha observado que el tratamiento térmico puede optimizar la velocidad de inserción de iones Li^+ ; en la película de WO_3 horneada a 60°C , muestra los menores valores de τ_{red}^{ex} y τ_{ox}^{dif}), debido a su mayor homogeneidad en el potencial de la interfase, y también a su mayor rugosidad o área específica, y consecuentemente la mayor área de contacto entre el electrolito y la superficie de WO_3 . Pero el tratamiento térmico conduce a la obtención de películas más compactas cuando la temperatura de horneado es igual o mayor de 100°C , incrementándose el tiempo de difusión del ión tanto en los procesos de reducción como en los de oxidación.

Tabla 4.1. Parámetros electrocrómicos del dispositivo basado en un electrolito líquido. Transiente óptico medido a 650 nm. Potencial de reducción: -1.5 V y potencial de oxidación : 1 V.

WO ₃	Tiempo de coloración (s)		Tiempo de decoloración $n \tau_{ox}^{dif}$ (s)	Ti (%)	Tc (%)	ΔOD	Carga (Ccm ⁻²)	η_c (cm ² C ⁻¹)
	$\tau_{red}^{ex 1}$ (A)	$\tau_{red}^{ex 2}$ (A)						
SH	0.43 (92%)	5.85 (8%)	1.25	82.91	15.63	0.72	0.03	24.0
H-60	1.01 (100%)	0 (0%)	0.92	82.39	17.13	0.68	0.029	23.4
H-100	3.13 (89%)	18.21 (11%)	2.86	71.34	30.11	0.37	0.023	16.1

Otro parámetro de suma importancia, que también describe el comportamiento electrocrómico es la eficiencia de coloración (η_c), definida por la ecuación 1.18, como el radio de la variación de la densidad óptica y la carga consumida (Q) por unidad de área del electrodo. En la tabla 4.1 también se muestran los resultados de las eficiencias de coloración calculadas para los tres dispositivos electrocrómicos estudiados con el electrolito líquido. La densidad de carga catódica fue determinada mediante una técnica de pulsos de potencial (cronoamperometría), aplicando un potencial fijo de -1.5 V por 20 segundos. Los valores hallados de eficiencia de coloración, de 24.0 a 16.1 cm²C⁻¹, fueron relativamente bajos en comparación con el valor reportado para un sistema de 3 electrodos, donde el volumen del electrolito es mucho mayor [44-45]. La diferencia puede ser originada por la geometría ensanwichada del dispositivo, la cual causa un gran consumo de carga por la película de WO₃ durante el proceso de cambio de color de la misma (Fig.4.5).

4.2.3. Caracterización electroquímica de dispositivos electrocrómicos basados en WO_3 y un electrolito con un gel polimérico de PMMA-LiI-PC.

La figura 4.9 muestra la caracterización electroquímica de dispositivos de WO_3 con un electrolito tipo gel polimérico, en una configuración ITO/ WO_3 /PMMA-LiI-PC/ITO. Las curvas de corriente-potencial fueron registradas a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en un intervalo de -1.0 a 0.8 V . Los picos de oxidación, en estos casos, fueron alrededor de 0.3 - 0.7 V , y los mismos mostraron un corrimiento positivo con la temperatura de horneado. En caso de la reducción, el color azul es observado a valores más negativos de potencial (alrededor de -0.6V) comparados con los dispositivos con electrolito líquido (-0.5 V). Significa que la presencia de PMMA en los electrolitos induce mayores potenciales redox para las tres películas.

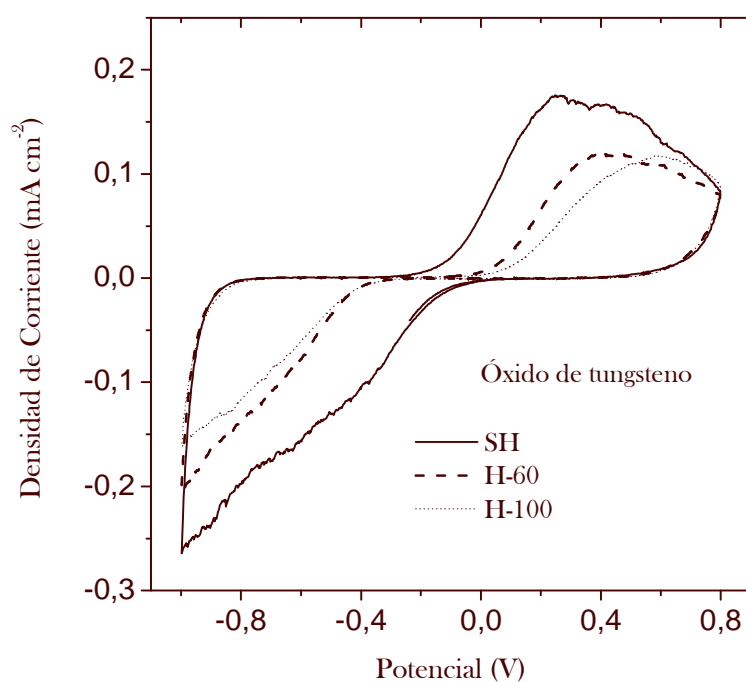


Fig. 4.9. Voltagramas cíclicos de películas de WO_3 sin hornear (SH), hornada a 60°C (H-60) y hornada a 100°C ; en un dispositivo con un electrolito líquido de Li-PC. Velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} .

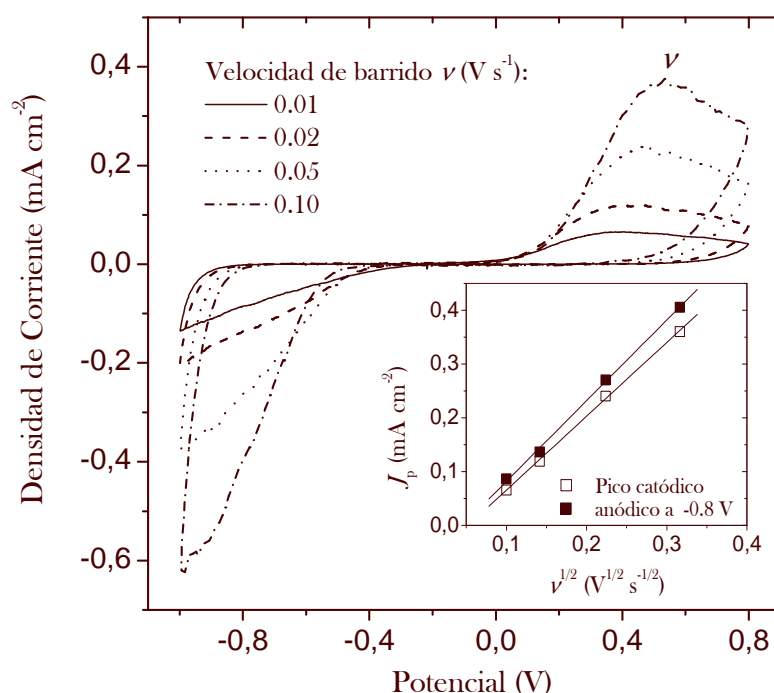


Fig. 4.10. Voltagrama cíclico de un dispositivo con WO_3 H-60°C, y electrolito gel polimérico (Li-PMMA-PC) para diferentes velocidades de barrido: 10, 20, 50 y 100 mV s^{-1} . Insertado: Densidad de corriente del pico (J_p) catódica y anódica en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

El electrocromismo de WO_3 en diferentes electrolitos deben ser acompañado de procesos de transporte de masa (Li^+) en los sistemas electrocromicos, los cuales pueden ser probados si la relación entre el pico de corriente de oxidación (J_p) y el cuadrado de la velocidad de barrido (v) tiene un comportamiento lineal en los voltagramas cíclicos [82], dada por la relación de Levich. Esta relación es válida para todos los tipos de películas (SH, H-60°C y H 100°C) y electrolito (líquido y gel polimérico), la diferencia consiste en que el valor de potencial para el pico de oxidación se corre 0.2 V negativamente cuando se emplea un electrolito líquido. La figura 4.10 muestra el caso de la película horneada a 60°C, con el polímero gel electrolito.

La figura 4.11 muestra el primer ciclo y el ciclo número 100 de los voltagramas de dispositivos de WO_3 con películas sin hornear y horneada a 60°C, y electrolito de tipo gel

polimérico. Los dispositivos con películas sin hornear pierden alrededor de un 25 % de su capacidad electroquímica después de 100 ciclos, y la película horneada muestra la tendencia contraria.

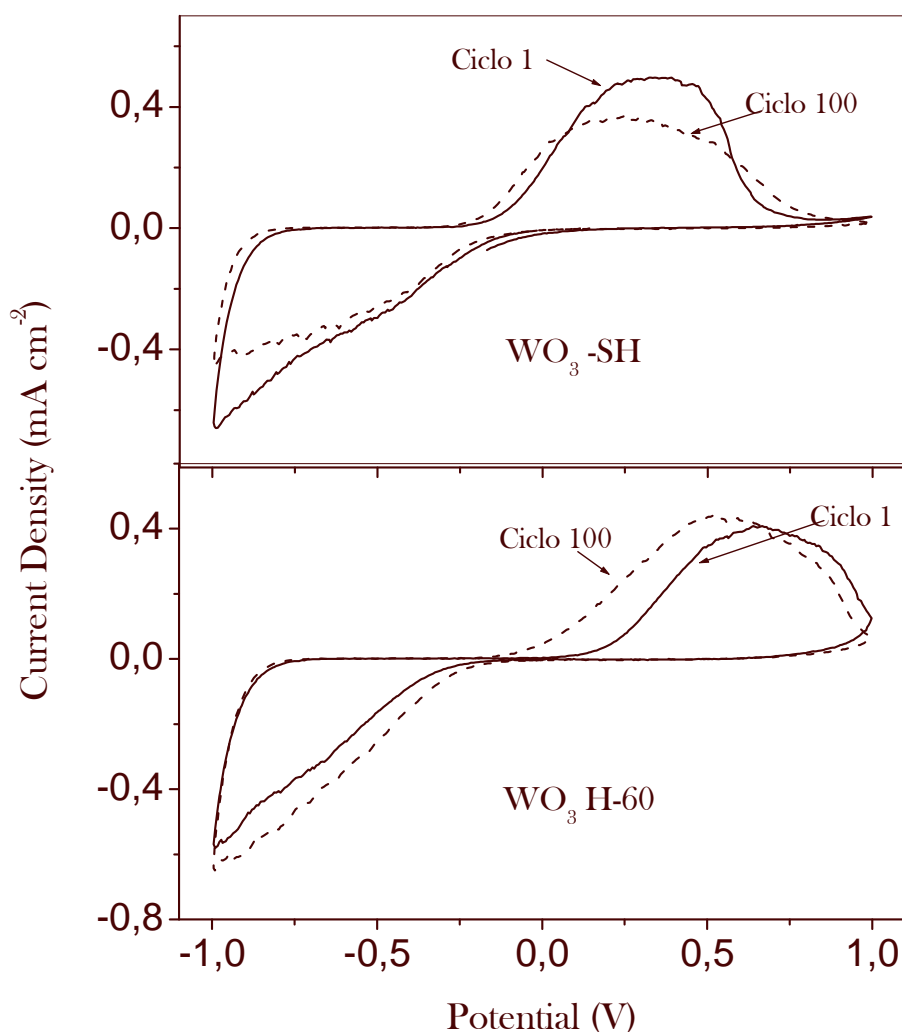


Fig. 4.11. Voltagramas cíclicos correspondientes al ciclo 1 y ciclo 100 de dispositivos electrocrómicos con películas de WO₃ sin hornear (SH) y horneada a 60°C y electrolito de PMMA-Li-PC; con una polarización de -1 V y 1V, velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹.

Esto sugiere que la humedad en WO₃ acelera la velocidad de cambio de las propiedades ópticas (tabla 4.2), pero deteriora la estabilidad a largo plazo del dispositivo. La película horneada a 100°C mostró una estabilidad similar a la encontrada en la película horneada a

60°C. Como conclusión se encontró que las bajas temperaturas de horneado benefician la estabilidad de los dispositivos electrocrómicos de WO_3 .

4.2.4. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO_3 y un electrolito con un gel polimérico de PMMA-LiI-PC.

En lo concerniente a la cinética óptica, se observa en la figura 4.12 un contraste óptico mayor del 50% en los tres dispositivos electrocrómicos con el electrolito gel polimérico.

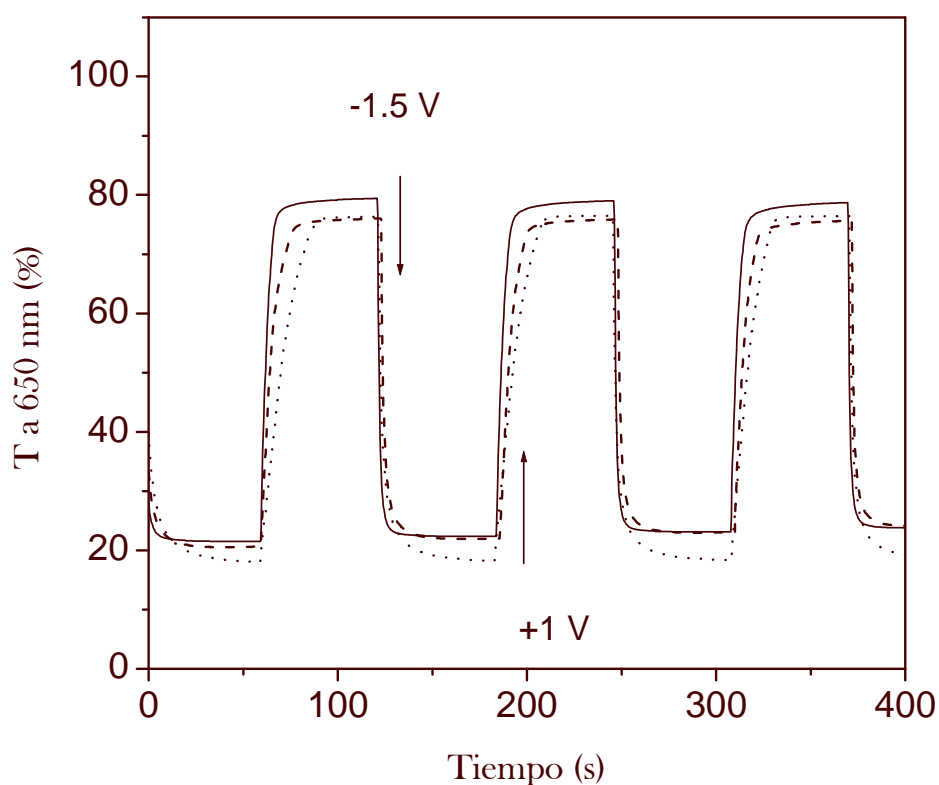


Fig. 4.12. Variación de la transmitancia óptica de las películas de WO_3 (— SH, ---- H-60 y H-100; un electrolito gel polimérico de PMMA-LiI-PC).

La eficiencia de coloración de los tres dispositivos (tabla 4.2), es mejor que en los dispositivos de WO_3 con electrolito líquido, debido a la menor densidad de corriente observada en el proceso de coloración; estas fueron de 40.7 para la película sin hornear, de 96.4 para la horneada a 60°C, y 85.3 para la película horneada a 100°C. El relativamente

más bajo contraste óptico observado en los dispositivos electrocrómicos basados en el gel polimérico, en comparación con el de los dispositivos con electrolito líquido se debe a los mayores potenciales redox requeridos en el sistema polimérico (Fig.4.9); el sistema polimérico requiere de 0.2 V adicional para alcanzar el mismo contraste óptico que los dispositivos con electrolito líquido. Otro efecto importante del polímero electrolito en el comportamiento electrocrómico de las películas de WO₃ es la velocidad de emblanquecimiento. La tabla 4.2 muestra que los dispositivos con el gel tienen mayores valores de τ_{ox}^{dif} para las tres muestras, en comparación con los dispositivos con el electrolito líquido (tabla 4.1). Esto sugiere que la menor conductividad iónica en el gel electrolito que causa una más lenta difusión del ión Li⁺ en un espacio de carga limitado dentro del electrodo electrocrómico. Nuevamente, las películas H-100 de WO₃ tienen los mayores tiempos de emblanquecimiento debido a su morfología más compacta. Para los análisis de la cinética de coloración, los dispositivos basados en gel polimérico mostraron similar comportamiento que los dispositivos con electrolito líquido. El proceso de intercambio de cargas en la interfase electrodo/electrolito fue más rápido para las películas SH y H-60, lo cual es sugerido por su menor potencial de intercalación. Las películas H-100 igualmente exhiben los procesos más lentos de intercambio de cargas.

Tabla 4.2. Parámetros electrocrómicos del dispositivo basado en un electrolito Gel polimérico Transiente óptico medido a 650 nm. Potencial de reducción: -1.5 V y potencial de oxidación : 1 V.

WO ₃	Tiempo de coloración (s)		Tiempo de decoloración $n \tau_{ox}^{dif}$ (s)	Tt(%))	Tc(%))	ΔOD	Carga) (Ccm ⁻²)	η_c (cm ² C ⁻¹)
	$\tau_{red}^{ex 1}$ (A)	$\tau_{red}^{ex 2}$ (A)						
SH	1.26 (100)	0 (0%)	3.40	79.46	21.37	0.57	0.014	40.7
H-60	1.40 (86%)	7.36 (14%)	5.34	76.95	21.86	0.54	0.0056	96.4
H-100	1.80 (56%)	11.3 (44%)	19.1	55.49	12.46	0.64	0.0075	85.3

Por otro lado, tanto los dispositivos con electrolito líquido, como los dispositivos con el gel electrolito mostraron muy buena reversibilidad y estabilidad ante los ciclos de voltajes aplicados y en los tiempos de voltaje aplicados, al menos para 100 ciclos.

4.2.5. Determinación del coeficiente de difusión de iones Li⁺ en WO₃, en un dispositivo con un electrolito de PMMA-LiI-PC.

Las tablas 4.1 y 4.2 muestran que el tiempo de respuesta en oxidación de los dispositivos electrocromicos de WO₃ es controlado por la difusión. El coeficiente de difusión de iones Li⁺ en la película de WO₃ para dispositivos con electrolito líquido, y dispositivos con electrolito sólido fue determinado por la técnica de titulación galvanostática intermitente (GITT), cuya teoría fue desarrollada por Weppner y Huggins [83]. La técnica es basada en mediciones de cronopotenciometría, donde los iones Li⁺ son intercalados aplicando una corriente constante en un periodo de tiempo limitado. Cuando la corriente es interrumpida, el potencial adquiere un nuevo valor de estado estable (potencial de equilibrio), y se repite el ciclo hasta cubrir un intervalo de interés. Las variaciones del potencial en el tiempo y las variaciones del potencial con la composición del compuesto de intercalación, son registradas en un gráfico de potencial contra tiempo, donde estas magnitudes pueden ser determinadas, y el coeficiente de difusión puede ser calculado mediante:

$$D = \frac{4d^2}{\pi\tau} \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right) \quad (4.3)$$

Donde ΔE_s representa el cambio en el voltaje del estado estable como resultado del pulso de corriente (variación del potencial con la composición del compuesto de intercalación), ΔE_t es el cambio total en el voltaje durante el paso de una corriente constante (variación del potencial en el tiempo), después de eliminar la caída ohmica, d es el espesor de la película de WO₃, y τ es el período de aplicación del pulso de corriente. Los coeficientes de difusión de iones Li⁺ en WO₃ fueron determinados para dispositivos con gel electrolito, y los valores hallados fueron de $1.98 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para películas de WO₃ sin hornear, $8.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para las películas H-60 y $4.76 \times 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para las películas H-100.

Aunque los dispositivos de WO_3 estudiados con el gel polimérico mostraron, en general, excelentes propiedades electrocrómicas, los geles poliméricos muestran deficientes propiedades mecánicas, y para su uso es necesario rigurosos procesos de sellado del dispositivo.

4.2.6. Caracterización electroquímica de dispositivos electrocrómicos basados en WO_3 y un electrolito polimérico de PEO-LiI-ACN.

Los dispositivos ensamblados con un electrolito sólido polimérico fueron igualmente caracterizados electroquímicamente, figura 4.13. La figura muestra 1 ciclo de voltaje aplicado de -1.5 V a 1V, y una velocidad de barrido de 100mV/seg. Puede observarse un comportamiento de los dispositivos similar que en el caso de un electrolito líquido, en donde, los menores valores de potenciales redox se establecen para películas H-60, y los mayores potenciales para las películas H-100. Para la película horneada a 100°C, las corrientes obtenidas en los procesos de oxidación y reducción son menores, por tanto la carga obtenida para los potenciales redox aplicados, también es menor. Las reacciones de oxidación reducción en estos dispositivos ocurren a potenciales aún mayores que los observados en los dispositivos con electrolito líquido y gel polimérico. La formación del bronce de tungsteno (azul) ocurre para potenciales alrededor de -1.2 V, en el caso de las películas sin hornear y la horneada a 60°C; sin embargo, para la película horneada a 100°C es necesario aplicar un potencial mayor para observar cambio de coloración.

Como es de esperar, para dispositivos sólidos, los procesos de oxidación y reducción ocurren más lentamente que en dispositivos construidos con el electrolito líquido y con un gel polimérico, debido probablemente a los diferentes mecanismos de conducción iónica, y por tanto a las distintas movilidades del ión Li^+ en los diferentes medios electrolitos. En medio sólido la movilidad del ión Li^+ es menor y, como consecuencia, no se observa adecuada reversibilidad ante los ciclos de voltaje aplicados.

En este caso, las corrientes disminuyen con los ciclos de voltaje, y por tanto, los ciclos de carga y descarga de la película electrocrómica no se completan.

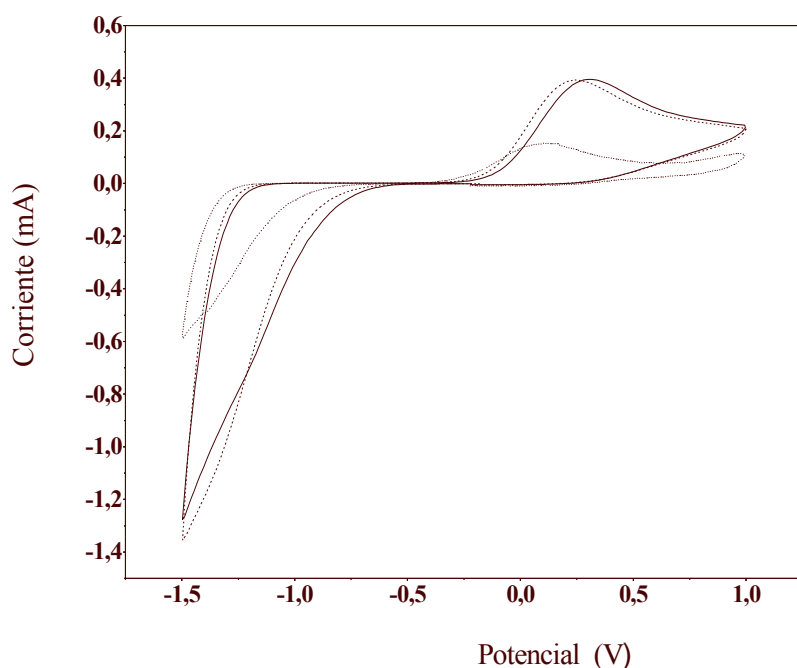


Fig. 4.13 Voltagrama cíclico en dispositivos sólidos. Barrido de potencial de -1.5 V y 1 V, velocidad de 100mv/seg, de películas electrodepositadas de WO_3 (a)---película sin hornear (SH), (b)___película hornearada a 60°C (H-60), (c) ...película hornearada a 100°C (H-100) .

4.2.7. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO_3 y un electrolito polimérico de PEO-LiI-ACN.

Para dispositivos con electrolito sólido de PEO-LiI-ACN, el cambio de transmitancia óptica con el voltaje aplicado se muestra en la figura 4.14. Como es sabido, el tiempo de respuesta del proceso electrocrómico está determinado por la velocidad de la transferencia de cargas y el transporte de masa, y en este caso, el electrolito juega un papel importante. Como es de esperarse, la cinética de la reacción redox de dispositivos con electrolitos sólidos es mucho más lenta que con electrolitos líquidos, debido, probablemente, a la menor conductividad iónica del electrolito polimérico. Para un tiempo de reacción de 60 segundos cada proceso, y una variación de voltajes entre -1.5V y 1V, la película electrocrómica muestra un cambio en la transmitancia óptica ($\Delta T\%$) del

49% para la película no horneada y un 51% para la película horneada (60°C), las cuales se consideran valores aceptables. Sin embargo, tiempos de aplicación de voltajes de 60 segundos no son suficientes para mantener un contraste óptico estable en el tiempo, para estos casos se pierde alrededor del 20 % del cambio en la transmitancia óptica, después de 20 ciclos de voltaje aplicado. Los dispositivos no muestran adecuada reversibilidad en el tiempo de los ciclos de voltaje aplicados, y como resultado tampoco se observa buena estabilidad en el tiempo al aplicar ciclos de voltajes. Para la película horneada, la reacción de oxidación es más lenta, (~ 52 seg.), comparada con la película no horneada (~ 30seg.), en cambio, la reducción se realiza en tiempos relativamente iguales en ambas películas ~ de 24 seg. La película horneada a 100°C muestra menor cambio en la transmitancia óptica comparada con las otras películas, y su cinética de reacción es igualmente lenta.

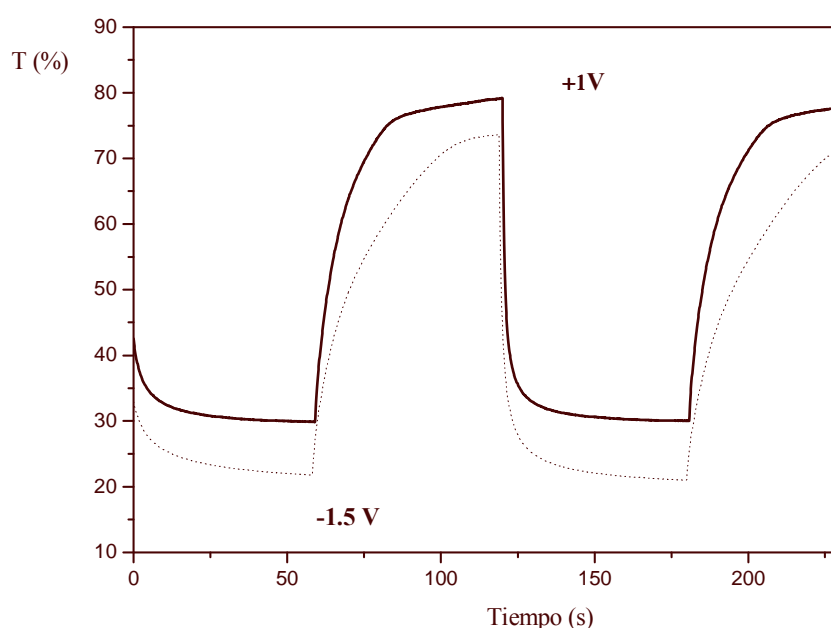


Fig. 4.14 Cambio en la transmitancia óptica de películas de WO₃ cicladas variando el voltaje entre -1.5 V y 1 V para 60 segundos cada voltaje aplicado; $\lambda=650$ nm, electrolito sólido (PEO-LiI-ACN). (a) —Películas sin hornear (SH), (b)películas horneada a 60°C H-60.

Para potenciales muy positivos alrededor de 1V y mayores que este, se observa una coloración amarillenta después del tercer ciclo de oxidación- reducción, la cual pudiera

atribuirse a la oxidación de yoduros a yodo, para la cual, el polímero es un medio favorable. Teniendo en cuenta este suceso pudiera justificarse la oxidación más lenta en estos dispositivos, a diferencia del dispositivo líquido, mediante la ocurrencia de competencias de procesos oxidativos. Debido a la no reversibilidad, estabilidad y lenta respuesta cinética de estos dispositivos, y no fueron determinados los otros parámetros electrocrómicos.

4.2.8. Caracterización óptica de dispositivos electrocrómicos basados en WO_3 y un electrolito polimérico de PEG-LiI y PEG-Ti-LiI.

Los estudios realizados con estos electrolitos poliméricos fueron enfocados a la caracterización óptica. La respuesta electroquímica de los dispositivos con dichos electrolitos, es muy parecida a la obtenida con el gel polimérico, sin embargo, estos electrolitos no presentan los problemas de los geles en cuanto a durabilidad, pues los electrolitos basados en PEG son preparados libre de solvente orgánico de bajo peso molecular. En este caso, la sal es disuelta en el propio polímero.

Tal como ha sido mencionado anteriormente, el funcionamiento de un dispositivo electrocrómico está íntimamente ligado a las propiedades ópticas y eléctricas de la película de WO_3 , pero además, a las propiedades eléctricas del electrolito. En la figura 4.15 se muestra una comparación de los espectros de transmitancia óptica de tres dispositivos, uno con un electrolito de PEG-LiI, otro con un electrolito de PEG-Ti(0.0043)-LiI y el último con un electrolito de PEG-Ti(0.01)-LiI. Fueron aplicados, a los dispositivos, voltajes de oxidación reducción de 1 y -1 V respectivamente; y dada las respuestas de las películas de WO_3 estudiadas, fue escogida, para este estudio, una película de WO_3 horneada a 60°C. Como fue indicado en la figura 3.16, los dos electrolitos híbridos muestran un corrimiento del límite o umbral de absorción hacia longitudes de onda correspondientes al rojo, y éste se incrementa con el contenido del compuesto de titanio. Cuando los dispositivos electrocrómicos basados en estos electrolitos, son ciclados bajo polarización, el corrimiento hacia las longitudes de onda del rojo también se incrementa con la cantidad de compuesto de titanio obtenido en el proceso de Sol-Gel (Fig. 4.15). La capacidad de reducción también es mejorada con el electrolito híbrido.

El proceso de reducción de WO_3 ocurre mediante una polarización negativa y la intercalación de iones Li^+ , los cuales son incorporados a la película de WO_3 por acción de un potencial, para esto es importante la disociación de la sal LiI en el electrolito híbrido. Es sabido que uno de los factores que afecta la conductividad iónica de electrolitos es la interacción entre pares de iones; es probable que en este caso los iones yoduros sean atraídos por cationes de titanio y se haga más efectivo el proceso de separación o disociación de iones en LiI bajo el efecto de la polarización.

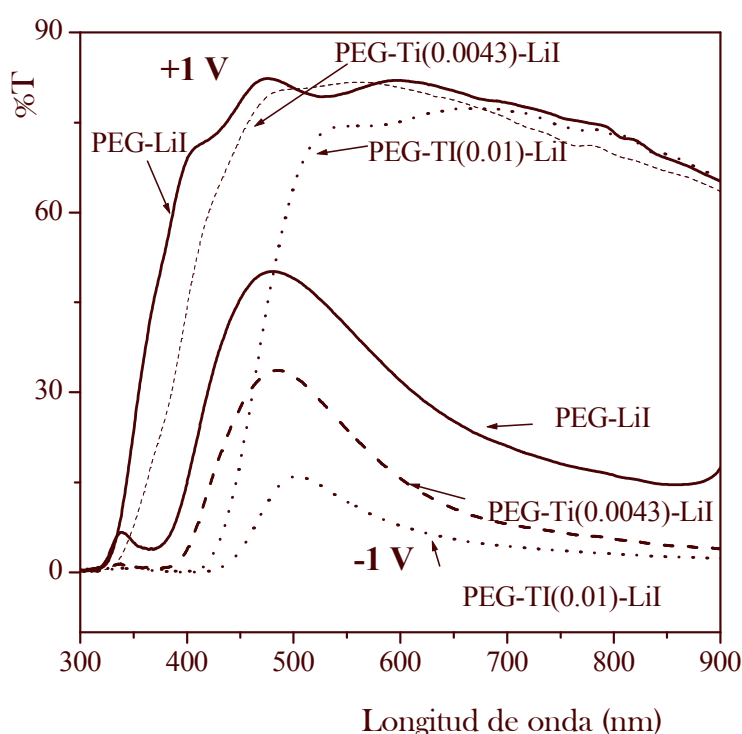


Fig.4.15. Espectro de transmitancia óptica de dispositivos de WO_3 -H60, y electrolitos basados en PEG-LiI y PEG.

La estabilidad óptica de los dispositivos electrocrómicos basados en electrolito de PEG y el híbrido PEG-Ti, fue analizada mediante estudios de curvas de transientes ópticos. La figura 4.16 muestra la modulación del contraste óptico (características de coloración y emblanquecimiento a 650 nm de los dispositivos basados en PEG-LiI y PEG-Ti (0.0043)-LiI. Ninguno de los electrolitos fue secado en vacío antes de su uso. La cinética de

coloración (proceso de reducción) observada es más lenta que la cinética de emblanquecimiento (proceso de oxidación), esto también había sido observado para los electrolitos líquidos (LiI-ACN) y aquellos basados en PMMA-LiI-PC, como consecuencia de los diferentes mecanismos que gobiernan los procesos de coloración.

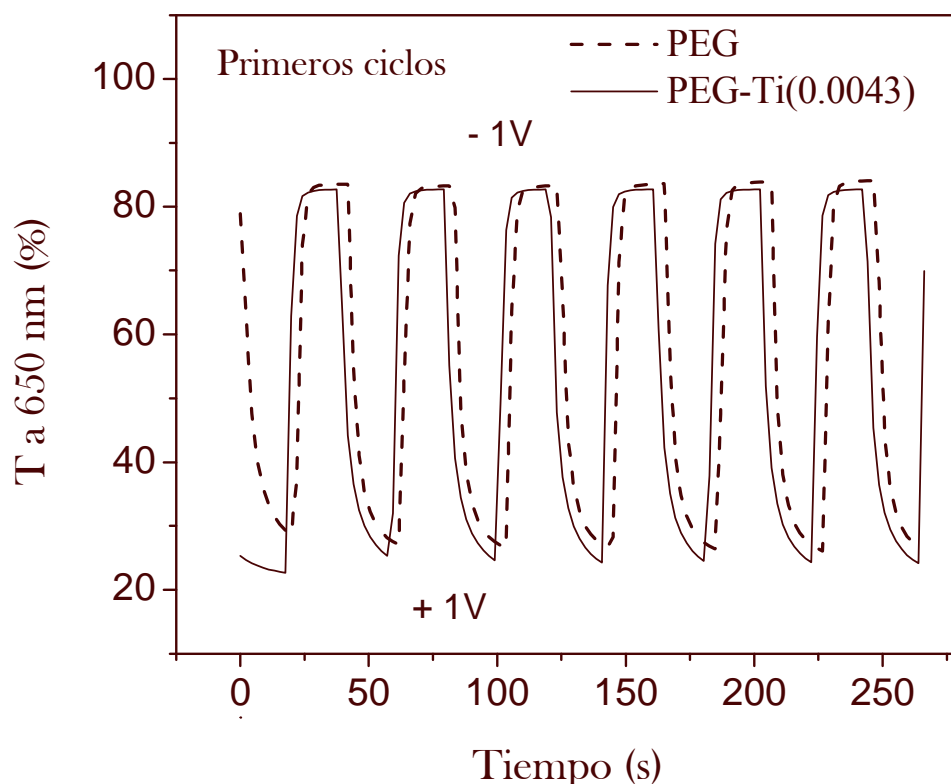


Fig. 4.16. Cambio de transmitancia óptica de dispositivos electrocrómicos de WO_3 , con electrolitos de PEG-LiI y PEG-Ti-LiI.

Resultados de ajustes cinéticos de los datos experimentales de ambos dispositivos arrojaron que tanto el proceso de oxidación como el de reducción se ajustan mejor a una ecuación de una sola exponencial. Este resultado coincide con lo observado en caso de ser empleada una película de WO_3 horneada a $60^\circ C$ (H-60) (como es éste el caso), pero en dispositivos con un electrolito líquido. Se encontró que los valores de τ de oxidación, τ_{ox}^{dif} , en dispositivos con PEG-Ti son ligeramente menores (1.37 segundos) en comparación con

aqueellos dispositivos con PEG sin modificar (1.44 segundos), aunque muy cercanos. En caso del proceso de reducción los tiempos, τ_{red}^{ex-1} , son igualmente similares para ambos dispositivos, en este caso ligeramente menor para el dispositivo con PEG simple (3.12 segundos) con respecto a 3.44 segundos del dispositivo con PEG-Ti. Aunque los tiempos de respuestas de ambos dispositivos fueron bastante similares, la incorporación de un compuesto de titanio en el electrolito polimérico favoreció el proceso de oxidación, en cuanto a su estabilidad.

La figura 4.17 muestra la variación de la densidad óptica en el tiempo después de 1000 ciclos de oxidación y reducción, de los dispositivos evaluados en la figura 4.16. Se observa que después de 200 modulaciones, el valor de equilibrio de la transmitancia óptica a 650 nm, T_{650} , comienza a decrecer en el proceso oxidativo para el dispositivo de PEG-LiI, mientras que en el dispositivo basado en PEG-Ti(0.0043)-LiI mantiene la misma transparencia con polarización de +1 V después de los 1000 ciclos de oxidación y reducción. El proceso de decoloración o emblanquecimiento implica la transformación del bronce de tungsteno (Li_xWO_3), que es el compuesto coloreado, al óxido de tungsteno (WO_3) que es el compuesto transparente, y en este proceso ocurre la expulsión de un ión Li^+ del electrodo electrocrómico al electrolito. Sin embargo, la cantidad de cationes litio que el electrolito puede aceptar depende de la cantidad de iones yoduros disponibles en el conductor iónico. Es posible que parte de los aniones yoduro dentro de PEG-LiI hayan sido oxidados a la molécula de Iodo después de la polarización con potenciales cíclicos debido a sus propiedades higroscópicas. La menor absorción de las moléculas de agua junto con la presencia de cationes titanio en el electrolito híbrido pudiera no propiciar la oxidación de yoduro durante el proceso de oxidación, y estos han sido previamente oxidados.

Finalmente, ambos dispositivos muestran una tendencia similar al aparente deterioro en el proceso de reducción (Fig. 4.17). Este fenómeno ya ha sido observado en estudios previos de dispositivos basados en polianilina y polimetiltiofeno [84], donde en dispositivos simples (sin películas electrocrómicas complementarias), se manifiesta un decrecimiento en la capacidad redox con el ciclado, lo cual es atribuido a la baja capacidad de almacenaje en

la interfase ITO/electrolito de dispositivos con solo un electrodo electroquímicamente activo. La capacidad de almacenaje del contraelectrodo (ITO) y del polímero electrolito (100 μm de espesor) fue baja comparada con un electrolito líquido en un sistema de tres electrodos de una celda electroquímica.

Si el contraelectrodo ITO es recubierto por un segundo electrocrómico o electrocrómico complementario, la velocidad de cambio de las propiedades ópticas incrementa grandemente y el aparente deterioro del contraste óptico desaparece. Se espera que este mismo resultado sería obtenido si el contraelectrodo es sustituido por uno electrocrómicamente activo.

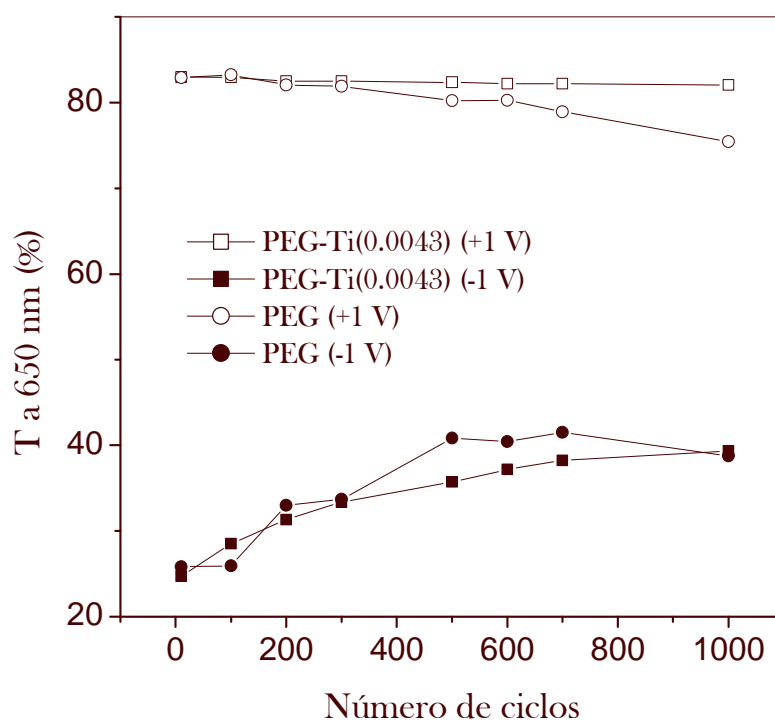


Fig. 4.17. Variación de la densidad óptica de dispositivos de WO_3 basados en electrolitos de PEG-LiI y PEG-Ti-LiI.

Hasta aquí fue mostrada la evaluación en dispositivos electrocrómicos, de electrolitos basados en PMMA, PEO, PEG-Ti y PEG simple. El mejor comportamiento electrocrómico

es observado para los dispositivos con electrolitos poliméricos basados en geles de PMMA. Estos mostraron buenos tiempos de respuesta al cambio de color y excelentes cambios de transmitancia óptica con el voltaje aplicado. Sin embargo, dichos geles poliméricos no son estables debido a que contienen solventes de bajo peso molecular, los cuales se evaporan y aun en estos casos es necesario realizar un riguroso procedimiento de sellado.

Los dispositivos electrocrómicos basados en PEO no mostraron adecuadas propiedades electrocrómicas, ya que no mostraron buena reversibilidad ante los ciclos de voltajes aplicados, y en el intervalo de tiempo de 60 segundos para cada voltaje aplicado. La razón pudiera ser el tipo de mecanismo de conducción de iones, y su mayor peso molecular. Su conductividad iónica se encontró ser en el mismo orden de aquellos electrolitos basados en PEG (modificado y no modificado con rellenos inertes), a nuestra consideración, debido a la presencia de un plastificante en PEO; a diferencia de los electrolitos de PEG que son libres de solventes. La presencia de plastificantes mejora significativamente la conductividad iónica porque separa cadenas poliméricas adyacentes y contribuye al aumento del volumen libre para el movimiento del ión. La no reversibilidad observada en dispositivos con estos electrolitos puede ser consecuencia de la pérdida paulatina del solvente en el mismo, y por tanto a un más lento movimiento de iones en estas condiciones, para la cual es necesaria incrementar el potencial y el tiempo de reacción de oxidación/reducción de la película electrocrómica.

Los electrolitos basados en PEG y PEG-Ti mostraron un comportamiento adecuado en dispositivos electrocrómicos, buena conductividad y pequeños tiempos de respuesta en los procesos redox que inducen el cambio de color en la película electrocrómica. Los electrolitos basados en PEG-Ti se mostraron estables en el tiempo en los procesos oxidativos, y ambos electrolitos son preparados libres de solventes de bajo peso molecular, lo cual también favorece en la estabilidad de los mismos. Dada estas características hemos considerado que los electrolitos basados en PEG son los adecuados para ser evaluados en una celda fotoelectrocrómica.

CAPITULO 5

Dispositivos fotoelectrocrómicos

Las celdas fotoelectrocrómicas son una combinación de una celda fotoelectroquímica y un electrodo con un material electrocrómico. En la celda fotoelectroquímica se genera un voltaje suficiente para que el material electrocrómico cambie de color. De esta manera, el sistema no requiere de conexiones eléctricas externas, es decir, es un sistema autosuficiente para realizar los procesos de cambio de color que tienen lugar en el material electrocrómico.

Nuestro interés ha sido la construcción de dispositivos fotoelectrocrómicos para evaluar el cambio de transmitancia óptica (cambio de color) que se obtiene en el mismo, cuando se hace incidir radiación electromagnética. Aunque no forma parte del objetivo del trabajo estudiar las características J-V de celdas Grätzel, ni determinar los parámetros de la celda (fotocorriente, fotovoltaje y eficiencia de conversión de potencia), de todos modos se muestran, en este capítulo, algunos de los resultados obtenidos al evaluar dispositivos de éste tipo con diferentes electrolitos poliméricos de estudio, y películas semiconductoras de óxido de titanio obtenidas por procedimientos diferentes.

5.1. Caracterización de películas semiconductoras de óxido de titanio, TiO₂.

Las celdas fotoelectroquímicas y fotoelectrocrómicas, fueron construidas con películas semiconductoras de óxido de titanio (TiO₂), sintetizadas por los diferentes procedimientos descritos en la metodología. Antes de la construcción y evaluación de las celdas, dichas películas fueron caracterizadas por métodos estructurales, morfológicos y ópticos.

5.1.1. Caracterización estructural (XRD) de películas semiconductoras de TiO_2 .

La figura 5.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de películas de TiO_2 -P1 y TiO_2 -P2. Puede observarse que las mismas presentan adecuada cristalinidad, y que la fase predominante es la fase cristalina anatasa, con orientación preferencial en (101) en un ángulo de 26° . Esta forma cristalina es la recomendada para fines fotovoltaicos y fotocatalíticos, debido a que proporciona mayor densidad de partículas y mayor área de superficie por unidad de volumen, lo cual favorece el proceso de captación de la radiación[62].

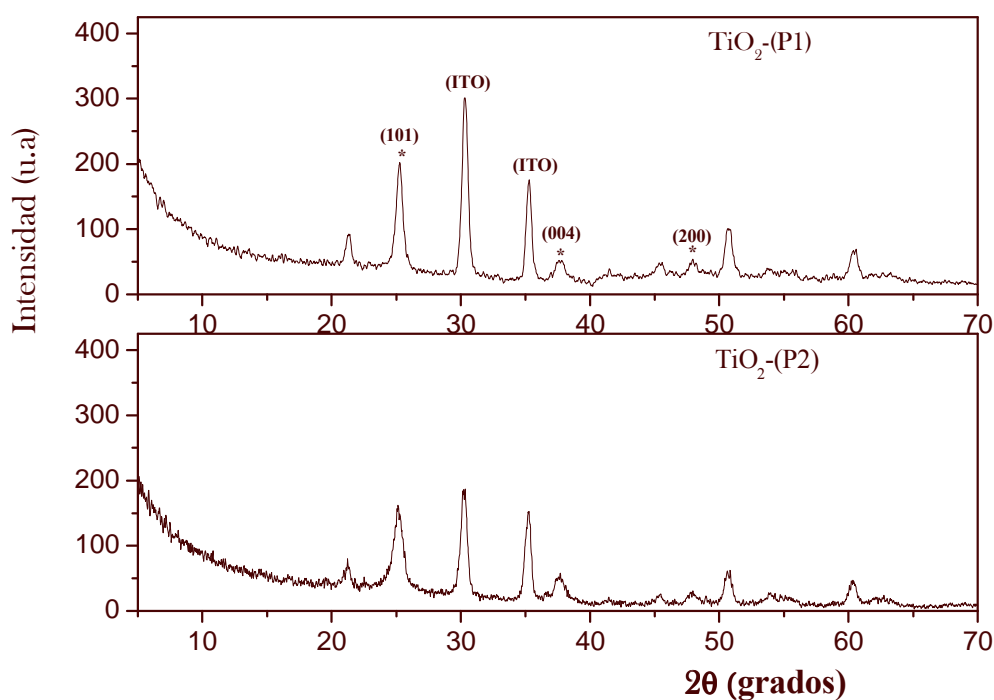


Fig. 5.1. Difracción de rayos X de películas semiconductoras de óxido de titanio obtenidas por los procedimientos P1 y P2.

El tamaño de grano de las partículas de TiO_2 en P1 y P2, calculados mediante la ecuación Scherrer fue de alrededor de 15 nm y 10 nm respectivamente, y fue determinado para la orientación preferencial (101).

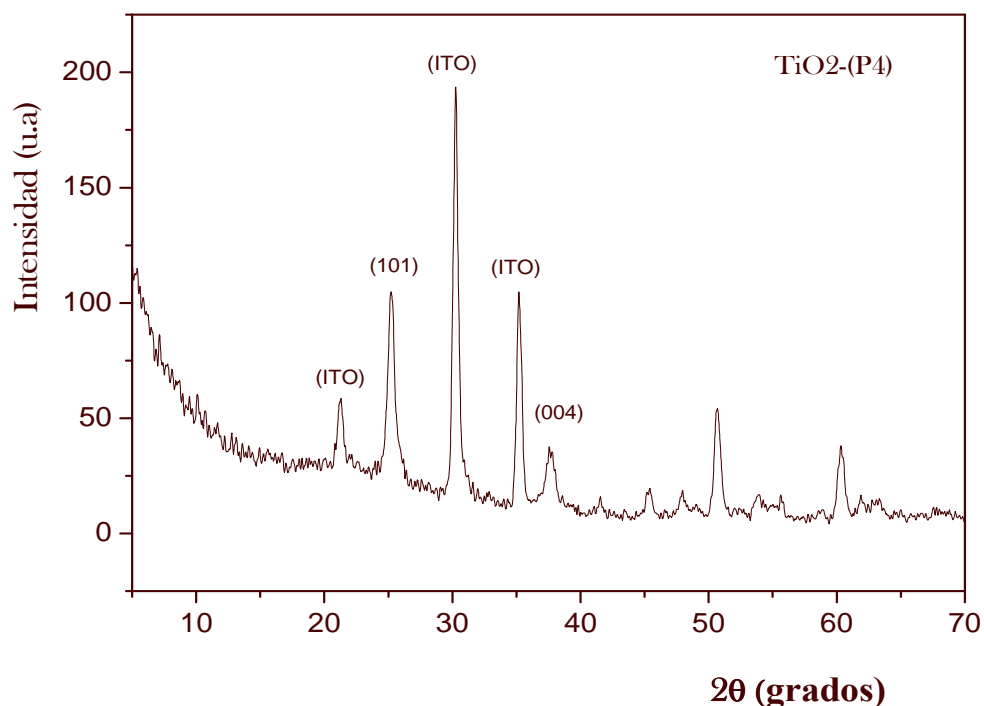


Fig. 5.2 Difracción de rayos X de una película semiconductora de óxido de titanio obtenida por el procedimiento P4.

Las películas obtenidas por el procedimiento P4 muestran similares estructura cristalina, siendo también la fase cristalina preferencial la anatasa. El tamaño de grano encontrado para estas películas fue de entre 15 y 20 nm, ligeramente mayor que las obtenidas por los procedimientos P1 y P2.

5.1.2. Caracterización óptica (UV-VIS) de películas semiconductoras de TiO_2 .

En la figura 5.3 se muestra el espectro de transmitancia óptica de las películas TiO_2 (P1), TiO_2 (P2) y TiO_2 (P4). Se observa que P2 es más transparente ($T > 90\%$, espesor alrededor de 700nm) que P1 y P4 ($T \sim 80\%$, cuyos espesores son de alrededor de 200 nm y 160 nm respectivamente). Aunque la película P2 es más gruesa que P1 y P4, estas dos últimas muestran un mayor coeficiente de absorción debido probablemente a su mayor densidad de partícula por unidad de área.

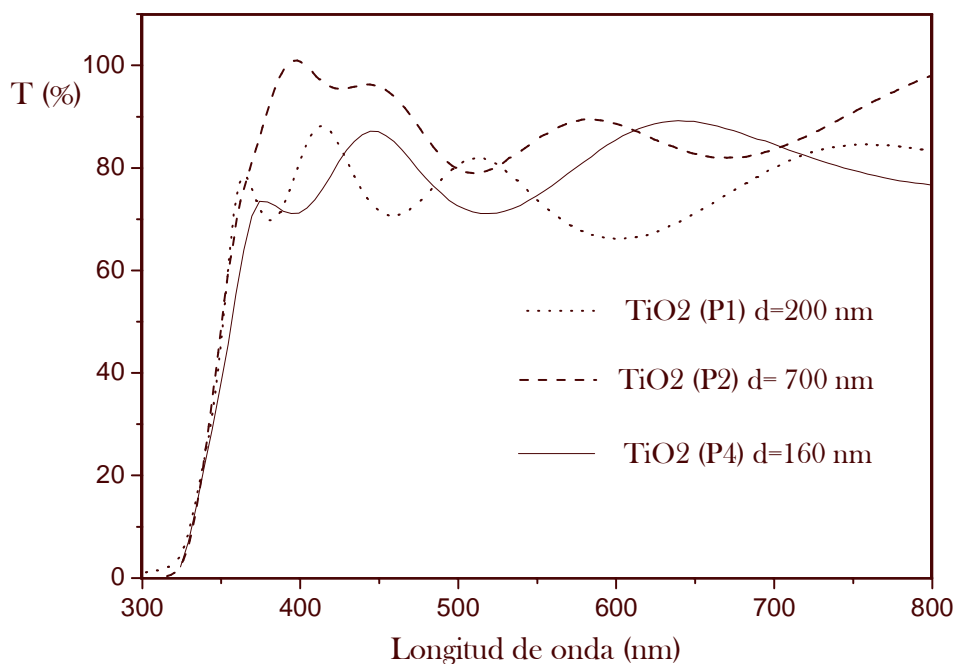


Fig.5.3. Espectros de transmitancia óptica de las películas de óxido de titanio obtenidas por los procedimientos de estudio.

Cuando las películas son sumergidas en una disolución de tinte, se observa que P1 y P4 se colorean más intensamente, lo cual sugiere una mayor cantidad de partículas permeables de TiO_2 por unidad de área en la película. La solución del precursor isopropóxido de titanio en P1 está, aproximadamente, 8 veces más concentrado que la solución de P2; consecuentemente, es lógico suponer que P1 tiene una estructura más compacta, la cual contiene gran cantidad de clusters con gran superficie específica que permite una alta absorción de tinte; y la película de P2 es un material microscópicamente más poroso con menos cantidad de partículas de TiO_2 por unidad de área. En caso de P4 la cantidad de isopropóxido de titanio empleado es similar que en el procedimiento P2; sin embargo es menor la cantidad de ácido empleado para catalizar la hidrólisis del alcóxido. Una menor cantidad de ácido pudiera conducir a la síntesis de partículas de mayor tamaño, debido a los medios menos ácidos favorecen los procesos de condensación. Esta observación es congruente con los análisis de XRD en donde fue encontrado los mayores tamaños de partículas en las películas obtenidas por el procedimiento P4.

Generalmente, se reportan transiciones directas para la anatasa, y el valor estimado de su brecha de energía es de $E_g = 3,22$ eV (longitud de onda de absorción de 385 nm). La brecha de energía obtenida para la película de TiO_2 (P1) fue de 3.53 eV. En caso de TiO_2 (P2), el valor de la brecha determinado fue de $E_g = 3.59$ eV, y en TiO_2 (P4) el valor encontrado fue de alrededor de 3.37. En todos los casos se obtuvo valores de brecha de energía ligeramente mayores al reportado. Este incremento puede deberse al pequeño tamaño del cristal. Usualmente, la brecha de energía en un semiconductor se incrementa con el decrecimiento en el tamaño de las partículas, e incrementos mayores de 0.11 eV, pueden indicar la existencia de cristales menores de 10 nm en la película [85].

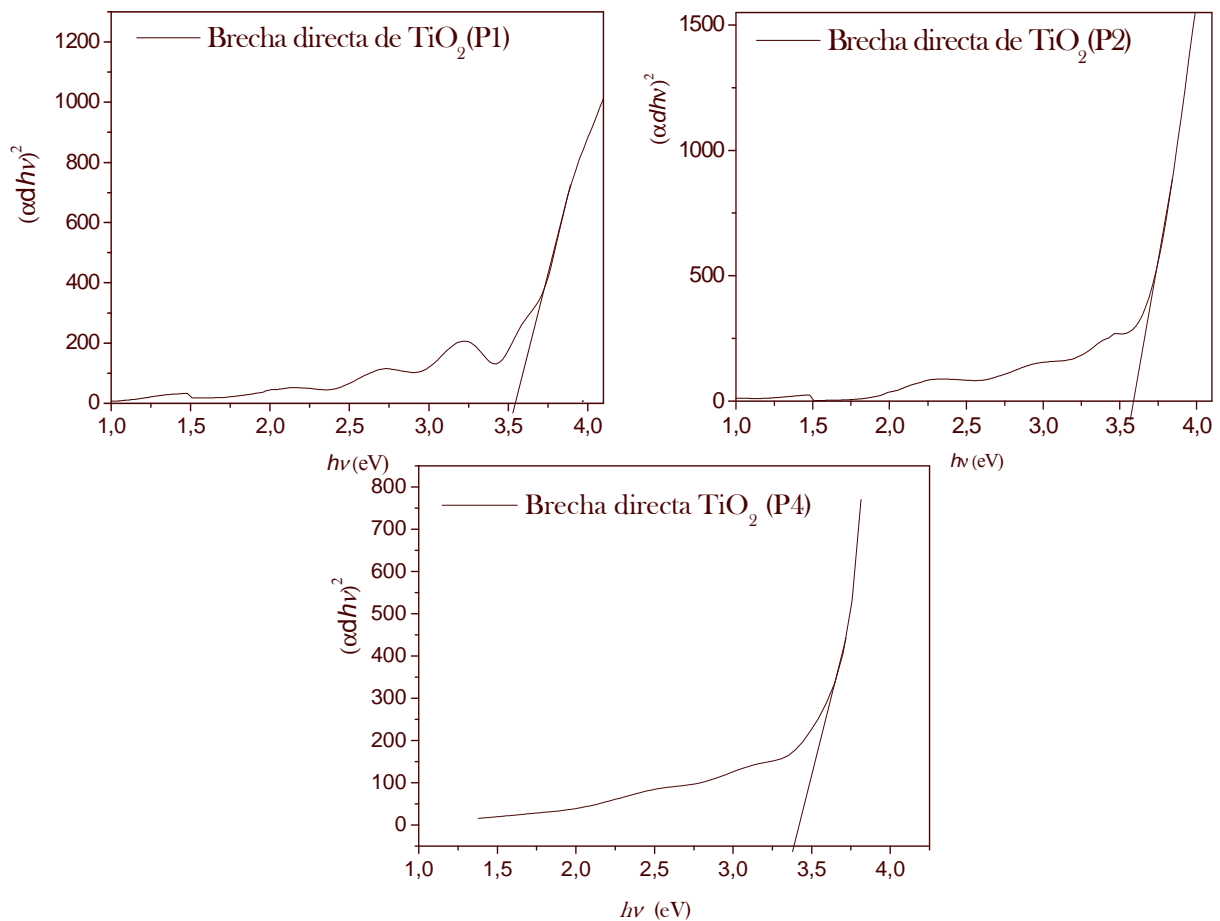


Fig.5.4 Brecha de energía de las películas semiconductoras de dióxido de titanio estudiadas.

5.1.3. Estudio de las características J-V de celdas fotoelectroquímicas con películas de TiO₂ estudiadas.

La figura 5.5 muestra las características J-V de una celda fotoelectroquímica, obtenida a partir de una película semiconductor de TiO₂-P2, recubierta con un tinte de Rutenio 535 (N3), y un electrolito líquido de LiI-ACN. La curva fue obtenida en un sistema de tres electrodos, donde se usó como electrodo de referencia Ag/AgCl, y como contraelectrodo ITO. La configuración de la celda fue ITO/TiO₂(P2)-N3/LiI-ACN/ITO. Los parámetros de la celda (Voc y Isc) fueron determinados, así como el potencial de equilibrio en oscuridad de las fases en contacto.

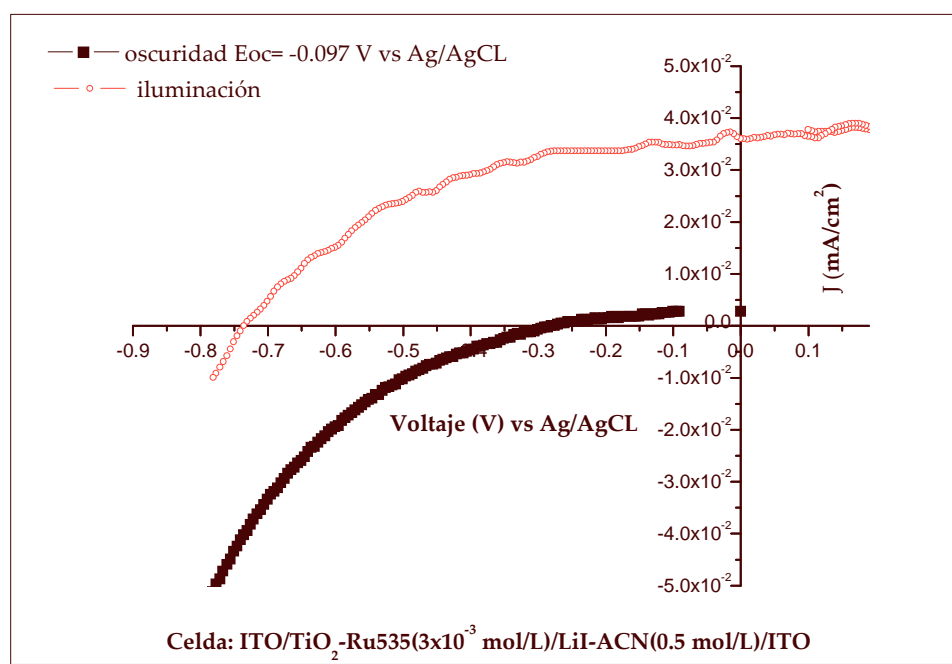


Fig. 5.4. Características J-V de una celda Grätzel obtenida con una película de TiO₂(P2) y un electrolito líquido.

En condiciones de equilibrio, sin polarización y sin iluminación, se obtiene un potencial de corriente nula o potencial de equilibrio en la interfaz electrodo semiconductor/electrolito de -0.09 vs Ag/AgCl (0.29 vs ENH). En Iluminación se obtiene un Voc= 0.65 V y Isc= 0.036 mA/cm².

Dispositivos tipo sandwich fueron construidos con electrolitos poliméricos y películas semiconductoras de TiO_2 , usándose como contraelectrodo una lámina de ITO sobre sustrato de vidrio. Para la caracterización fue empleada una intensidad luminosa de 85 W/cm^2 , y la celda fue polarizada con valores de voltaje de -1 a 1V. Las curvas corriente-potencial obtenidas en dichos dispositivos mostraron una forma triangular en el intervalo de voltajes negativos (Fig. 5.5, Fig. 5.6 y Fig. 5.7). Esto ha sido atribuido a resistencias en serie en la capa electrolítica [86]; a barreras de potenciales en la interfase polímero/ contra electrodo (metal), la cual causa una gran resistencia a la transferencia de carga y bajas corrientes de intercambio [87]; y a procesos de recombinación intramolecular (en el tinte) y intermolecular (interfase semiconductor/tinte y semiconductor/electrolito) [56,62, 88-90]. Debido a las grandes corrientes observadas para voltajes positivos, consideramos que los procesos de recombinación tienen un importante papel en estos dispositivos. Probablemente la menor conductividad de los electrolitos poliméricos sea el factor determinante, lo cual puede conducir a una lenta regeneración del tinte mediante Γ^- .

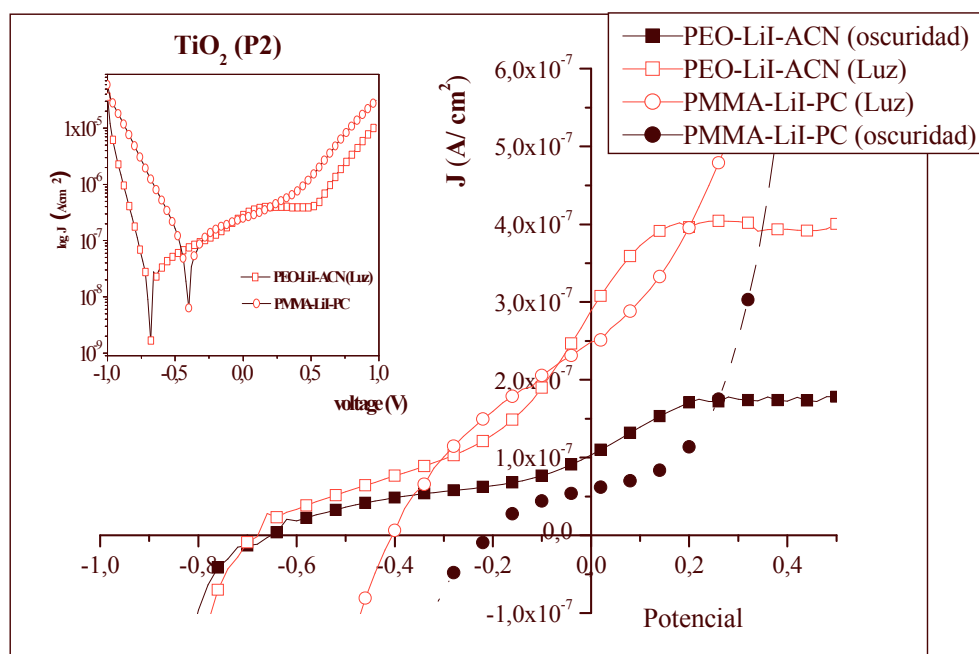


Fig. 5.5 Características J-V de dos celdas Grätzel, con TiO_2 (P2) y electrolitos poliméricos basados en PMMA y PEO.

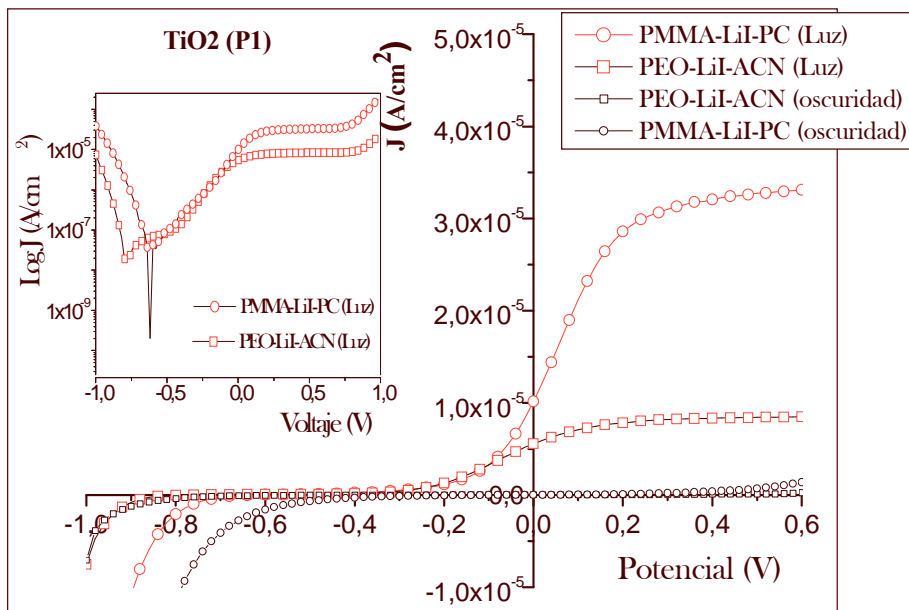


Fig.5.6 Características J-V de dos celdas Grätzel, con TiO₂ (P1) y electrolitos poliméricos basados en PMMA y PEO.

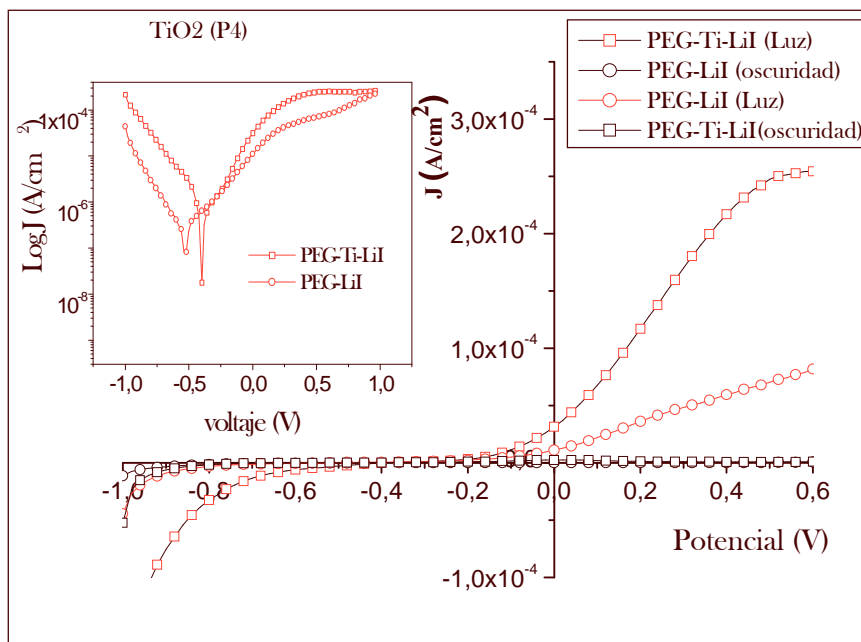


Fig.5.7 Características J-V de dos celdas Grätzel, con TiO₂ (P4) y electrolitos poliméricos basados en PEG y PEG-Ti.

Esta inflexión, o caída brusca de la fotocorriente para voltajes negativos, de la curva J-V en iluminación, en estos dispositivos, no pudo ser eliminada con la disminución del espesor del electrolito, ni con la variación de la concentración de tinte.

El comportamiento J-V ideal de los dispositivos fotoelectroquímicos es mostrada mediante la curva roja continua del esquema de la figura 5.8. En un comportamiento ideal: en el primer cuadrante del gráfico (voltajes positivos y corriente positiva), la corriente generada en iluminación tiene el mismo sentido de la corriente en oscuridad. La corriente total es la suma de ambas corrientes, y ésta se incrementará a partir de un valor de voltaje para el cual se rompe la barrera de potencial observada en oscuridad. El valor de corriente obtenido cuando el voltaje es cero, es la corriente de corto circuito o fotocorriente (I_{sc}). En el segundo cuadrante (voltajes negativos y corriente positiva), se invierte la polarización. En este caso, el sentido de las corrientes de oscuridad e iluminación es contrario, por tanto se restan, y la fotocorriente comienza a disminuir a partir de cierto valor de voltaje para el cual se comienza a observar la corriente de oscuridad. El valor de voltaje al cual se anula la fotocorriente es el fotovoltaje (V_{oc}).

El comportamiento real observado: se muestra una deflexión o disminución drástica (o incremento lento) de la corriente de iluminación en el segundo cuadrante, mostrado con la línea roja discontinua en la figura 5.8. Esta disminución sucede antes de que pueda observarse una corriente en oscuridad, lo que significa que ésta no es debida a la anulación mediante la corriente de oscuridad que va en sentido contrario, porque en este intervalo la corriente de oscuridad es cero o extremadamente pequeña. Tal como ha sido observado en otros casos, y como fue mencionado anteriormente, es probable que esta deflexión sea debida a procesos de recombinación entre los electrones inyectados por el tinte en el semiconductor y las moléculas oxidadas del propio tinte, y este proceso sea consecuencia de la baja movilidad de los iones en el electrolito, cuya cinética de reducción del catión del tinte por la forma reducida del par redox (I^+), es muy lenta. En este caso, el sentido del campo eléctrico aplicado favorece el movimiento de los electrones del semiconductor hacia el electrolito.

Comportamiento I-V de una celda fotoelectroquímica en una polarización de -1 V a 1 V

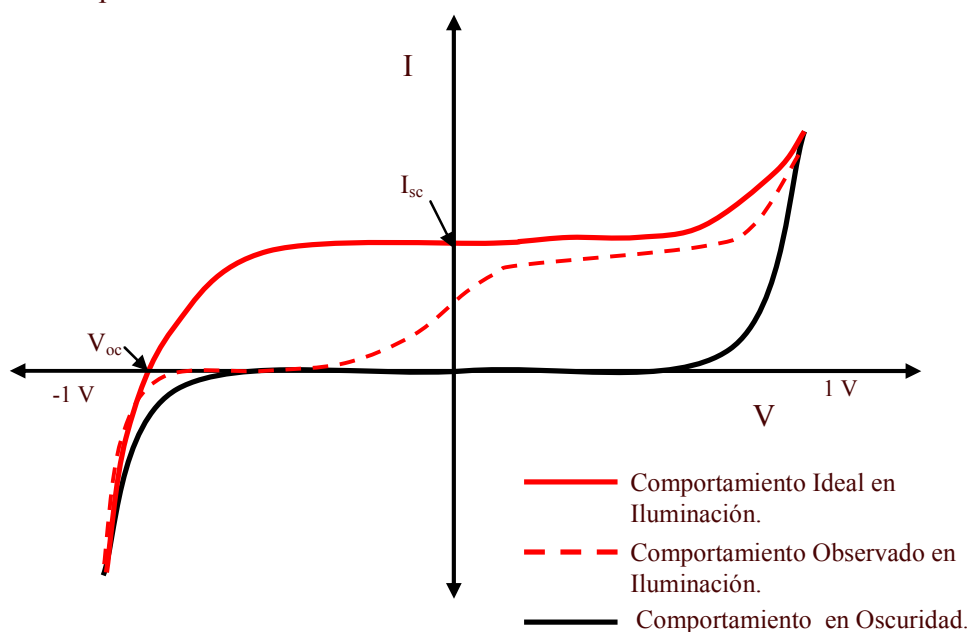


Fig. 5.8 Esquema representativo del comportamiento en oscuridad: (—); ideal: (—) y observado experimentalmente: (-----) de una celda fotoelectroquímica.

Trabajos reportados [89-90], han evaluado la influencia de diversos parámetros en la curva J-V de este tipo de dispositivo, y han mostrado que la deflexión mencionada es más pronunciada cuanto mayor sea la velocidad (o razón) constante de recombinación entre el semiconductor y el tinte sensibilizador, y cuanto menor sea la velocidad (o razón) constante de regeneración del tinte sensibilizador. Por otra parte en [9], estudiaron la dinámica de la transferencia electrónica en este tipo de celda, usando polímeros electrolitos, e igualmente señalaron que el proceso de recombinación entre el semiconductor y el tinte es favorecido por la baja movilidad del electrolito. La lenta cinética de regeneración de la molécula de tinte por su reducción con los iones I^- , indica pérdidas en el rendimiento cuántico asociadas con la recombinación de cargas entre electrones inyectados en TiO_2 y cationes del tinte fotogenerados. Nuestros resultados mostraron que la deflexión es más pronunciada cuando se aumenta la concentración del tinte sensibilizador, lo cual puede corresponderse con la explicación anterior. Obviamente, para eliminar, o disminuir, la deflexión se necesita crear adecuadas interfases tinte-semiconductor, tinte-electrolito, de modo que se favorezca el proceso de regeneración del tinte

sensibilizador (el cual está vinculado con la movilidad de cargas en el electrolito), y se desfavorezca la recombinación interfacial entre el tinte y el semiconductor.

En los resultados obtenidos experimentalmente figuras 5.5, 5.6 y 5.7, los cuales se corresponden con el comportamiento no ideal del esquema de la figura 5.8, se observa que los valores de fotocorriente son muy pequeños para dispositivos obtenidos con películas de $\text{TiO}_2(\text{P}2)$, y las mejores corrientes son obtenidas en celdas $\text{TiO}_2(\text{P}4)$. Por lo general la fotocorriente se mantiene estable para un determinado rango de voltajes positivos, y comienza a experimentar la disminución o deflexión para voltajes positivos pequeños, y esa deflexión se hace cada vez mayor en la medida en que aumenta el voltaje negativo. Si consideramos que el punto donde el voltaje igual a cero de la gráfica (polarización cero), corresponde a un voltaje nulo del sistema real (cero voltaje en la celda), la aplicación de un voltaje externo positivo a la celda (lo cual significa una mayor concentración de electrones en el contacto del circuito externo con el contraelectrodo), favorece la reducción de la especie oxidada del par redox, el movimiento de los iones cargados negativamente hacia el tinte y, por tanto, la regeneración del tinte oxidado; con ello, desfavorece la recombinación intermolecular del tinte, así como la recombinación interfacial del semiconductor al tinte. Todas estas influencias favorecen el proceso de generación de la fotocorriente en la celda. Al parecer, para ciertos valores de voltaje positivo, la magnitud de su influencia es tal que garantiza una generación estable de fotocorriente pero, para valores pequeños de voltajes positivos ya no se realiza con la velocidad adecuada la regeneración del tinte oxidado, y se manifiestan entonces, en mayor grado, procesos adversos como la recombinación intermolecular y la recombinación interfacial mencionadas, provocando una disminución en la fotocorriente. Estos procesos adversos son, claro está, más significativos cuando se aplican voltajes negativos, los cuales desfavorecen el proceso de regeneración del tinte oxidado.

En la explicación anterior, se ha considerado que el punto de voltaje igual a cero de la gráfica corresponde a un voltaje nulo del sistema real (cero voltaje de la celda); sin embargo, si estos valores de voltajes externo (aplicado) e interno (propio de la celda) no coinciden, pudiera estarse observando que la deflexión de la curva ocurre solamente a partir de potenciales internos negativos. Supongamos que en el eje de las abscisas se registren no los voltajes reales

del sistema (fuente y celda), sino los voltajes aplicados por la fuente, y que la celda tiene un voltaje interno (provocado por la concentración de electrones en el electrodo activo (ITO), provenientes del semiconductor TiO_2 (tipo n)); entonces, cuando el voltaje aplicado sea cero, el voltaje real de la celda será distinto de cero (negativo). Por tanto, el punto de voltaje real nulo del sistema estará desplazado a la derecha con respecto al punto de voltaje aplicado nulo. Es posible que sea a partir de ese punto de voltaje real nulo, que se empiece a manifestar la deflexión de la fotocorriente. Si es así, esto significa que dicha deflexión sólo se produce para voltajes negativos o nulos (por las razones dichas en el párrafo anterior), pero no para voltajes positivos.

Todo lo anterior ilustra que para mejorar el comportamiento de estos dispositivos, es conveniente aumentar la velocidad de transporte de carga en el electrolito, de modo que se favorezca la regeneración del tinte oxidado, y se desfavorezca la recombinación intramolecular del tinte y la recombinación interfacial del semiconductor al tinte. Como nuestro objetivo se enfocó al estudio de electrolitos poliméricos en celdas fotoelectrocrómicas, no se dedicaron esfuerzos a la optimización de la celda fotoelectroquímica.

5.2. Caracterización de dispositivos fotoelectrocrómicos.

Dado que los mejores valores de corrientes fueron observados con los dispositivos fotoelectroquímicos con $\text{TiO}_2(\text{P4})$, y electrolito polimérico compuesto de PEG-LiI y PEG-Ti-LiI, los dispositivos fotoelectrocrómicos fueron construidos con éstos materiales. La configuración de dichos dispositivos fue: ITO/ $\text{TiO}_2(\text{P4})$ -Ru535/PE/ WO_3 /ITO. Dispositivos fotoelectrocrómicos construidos con esta configuración fueron caracterizados ópticamente en un espectrofotómetro, en el cual se determinó la variación de la transmitancia óptica en el tiempo, con polarización aplicada. También fue construido un sistema de mediciones equivalente a un espectrofotómetro, pero en este caso fue empleada luz blanca. Los dispositivos fueron caracterizados ópticamente mediante dicho sistema, en el cual se determinó la variación de la transmitancia óptica con la radiación electromagnética. Se hace un estudio comparativo de celdas fotoelectrocrómicas con electrolitos de PEG-LiI y PEG-Ti-LiI.

5.2.1. Comportamiento óptico de dispositivos fotoelectrocromicos con polarización aplicada.

Las curvas de la figura 5.9 muestra el transciente de transmitancia óptica de celdas fotoelectrocromicas (PEC) con electrolitos de PEG-Li y PEG-Ti-LiI. Las mediciones fueron realizadas para una longitud de onda de 650 nm. Los dispositivos fueron ciclados entre -1.5 y 1 V, en un tiempo de aplicación de voltajes de 60 segundos en cada ciclo. De la figura puede observarse que, en ambos dispositivos, el contraste óptico es muy parecido, alrededor de un 43%. El dispositivo con el electrolito de PEG-Ti-LiI muestra ligeramente mayor cambio de transmitancia óptica y también puede apreciarse un mejor comportamiento cinético, fundamentalmente en el proceso de oxidación. Este resultado ya fue obtenido en caso de un dispositivo electrocromico, donde se concluyó que el electrolito con el compuesto de titanio se mostraba más estable a los procesos oxidativos, después de haber sido ciclado el dispositivo unas 1000 veces.

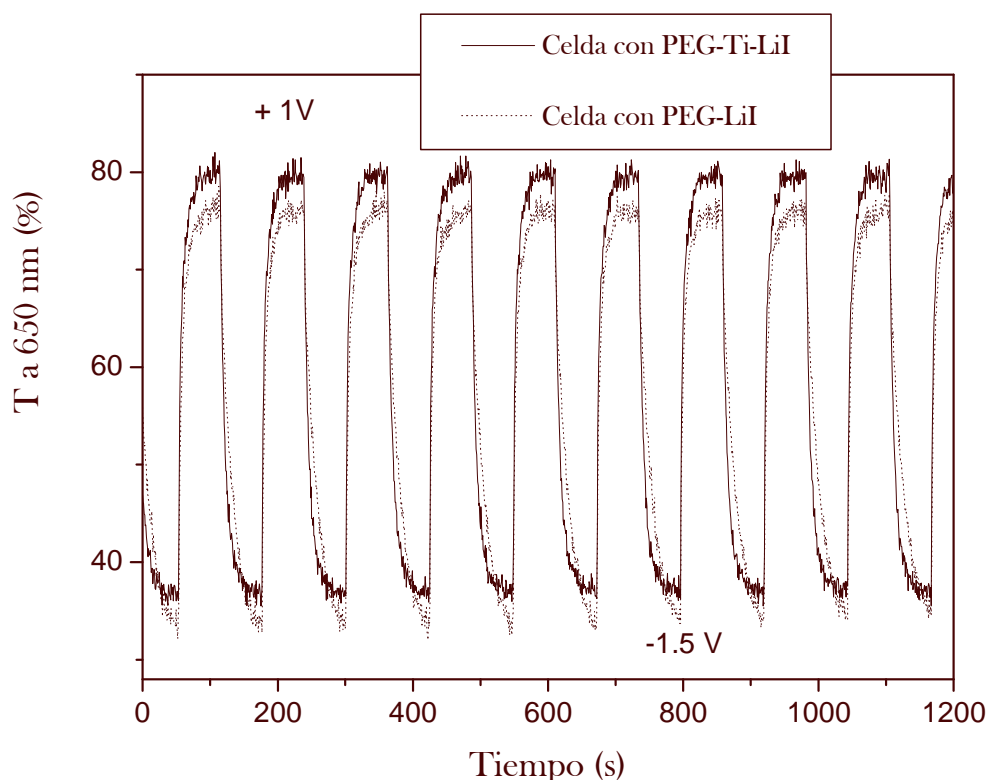


Fig. 5.9. Cambio de transmitancia óptica de dispositivos fotoelectrocromicos de WO_3 y TiO_2 (P4)-Ru-535, con electrolitos de PEG-LiI y PEG-Ti-LiI.

En el proceso de reducción, la celda fotoelectrocromática con PEG-Ti-LiI muestra ligeramente menor coloración al inicio comparada con la celda de PEG-LiI; sin embargo, la celda de PEG-Ti-LiI muestra también mejor estabilidad durante este proceso. De igual manera, sin determinar los valores experimentales de los tiempos de respuestas de ambos procesos (oxidación y reducción), puede observarse que en la celda de PEG-Ti-LiI dichos procesos ocurren a mayor velocidad.

5.2.2. Comportamiento óptico de dispositivos fotoelectrocromáticos con radiación incidente.

Las celdas fotoelectrocromáticas PEC-PEG-Ti-LiI y PEC-PEG-LiI, fueron estudiadas para evaluar el cambio de transmitancia óptica que experimentan las mismas, bajo condiciones de iluminación. Para esto fue necesario construir un sistema de mediciones equivalente a un espectrofotómetro, pero con una fuente de luz blanca como radiación incidente. Un esquema de los componentes de dicho sistema se ejemplifica en la figura 5.10.

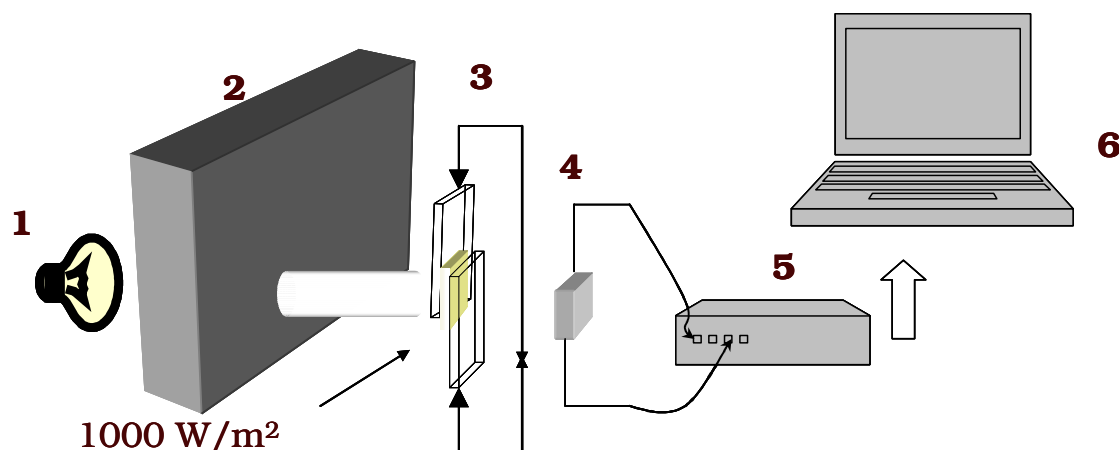


Fig. 5.10. Sistema de mediciones del dispositivo fotoelectrocromático.

- 1- Lámpara de tungsteno-halógeno (300 watts)
- 2- Caja negra con pared interna reflectora
- 3- Dispositivo PEC, conectado en circuito cerrado
- 4- Fotodiodo de silicio
- 5- KUSB-301: dispositivo medidor de voltajes, y digitalizador
- 6- Computadora donde se registra la variación del voltaje vs tiempo, registrado en el fotodiodo.

Fue empleada una lámpara de tungsteno-halógeno de 300 Watts, y la muestra fue colocada a una distancia apropiada para que a la misma llegara una intensidad luminosa de 1000 W/cm^2 (1 sol).

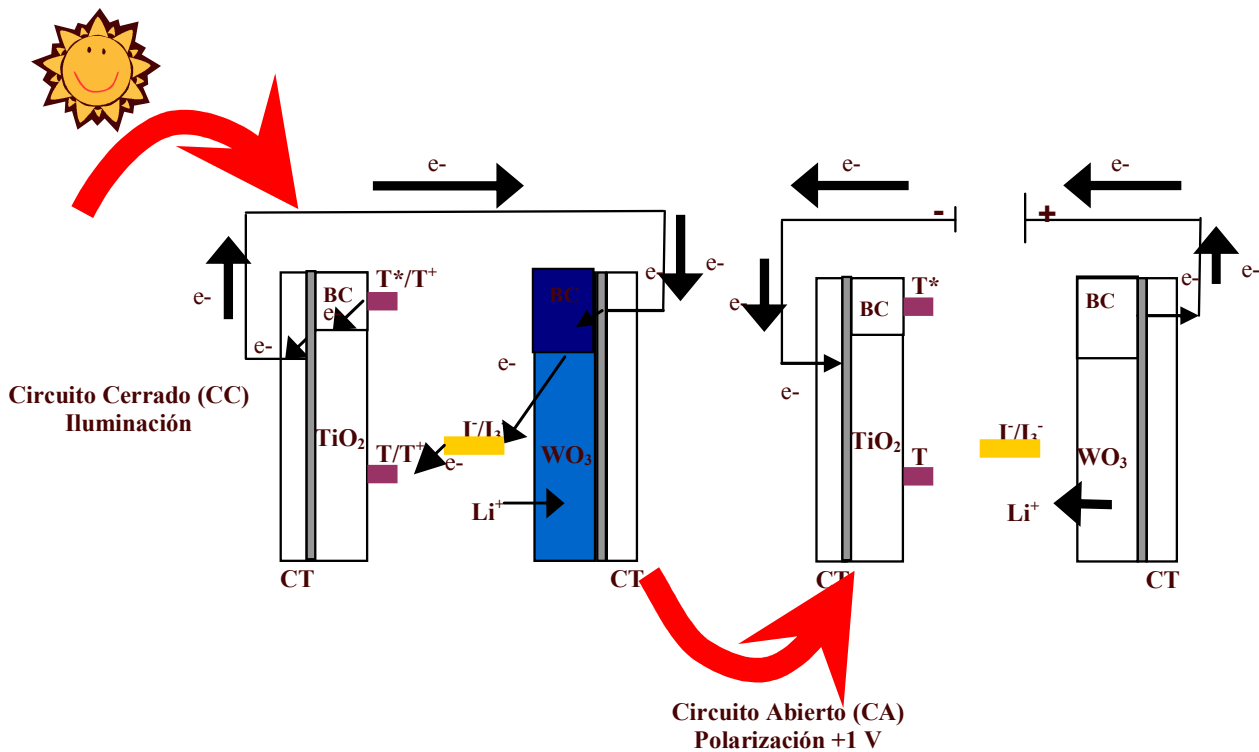


Fig. 5.11. Procesos de cambio de coloración en las celdas fotoelectrocromáticas, coloración mediante iluminación y decoloración mediante polarización con +1 V.

El proceso de coloración se produce en condiciones de corto circuito e iluminación (switch circuito cerrado, CC) y el proceso de decoloración se produce en la celda con condiciones de circuito abierto (switch circuito abierto, CA), sin iluminación y aplicándose un

potencial, mediante una fuente de voltajes. El esquema de la figura 5.11 es representativo de los procesos de coloración (mediante iluminación) y decoloración (mediante polarización) en un dispositivo fotoelectrocromico.

Bajo iluminación de 1 sol, el tinte se excita, e inyecta electrones en el semiconductor, generándose un voltaje de alrededor de 0.5 V. En condiciones de corto circuito, los electrones fotogenerados migran, bajo la acción de un campo eléctrico, hacia el contraelectrodo que contiene la película de WO_3 en estado oxidado. La película de WO_3 se reduce, y los iones Li^+ entran a compensar cargas, formándose el bronce de tungsteno, compuesto coloreado, representado por la ecuación (1.10) del capítulo 1. Como consecuencia la transmitancia óptica del dispositivo disminuye. La señal luminosa que atraviesa la muestra llega al fotodiodo, el cual la convierte en una señal eléctrica, voltaje o corriente de salida.

Un balance químico-energético de los procesos que ocurren en el dispositivo representado en la figura 5.11, en el proceso de coloración, puede ser como sigue:

1) Excitación del tinte mediante fotones y generación de 3 electrones.



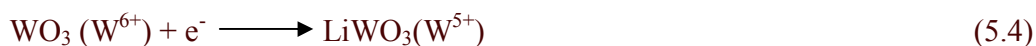
2) Regeneración de tinte



3) Regeneración de iones yoduro



4) Reducción de óxido de tungsteno



5) Balance



El voltaje o la corriente se registran en función del tiempo. La transmitancia óptica es determinada mediante una ecuación que relaciona los voltajes o las corrientes obtenidos en el fotodiodo: Para el caso registro de voltajes en el fotodiodo:

$$T(\%) = \frac{V_m}{V_t} \times 100 \quad (5.6)$$

donde T es el porcentaje de la transmitancia óptica total, la cual involucra todas las longitudes de ondas. V_m es el voltaje que mide el fotodiodo cuando a él llega la radiación que atraviesa la muestra, y V_t es el voltaje que mide el fotodiodo cuando a él llega toda la radiación (sin la muestra), este voltaje fue un valor constante de alrededor de 0.25 V.

El gráfico de la figura 5.12 muestra un ejemplo de cómo cambia el voltaje de salida del fotodiodo, en función de la intensidad luminosa que llega al mismo una vez que atraviesa la celda fotoelectrocromática de configuración ITO/TiO₂(P4)-Ru535/PEG-LiI/WO₃/ITO. Inicialmente la muestra (ventana PEC-PEG-LiI) está transparente, el WO₃ se encuentra en estado oxidado, y el fotodiodo no marca ningún voltaje, o su valor de voltaje es aproximadamente cero.

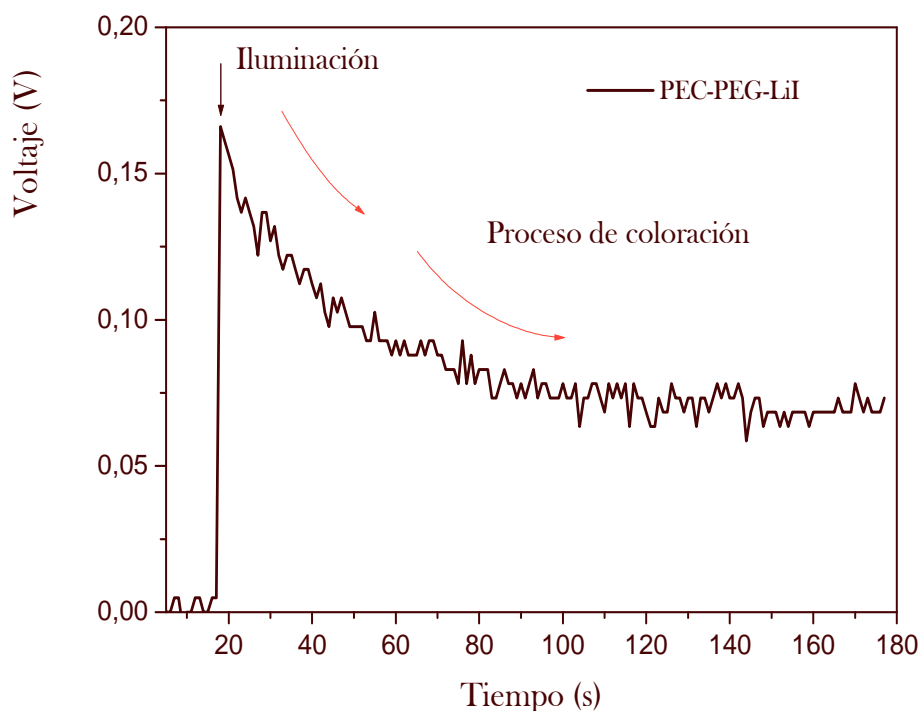


Fig.5.12. Variación del voltaje de salida del fotodiodo con la radiación luminosa en una celda PEC-PEG-LiI.

Cuando se ilumina la celda, el voltaje crece bruscamente al inicio y luego se observa como disminuye en el tiempo debido al proceso de coloración de la celda fotoelectrocromática, La figura 5.13 muestra la variación de la transmitancia óptica, la cual fue determinada por la ecuación 5.6. Variaciones de voltajes desde alrededor de 0.154 V hasta un valor estable de alrededor de 0.053 V representan un cambio de transmitancia óptica de alrededor del 40 %. También se muestra el ajuste cinético de la curva experimental, donde el tiempo de respuesta determinado para el proceso de coloración es de alrededor de 29 segundos. Tiempos menores de un minuto resultan ser resultados muy buenos en este tipo de dispositivos.

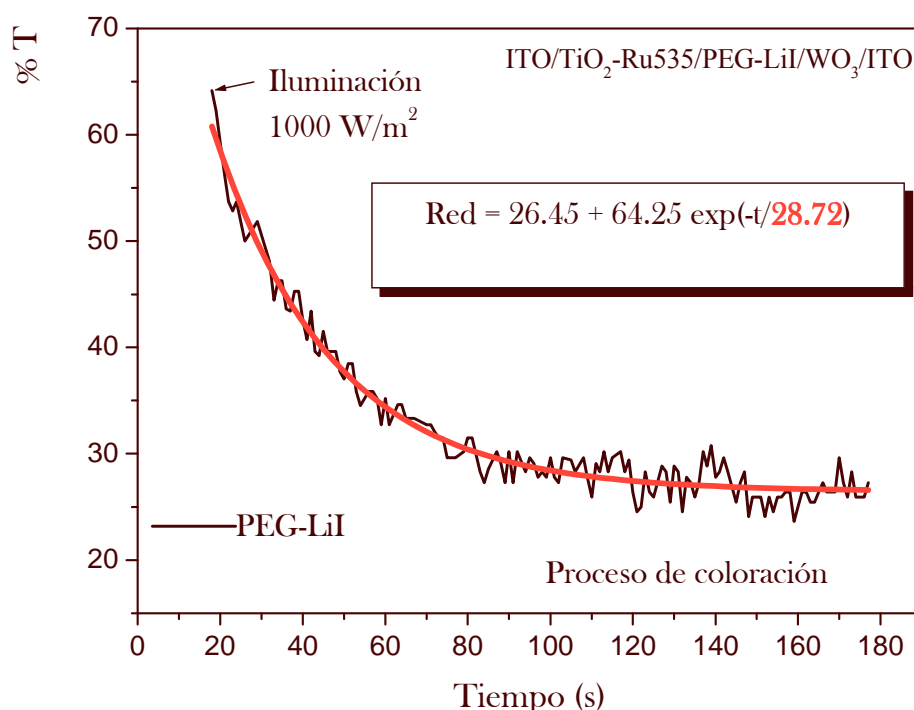


Fig. 5.13 Variación de la transmitancia óptica de una celda PEC-PEG-LiI, bajo condiciones de iluminación.

Los resultados de la variación de la transmitancia óptica de una celda PEC-PEG-Ti-LiI (configuración ITO/TiO₂(P4)-Ru535/PEG-Ti-LiI/WO₃/ITO) se muestran en la figura 5.14. Como puede observarse, la transmitancia óptica disminuye gradualmente durante el proceso de coloración, y esta disminución es de mayor magnitud comparada con el dispositivo anteriormente explicado, en este caso se obtiene un contraste óptico del 50 % aproximadamente. En este caso, el electrolito contiene un compuesto de titanio. También se

observa que la cinética de coloración es más rápida que en el dispositivo anterior, (consecuente con los resultados observados en mediciones con polarización aplicada, Fig. 5.9. En este caso el tiempo de respuesta es de alrededor de 17 segundos.

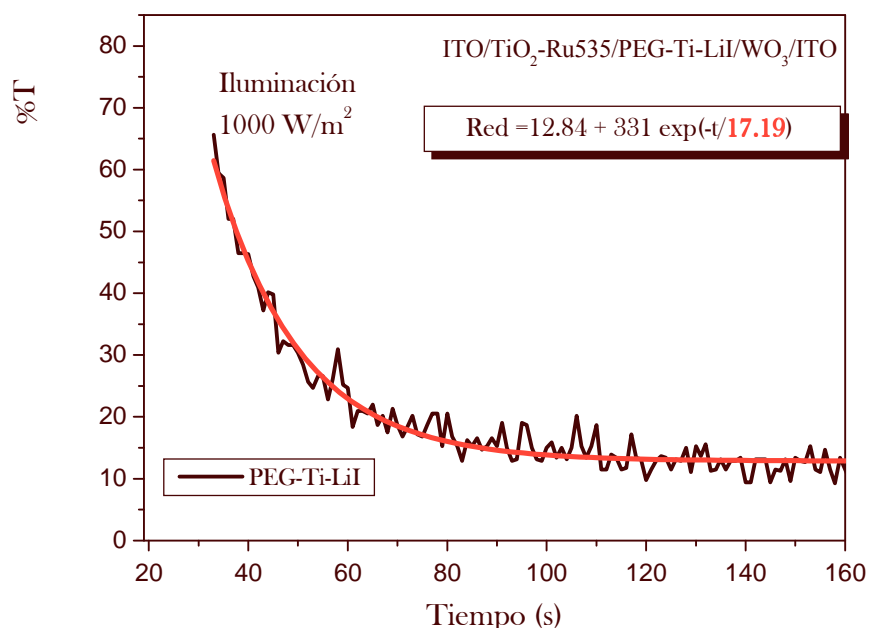


Fig. 5.14 Variación de la transmitancia óptica de una celda PEC-PEG-Ti-LiI, bajo condiciones de iluminación.

En condiciones de circuito cerrado y sin iluminación, el proceso de emblanquecimiento o transparencia de estos dispositivos se realiza igualmente de forma espontánea, como un proceso de descarga en una batería; sin embargo, este proceso ocurre de manera más lenta en comparación con el proceso de coloración. El tiempo requerido para obtener nuevamente el estado transparente, con los electrolitos de fue de alrededor de 24 horas. Estos tiempos largos, necesarios en el proceso de decoloración, también fueron requeridos por otros autores [91].

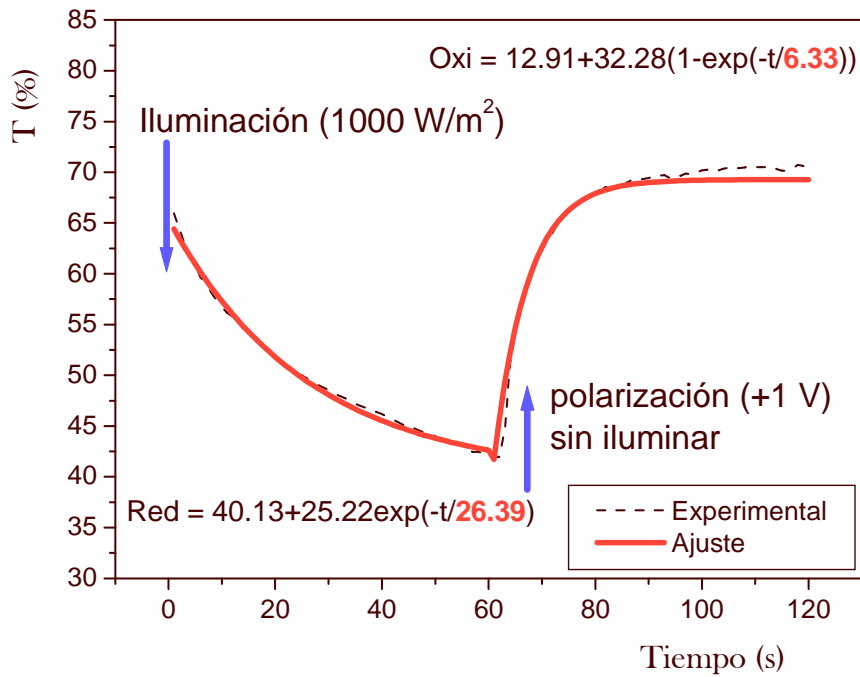


Fig. 5.15. Variación de la transmitancia óptica de un dispositivo fotoelectrocromático basado en PEG-LiI. Coloración obtenida por radiación y decoloración obtenida por polarización con +1V.

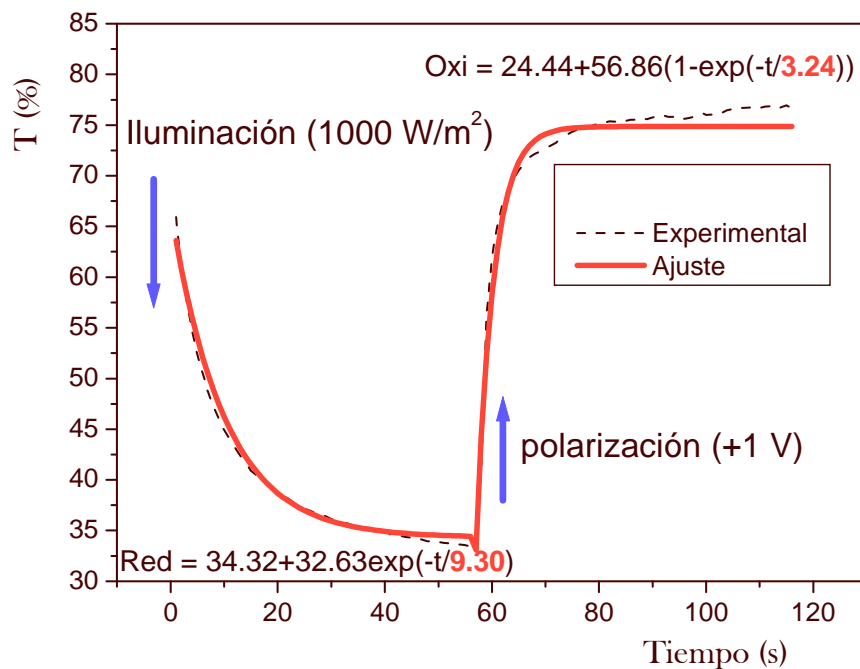


Fig. 5.16. Variación de la transmitancia óptica de un dispositivo fotoelectrocromático basado en PEG-Ti-LiI. Coloración obtenida por radiación y decoloración obtenida por polarización con +1V.

Los gráficos de las figuras 5.15 y 5.16 son el resultado de procesos cíclicos de cambio de la transmitancia óptica de dispositivos electrocrómicos, donde la coloración es producida por efecto de la radiación de 1000 W/m^2 , y el estado transparente es obtenido por polarización a +1 V. Fue empleado un nuevo sistema de mediciones, en el cual multímetro como dispositivo de registro de cambio de corriente de salida en el fotodiodo,

Los dispositivos se mostraron estables al menos hasta 20 ciclos realizados en este experimento. En la figura 5.15 se muestran los primeros dos ciclos en un dispositivo con PEG-LiI. Para este dispositivo el cambio de transmitancia óptica obtenido es del 29 %, y un ajuste cinético permitió determinar el tiempo de respuesta en el proceso de coloración desarrollado mediante iluminación, y el proceso de emblanquecimiento desarrollado mediante polarización; ambos valores fueron de 26.39 segundos y 6.33 segundos respectivamente.

En caso de un dispositivo en el cual es empleado PEG-Ti-LiI como electrolito, el cambio de transmitancia es mostrado en la figura 5.16. Puede observarse que este cambio de transmitancia es nuevamente mayor en este dispositivo, el cual es de alrededor del 44%. Además los tiempos de respuestas de los procesos de coloración mediante iluminación, y decoloración mediante polarización son menores; el proceso de coloración se produce casi tres veces más rápido, y la decoloración dos veces más rápida que en el dispositivo basado en PEG-LiI. La razón de la mejora no se tiene totalmente clara, sin embargo es posible que la introducción de un compuesto de titanio en PEG contribuya a la disociación de la sal de litio, según algunos autores [92-93], mediante una interacción ácido base entre grupos polares del cerámico y los iones del electrolito (específicamente aniones). La disociación de la sal favorece la movilidad de iones Li^+ a través del polímero, por tanto la conductividad. En nuestro caso particular, la conductividad del electrolito es mejorada ligeramente con la presencia de partículas del complejo de titanio. Los mejores tiempos de respuestas del dispositivo con electrolito PEG-Ti-LiI también indican un más rápido intercambio de carga en la interfase electrodo electrocrómico/ electrolito, resultando en un mejor proceso de coloración, y por tanto un mejor contraste óptico. Por otro lado, la disociación de iones pudiera favorecer el proceso de regeneración del tinte oxidado mediante iones I^- , y de este

modo el potencial generado en la celda Grätzel para el cambio de color del electrodo electrocrómico.

Muchas investigaciones actuales están dirigidas a disminuir el tiempo requerido para la decoloración en estos sistemas, ejemplo de ello es el diseño de los dispositivos con nuevas configuraciones, en donde la película de WO_3 y TiO_2 se encuentran en el mismo electrodo [91, 94].

CONCLUSIONES

1. La conductividad iónica de polímeros electrolitos de tipo complejo sal polímero, como es el caso del polímero electrolito basado en PEO-Li-ACN, es dependiente de la relación Polímero/plastificante, un valor intermedio de esta relación arroja mejores resultados. El aumento de la concentración de la sal hasta un valor límite también mejora los valores de conductividad en estos electrolitos. Los mejores valores de conductividad son obtenidos en polímeros electrolitos con una relación molar Sal/Polímero de (1:8).
2. No son adecuados para su empleo en ventanas inteligentes, los electrolitos basados en PVdF estudiados en este trabajo, debido a sus pobres propiedades mecánicas, por lo cual se evapora el solvente y el electrolito se torna opaco y no puede ser empleado en el dispositivo de interés.
3. Resultados de los análisis de FT-IR sugieren formación de nuevos enlaces de hidrógeno en la mezcla polimérica. (PEG, PEO-PAA). Se observó un mejoramiento de la conductividad con respecto a los poliéteres simples. La mezcla de solventes afecta la transmitancia óptica, por lo que se sugiere emplear solo el BTL. El electrolito obtenido mostró buenas propiedades mecánicas.
4. Se logró obtener un material híbrido a partir de polietilenglicol (PEG) e isopróxido de titanio, mediante el método de Sol-Gel. Los análisis de FT-IR de los materiales híbridos indican la formación de nuevas asociaciones entre iones de titanio y el oxígeno del éter de PEG. Las curvas de TGA de los materiales mostraron un mejoramiento de la estabilidad térmica y sugiere que la masa molecular, en estos compuestos, está mejor distribuida mediante quelantes entre las cadenas de PEG más cortas y los iones de titanio. Resultados de las mediciones de conductividad de los electrolitos basados en PEG y PEG-Ti sugieren que la humedad en los mismos, afecta el comportamiento de la conductividad en un rango de temperaturas de 25 a 110° C, particularmente en dispositivos con PEG simple. Los electrolitos basados en

PEG-Ti muestran un comportamiento estable ópticamente, y mantienen la transparencia óptica al menos para 1000 ciclos de voltajes de oxidación reducción en un dispositivo electrocrómico.

5. Las películas de WO_3 obtenidas por electrodeposición sobre sustratos transparentes de ITO mostraron diferentes morfologías de superficie como resultado de un tratamiento térmico a bajas temperaturas. Para películas sin hornear, la morfología de superficie fue porosa con una rugosidad de 3.3 nm, la cual incrementa a 3.9 nm cuando la misma es horneada a 60°C. En caso de las películas horneadas a 100°C la rugosidad cae a 2.8 nm, mostrando una estructura más compacta. Las películas mostraron transmitancias ópticas del alrededor del 80 % en todos los casos. Los tiempos de respuestas de los dispositivos electrocrómicos de WO_3 en el proceso de coloración (reducción) a -1.5 V y en el proceso de decoloración (oxidación) a +1V, varió con la morfología de la superficie de las películas de WO_3 y con el tipo de electrolito empleado. Los procesos de reducción son controlados por la densidad de corriente de intercambio en la interfase WO_3 /electrolito; en superficies de WO_3 más rugosas y porosas se obtienen mayores velocidades de intercambio, y tiempos de respuestas menores. En el caso de los procesos de oxidación, la difusión de iones litio en WO_3 fue el proceso gobernante. Electrolitos con mejor conductividad y superficies de WO_3 más porosas aceleran el proceso de difusión del ión litio en la película de WO_3 . Los tiempos efectivos de coloración varían, para los diferentes electrolitos evaluados, desde 1 a 18 s y los de decoloración desde 1 a 19 s.
6. Los mejores resultados en la evaluación de dispositivos electrocrómicos fue observado en los electrolitos poliméricos basados en PMMA, PEG y PEG-TI, pero los más estables son solo aquellos basados en PEG y PEG-Ti. Entre los últimos, PEG-Ti mostró mayor estabilidad óptica después de 1000 ciclos de voltaje aplicado.
7. Las películas semiconductoras de TiO_2 , mostraron adecuada transmitancia óptica, y cristalinidad. Las celdas fotoelectroquímicas estudiadas con dichas películas y electrolitos poliméricos mostraron una disminución drástica de la fotocorriente para

voltajes negativos, debido probablemente a procesos de recombinación intramolecular (en la molécula de tinte) e intermolecular (semiconductor/electrolito). Celdas con películas de TiO₂ (P2) mostraron altas corrientes de oscuridad, probablemente debido a la reacción de reducción directa de I₃⁻ en ITO, en el electrodo semiconductor.

8. Celdas fotoelectrocromáticas, construidas con las películas electrocromáticas (WO₃) y películas semiconductoras de (TiO₂-P4), recubiertas con un tinte comercial, (Ru535) y electrolitos poliméricos basados en PEG-LiI y PEG-Ti-LiI, mostraron adecuados niveles de coloración cuando fueron expuestos a la radiación luminosa. Voltajes de alrededor de 0.5 V, generados en la celda Grätzel bajo iluminación, son suficientes para provocar cambios de transmitancia óptica de alrededor del 50 %. Las celdas con electrolitos de PEG-Ti, con áreas geométricas de 1cm², mostraron menores tiempos de respuesta en el proceso de coloración mediante la iluminación, (~17s), en comparación con aquellas de electrolitos de PEG simple, (~30 s). Estos tiempos de respuesta se consideran excelentes resultados.

PRODUCCIÓN ACADÉMICA

Artículos en revistas internacionales:

1. **Artículo publicado:** L. Hechavarría, H. Hu, M. Miranda, M. E. Nicho, “Electrochromic responses of low-temperature-annealed tungsten oxide thin films in contact with a liquid and a polymeric gel electrolyte”, *J Solid State Electrochem* (2009) 13:687–695.
2. **Artículo aceptado:** L. Hechavarría, N. Mendoza, P. Altuzar, H. Hu, “In-situ formation of polyethylene glycol-titanium complexes as solvent-free electrolytes for electrochromic device application”, *J Solid State Electrochem*, aceptado en marzo de 2009.
3. **Artículo enviado:** L. Hechavarría, H. Cortina, J. Campos, M.E. Rincón, H. Hu, “Photoelectrocromical devices with PEG-titanium complex electrolytes”.

Trabajos en memoria de congresos:

1. L. Hechavarría, H. Hu, M.E. Rincón, M. Miranda, A. Jiménez, “Ionic conductivity of viscous polymer electrolytes for photoelectrochromic cell application”. 21^o Meeting of Electrochemical Society, *CANCÚN 2006, Quintana Roo*. México. octubre 29-Noviembre 3, 2006.
2. L. Hechavarría, H. Hu, M.E. Rincón, A. Jiménez, H. Cortina, “Electrical characterization of dye sensitized solar cells with different polymer electrolyte.” *INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2007 CANCÚN'2007* Cancún. México. 2007.
3. L. Hechavarría, H. Hu, M. Miranda, M.E. Nicho, “Estudio de la respuesta electrocromica de películas delgadas de WO₃ en contacto un electrolito líquido y un gel polimérico”, CONGRESO DE ESTUDIANTES. CIE-UNAM. México. Mayo 2008. (premio a la mejor ponencia de doctorado).
4. L. Hechavarría, N. Mendoza, H. Hu, J. Campos, “New polymers electrolytes with titanium oxide as inert fillers prepared by Sol-Gel technique”, *MATERIAL RESEARCH SOCIETY*, Boston. Diciembre 2008.
5. L. Hechavarría, H. Cortina, J. Campos, M.E. Rincón, H. Hu, “Photoelectrocromical devices with PEG-titanium complex electrolytes”. *INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS 2007 CANCÚN'2009* Cancún. México. 2009.

ANEXO 1

6.1 Síntesis de materiales semiconductores.

6.1.1. Electrodeposición .

La nucleación de una fase nueva puede producirse como consecuencia de variaciones de temperatura, presión o composición y, en forma particular, en sistemas electroquímicos, por cambios del potencial eléctrico. Su descripción toma en cuenta, al menos, dos factores adicionales: la contribución a la energía total de los cambios en estados superficiales que ocurren (procesos termodinámicos) y la influencia de esta contribución sobre la velocidad de formación de la fase (procesos cinéticos). La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (electrones e iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como, por ejemplo, la reducción de iones de metales a la fase metálica correspondiente:



o para la formación de un electrodepósito anódico



De acuerdo con Erdey- Gruz y Volmer , la sobresaturación, c/c_{∞} , donde c es la concentración de iones en solución en equilibrio con una superficie de radio de curvatura r y c_{∞} es la concentración en equilibrio con la superficie plana, está determinada directamente por el sobrepotencial,:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (6.3)$$

donde E es el potencial del electrodo y E_{eq} es el potencial de equilibrio que se establece en la ausencia de flujo neto de corriente. Para el electrodo metal/ion metálico:

$$\eta = \left(\frac{RT}{ZF} \right) \ln \left(\frac{c}{c_{\infty}} \right) \quad (6.4)$$

F es la constante de Faraday. Esta relación pone de manifiesto que las condiciones que gobiernan el proceso de nucleación electroquímica pueden ser controladas en forma rápida, precisa y reversible por medio del potencial externamente aplicado [95].

A nivel microscópico, el proceso de formación y crecimiento de clusters y núcleos involucra la incorporación de átomos a la red de una superficie sólida (sustrato). El crecimiento de núcleos, requiere de un tamaño crítico (radio crítico c_c) y de una velocidad de formación (velocidad de nucleación); esto depende de la distribución de los cluster en sitios preferenciales (sitios activos) sobre el sustrato[71].

El transporte de masa en la electrodeposición es otro de los procesos importantes a tener en cuenta si se quiere estudiar la velocidad y calidad de la nucleación o formación de cristales. De manera general, en cualquier proceso electroquímico, el transporte de masa puede tener lugar por tres mecanismos diferentes: migración, difusión y convección. Este proceso es formalmente definido como un flujo de especies electroactivas a un electrodo, y es definido por la ecuación de Nerst-Planck:

$$J_i = \mu_i \cdot c_i \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + c_i \bar{v} - D \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (6.5)$$

la cual agrupa los tres mecanismos: migración, convección y difusión, respectivamente.

J_i es la corriente generada en el proceso de transporte de cargas, μ_i es la movilidad del ión, c_i es la concentración de la especie electroactiva, v es velocidad de convección, D es coeficiente de difusión y ϕ es potencial eléctrico[96]. Una de las técnicas más empleadas para la electrodeposición, la cual fue empleada en este caso para la síntesis de WO_3 , es la cronoamperometría. Esta técnica está basada en la aplicación de un pulso de potencial o voltaje fijo, en un intervalo de tiempo. Como resultado se obtiene un transiente de corriente en el tiempo. Es una técnica muy útil para estudiar procesos de transporte de masa, especialmente procesos de difusión de especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el voltaje. Cuando se aplica a un electrodo un pulso de potencial, de forma que el potencial cambie de un valor al cual no

hay proceso faradaico, a uno donde la reacción es limitada por difusión, el transiente corriente/tiempo puede ser descrito por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (6.6)$$

Donde i es la corriente, F es la constante de Faraday, C es la concentración de las especies activas, D es el coeficiente de difusión de especies activas, t es el tiempo.

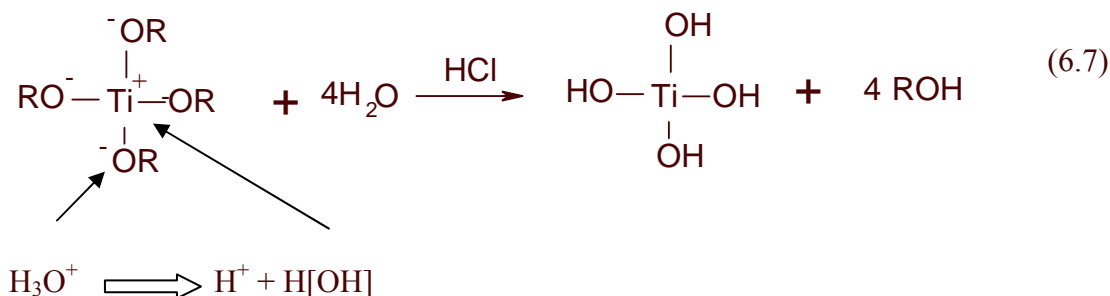
6.1.2 Proceso de Sol-Gel

El proceso de sol-gel es una técnica de deposición química en solución, que es empleada para sintetizar materiales, típicamente óxidos metálicos. Se parte de una solución química (sol) o partículas coloidales (sol con partículas en nanoescala) para producir una red integrada (gel). Típicamente se emplean como precursores alcoholes o cloruros de metales, los cuales experimentan reacciones de hidrólisis y policondensación para formar coloides, un sistema compuesto por partículas sólidas (de tamaño entre 1 nm a 1 μ m) dispersas en un solvente.

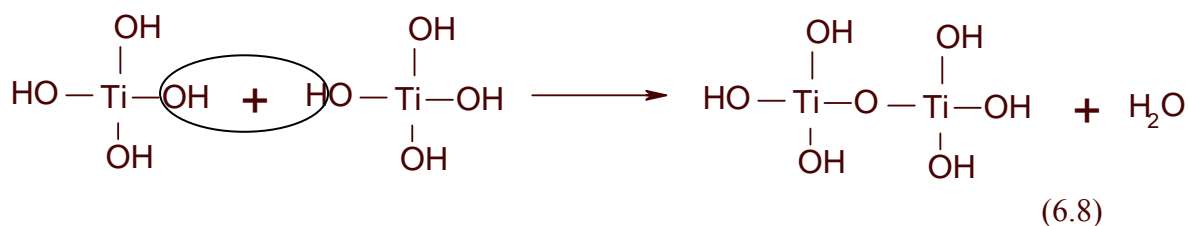
El método sol-gel consta, en general, de los siguientes pasos [97]:

1. Hidrólisis de precursor (alcóxido (R-O⁻))
2. Policondensación.
3. Sinterización.

El proceso de hidrólisis del precursor (alcóxido) ocurre rápidamente en un medio ácido, y se puede representar de la forma:



Como se muestra en la reacción de hidrólisis, un protón es atraído por un oxígeno unido al titanio (esto puede ocurrir para los cuatro oxígenos), lo cual provoca (dado la carga positiva del protón), que la nube electrónica del enlace O-Ti, se desplace aún más hacia el oxígeno, incrementándose así la carga positiva sobre el titanio. En estas condiciones, una molécula de agua (que forma parte de la propia solución del ácido, o que ha sido agregada independientemente), puede atacar al átomo de titanio, y formar un enlace Ti-OH, liberándose un protón H^+ . Como resultado de este proceso se crea hidróxido de titanio, y se libera un alcohol. El segundo proceso es el de la condensación, en el cual reaccionan dos hidróxidos de titanio, y liberan agua. Ocurre la policondensación cuando reaccionan más de dos moléculas de hidróxido de titanio. La reacción de la condensación puede representarse de la forma:



Cuando se ha producido un determinado número de enlaces, las agrupaciones se comportan como partículas coloidales, en un medio líquido. Si estas soluciones se depositan sobre un sustrato y se hornean a ciertas temperaturas, se generan redes tridimensionales, y el líquido o las sustancias orgánicas que se encuentran en los intersticios de dicha red se evaporan, quedando una red tridimensional porosa compuesta de nanopartículas interconectadas.

Si las soluciones se dejan envejecer durante cierto tiempo, ocurre el proceso de gelación: la solución deja de estar formada por partículas coloidales, para estar

compuesta de agrupaciones de mayor extensión. Las películas elaboradas con soluciones geladas no tienen estabilidad térmica.

Se han reportado las siguientes regularidades del proceso sol-gel:

1. La velocidad de la hidrólisis aumenta con la concentración de H^+ o H_3O^+ en medio ácido, y con la concentración de OH^- en medio básico.
2. La velocidad de la hidrólisis aumenta con la temperatura, y con el aumento de R (R=moles de agua/moles de precursor).
3. La velocidad de la hidrólisis disminuye mientras más grande y voluminoso sea el grupo alcóxido.
4. La velocidad de la condensación aumenta con la concentración de OH^- .
5. La velocidad de la condensación disminuye por la presencia de protones H^+ .
6. Hidrólisis rápida y lenta condensación, provoca la formación de polímeros lineales.
7. Hidrólisis lenta y rápida condensación, provoca la formación de polímeros más grandes, voluminosos y ramificados. Al ser lenta la hidrólisis hay pocos sitios disponibles para la condensación; ésta se desarrolla en dichos sitios, generando grandes partículas.
8. Cuando es rápida la hidrólisis y es lenta la condensación, el tiempo de gelación aumenta.
9. Mientras más larga y grande es la molécula del solvente, mayor es el tiempo de gelación.
10. Mientras mayor es la temperatura, menor es el tiempo de gelación.
11. El tiempo de gelación no varía linealmente con R. En algunos sistemas, dicho tiempo es mínimo para $R \sim 8$.

6.2. Técnicas de caracterización de materiales.

6.2.1. Métodos de caracterización óptica. Espectroscopia UV-Vis.

Todas las técnicas ópticas analíticas están basadas en principios similares. Un haz primario de electrones, iones o fotones que tiene un comportamiento onda-partículas incide sobre la muestra causando una desviación de la trayectoria inicial al interactuar con la materia o da lugar a la emisión de onda-partículas secundarias. La masa, energía, o longitud de onda de las entidades emitidas son características de los elementos o compuestos de la muestra de donde fueron originadas. Las distribuciones no conocidas pueden ser mapeadas en un plano x - y . Cada una de las técnicas tiene fortalezas y debilidades. La diferencia entre las diferentes técnicas incluye sensibilidad, elemental o información molecular, resolución espacial en las direcciones x , y , y z destructividad, efectos de matriz, rapidez, capacidad imaginaria y costo [98].

La espectroscopia UV-Vis es una técnica de caracterización óptica de materiales, la cual se basa en la interacción de la radiación electromagnética, de determinadas longitudes de onda, con un material. Cuando hacemos incidir un haz de radiación electromagnética de longitudes de onda correspondientes a la parte UV-visible e infrarrojo cercano, del espectro solar con la estructura electrónica o cristalina de un material, esta radiación puede ser absorbida, transmitida, reflejada. También puede ser dispersada, refractada. Estos efectos dependen en gran medida de la naturaleza de la muestra y son ellos los que se utilizan para caracterizar la materia.

Si los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia pueden ocurrir varias cosas: los fotones ceden energía al material, en cuyo caso hay absorción; o puede ser que cuando los fotones aportan energía, de inmediato el material emite electrones de idéntica energía, de forma que se produce reflexión. También puede que los fotones no interactúen con la estructura electrónica del material, en ese caso ocurre la transmisión. En cualquiera de estos tres casos, la velocidad de los fotones cambia; este cambio propicia la refracción.

Suponemos un rayo incidente de intensidad I_0 , que parcialmente puede reflejarse, absorberse y transmitirse [99].

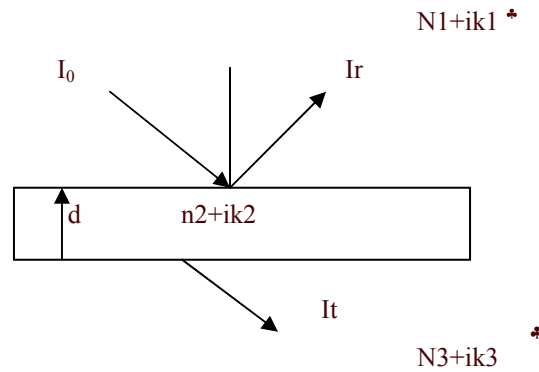


Fig. 2.4. Esquema representativo de las desviaciones de un haz de luz.

Esta intensidad I_0 se puede expresar como:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t, \quad (6.9)$$

y

$$1 = \left(\frac{I_r}{I_0} + \frac{I_t}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} \right) \equiv R + T + A \quad (6.10)$$

donde I_r es la porción reflejada, R es reflectancia, I_a es la parte absorbida, A es absorbancia e I_t es la porción transmitida a través del material, T es la transmitancia. En el caso en que $1 = \text{aire}$, $n_1=1$, $k=0$, y si el índice de refracción complejo del material es $n+ik$, tenemos que la primera reflectancia de superficie es:

$$R = \frac{[(n-1)^2 + k^2]}{[(n+1)^2 + k^2]} \quad (6.11)$$

Si el material es relativamente transparente ante la radiación electromagnética, se debe de tomar en cuenta el comportamiento cerca de la interface. Considerando todas las posibilidades de los caminos del haz de luz incidente dentro del material, se obtiene la transmitancia efectiva del material como:

* Índice de refracción del aire. Índice de refracción complejo $N=n+ik=(\epsilon)^{1/2}$

$$T = \frac{[(1-R)^2 + 4R \operatorname{sen}^2 \varphi] e^{-\alpha d}}{[1 - R^2 e^{-\alpha d}]} \quad (6.12)$$

$$\text{donde } \varphi = \tan^{-1} \left[\frac{2k}{(1-n^2-k^2)} \right] \text{ y} \quad (6.13)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (6.14)$$

en donde α es el coeficiente de absorción del material.

Como el $\operatorname{sen} \varphi$ se considera suficientemente pequeño, puede ser ignorado, y la ecuación (2.16) se simplifica a:

$$T \approx \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-R^2 e^{-2\alpha d})} \quad (6.15)$$

y el coeficiente de absorción:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right) \quad (6.16)$$

Para el caso en que $R=0$, es decir, con la primera reflexión igual a cero:

$$T = \frac{I_t}{I_o} = e^{-\alpha d} \quad (6.17)$$

y la densidad óptica :

$$OD = \left[-\ln \left(\frac{I_t}{I_o} \right) \right] = \alpha d \quad (6.18)$$

$$\alpha = \left[-\frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_t}{I_o} \right) \right] \quad (6.19)$$

El coeficiente de absorción (α), el cual es una propiedad de cada material, y da cuenta de cuanta radiación absorbe dicho material por unidad de área, puede ser empleado para

determinar la brecha de energía en materiales semiconductores. Las transiciones energéticas son producidas en el proceso de absorción de fotones por parte del material. Una transición directa es aquella transición electrónica que ocurre cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción del semiconductor coinciden en momento M (magnitud física que depende de la masa y la velocidad de la partícula), en este caso solo un fotón con la energía necesaria es suficiente para que se produzca dicha transición. Cuando los máximos y mínimos de las bandas de valencia y de conducción respectivamente, del material semiconductor, no coinciden en momento, para que ocurra la transición es necesaria la asistencia de otra partícula llamada fonón, responsable de aportarle al electrón el momento necesario para que dicha transición ocurra. En este caso se trata de una transición indirecta en el semiconductor. Se ha encontrado que en el caso de semiconductores cristalinos.

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad (6.20)$$

donde A es una constante independiente de la frecuencia ν . E_g es la energía de la brecha. n es un número que depende del tipo de transición: $n=1/2$ se refiere a una transición directa permitida; $n=3/2$, transición directa prohibida. Para $n=2$ se refiere a la transición indirecta permitida y $n=3$, refiere una transición indirecta prohibida [100].

6.2.2. Métodos de caracterización óptica Espectroscopia FTIR.

El espectro infrarrojo es un registro de intensidad de luz (transmitida, absorbida o reflejada) por la muestra en un rango de longitudes de onda correspondientes al espectro infrarrojo. La región infrarroja abarca las longitudes de ondas de 0.75 a 200 μm .

La energía total que poseen las moléculas incluye la energía de traslación, que permite a los cuerpos desplazarse en ciertos espacios; la energía rotacional, que permite a los cuerpos rotar a través de su centro de masa; la energía vibracional, que representa la suma de todas las vibraciones que pueden tener las diferentes uniones químicas, y la energía de unión, llamada energía electrónica. La frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión, por lo que en un compuesto se tendrán tantas vibraciones diferentes como uniones químicas vibrando a frecuencias diferentes. Todas

las uniones químicas se encuentran vibrando en su nivel cuántico vibracional fundamental.

La radiación IR provoca en una molécula modificaciones en sus estados vibracionales y estos pueden ser modelados considerando que los enlaces entre sus átomos se comportan como resorte con una masa en sus extremos. La energía, frecuencias y longitudes de onda que posee la radiación del infrarrojo medio coinciden con la energía que utiliza cada unión química para vibrar, de tal modo que, cuando ésta incide sobre ellos, es absorbida por las uniones químicas provocando que continúen vibrando a la misma frecuencia y a una mayor amplitud, pero ahora en niveles cuánticos superiores. Las frecuencias de las vibraciones no solo dependen de la naturaleza de los enlaces entre los átomos, sino también se afectan por la molécula entera y su medio. Un enlace químico absorbe radiación IR si la vibración del enlace provoca un momento dipolar que vibre a la misma frecuencia de la radiación infrarroja absorbida, es decir solo será absorbido el haz infrarrojo con una frecuencia correspondiente a aquella que se requiere para aumentar el nivel de energía de un enlace. Cuando la muestra es irradiada por un haz infrarrojo cuya frecuencia cambia continuamente, la molécula absorberá ciertas frecuencias y la energía absorbida se utilizará para modificar las amplitudes de los modos vibracionales en enlaces de alargamiento o flexión. Al medir y expresar gráficamente la energía absorbida por cada enlace químico, se tiene un espectro infrarrojo, de tal modo que conociendo la energía absorbida se puede deducir que tipo de enlace químico causa la absorción. El espectro infrarrojo es el resultado de un registro en bandas de absorción de intensidad del haz infrarrojo transmitido contra el número de onda o longitud de onda [79, 101].

La espectroscopia infrarroja en la región de los $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\text{ a }25\text{ }\mu\text{m}$) se usa frecuentemente para la identificación de compuestos orgánicos. Porque la gran mayoría de las bandas de absorción de los compuestos orgánicos se encuentran en esta zona.

6.3. Métodos de caracterización estructural y morfológica.

Algunos métodos de caracterización son muy efectivos para determinar la estructura y morfología de los materiales de estudio. La mayoría de ellos tienen la ventaja de ser técnicas no destructivas. En este trabajo se empleó la técnica de Rayos X para determinar la estructura cristalina de las películas delgadas semiconductoras y

electrocromicas estudiadas. Se empleó para estudiar la morfología de las mismas, las técnicas de Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

6.3.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada en el análisis de muestras o materiales sólidos. El fundamento de la misma se basa en la interferencia producida por un cristal en un haz de Rayos X. El patrón de difracción obtenido es característico de la naturaleza química y cristalográfica del material analizado. Una de sus principales ventajas es que es una prueba no destructiva. Su utilidad fundamental es que da información acerca de la fase cristalina de la muestra, identificación de la estructura cristalina, tamaño de granos, defectos de la red, tensión de la película depositada, entre otros.

Los rayos X son producidos al estimular los electrones de las capas más internas del átomo. Este estímulo puede consistir en electrones de alta energía u otro rayo X. Cuando un electrón de alta energía golpea un material, al desacelerarse cede energía, que es emitida en forma de fotones. Cada una de estas interacciones puede ser más o menos severa, por lo que en cada ocasión el electrón cede una fracción distinta de su energía, produciendo fotones de longitudes de onda diferentes, produciendo un espectro continuo. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, o las radiaciones ultravioleta e infrarroja, y lo único que los distingue de las demás radiaciones electromagnéticas es su llamada longitud de onda, que es del orden de 10^{-10} m (equivalente a la unidad de longitud que conocemos como *Angstrom*).

La técnica basa su principio en la difracción de un haz monocromático de rayos X que incide en la muestra a analizar por la conocida ley de Bragg [102-103].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.21)$$

donde θ es el ángulo de incidencia, d es la distancia interplanar y λ la longitud de onda del rayo X.

La distancia interplanar se calcula por la relación

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (6.22)$$

El diámetro promedio de los granos del material es calculados utilizando la relación de Scherrer [103].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.23)$$

donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ para el caso de la radiación Cu K_{α} , D es el diámetro promedio de los granos, y K es un factor aproximadamente igual a la unidad.

6.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido se ha utilizado en el análisis de diversas superficies, y da información sobre la morfología de las muestras, permitiendo una resolución de unos miles de \AA , dependiendo de la naturaleza de la muestra. El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para producir una imagen ampliada de la muestra. Hay tres tipos principales de microscopios electrónicos: de barrido, de transmisión y de emisión. En los microscopios de barrido y transmisión, un haz de electrones incidentes sobre la muestra produce la imagen, mientras en el microscopio de campo de emisión el espécimen en si mismos es la fuente de electrones. [104].

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por un cañón de electrones, un sistema de lentes, una bobina de barrido, un colector de electrones, y un tubo con pantalla de rayos catódicos (CRT). La energía de los electrones se encuentra en el rango de 10-30 keV para la mayoría de las muestras, pero para las muestras aisladas la energía puede ser cientos de veces menor. El uso de electrones tiene dos principales ventajas

con respecto del microscopio óptico, una ventaja es que se puede amplificar muchas veces más que lo que es posible en un microscopio óptico, debido a que la longitud de onda del electrón es mucho menor que la longitud de onda del fotón y la profundidad del campo es muchas veces mayor. La longitud de onda del electrón λ_e depende de la velocidad del electrón v o de la aceleración del voltaje V como

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1.22}{\sqrt{V}}(nm) \quad (6.24)$$

La longitud de onda de 0.012nm le corresponde un valor de $V=10000$ volts, una longitud de onda significativamente menor de 400 a 700nm se encuentre en el rango de luz visible haciendo la resolución de un SEM mucho mejor que la de los microscopios ópticos. Cuando un haz de electrones, de suficiente energía, interacciona con la materia se producen diferentes señales que nos proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos de la superficie. Normalmente el detector utilizado es un tubo de rayos catódicos (CRT), de tal forma que la intensidad de la imagen varía en cada punto con la intensidad del haz de electrones generado en la superficie.

Los electrones que rebotan elásticamente sobre la superficie se denominan electrones electrodispersados. La intensidad de la señal de electrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico, mayor intensidad de la señal). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico (Z) se verán más oscuras que las zonas con mayor número atómico.

Los electrones que son arrancados de los átomos de la muestra por acción del bombardeo de electrones mediante el haz primario se denominan electrones secundarios. Estos nos proporcionan información acerca de la topografía superficial. Es la señal con la que comúnmente se obtiene una imagen de la muestra. Debido a la baja energía de los electrones secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar al detector. Por tanto la señal de los electrones secundarios procede de la misma superficie

y de la misma pequeña zona por debajo de ella, en torno a unos pocos nanómetros [104].

6.3.3. Microscopía de Fuerza Atómica, (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200 μm de longitud. La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra. Se registra la pequeña flexión del listón mediante un haz láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. Todos los movimientos son controlados por una computadora. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces [105-106].

Las imágenes fotográficas acerca de la topografía de las películas delgadas de WO_3 y TiO_2 fueron tomadas en un microscopio de fuerza atómica (AFM, Autoprobe CP, Park Scientific) trabajando en el modo de contacto intermitente. Fue usado un en este caso una punta o aguja de ultraniveles con una constante de resorte de 12 N/m y una frecuencia de resonancia de 260 kHz.

6.4. Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico es una técnica que consiste en la medición del cambio en el peso del compuesto o sustancia de análisis como función de la temperatura o el tiempo. Los resultados usualmente aparecen como un registro continuo de etapas de descomposición de la sustancia. Usualmente se emplean unos pocos miligramos en peso de la muestra, que es calentada a una velocidad constante, típicamente en un rango de 1 a 20 °C/min. La muestra tiene un peso constante W_i hasta que comienza a descomponer a la temperatura de T_i . Bajo condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición usualmente toma lugar sobre un rango de temperaturas, T_i a T_f , luego es observado un segundo plato de pesos por encima de T_f , los cuales corresponden al peso del residuo W_f . Los pesos W_i y W_f , y la diferencia entre ellos ΔW son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para cálculos cuantitativos de cambios en la composición, etc. Por el contrario, las temperaturas T_i y T_f dependen de variables tales como velocidad de calentamiento, naturaleza del sólido (ejemplo, tamaño de partícula) y de la atmósfera a que se somete la muestra. El efecto de la atmósfera puede ser muy importante.

6.5. Métodos de caracterización eléctrica.

Los métodos de caracterización eléctrica constituyen otro grupo valioso de métodos experimentales que también permiten la determinación de propiedades físicas en materiales y dispositivos. Estos, por lo general, consisten en la aplicación de perturbaciones eléctricas al sistema de estudio, y como resultado a dichas perturbaciones se obtienen respuestas eléctricas del sistema que permiten estudiar muchas propiedades del mismo.

6.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

La conductividad iónica de los electrolitos poliméricos es usualmente medida usando una configuración de celda: electrodo/electrolito polimérico/ electrodo, tal como fue descrito en la sección 2.4 del capítulo 2. Para el estudio de la conductividad de los electrolitos poliméricos fue empleada la técnica de impedancia espectroscópica. Es una técnica de corriente alterna (CA), que consiste en la aplicación, a nuestro sistema de

estudio, de un voltaje sinusoidal, y como respuesta a esta perturbación se obtiene una corriente también sinusoidal.

En mediciones de corriente directa (CD), basta el parámetro resistencia (R) para relacionar el voltaje (V) y la corriente (I), y de esta manera definir las propiedades eléctricas del sistema. Sin embargo, en mediciones de corriente alterna (CA), es necesario la perturbación de dos parámetros para poder relacionar el flujo de corriente al potencial aplicado. Uno de estos parámetros representa la oposición al flujo de cargas, es igual a la relación entre voltaje máximo y corriente máxima (V_{\max}/I_{\max}), y es análogo a la resistencia medida en condiciones de corriente directa. El otro parámetro es el ángulo θ , el cual representa la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente. La combinación entre estos parámetros representa la impedancia, Z. En general, para una celda electroquímica, ambas magnitudes de la impedancia: $|Z| = V_{\max}/I_{\max}$ y su ángulo de fase θ , son funciones de la frecuencia aplicada. Esta dependencia hace posible extraer información acerca de las diferentes propiedades eléctricas de la celda.

La impedancia de la celda es una cantidad vectorial, puede ser representada, para cada frecuencia medida, por puntos separados en un diagrama. La distancia desde el origen al punto corresponde a la magnitud impedancia, y el ángulo formado con el eje x corresponde a la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, esto es representado en el siguiente esquema:

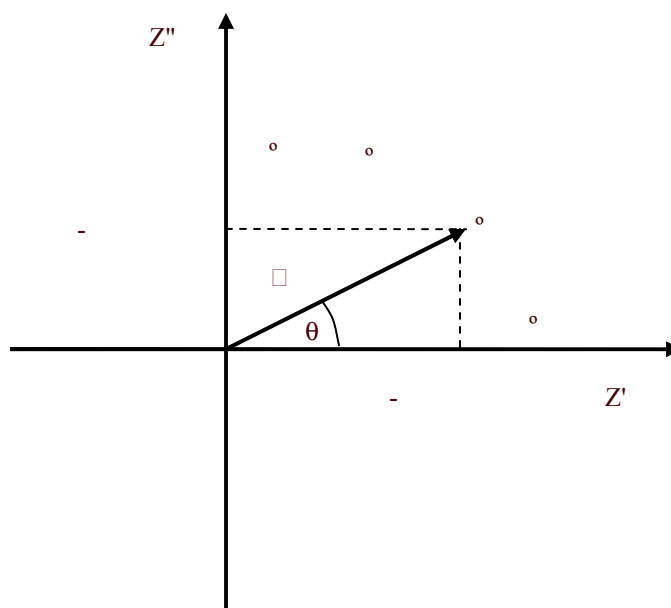


Fig. 6.1. Representación de la impedancia, Z , en diagrama de vectores o diagrama de Argand. Z' y Z'' son las componentes en el plano real e imaginario, respectivamente, de la impedancia compleja $Z = Z' - j Z''$.

La representación de la impedancia en un diagrama de vectores, es análogo a la representación de números complejos en un plano complejo. Los experimentos típicos de corriente alterna consisten en la determinación de la impedancia compleja de la celda como una función de la frecuencia; y los resultados son representados en un gráfico de impedancia compleja, llamado diagrama de Nyquist. El problema de cualquier experimento de CA es poder interpretar el plot de impedancia compleja en términos de procesos eléctricos que ocurren en la celda. Para esto, los resultados son comparados con modelos, como por ejemplo, los circuitos equivalentes. La respuesta de cualquier señal de CA puede ser representada mediante un circuito equivalente, el cual consiste fundamentalmente de dos componentes: resistor y capacitor, los cuales representan los procesos de transporte de carga y polarización, de la celda, respectivamente.

La impedancia compleja es compuesta por la impedancia en el plano real, y la impedancia en el plano imaginario; y de manera general, cada una de ellas puede representarse como:

$$Z_r = R_u + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 (Cdl)^2 (R_{ct})^2} \quad (6.25)$$

$$y \quad Z_i = \frac{Cdl(Rct)^2 w}{1 + w^2 (Rct)^2 (Cdl)^2} \quad (6.26)$$

donde Ru es la resistencia del electrolito, Rct es la resistencia a la transferencia de cargas, y Cdl es la capacitancia de la doble capa.

El estudio de la conductividad de electrolitos poliméricos, mediante impedancia espectroscópica, fue realizado en una celda de configuración ITO/electrolito polimérico/ITO. La figura 6.2 es un diagrama de Nyquist, o gráfico representativo del comportamiento observado en todas las celdas estudiadas, con los diferentes electrolitos investigados. El comportamiento es típico de celdas con electrodos bloqueadores, en las cuales las especies móviles se transportan entre ambos electrodos, sin la ocurrencia de ninguna reacción en la superficie de los mismos. El caso de electrodos bloqueadores es representado por un capacitor de plato paralelo, C_e , y se asume que la superficie del electrodo y el electrolito es lisa y hacen un buen contacto, en este caso se alcanza una espiga o recta vertical en el plano complejo de impedancia. Por lo general esto no es observado; debido a irregularidades de la interfaz electrodo/electrolito, casi siempre se obtiene la recta con ángulos de inclinación menores de 90 grados [10].

La conductividad iónica fue calculada como el inverso de la resistividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6.27)$$

y la resistividad fue calculada:
$$\rho = \frac{R.A}{\ell} \quad (6.28)$$

R es la resistencia del electrolito, tomada como valor que intercepta el eje real Z' , para Z'' igual a cero. A es el área y ℓ es el espesor de la capa del electrolito.

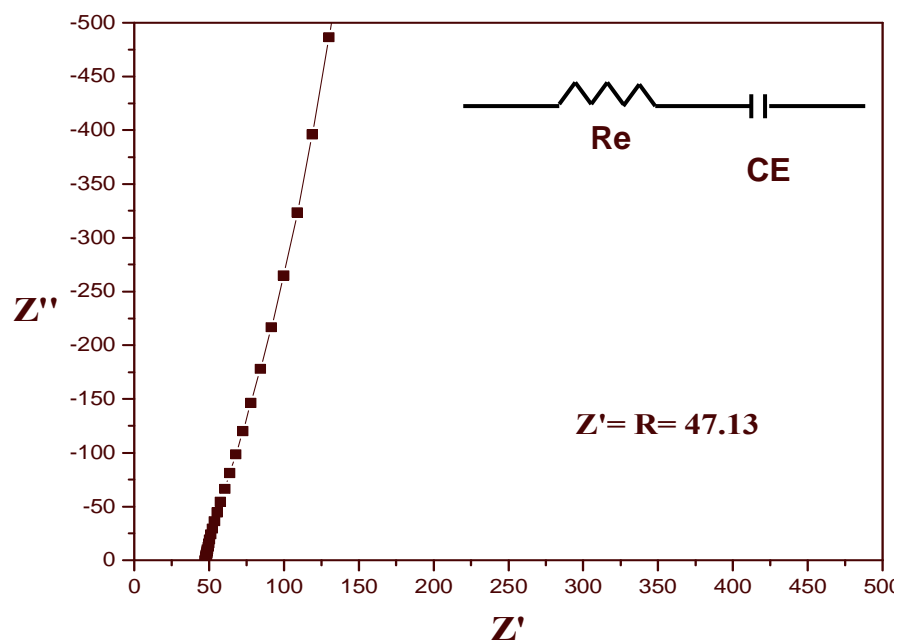


Fig. 6.2 Diagrama de Nysquist que representa la impedancia en un plano complejo, representativa de las diferentes celdas electroquímicas con los electrolitos de estudio. Interno: Circuito equivalente: Representación individual de los procesos de transporte de cargas (asociados a la resistencia, R) y polarización (asociados a la capacitancia de la doble capa, C).

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. B.A. Gregg, “ Photoelectrochromic cells and their application”, *Endeavour* 21 (1997) 52-55
- [2]. J. Bisquert, “Eficiencia y ahorro energético en iluminación natural y artificial”, <http://www.elp.uji.es>, presentado a los Premios de Investigación sobre Energía Renovable, 2006, Caja España.
- [3]. Satyen K. Deb, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 245-258.
- [4]. M.S. Paul Monk, Roger J. Mortimer, David R. Risseinsky, “Electrochromism: fundamentals and application Edited by VCH, 1995.
- [5]. S. Bechinger, A. Ferrere, J. Zaban, and B. A. Gregg, “ Photoelectrochromic window and displays”, *Nature* 383 (1996) 608-610.
- [6]. Satyen K. Deb, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88 (2005) 1-10.
- [7]. M. Grätzel, *Nature*, 414 (2001) 338.
- [8]. F. Li, F. Cheng, J. Shi, F. Cai, M. Liang, J. Chen, *Journal of Power Sources*, 165(2007) 911
- [9]. A.F. Nogueira, M-A. De Paoli, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 7517.
- [10]. J.R. MacCallum, C.A. Vincent. *Polymer Electrolyte Reviews-1*. ELSEVIER, New York, (1987) 92, 142.
- [11]. P.G. Bruce, F.M. Gray, *Polymer electrolytes II: Physical principles*, in: *Solid State Electrochemistry*, by Bruce PG (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 1995
- [12]. A.F. Nogueira, C. Longo, M-A. De Paoli, *Coordination Chemistry Reviews*, 248 (2004) 1455-1468.
- [13]. A. L. Laskar, S. Chandra. Eds. *Superionic Solid and Solid Electrolytes Recent Trends*. ACADEMIC PRESS IN. London, (1989), 116-118.
- [14]. T. Uma, T. Mahalingam, U. Stimming, *Materials Chemistry and physics*, (2004)
- [15]. F. Croce, F. F. Croce, R. Curini, A. Martinello, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, R. Caminiti, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 10632
- [16]. S. Fiory, L. Persi, B. Scrosati, *Electrochimica, solid State Letter*, 4(2001) A121.
- [17]. L. Fan, *Solid State Ionics*, 164 (2003) 81-86

- [18]. T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, G. Katsaros, P. Falaras, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 1940-1944.
- [19]. Y.J. kim, J.H. Kim, M.-S. Kang, M.J. Lee, J. Won, J.C. Lee, Y.S. Kang, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 1753-1757.
- [20]. J.H. Kim, M.-S. Kang, Y.J. Kim, J. Won, N.-G. Park, Y.S. Kang, *Chem. Commun.*, 14 (2004) 1662-1663
- [21]. Y. Wang, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2009), doi: 10.1016/j. Solmat. 2009.01.009.
- [22]. J. Fan J, P. Fedkiw *J Electrochem Soc*, 144 (1997) 399.
- [23]. D. Golodnitsky, Ardel Strauss, E. Peled, Y. Lareah, Y. Rosenberg *J Electrochem Soc*, 144 (1997) 3484.
- [24]. Th.J. Singh, T. Mimani, K.C. Patil, S.V. Bhat, *Solid State Ionics*, 154 (2002) 21.
- [25]. G. Katsaros, T. Stergiopoulos, I.M. Arabatzis, K.G. Papadokostaki, P. Falaras, *J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149 (2002) 191.
- [26]. H. Han, W. Liu, J. Zhang, X.Z. Zhao, *Adv Funct Mater*, 15 (2005) 1940.
- [27]. M.S. Akhtar, J.M. Chun, O.B. Yang, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2833.
- [28]. I. Honma, S. Hirakawa, K. Yamada, J.M. Bae, *Solid State Ionics*, 118 (1999) 29.
- [29]. I. Honma, Y. Takeda, J.M. Bae, *Solid State Ionics*, 120 (1999) 255.
- [30]. Y. Liu, J.Y. Lee, L. Hong, *J Power Sources*, 129 (2004) 303.
- [31]. P.C. Barbosa, M.M. Silva, M.J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2938.
- [32]. E. Stathatos, P. Lianos, C. Krontiras, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3486.
- [33]. V. Münchow, V. Di Noto, E. Tondello, *Electrochimica Acta*, 45(2000)1211.
- [34]. Z. Lan, J. Wu, J. Lin, M. Huang, S. Yin, T. Sato, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6673-6678
- [35]. J. Wu, Z. Lan, , J. Lin, M. Huang, S. Hao, L. Fang, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7128-7135.
- [36]. R. Vegaz, J.M.S. Peña, C. Vázquez, D. Mecerreyes, J.A. Pomposo, *PERSPECTIVAS*, 349(2004) 54-58.
- [37]. C.G. Granqvist, A. Azens, A. Hjelm, L. Kullman, G.A. Nidlasson, D. Ronnow, M. Stromme Mattsson, M. Veszalei and G. Vaivars, *Solar Energy* 63 (1998) 199

- [38]. J. Scarminio, A. Urbano, B. Gardesb,*Materials Chemistry and Physics 61 (1999) 143-146.
- [39]. S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 828.)
- [40]. Gerlach, J. Phys. C 19 (1986) 4585.
- [41]. (B.W, Faughman, R.S. Crandall, P.M. Heyman, RCA Rev.36 (1975) 177.
- [42]. O.F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur, G. Brandt, J. Electrochem. Soc.124 (1977) 749.
- [43]. C.M. Lampert, C.G. Granqvist, M. Grätzel, S.K. Deb, “Optical material technology for efficiency and solar energy conversion XV. “Proceedings of SPIE, V 3138(1997)114-123.
- [44]. M. Deepa, M. Kar, S.A. Agnihotry, *Thin Solid Films*, 468 (2004) 32-42.
- [45]. A.K. Srivastava, M. Deepa, S. Singh, R. Kishore, S.A. Agnihotry, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 1161-1168.
- [46]. K.J. Stevenson, G. J. Hurtt, J. T. Hupp, *Electrochimica of Solid State Letter*. 2(4) (1999) 175.
- [47]. K.J. Stevenson, J. T. Hupp, *Electrochimica of Solid State Letter*. 2(10) (1999) 497.
- [48]. J.P. Cronin, S.R.Kennedy, A. Agrawal, T.J. Gudgel, Y.J. Yao, J.C.L. Tonazzi, D.R. Uhlmann, *Electrochem. Glasses Ceram. Ceram. Trans.* 92 (1999) 175.
- [49]. N. Sharma, M. Deepa, P. Varshney, S.A. Agnihotry, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 18 (2000) 167.
- [50]. K.Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) 1884-1890.
- [51]. E. Meulenkamp. *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 1664.
- [52]. J-G. Zhang, C.E. Tracy, D. K. Benson, S. K. Deb, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 2649-2656.
- [53]. S. Passerini, B. Scrosati, V. Hermann, C.A. Holmblad, T. Bartlett, *J. Electrochem. Soc* 141 (1994) 1025-1028.
- [54]. P.C. Barbosa, M.M. Silva, M.J. Smith, A. Gonçalves, E. Fortunato, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2938-2943.
- [55]. L. Peter, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 559 (2007) 233-240.
- [56]. C. Longo, M-A. De Paoli, *Journal of Brazilian Chemical Society (Review)*, 14(6) (2003) 889-901.

- [57]. M-A. De Paoli, A.F. Nogueira, D.A. Machado, C. Longo, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 4243.
- [58]. A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A. De Paoli, *Adv. Mater.* 13 (2001) 826-830.
- [59]. T. Stergiopoulos, I.M. Arabstzis, G. Katsaros, P. Falaras, *Nano. Lett.* 2 (2002) 1259- 1261.
- [60]. N. Papageorgiou, C. Barbe; M. Grätzel, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 4156.
- [61]. M. Grätzel, *Colloidal Interface Science*, 314 (1999).
- [62]. J. Nelson, J. Kirkpatrick, P. Ravirajan, *Physical Review B*, (2004), 035337.
- [63]. A. Kumar, W.C.A. Wilisch, N.S. Lewis, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 18 (4) (1993) 327-335.
- [64]. J. Nelson, "The Physics of Solar Cells" Imperial College Press, London, 2003.
- [65]. M.A. Green, "Solar cells", Prentice Hall, USA, 1982.
- [66]. U. Würfel, J. Wagner, A. Hinsch, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 20444-20448
- [67]. M.L. Roseblut, N.S. Lewis, *Journal of Physical Chemistry*, 100(1989) 3735.
- [68]. E. Meulenkaamp. *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1664.
- [69]. K.J. Stevenson, G. J. Hurtt, J. T. Hupp, *electrochem. Solid. State. Lett.* 2(4) (1999) 175.
- [70]. K.J. Stevenson, J. T. Hupp, *electrochem. Solid. State. Lett.* 2(10) (1999) 497.
- [71]. Margarita Miranda Hernández. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa, Noviembre 1999.
- [72]. E.H. Cha, D.R. Macfarlane, M. Forsyth and C.W. Lee, " Ionic conductivity studies of polymer electrolytes containing lithium salt with plasticizer", *Electrochim. Acta* 50 (2004) 335-338.
- [73]. G.O Machado, H.C.A. Ferreira and A. Pawlika, "Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymer electrolytes", *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3827-3831
- [74]. H. Zhang, X. Xuan, J. Wang and H. Wang, "Effect of Poly(vinylidene fluoride) on solvation of NaSCN in PEO", *Spectrochim. Acta*, part A 61 (2005) 347-353.
- [75]. X.Zhang, L.Su, Q.Li and Z.Lu, *Jpn J Appl Phys* 38(1999) 770.
- [76]. R.A. Colley, P.M. Budd, J.R. Owen, S. Balderson, *Polym Int* 49 (2000) 371.

-
- [77]. C. Longo, A.F. Nogueira, M.A. De Paoli, H. Cachet, *J Phys Chem B* 106(2002) 5925.
- [78]. T.N.W.J. Bandara, M.A.K.L. Dissanayake, O.A. Ileperuma, K. Varaprathan, K. Vignarooban, B.E. Mellander, *J Solid State Electrochem* 12(2008) 913.
- [79]. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd Edition, Academic Press, Inc., Boston, 1990
- [80]. K. Bange, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58 (1999) 01
- [81]. H. Habazaki, Y. Hayashi, H. Cono, *Electrochim Acta*, 47(2002) 4181
- [82]. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films*, 52(2004) 482.
- [83]. W. Weppner, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 124 10(1977) 1569S.
- [84]. U. León-Silva, M.E. Nicho, H. Hu *J Solid State Electrochem* 12(2008) 71.
- [85]. A. Henglein, and B. Bunsen-Ges, *Physica Chemistry*, 86 (1982) 241.
- [86]. A.C. Arango, L.R. Johnson, V.N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S.A. Carter, H. Hörhold, *Advanced Material*, 12 (2000) 1680
- [87]. P. Ravirajan, S.A. Haque, D. Poplavskyy, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, *Thin Solid Films*, 624(2004) 451-452,
- [88]. M. Biancardo, K. West, C. Krebs, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 18(2007), 395.
- [89]. J. J. Lee, G. M. Coia, N.Lewis, *Journal of . Physical Chemistry B*, 108 (2004) 5269.
- [90]. J. J. Lee, G. M. Coia, N.Lewis, *Journal of . Physical Chemistry B*, 108 (2004) 5282.
- [91]. A. Hauch, A. Georg, U. Opara Krasovec, B. Orel, *J. Electrochem. Soc.* 149 (9) (2002) H159.
- [92]. B. Scrosati, F. Croce, L. Persi, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (5) (2000) 1718-1721.
- [93]. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi & B. Scrosati, *Nature*, 394(1998) 456-458.
- [94]. A. Hauch, A. Georg, S.Baumgärtner, U. Opara Krasovec, B. Orel, *Electrochem. Acta*, 46 (2001) 2131.
- [95]. N. Alonso Vante (ed), *Electroquímica y Electrocatalisis*, Vol. I(a), e-libro.net, (2003), ISBN1-4135-0102-8

-
- [96]. A.J. Bahr, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, New York, (2001) 31.
- [97]. L.Hench, J.K.West *The Sol-Gel Process* Chem. Rev. **1990**, 90, 33-72
- [98]. S.A.A.L Kuhaim, *Vacum*, 51 (1998) 349
- [99]. M.V. Kein. *Optics*. John Wiley & Sons. New York. Chichester. Brisbane. Toronto. (1970) 580.
- [100]. C. Kittel . *Introduction to Solid State Physics*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York. Chichester. Brisbane. Toronto. (1976) 185, 207.
- [101]. N. Koji, S. Philippah: *Infrared Absorption spectroscopy*, Second edition, Holden-pay, Inc, Tokyo (1969) pp 1-56.
- [102]. S. Kolhe, S.K. Kulfarni, M.G. Takwale, V.G. Bhide, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 13 (1986) 203.
- [103]. P. Harold, E. Klug, E. Leray Alexander. *X Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous materials*. John wiley & Sons, Inc, (1954) 491.
- [104]. V.E. Cosslett. "Fifty Years of Instrumental Development of the Electron Microscope, in *Advances in Optical and Electron microscopy*". Academic Press, London, 10 (1988) 215.
- [105]. O. Sahin, S. Magonov, C. Su, C.F. Quate, O. Solgaard, *Nature Nanotechnology* 2 (2007) 507.
- [106]. D. A. Bonnell, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy" 2nd ed. Ed. Wiley-VCH 2001