



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGIA – SOLAR FOTOVOLTAÍCA

SUSTRATOS ELECTROCONDUCTORES TRANSPARENTES ELABORADOS CON  
NANOTUBOS DE CARBONO UNIPARED PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

GERMAN ALVARADO TENORIO

TUTOR PRINCIPAL

DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

COMITÉ TUTOR

DR. EDUARDO RAMOS MORA INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES  
DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES  
DRA. HAILIN ZHAO HU INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES  
DR. JAIME RUIZ GARCÍA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
DRA. MINERVA G. VARGAS VEGA INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ZACATEPEC

MÉXICO, D. F. SEPTIEMBRE DEL 2013



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: Dr. Eduardo Ramos Mora

Secretario: Dra. Marina E. Rincón González

Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Jaime Ruiz García

2<sup>do.</sup> Suplente: Dra. Minerva G. Vargas Vega

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables (Universidad Nacional Autónoma de México), Temixco, Morelos.

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Marina E. Rincón González

-----  
**FIRMA**

# Resumen

En esta tesis se presenta la elaboración de películas de nanotubos unipared (SWCNT) por varios métodos, su caracterización, y la selección de dos de ellos para la elaboración de fotoánodos transparentes a base de  $\text{TiO}_2$ , elaborados por la técnica sol-gel. Los fotoánodos representativos se elaboraron con películas de SWCNT depositadas por filtración y goteo, utilizando una mezcla estadística de SWCNT metálicos y semiconductores. El método de filtración resultó ser el más adecuado para obtener películas de SWCNT de mayor calidad y de mayor área superficial, además de que favoreció una mayor interacción entre los SWCNT y la matriz de  $\text{TiO}_2$ , de acuerdo a las imágenes de microscopio electrónico de barrido y los valores obtenidos en la caracterización fotoelectroquímica. Estos estudios demuestran una mejora en las propiedades fotoelectroquímicas del  $\text{TiO}_2$  por la incorporación de las películas de SWCNT, que aumentó el área superficial y mejoró la colección de cargas. Se comparó también el efecto de la naturaleza electrónica de los SWCNT; por lo cual se elaboraron fotoánodos basados en películas metálicas y semiconductoras de SWCNT por el método de filtración. Los fotoánodos elaborados con SWCNT metálicos mostraron fotocorrientes en el orden de los fotoánodos sin SWCNT ( $\sim 42 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), mientras que utilizando nanotubos semiconductores la fotocorriente se incrementó hasta 162 % ( $\sim 110 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Los valores de factor de forma (FF) también resultaron más altos en las muestras donde se utilizó nanotubos semiconductores. Los estudios realizados confirmaron que no sólo es importante el transporte y colección de los electrones, sino también la naturaleza semiconductora del SWCNT. El corrimiento del potencial de banda plana hacía valores ligeramente más positivos nos indica que el papel de los SWCNT semiconductores impacta el grado de dopaje y/o crecimiento de  $\text{TiO}_2$ , tal y como se infiere de los estudios de absorbancia.

Los resultados de impedancia de las películas de SWCNT/PEDOT:PSS sometidas a ambientes de supergravedad, mostraron mayor conductividad y transparencia, lo que demuestra la utilidad de la fuerza centrífuga para lograr una mayor interacción interfacial entre los nanotubos de carbono y las películas de PEDOT:PSS, que mejorará las propiedades.



# Abstract

In this thesis Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNT) thin films elaboration by various methods, its characterization, and the use of two for the fabrication of TiO<sub>2</sub> transparent photoanodes, elaborated by sol-gel technique is presented. The representative photoanodes were elaborated with SWCNT thin films deposited by drop casting and filtration, using semiconductor and metallic SWCNT statistical mix. The filtration method was the most suitable for to obtain a higher quality of SWCNT films and a higher superficial area, a major interaction between nanotubes and TiO<sub>2</sub> matrix, in accordance to scanning electron microscopy images and measurement values obtained in photoelectrochemical characterization. This research demonstrates an improvement in the TiO<sub>2</sub> photoelectrochemical properties because to the SWCNT films incorporation, such as increased in superficial area and charge collection. The effect in electronic nature of SWCNT was compared also; for which photoanodes based in SWCNT metallic and semiconductor films were elaborated by filtration. The SWCNT metallic photoanodes showed the same photocurrent that photoanodes without SWCNT (~ 42 mA/cm<sup>2</sup>), while for SWCNT semiconductor photoanodes the photocurrent was increased to 162 % (~110 mA/cm<sup>2</sup>). The fill factor (FF) values were higher also, when nanotubes semiconductor were incorporated in the samples. The study confirmed that not only is important the charge transport and the collection, but also the SWCNT semiconductor nature. The flat band potential fitting to more slightly positive potentials values indicates that semiconductor nanotubes impact to doping level and/or TiO<sub>2</sub> nanoparticles growth, as is inferred in absorbance curves.

The results in impedance of SWCNT/PEDOT:PSS films undergo to supergravity ambient, showed that the conductivity and transparency was increased, demonstrating utility of centrifugal force to obtain an enhancement in interfacial interaction, between carbon nanotubes and PEDOT:PSS, for to improve its properties.

# Agradecimientos

Quiero agradecer al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), por permitirme realizar mis estudios de doctorado. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios.

A mi director de tesis, Dra. Marina E. Rincón González por todo su apoyo, enseñanza y dedicación. A los integrantes del comité tutorial, Dr. Eduardo Ramos, Dra. Hailin Zhao, Dr. Jaime Ruiz, y a la Dra. Minerva Vargas, por sus comentarios y asesoramiento en el desarrollo de mi proyecto. A Oscar Gomez Daza por todo el apoyo técnico, su amistad y todas las pláticas tan amenas. A los técnicos académicos, José Campos, Mari Ramón García y Paty Altuzar. A Margarita Pedraza por el todo el apoyo en la reparación y mantenimiento de mi computadora. A Cristina Brito por su ayuda y paciencia para realizar mis trámites de posgrado. A la Lic. Laura Macías, Lic. Soraya e Ivonne Gutiérrez por su apoyo en la adquisición de material y equipo.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, Mauricio, Julio, Oscar, Tonatiuh, y Mireya, y a todos mis amigos del IER, que me brindaron su amistad incondicional e hicieron que la convivencia fuera parte fundamental en mis estudios.

Con cariño para toda mi familia.....

A mi esposa Rocío por su apoyo y comprensión.....

y a mis hijos, Germán y al pequeño Jeremy....

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>ii</b>
<b>Dedicatoria</b>	<b>iii</b>
<b>Índice general</b>	<b>iv</b>
<b>Introducción</b>	<b>v</b>
<b>Capítulo I</b>	<b>1</b>
<b>1. Estado del arte</b>	<b>1</b>
Bibliografía	3
<b>Capítulo II</b>	<b>4</b>
<b>2. Antecedentes y marco teórico</b>	
2.1 Formas Tubulares de Carbono	4
2.2 Nanotubos de Carbono (NTC)	5
2.2.1 Naturaleza electrónica de SWCNT	7
2.2.2 Conductancia en SWCNT metálicos y semiconductores	9
2.2.3 Brecha de energía en nanotubos semiconductores	9
2.2.4 Síntesis de SWCNT	10
2.2.4.1 Dispersión de SWCNT	10
2.2.5 Películas transparentes conductoras de SWCNT	12
2.2.6 Aplicaciones de películas de SWCNT	12
2.3 Celdas fotovoltaicas a base de TiO <sub>2</sub>	13
2.3.1 Defectos en TiO <sub>2</sub>	13
2.3.2 Estados superficiales de TiO <sub>2</sub>	15
2.3.3 Fotoactividad de TiO <sub>2</sub> y anatasa	15
2.3.4 TiO <sub>2</sub> nanoestructurado	16
2.3.5 Celda Grätzel	17

2.4 Celdas fotovoltaicas orgánicas	19
<b>Capítulo III</b>	<b>25</b>
<b>3. Detalles experimentales</b>	<b>25</b>
3.1 Material y reactivos	25
3.1.1 Tintas de SWCNT	26
3.1.2 Funcionalización de sustratos	26
3.1.3 Elaboración del molde maestro o patrón	27
3.1.4 Elaboración de molde elastomérico flexible	27
3.2 Método de depósito de películas conductoras transparentes de SWCNT	28
3.2.1 Películas por moldeo	29
3.2.1.1 Películas de SWCNT secadas en ambientes de supergravedad	29
3.2.2 Películas por microcontacto ( $\mu CT$ )	30
3.2.2.1 Microelectrodos de nanotubos de carbono por $\mu CT$	30
3.2.2.2 Elaboración de microelectrodos de Ag por microcontacto	31
3.2.3 Películas por filtración	32
3.2.4 Patrones de SWCNT por filtración-microcontacto	32
3.3 Fabricación del fotoánodos ITO/SWCNT-TiO <sub>2</sub>	33
3.4 Fabricación de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT:PSS	33
3.5 Técnicas de caracterización	34
3.5.1 Caracterización topográfica y morfológica	34
3.5.2 Caracterización óptica y eléctrica	35
3.5.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de fotoánodos y electrodos	35
Bibliografía	37
<b>Capítulo IV</b>	<b>38</b>
<b>4. Resultados y discusión de películas de SWCNT obtenidas por varios métodos</b>	<b>38</b>
4.1 Películas por moldeo	38
4.1.1 Elaboración de películas de SWCNT sobre sustratos funcionalizados con	

APTS	38
4.1.2 Efecto de la funcionalización del sustrato con APTS en la elaboración de película de SWCNT	43
4.1.3 Efecto del secado de películas de SWCNT en ambientes de supergravedad depositadas por moldeo	46
4.2 Películas por microcontacto ( $\mu CT$ )	49
4.2.1 Microelectrodos de nanotubos de carbono por microcontacto	49
4.3 Películas por filtración	51
4.3.1 Películas de SWCNT sobre PET elaboradas por filtración y microcontacto	51
4.3.2 Películas de SWNT elaboradas por filtración y microcontacto (remoción de película): efecto del grabado	52
4.3.3 Películas de SWNT: Moldeo vs. filtración	54
Conclusiones	55
Bibliografía	55
<b>Capítulo V</b>	<b>61</b>
<b>5. Resultados y discusión de fotoánodos ITO/SWCNT-TiO<sub>2</sub>:</b>	
<b>moldeo vs. filtración</b>	<b>56</b>
5.1 Caracterización morfológica	56
5.2 Caracterización fotoelectroquímica	57
5.3 Área superficial activa	60
5.4 Fotovoltaje transitorio	61
5.5 Tiempo de vida del electrón	62
5.6 Caracterización electroquímica	63
5.7 Efecto de la naturaleza eléctrica del SWCNT en fotoánodos ITO/SWCNT- TiO <sub>2</sub> : metálico vs. semiconductor	64
5.7.1 Caracterización óptica	64
5.7.2 Caracterización fotoelectroquímica	66
5.7.3 Caracterización electroquímica	67
Conclusiones	68
Bibliografía	69

<b>Capítulo VI</b>	70
<b>6. Resultados y discusión de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT</b>	70
6.1 Topografía de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT	70
6.2 Caracterización eléctrica	71
6.3 Incorporación de SWCNT en películas de P3OT:C <sub>60</sub> y P3HT:C <sub>60</sub>	72
6.4 Caracterización morfológica de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT	75
Conclusiones	76
<b>Anexo</b>	77
Producción académica	77

# Introducción

## **Energía renovable y no renovable**

Las fuentes de energía no renovable, son aquellas que usamos y consumimos más rápido de lo que se producen naturalmente. Los combustibles fósiles como carbón y gas natural, toman siglos para formarse naturalmente, y el petróleo crudo tarda millones de años. Según las velocidades de consumo a nivel mundial, los expertos han estimado que no habrá suministro de gas natural dentro de los próximos 35 años, que las reservas de petróleo cesarán al cabo de 70 años, pero si la tasa de consumo aumenta podría ser de 14 años. Otros combustibles como la biomasa y la madera son consideradas no renovables si no se reemplazan, es decir se plantan los cultivos o árboles utilizados. Sin embargo, no sólo es la escasez de los combustibles (en su mayoría de los fósiles) lo preocupante, sino la cantidad de gases de invernadero y el calentamiento global que conlleva el quemarlos.

Otra alternativa considerada no renovable es la energía nuclear, donde el uranio es el principal elemento utilizado, encontrado en rocas como un mineral metálico grisáceo. Sin embargo, los residuos radiactivos generados por las centrales nucleares requieren de cuidado en su manipulación y deben ser almacenados a gran profundidad en minas de sal, ya que la vida media, por ejemplo de uranio-238, es de aproximadamente 4500 millones de años. Además de que se han reportado accidentes nucleares en Chernobil en 1986 y más recientemente en Fukushima el 11 de marzo del 2011, donde gran parte del material radiactivo se derramó al mar afectando la flora y fauna marina, causando daño irreparable, sin mencionar las consecuencias que podrían afectar al ser humano.

Por lo anterior, es necesario recurrir a fuentes alternas de energía, como las energías renovables, que son fuentes que pueden ser reemplazadas rápidamente por ellas mismas y usarse una y otra vez. Entre las más conocidas están: solar, eólica, maremotriz, geotérmica, hidroeléctrica e hidrotérmica, en donde el recurso más basto proviene del sol, incluso el viento es causado por el gradiente de temperaturas sobre la superficie de la tierra, que éste a la vez causa el movimiento de las olas del mar. En nuestro país recibimos una irradiancia promedio anual de entre 4-6 kWh/m<sup>2</sup> en todo el territorio, es por esto que esta energía sería una de las más aprovechadas en comparación con otros países. Esta energía (solar fotovoltaica) puede ser convertida en energía eléctrica por medio de celdas solares, que



en su gran mayoría están fabricadas con silicio (material más abundante en la tierra) ya sea policristalino o monocristalino. La manufactura de celdas de silicio cristalino tiene alto costo comercial, por lo que se ha dirigido la atención hacía otros procesos de fabricación y materiales semiconductores como: sulfuro de cadmio (CdS), telurio de cadmio (CdTe), compuestos cuaternarios cobre-indio-galio-selenio (CIGS), sulfuro de plomo (PbS), sulfuro de antimonio ( $Sb_2S_3$ ), óxido de titanio ( $TiO_2$ ), entre otros. También se han fabricado otro tipo de celdas, usando materiales semiconductores orgánicos (celdas solares orgánicas) y con materiales absorbedores llamados “tintes” (celdas sensibilizadas). La tendencia actual de las celdas solares es el uso de nanoestructurados y más recientemente de puntos cuánticos (quantum dots solar cells, en inglés). Esta tesis esta enfocada al uso de nanoestructuras (nanotubos de carbono) y a la exploración de diferentes métodos de fabricación de películas transparentes de nanotubos de carbono unipared (SWCNT, en inglés). Se estudia también el efecto que tiene la incorporación de estas películas en celdas solares inorgánicas y orgánicas, enfocándose más en los primeros, pero marcando la pauta para la optimización y aplicación futura en sistemas orgánicos o híbridos. La tesis esta integrada de la siguiente manera:

En el capítulo I se presentan los trabajos de investigación; que se han realizado hasta el presente y que están relacionados con el tema de tesis. Las propiedades de los materiales, así como la teoría que nos ayudará a entender los próximos capítulos, se encuentran en el capítulo II. Los materiales utilizados y el procedimiento experimental se encuentran en el capítulo III. El siguiente capítulo (IV) se refiere a los diversos métodos para elaborar películas conductoras transparentes con nanotubos de carbono. La elaboración de fotoánodos transparentes del tipo SWCNT- $TiO_2$  se muestra en el capítulo V y el sistema SWCNT-Politifenos en el VI.

# Capítulo I

## 1. Estado del arte

Los nanotubos de carbono (CNT, en inglés) se han utilizado para la fabricación de celdas fotoelectroquímicas [1-13] y orgánicas [14-20], debido a sus propiedades eléctricas, gran área superficial, y excelente estabilidad [8], entre otras. En específico, CNT con titania ( $\text{TiO}_2$ ) ha resultado en una estrategia efectiva para aumentar la eficiencia en fotocatalisis [21-24] y en fotoánodos elaborados a base de  $\text{TiO}_2$  [1,2,5,10,11,21,22]. Cuando un fotón (luz) con energía superior a  $\sim 3.2$  eV (brecha de energía del  $\text{TiO}_2$ ) incide en los cristales de  $\text{TiO}_2$ , los electrones se transfieren de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando una vacancia o “hueco” (deficiencia de carga) en la BV, estas cargas fotogeneradas son las responsables de producir corriente eléctrica. El papel que aparentemente desempeñan los CNT en fotoánodos del tipo CNT- $\text{TiO}_2$  es proveer una mayor superficie de área, dispersando de manera efectiva el depósito de  $\text{TiO}_2$ , y promover la colección de pares de electrones fotogenerados [22]. También se han probado diversas arquitecturas en semiconductores con CNT para dirigir las cargas en caminos más cortos y de manera más eficiente [5,9,13,21], reduciendo la velocidad de recombinación de los portadores de carga. La densidad de corriente a corto circuito ( $J_{sc}$ ) reportada para fotoánodos de tipo SWCNT- $\text{TiO}_2$  elaborados con SWCNT con transmitancia menor al 60% está en el rango de  $40\text{-}80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , dependiendo de la proporción SWCNT/  $\text{TiO}_2$  [2,10]. Para nanocompositos NTC/ $\text{TiO}_2$  tipo coraza basados en nanotubos de carbono multipared, los valores de  $J_{sc}$  son similares pero sólo si la irradiación se lleva a cabo bajo aplicación simultanea de un voltaje de polarización positiva [21,22]. Muchos factores entre ellos, el contenido de carbón, área superficial, proporción CNT/ $\text{TiO}_2$  y el contacto interfacial controlan el rendimiento de estos compositos, aunque pocos estudios se han enfocado sobre el desarrollo de celdas solares transparentes (CST), donde la transmitancia, resistencia y el rendimiento fotoelectroquímico debe ser optimizado.

*Justificación:* En esta tesis se elaboraron películas conductoras y transparentes de SWCNT para aplicaciones fotovoltaicas. Se exploraron nuevos métodos de fabricación y se seleccionaron técnicas sencillas, relativamente baratas y que no requirieron de un gasto mayor de energía ni de equipo sofisticado para estudiar el efecto que tiene la incorporación de SWCNT en fotoánodos de TiO<sub>2</sub> y en menor medida en celdas solares orgánicas. El potencial de fotoánodos transparentes en edificaciones sustentables y autónomos es de gran relevancia en la actualidad.

*Hipotesis:* El efecto benéfico de la incorporación de películas transparentes de nanotubos de carbono unipared a matrices semiconductoras (TiO<sub>2</sub> y PT:C<sub>60</sub>) depende del método de fabricación.

*Objetivo General:* Sustratos electroconductores transparentes de SWCNT para aplicaciones fotovoltaicas.

*Objetivos Específicos:*

- Depósito de películas transparentes de SWCNT mediante los métodos de moldeo, filtración y gravedad modificada.
- Caracterización óptica, eléctrica y morfológica de películas transparentes de SWCNT elaborados por los diferentes métodos
- Incorporación de películas transparentes de SWCNT en matrices inorgánicas, para obtener fotoánodos transparentes de tipo SWCNT-TiO<sub>2</sub>.
- Incorporación de películas conductoras transparentes de SWCNT (metálicos y semiconductores) en matrices orgánicas de politiofeno/fullereno.

## Bibliografia

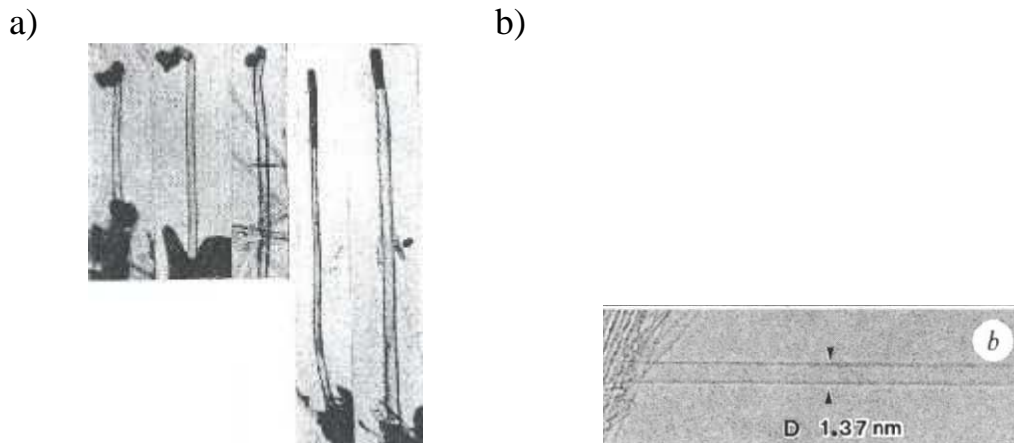
- [1] H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 12987 (2007).
- [2] A. Kongkanand, R. Mart´inez, P. V. Kamat, *Nano Lett.*, **7**, 676 (2007).
- [3] T. Y. Lee, P. S. Alegaonkar, J. B. Yoo, *Thin Solid Films*, **515**, 5131 (2007).
- [4] K. M. Lee, C. W. Hu, H. W. Chen, and K. C. Ho, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92**, 1628 (2008).
- [5] P. R. Brown, K. Takechi, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4776 (2008).
- [6] S. Muduli, W. Lee, V. Dhas, S. Mujawar, M. Dubey, K. Vijayamohanan, Sung-Hwan Han, S. Ogale, *Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 2030 (2009).
- [7] H. Imahori, T. Umeyama, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9029 (2009).
- [8] A. C. Dillon, *Chem. Rev.*, **110**, 6856 (2010).
- [9] P. V. Kamat, K. Tvrdy, D. R. Baker, J. G. Radich, *Chem.Rev.*, **110**, 6664 (2010).
- [10] T. T. Duong, Q. D. Nguyen, S. K. Hong, D. J. Kim, S. G. Yoon, T. H. Pham, *Adv.Mater.*, **23**, 5557 (2011).
- [11] T. T. Duong, D. J. Kim, C. S. Kim, S. G. Yoon, *J. Mater. Chem.*, **21**, 16473 (2011).
- [12] W. J. Lin, C. T. Hsu, Y. C. Lai, W. C. Wu, T. Y. Hsieh, Y. C. Tsai, *Adv. Mater. Res.*, **410**, 168 (2011).
- [13] S. Zhang, H. Niu, Y. Lan, C. Cheng, J. Xu, X. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 22025 (2011).
- [14] S. Bhattacharyya, E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Chem. Mater.*, **16**, 4819 (2004).
- [15] A. D. Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 203511 (2005).
- [16] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H. J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 233506 (2006).
- [17] J. Geng and T. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16827 (2006).
- [18] B. Pradhan, S. K. Batabyal, A. J. Pal, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093106 (2006).
- [19] S. Chaudhary, H. Lu, A. M. M´uller, C. J. Bardeen, M. Ozkan, *Nano Lett.*, **7**, 1973 (2007).
- [20] I. Lee, S. Lee, H. Kim, H. Lee, Y. Kim, *The Open Phys. Chem. J.*, **4**, 1 (2010).
- [21] B. Gao, Ch. Peng, G. Z. Chen, G. L. Puma, *Appl. Catal. B: Environ.*, **85**, 17 (2008).
- [22] Z. Li, B. Gao, G. Z. Chen, R. Mokaya, S. Sotiropoulos, G. L. Puma, *Appl. Catal. B: Environ.*, **110**, 50 (2011).
- [23] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. M. Lueptow, K. A. Gray, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4952 (2008).
- [24] C. G. Silva, J. L. Faria, *Appl. Catal. B: Environ.*, **101**, 81 (2010).

# Capítulo II

## 2. Antecedentes y marco teórico

### 2.1 Formas tubulares de carbono

La existencia de formas tubulares de carbono fueron vistas por primera vez en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich [1], estas estructuras unidimensionales fueron obtenidas a partir de la descomposición térmica de monóxido de carbono soportado en un catalizador de hierro. En 1972 Koyama [2] obtuvo fibras de carbono por descomposición térmica de hidrocarburos vaporizados. Para 1976 Oberlin [3] creció filamentos de carbono por pirólisis de una mezcla de benceno e hidrógeno a temperatura de 1100 °C, en otro trabajo del mismo año también reportó haber observado mediante microscopio electrónico de barrido de alta resolución fibras de carbono grafitizado [4]. Sin embargo, no fue sino hasta que Sumio Iijima [5] en 1991, quién realizó una descripción sistemática de estas formas alótropas del carbono, donde comenzó su sorprendente y rápido auge. Estas nanoestructuras fueron descubiertas como subproducto en la síntesis de fullerenos ( $C_{60}$ ), presentaban formas tubulares desde una a varias capas concéntricas de diámetros aproximados que iban desde 2 hasta 20 nm (nanotubos multipared) MWCNT (en inglés). Dos años más tarde él mismo Sumio Iijima reportaría la síntesis de nanotubos de carbono unipared con diámetros de 0.75 nm a 700 nm [6], al mismo tiempo que otros investigadores reportaban nanoestructuras similares [7]. Debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, electrónicas y optoelectrónicas, los CNT han sido estudiados y sus aplicaciones se encuentran en diferentes áreas de investigación como ciencia de materiales, medicina, fotocatalisis, conversión de energía, biotecnología y otras. Debido a su versatilidad electrónica, y a su comportamiento "balístico" en 1-D, donde los electrones atraviesan la longitud del canal sin dispersarse, ya ha sido cuantizado en unidades de  $e^2/h$ , donde  $e$  es la carga del electrón y  $h$  es la constante de Planck. Esto ha hecho posible combinarlos con otros materiales por ejemplo el silicio, para obtener dispositivos microelectrónicos, nanoelectrónicos y optoelectrónicos.

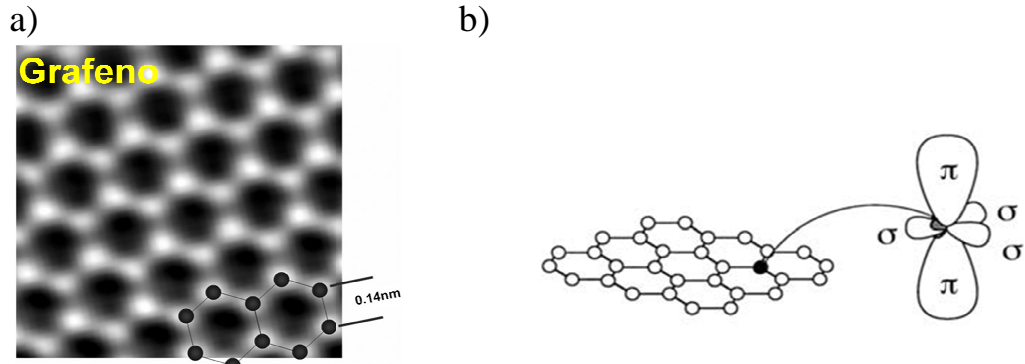


**Figura 2.1** Imágenes de microscopio electrónico de transmisión (TEM, en inglés) formas tubulares obtenidas por descomposición de CO, descubiertas en 1952 (a), nanotubo de carbono unipared obtenido por descarga de arco (b). Referencias 1 y 2 respectivamente.

## 2.2 Nanotubos de Carbono

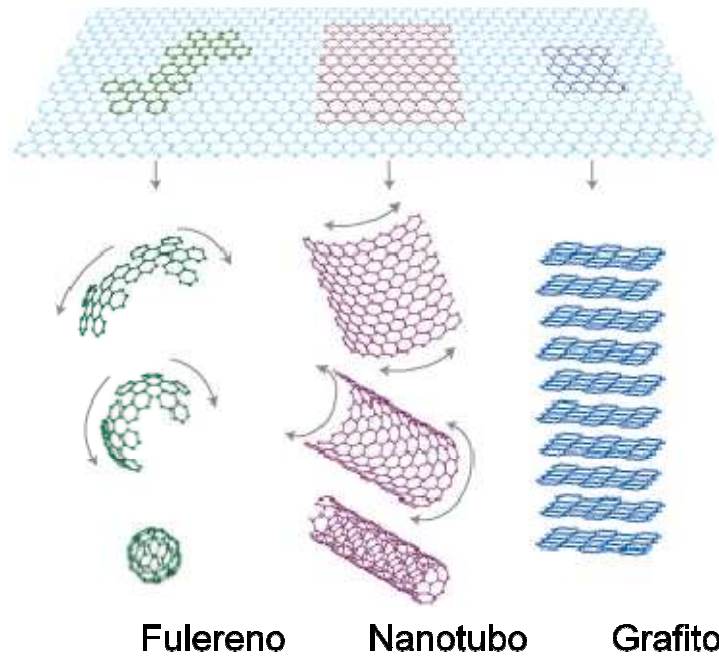
El grafito está compuesto de varias capas de una red de átomos de carbono con enlaces  $sp^2$  densamente empacados dentro de una estructura de anillo de benceno (distancia interatómica 0.14 nm). Esta red parecida a un “panal de abejas” se llama grafeno (2D) como lo muestra la figura 2.2 (a) [8], donde su estructura atómica es caracterizada por dos tipos de enlaces y exhibe una hibridación planar  $sp^2$ . Entre las cuatro orbitales de valencia del átomo de carbono ( $2s, 2p_x, 2p_y$  y  $2p_z$ , donde  $z$  es perpendicular a la red), los tres enlaces  $\sigma$  (combinación de orbitales  $s, p_x, p_y$ ) mantienen unidos a los átomos de carbono vecinos, y son enlaces covalentes fuertes responsables de la energía de enlace y de las propiedades elásticas de la red de grafeno (ver figura 2.2 (b)). El orbital restante  $p_z$  apunta hacia afuera y está “disparejo” con respecto a la simetría planar de la red y no puede acoplarse con los estados  $\sigma$ . La interacción lateral con orbitales  $p_z$  vecinos crea la deslocalización de los orbitales  $\pi$  (enlace) y de  $\pi^*$  (antienlace) [9]. Varias capas de grafeno (una encima de otra) unidas por fuerzas de Van Der Waals, incluyendo alguna deslocalización electrónica, es lo que se conoce como grafito. Si una sola red se enrolla formando un cilindro hueco, se dice que es un nanotubo de carbono. Si sólo tenemos una red enrollada se trata de nanotubos unipared, si tenemos varias capas una dentro de otra de diferente diámetro entonces nos referimos a nanotubos multipared. La cantidad de átomos en la red determina el diámetro y la longitud del nanotubo. Otro punto a destacar es la dirección en la que se enrolla la red de grafeno, ya que esto determina la naturaleza electrónica, que en el caso de nanotubos multipared es metálica, pero en nanotubos unipared encontramos metálicos y semiconductores en una

proporción 3:1. La naturaleza semiconductor hace a los nanotubos unipared más versátiles e interesantes de estudiar. En esta tesis utilizamos nanotubos de carbono unipared.



**Figura 2.2** Imagen de red de grafeno obtenido por fase gaseosa [8], la resolución atómica muestra distancia interatómica de 0.14 nm, la parte clara se refiere a átomos de carbono ordenados en forma hexagonal (a), orbitales de valencia del átomo de carbono, tres orbitales  $\sigma$  responsables de la energía de enlace y un orbital  $\pi$  perpendicular a la red [9].

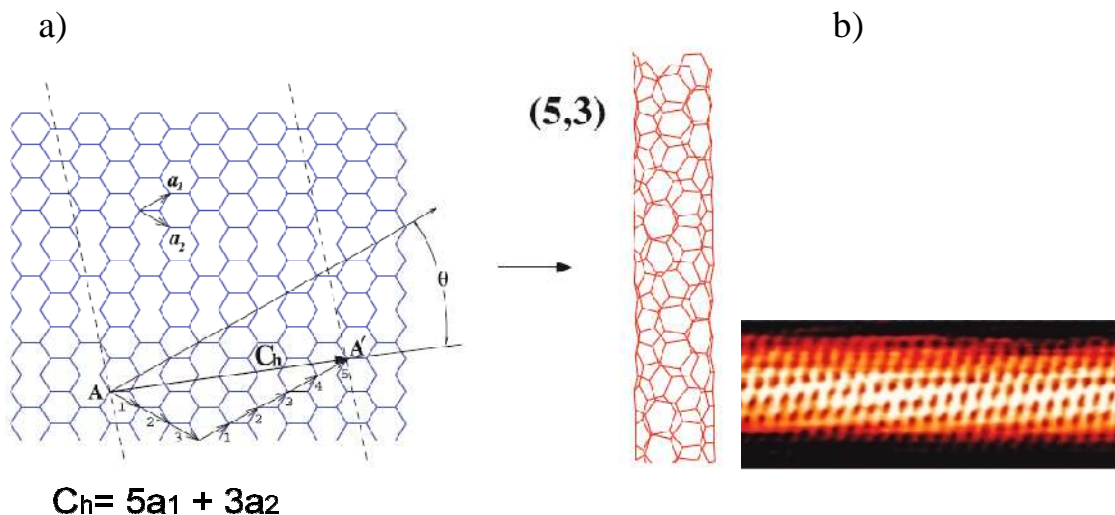
Otras formas que se pueden obtener a partir del grafeno se muestran en la figura de abajo:



**Figura 2.3** Diversas nanoestructuras pueden ser obtenidas a partir de la red de grafeno (2D), fulerenos, C<sub>60</sub> (0D), nanotubos (1D), y grafito (3D) [10].

### 2.2.1 Naturaleza electrónica de SWCNT

Los nanotubos son usualmente clasificados en términos de los vectores de red  $(n,m)$  en el plano del grafeno. Los índices  $(n,m)$  indican el diámetro y la quiralidad, los cuales son parámetros fundamentales de un nanotubo. Dependiendo de la quiralidad (el ángulo quiral entre hexágonos y el eje del tubo), los nanotubos pueden ser metálicos o semiconductores, con brechas de energía relativamente grandes ( $\sim 0.5$  eV para diámetros de 1.5 nm) o pequeñas ( $\sim 10$  meV), aún si ellos tienen diámetros muy parecidos [11]. Para nanotubos semiconductores con la misma quiralidad, la brecha de energía es inversamente proporcional al diámetro. Entonces, esto nos lleva a tener infinitas posibilidades de obtener muchos tipos de nanotubos, los cuales podrían exhibir distintas propiedades físicas. Básicamente se conocen tres tipos de nanotubos de acuerdo a la forma en que han sido enrollados,  $(n,n)$  tipo sillón (armchair en inglés),  $(n,0)$  zigzag y chiral donde  $n \neq m \neq 0$ . En la figura 2.4 (a) se muestra un ejemplo de un nanotubo quiral, donde  $C_h$  es el vector quiral  $C_h = n \times a_1 + m \times a_2$ , y donde  $n$  y  $m$  son números enteros [12].

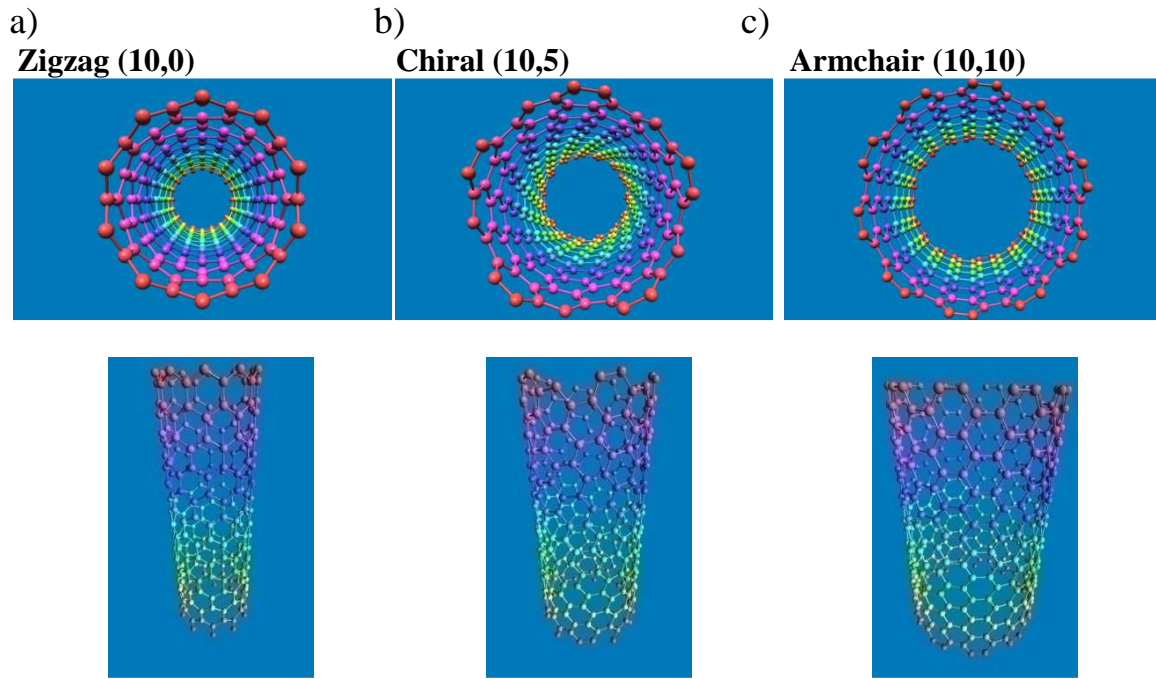


**Figura 2.4** Diagrama esquemático que muestra el posible enrollamiento de una red de grafeno en una forma tubular. En este ejemplo, un nanotubo chiral (5,3) se construye y a la derecha se muestra el tubo (a) [12], imagen obtenida con un STM (en inglés) donde se observa el arreglo de átomos de carbono y su simetría quiral [tomado de 16].

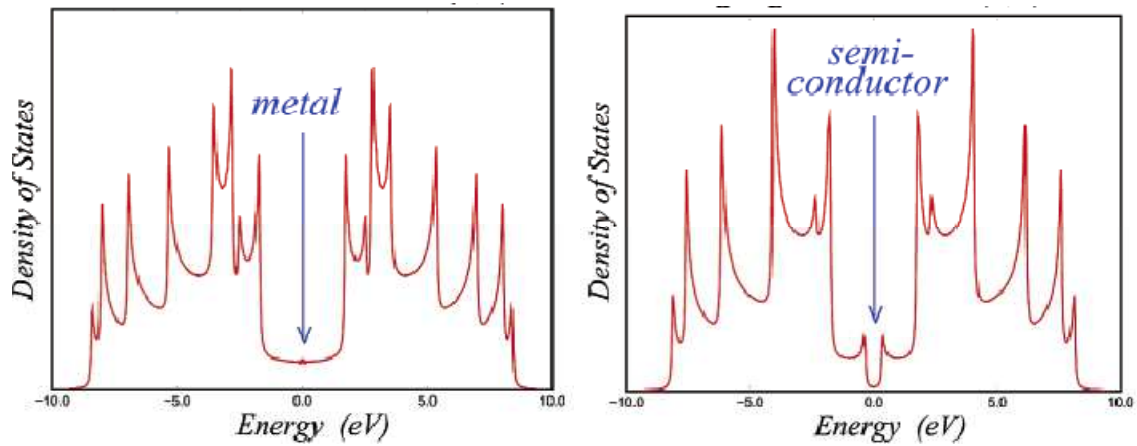
A partir de trabajos teóricos en 1992 [13-15] se predijo y se tomó como regla general lo siguiente: si  $n-m$  es múltiplo de 3, el tubo tiene un comportamiento metálico. Si  $n-m$  no es múltiplo de 3, el tubo presenta un comportamiento semiconductor. Para  $n \neq m \neq 0$ , el nanotubo tiene simetría quiral. Tubos aquirales existen si  $m = 0$  o  $n = m$ . Así pues, los nanotubos armchair tienen naturaleza metálica, mientras que los zigzag y chirales son semiconductores. Cinco años después, mediante mediciones experimentales usando microscopio de barrido de tunelaje a bajas temperaturas [16,17], se



determinó la estructura electrónica (densidad de estados DOS) y la estructura física de los nanotubos, confirmando las predicciones teóricas (véase figura 2.4 (b)).



**Figura 2.5** Simetrías de los nanotubos de carbon, tipo zigzag (a), quiral, notese el torcimiento (b) y tipo sillón (c).



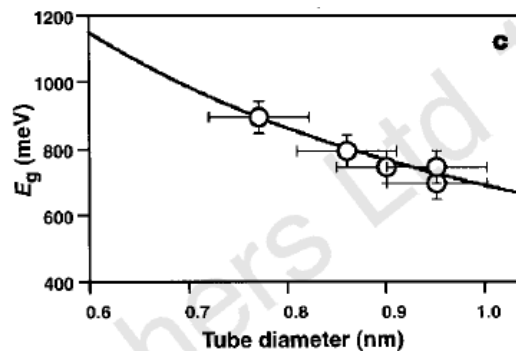
**Figura 2.6** Propiedades electrónicas de dos diferentes nanotubos, tipo sillón (5,5) presenta comportamiento metálico (a), y de un zigzag (7,0) donde se presenta una pequeña brecha de energía [12].

### 2.2.2 Conductancia en SWCNT metálicos y semiconductores

La conductancia de nanotubos semiconductores aumenta linealmente cuando el voltaje se reduce, la conductancia es tipo-p y mejora a medida que más huecos son agregados desde el electrodo al nanotubo. La conductancia es limitada sólo por algunas barreras que los huecos se encuentran al recorrer el tubo. Estas barreras pueden ser causadas por defectos estructurales en el tubo, por átomos adsorbidos sobre el tubo, o por cargas localizadas cerca del tubo. Los huecos por lo tanto recorren una serie de picos y valles en el potencial, a través de los cuales ellos deben saltar para que el tubo pueda conducir. La resistencia del tubo estará determinada por las barreras más altas del tubo. En contraste a los nanotubos semiconductores, la conductancia de otros nanotubos cerca de la temperatura ambiente no esta afectada notablemente por la adición de pocos portadores de carga. Este comportamiento es típico de metales, los cuales tienen un gran número de portadores y tienen propiedades de conductancia que no son significativamente afectadas por la adición de un poco más de portadores. La conductancia de estos nanotubos metálicos es mucho más grande que la de nanotubos semiconductores.

### 2.2.3 Brecha de energía en nanotubos semiconductores

Teri [18] mediante mediciones en microscopio de barrido de tunelaje (STM, en inglés) demostró la relación entre la estructura y propiedades electrónicas de los nanotubos, también relacionó el diámetro y la brecha de energía en nanotubos semiconductores (figura 2.7), utilizando la formula  $E_g = 2\gamma_0 a_{C-C} / d$ , donde  $\gamma_0 = 2.45$  eV es el traslape integral de los vecinos más cercanos y  $a_{C-C}$  es la distancia en C-C (0.14 nm) significativamente, el valor de  $\gamma_0$  es muy cercano al valor obtenido anteriormente por Dresselhaus en sus cálculos [11].



**Figura 2.7** Gráfica de brecha de energía ( $E_g$ ) versus diámetro del tubo correspondientes a nanotubos (10,0),(11,0),(11,0),(14,-3) y (13,-1) estudiados por Teri [18].

## **2.2.4 Síntesis y tratamiento de SWCNT**

Desde la síntesis en 1993 de SWCNT por evaporación de descarga de arco [6,7], otros métodos se han propuesto, deposición química por vapor (Chemical Vapor Deposition) [19], ablación láser [20,21]. Para que los nanotubos de carbono sean totalmente aprovechados en alguna aplicación, es necesario que sean procesados de manera adecuada, desde la purificación, funcionalización y/o dopado, dispersión y métodos de depósito, aunque muchos trabajos se han reportado acerca de estos métodos, no todos siempre se utilizan o son necesarios.

Después de la síntesis de SWCNT, varias impurezas están presentes, las más comunes son carbono amorfo y partículas metálicas como Ni,Co,Mg,Fe, según los catalizadores utilizados en el método de síntesis. Varios métodos de purificación físicos y químicos se han reportado: oxidación ácida, oxidación por gas, oxidación térmica, filtración, cromatografía [22-26]. Existen otros métodos, pero los más prácticos son los métodos de oxidación química para remover catalizadores y térmica para remover carbón amorfo.

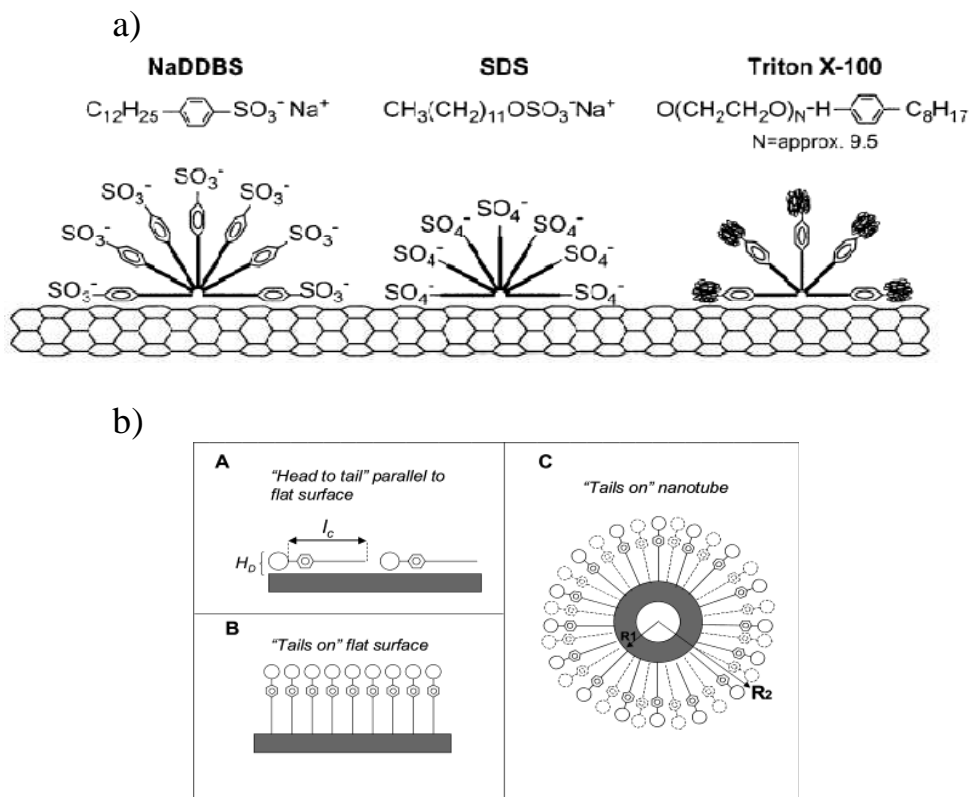
### **2.2.4.1 Dispersión de SWCNT**

La interacción entre nanotubo y nanotubo mediante fuerzas de Van Der Waals, provoca que se formen grupos o manojos enredados, que para la mayoría de las aplicaciones es indeseable, ya que sólo los nanotubos que se encuentran en la parte externa de los manojos son los que interactúan con el medio. Para resolver esta situación, muchos trabajos se basan en tratar de dispersar individualmente los nanotubos en agua, solventes o polímeros. Muchos métodos se han utilizado para solubilizarlos, sin embargo, algunos requieren de introducir defectos o grupos en la superficie de la estructura del nanotubo, los cuales pueden modificar la estructura de red y por consiguiente variar las propiedades electrónicas obteniendo resultados indeseados. Para evitar esto, otros trabajos se basan en la interacción superficial del nanotubo, es decir una interacción no covalente o de fisisorción, combinada con ultrasonido y centrifugado, para lograr una buena dispersión, sin afectar las propiedades intrínsecas de SWCNT.

Varios trabajos sobre dispersiones acuosas utilizando polímeros, surfactantes iónicos y no iónicos han sido reportados [27-29], obteniendo los mejores resultados (dispersión estable) el surfactante aniónico dodecil benceno sulfonato de sodio (SDBS). La interacción propuesta por Islam,

entre el surfactante y la pared del nanotubo se muestra en la figura 2.8 (a), la estabilización depende de cómo la molécula del surfactante se adsorbe paralelamente al nanotubo. Ellos explican que los nanotubos son envueltos por hemimicelas, además de que el anillo de benceno y su grupo  $\text{SO}_3^-$  (cabeza), presente en el SDBS, favorece el impedimento estérico, esto en combinación con la gran longitud de la cadena de carbonos (cola).

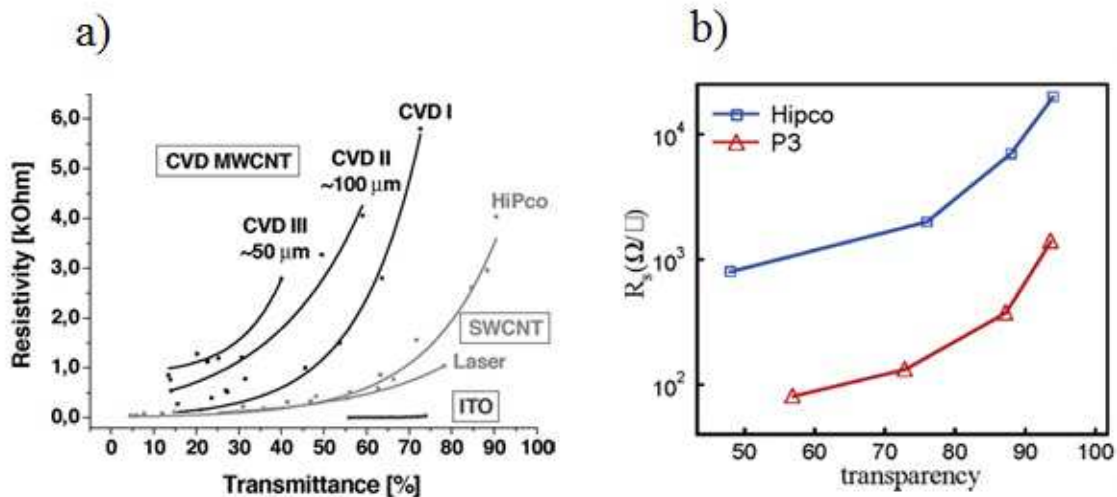
Matarredona y colaboradores [29] realizaron un estudio más detallado, investigaron los efectos de modificaciones químicas en la superficie de nanotubos y su interacción con el mismo surfactante (SDBS). Ellos encontraron que las fuerzas hidrofóbicas entre la cola del surfactante y el nanotubo determinan la estructura estabilizada nanotubo-surfactante. En esa estructura, cada nanotubo es cubierto por una monocapa de moléculas de surfactante en la cuál la cabeza forma una superficie exterior compacta mientras que las colas permanecen en contacto con las paredes del nanotubo 2.8 (b). Otros reportan dispersiones en solventes orgánicos o soluciones no acuosas [30].



**Figura 2.8** Interacción de surfactante con superficie de nanotubo: (a) hemimicelas a lo largo del tubo, (b) SDBS inicialmente paralelo a la red de grafito (A), adsorción alcanza el equilibrio (B), SDBS adsorbido sobre nanotubo (C).

### 2.2.5 Películas transparentes conductoras de SWCNT

Varios métodos de depósito de películas conductoras transparentes. Se han reportado: por filtración [31,32], secado de solvente (drop casting) [33], spin coating [34], Langmuir-Blodgett [35]. Air brush [36-38] o spray son de los más utilizados, ya que se puede controlar fácilmente la transparencia y densidad de la película. Zhuangchun Wu y colaboradores [32] reportaron películas ultradelgadas, conductoras y transparentes con resistencia de cuadro ( $R_c$ )  $< 100 \Omega / \text{cm}$  y transmitancia mayor a 70% en el rango visible, utilizando filtración a través de una membrana y transfiriendo la red de SWCNTs hacia diferentes sustratos. Kaempgen reportó transmitancia de 90 % con una  $R_c$  de 1  $\text{k}\Omega/\text{cm}$ , ellos utilizaron spray como método de depósito. En la figura 2.9 (a), se muestran los resultados de transmitancia vs. resistividad obtenidos por varios métodos de síntesis. Daihua Zhang y colaboradores [38], optimizaron las películas de dos SWCNTs comerciales HiPCO y por descarga de arco (nombrado P3), hasta obtener  $\sim 160 \Omega/\text{cm}$  a 87% de transmitancia (ver figura 2.9 (b)), con filtración y transferencia de SWCNTs con un elastómero de Poli (dimetilsiloxano) (PDMS).



**Figura 2.9** Gráficas de Transmitancia vs. Resistividad: (a) MWCNT (CVD) y SWCNT (HiPco y láser (P3)), (b) SWCNTs por método de HiPco y ablación láser (P3).

### 2.2.6 Aplicaciones de películas de SWCNT

Como ya se ha mencionado anteriormente, la diversidad de estructuras en nanotubos proporciona diferentes propiedades electrónicas que pueden ser mayormente aprovechadas en aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. Diversos dispositivos se han fabricado, transistores, diodos, sensores, celdas solares. En este último, los SWCNT se han reportado ya sea en composites

[39] o como electrodos transparentes conductores [31-38]. Las películas de SWCNTs transparentes conductoras, han recibido gran interés, debido a que los métodos de fabricación son sencillos y de bajo costo, en comparación con los sustratos transparentes conductores comerciales, por ejemplo, óxido de indio dopado con estaño (ITO en inglés), donde se requiere de vacío y elevadas temperaturas. Otras de las ventajas de utilizar SWCNTs son: buena estabilidad, resistentes a ácidos, flexibilidad, resistencia mecánica, entre otras.

## 2.3 Celdas fotovoltaicas a base de $\text{TiO}_2$

### 2.3.1 Defectos en $\text{TiO}_2$

El diagrama de fase titanio-oxígeno es muy rico, con muchas fases estables y con una gran variedad de estructuras cristalinas. Como consecuencia, el  $\text{TiO}_2$  puede ser reducido fácilmente. La reducción del material y los centros de color resultantes se reflejan en pronunciados cambios de color en mono cristales de  $\text{TiO}_2$  que van desde inicialmente transparente, a un color claro y eventualmente azul oscuro, cuando son recocidos a temperaturas arriba de 1000 °C. Estos defectos intrínsecos resultan en un dopaje tipo-n y en una alta conductividad, razón por la cuál hace que los mono cristales de  $\text{TiO}_2$  sean tan convenientes para diferentes aplicaciones. Es importante aclarar que los defectos en el bulto del material son de importancia en una variedad de fenómenos de superficie, cuando se requiere recocer a altas temperaturas. La dependencia de las propiedades eléctricas con respecto a la concentración de los defectos en el bulto ha sido investigado [40,41].

La estructura de bulto de cristales  $\text{TiO}_{2-x}$  reducidos es completamente compleja con varios tipos de defectos como vacancias de oxígeno doblemente cargadas, defectos  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  intersticiales, y defectos planares como cortes de planos cristalográficos. La estructura con defectos varía con la deficiencia de oxígenos la cuál depende de la temperatura, presión, impurezas, etc. Se ha demostrado que el tipo de defecto dominante son Ti intersticiales en la región desde  $\text{TiO}_{1.9999}$  hasta  $\text{TiO}_{1.9999}$  (desde  $3.7 \times 10^{18}$  hasta  $1.3 \times 10^{19}$  átomos de oxígeno por centímetro cubico [40]).

Los mecanismos de difusión para los diferentes tipos de defectos es completamente diferente; átomos de oxígeno migran hacia un sitio de intercambio (difusión de vacancias), mientras que el exceso de Ti difunde a través del cristal como átomos intersticiales. Esta difusión intersticial ocurre de manera rápida a través de los canales abiertos o a lo largo de la dirección (0 0 1) (el eje cristalográfico c)

[42,43]. Un átomo intersticial de Ti localizado en este canal está en una configuración octahédrica, similar a sitios de Ti regulares [44].

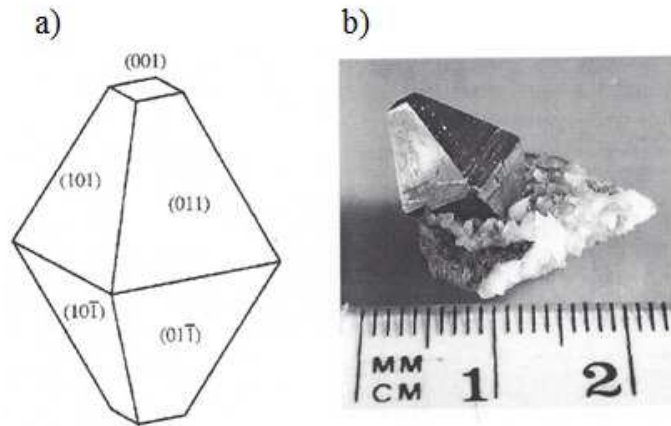
La mayoría de los polvos de titanía comerciales son una mezcla de las fases cristalinas de rutilo y anatasa (por ejemplo Degussa P25, la cuál contiene aproximadamente 80-90% de anatasa y el resto es rutilo [45]). Muchos trabajos han mostrado evidencia de que anatasa es más fotoactiva que rutilo, esto se debe a que la anatasa tiene una brecha de energía mayor (~ 3.2 eV) en comparación con rutilo (~3.0 eV), esto resulta en un mayor potencial redox. Otra razón es que anatasa presenta una densidad mayor de grupos oxidrilos (-OH), los cuales desaceleran la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados [46]. La mayoría de los sistemas fotovoltaicos están basados en películas delgadas granuladas con estructura de anatasa [47].

Los polvos catalíticos de titanía de alta pureza son hechos típicamente por el método de flama a partir de tetracloruro de titanio [45]. Muchas técnicas de síntesis han sido reportadas [48-52]. Las formas de los cristales varían de acuerdo las técnicas de preparación y al procedimiento. Típicamente los planos que se encuentran en la superficie son (1 0 1) y (1 0 0)/(0 1 0), junto con pocos (0 0 1) [53]. Varios estudios teóricos predijeron la estabilidad de los diferentes índices bajos de superficies de anatasa [53-55]. La cara (1 0 1) es la superficie termodinámicamente más estable, ver tabla I [56]. La forma Wulff calculada de un cristal de anatasa [56], basada sobre los valores de la tabla calculados, se asemeja a la forma del cristal de anatasa crecido naturalmente ver figura 2.10.

**Tabla I**

Rutilo (1 1 0)	Anatasa					
0.31	(1 0 1) 0.44	(1 0 0) 0.53	(0 0 1) 0.90	(1 0 3) <sub>f</sub> 0.84	(1 0 3) <sub>s</sub> 0.93	(1 1 0) 1.09

La estructura electrónica de TiO<sub>2</sub> ha sido calculada usando una amplia variedad de métodos teóricos [57-66]. La mayoría de los investigadores coinciden en que no existe diferencia notable entre la estructura electrónica de la superficie y la estructura electrónica del bulto.



**Figura 2.10** La forma en equilibrio de un cristal de  $\text{TiO}_2$  en la fase de anatasa, de acuerdo a la construcción Wulff y energías de superficie calculadas (a) [61], crecimiento natural de cristal de anatasa (b).

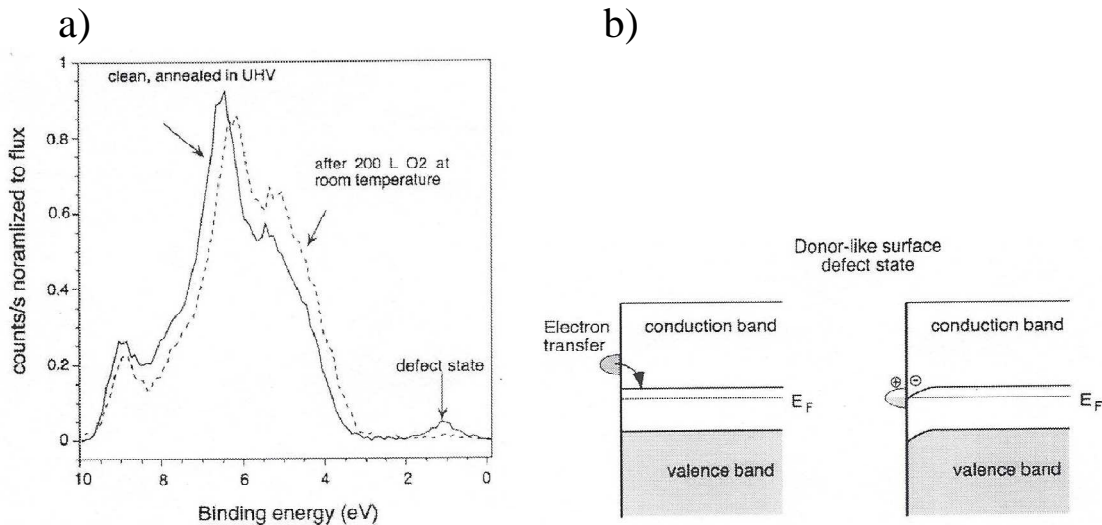
### 2.3.2 Estados superficiales de $\text{TiO}_2$

La superficie del  $\text{TiO}_2$  reducida crea defectos puntuales en la fila de átomos de oxígeno enlazados. La figura 2.11 (a) muestra dos espectros típicos de fotoemisión desde la región de banda de valencia la cuál ejemplifica la presencia de vacancias de oxígeno. El dióxido de titanio reducido es un semiconductor tipo-n, y comúnmente el doblamiento de bandas acompaña la adsorción de gases o metales. Un ejemplo se muestra en la figura 2.11. Cuando las vacancias de oxígeno están presentes, los electrones extra en las vacancias actúan como estados donadores que crean una capa de acumulación en la región cerca de la superficie, esto causa un doblamiento de bandas hacia abajo.

### 2.3.3 Fotoactividad de $\text{TiO}_2$ y anatasa

Cuando el  $\text{TiO}_2$  es irradiado con luz, se crea un par electrón-hueco (excitón) en el mismo  $\text{TiO}_2$ , o en moléculas adsorbidas, y las siguientes reacciones químicas o transferencia de electrones son la parte medular de los dispositivos basados en  $\text{TiO}_2$ . Aunque la brecha de energía es relativamente grande y sus propiedades de absorción no se encuentran dentro de la frecuencia del espectro de la luz natural del sol, la funcionalización de la superficie del  $\text{TiO}_2$  con moléculas de tinte ha hecho que las celdas solares a base de  $\text{TiO}_2$  presenten buena eficiencia para la conversión de energía solar en energía eléctrica.





**Figura 2.11.** Espectro de fotoemisión ( $h\nu = 35$  eV, emisión normal) desde la región de banda de valencia de una superficie limpia de  $\text{TiO}_2$  (1 1 0) de una muestra elaborada por pulverización catódica y recocida a ultra alto vacío (a), diagrama esquemático del efecto del doblamiento de bandas debido a los defectos en la superficie donadora. Vacancias de oxígeno en la superficie crean estados donadores y los electrones son donados al sistema. Una acumulación de carga se crea en la región cerca de la superficie y las bandas en el semiconductor  $\text{TiO}_2$  se doblan hacia abajo [67].

### 2.3.4 $\text{TiO}_2$ nanoestructurado

El  $\text{TiO}_2$  nanométrico se sintetiza normalmente por el método de sol-gel, donde un alcoxido o haluro ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiF}_4$ ) se hidroliza en presencia de plantillas como nanoesferas, nanobarras o alumina porosa anódica [68-70], también se han utilizado otras técnicas como los métodos de anodización electroquímica, solvotérmicos, etc. han sido usadas [71-74].

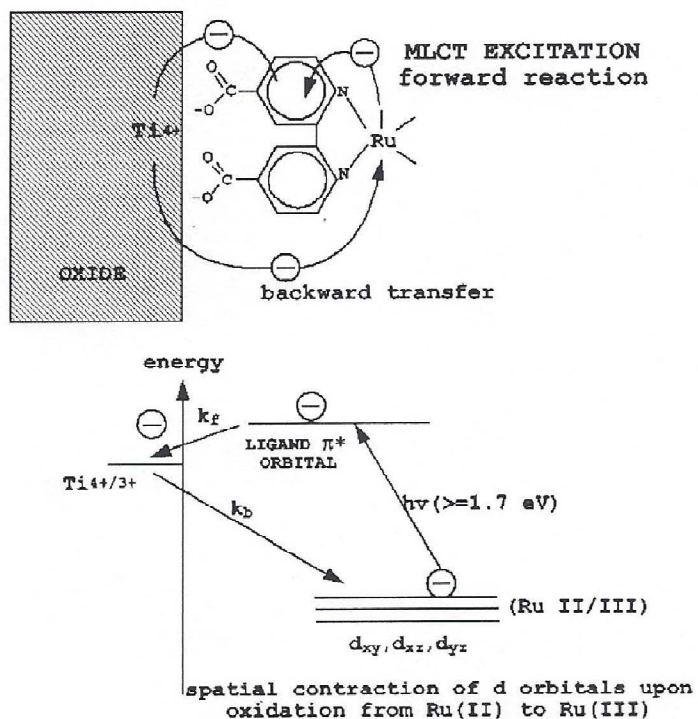
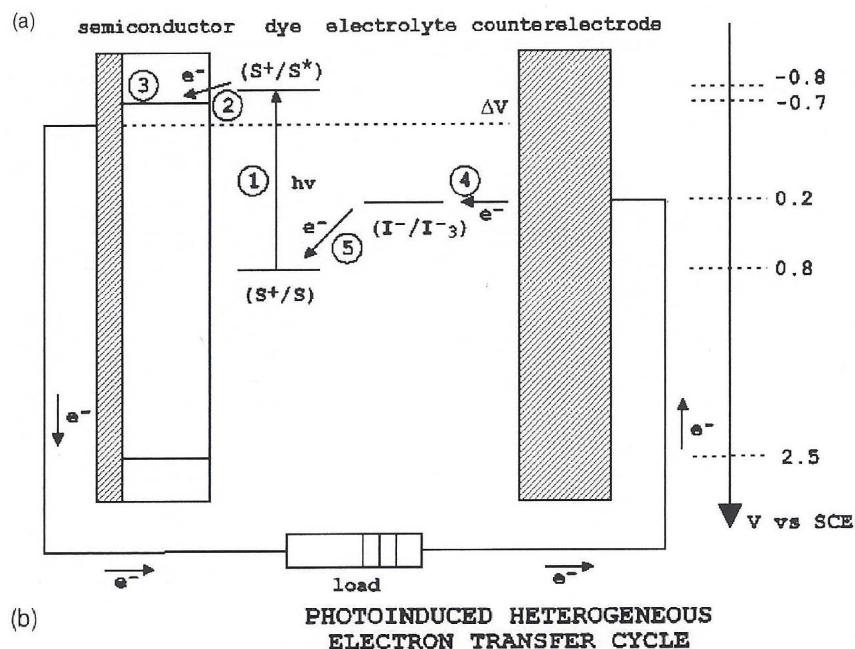
Las estructuras que se han hecho, nanobarras, alambres, esferas, poros ordenados, son simplemente fascinantes. La formación de arreglos periódicos de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurados se han obtenido, por ejemplo, con moldes de zeolita mesoporosa para  $\text{TiO}_2$  y otros óxidos metálicos [74,75]. La gran área superficial que presentan estos materiales los hace muy interesantes en aplicaciones catalíticas o fotónicas. La formación de películas con nanoestructuras autoensambladas se ha explorado para mejorar los dispositivos sobre  $\text{TiO}_2$  fotoactivo. Arreglos hexagonales de nanocristales de anatasa [76] y partículas en forma de barras de anatasa monocristalina se obtuvieron dentro de un arreglo cúbico regular [70]. Estos arreglos periódicos son posibles por el balance de fuerzas electrostáticas en la solución. Exhiben un tamaño de poro regular y una alta área superficial. Las nanobarras más pequeñas en [70] tienen predominantemente superficies orientadas (1 0 0) y en general las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  son amorfas o con fase cristalina de anatasa.

### 2.3.5 Celda Grätzel

El dispositivo más exitoso es el llamado “Celda Grätzel”, la figura 2.12 muestra el principio del funcionamiento de la celda fotovoltaica sensibilizada con tinte, la cuál fue originalmente propuesta en [47]. Los aspectos técnicos y fundamentales fueron revisados en [77,78]. La celda consiste en un electrodo cubierto con coloidal nanoestructurado  $\text{TiO}_2$ , ambos se sinterizan juntos para formar una red percolada. La estructura mesoporosa de la película exhibe una porosidad mayor al 50% y provee una muy alta superficie de área. Los poros entre las partículas están interconectados. El electrodo por lo general es una película de óxido conductor transparente (TCO) soportada en vidrio. La superficie del  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado es cubierta con una monocapa de tinte absorbedor. La excitación del tinte (S) por un fotón resulta en un electrón en un estado excitado ( $S^*$ ). Este electrón es inyectado muy rápidamente (en el orden de unos pocos de picosegundos) dentro de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . La reacción inversa, por ejemplo recombinación ocurre a una velocidad muy baja (en el orden de milisegundos). El electrón inyectado en la banda de conducción atraviesa la película mesoporosa hasta llegar al electrodo (llamado contacto trasero).

Algo importante a notar es que la película de  $\text{TiO}_2$  es muy resistiva, pero cuando es iluminada conduce muy bien la electricidad [77,78]. El electrodo con la película de  $\text{TiO}_2$  es conectado a un contraelectrodo (vidrio recubierto con TCO). La distancia entre ambos electrodos está rellena básicamente de una sal fundida que contiene un potencial redox ( $A/A^-$ ). Uno de los electrolitos que mejor trabaja es el potencial redox yodo/yoduro ( $I/I_3^-$ ), y la reacción redox está catalizada por una pequeña cantidad de platino (Pt) sobre la superficie del contraelectrodo. El circuito eléctrico está cerrado cuando las moléculas del tinte fotooxidadas son reducidas por la transferencia de electrones desde el electrolito. El voltaje de operación de la celda es dado por la diferencia de potencial entre la banda de conducción del coloide  $\text{TiO}_2$  y el potencial redox (relativo al electrodo saturado de calomel, SCE) de la unión redox  $I/I_3^-$ . En el caso de la celda Grätzel el voltaje está en el orden de 0.4 V, y las corrientes entre 16 y 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pueden ser obtenidas bajo condiciones de operación estándar.

La interfase entre el sensibilizador y la superficie de  $\text{TiO}_2$  es crítica para la funcionalidad de la celda y es de interés fundamental para investigación de superficies [79-81]. Varios sensibilizadores han sido probados, y una de las estructuras generales más prometedoras tienen la fórmula  $\text{ML}_2(\text{X})_2$  donde L corresponde a 2,2'-bipiridil-4,4'-ácido carboxílico, M para rutenio o Os, y X para haluros, tiocinato o agua. La estructura del tinte más usado es el complejo de rutenio *cis*- $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ , el cuál se muestra



**Figura 2.12.** Representación esquemática del principio de la celda fotovoltaica sensibilizada con tinte. Los niveles de energía del electrón están indicados en tres diferentes fases importantes para la funcionalización de la celda. El sistema consiste de un tinte  $RuL_2(SCN)_2$  adsorbido sobre una capa de  $TiO_2$  y el par redox  $I^-/I_3^-$  en el electrolito. El voltaje de la celda bajo iluminación corresponde a la diferencia de potencial,  $\Delta V$ , entre el cuasi-nivel de Fermi del  $TiO_2$  y el potencial electroquímico del electrolito. S corresponde al sensibilizador (el tinte);  $S^*$  sensibilizador electrónicamente excitado,  $S^+$  sensibilizador oxidado (a). Diagrama de orbital molecular para complejos de rutenio anclados a la superficie del  $TiO_2$  por un ligante bipyridil carboxilato. La absorción de luz visible de este tipo de complejos es el llamado transición en la transferencia de carga metal-a-ligante (MLCT). Los grupos carboxilatos están directamente coordinados a los iones de Ti en la superficie produciendo un contacto electrónico íntimo entre el sensibilizador y el semiconductor [78].

en la 2.12 (b). Este tinte llamado N3, es muy estable y logra una fotoconversión en el espectro de luz visible. (un tinte negro mostró una mejor absorción de luz en la región infrarroja [78]). El proceso de fotoexcitación ocurre entre un estado bajo del electrón sobre el centro de rutenio a un orbital ligando (metal a transferencia de carga del ligando, MLCT). El tinte es anclado con dos grupos carboxilato a la superficie del TiO<sub>2</sub>. La inyección rápida del electrón, la cuál es fundamental para el funcionamiento de la celda, es atribuido a la hibridación entre los orbitales  $\pi^*$  del carboxilato con electrones 3d de los cinco veces expuesto iones de Ti coordinados [81]. La reacción al revés es lenta debido a que involucra transferencia de electrones desde el TiO<sub>2</sub> al metal rutenio oxidado cuyo traslape electrónico con funciones de onda del Ti es más pequeña.

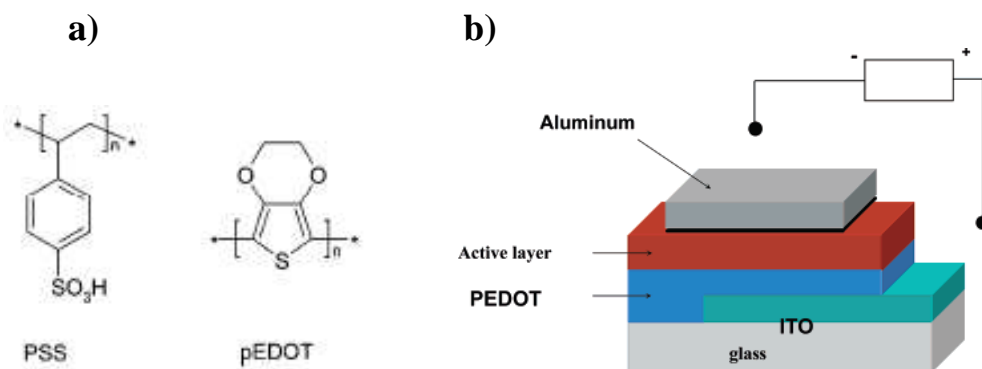
## 2.4 Celdas fotovoltaicas orgánicas

Los materiales que tienen un sistema de electrones  $\pi$  deslocalizados pueden absorber luz del sol, creando portadores de carga fotogenerados y transportando estas cargas. Los candidatos para aplicaciones fotovoltaicas incluyen películas cristalinas o policristalinas de “moléculas pequeñas” (moléculas de peso molecular de unos pocos 100) [82], películas amorfas de pequeñas moléculas preparadas por depósito en vacío o procesadas en solución, películas de polímeros conjugados u oligómeros procesados desde solución, y en combinación de cualquiera de estas con otros sólidos orgánicos o materiales inorgánicos.

En general, los semiconductores orgánicos pueden ser considerados “semiconductores intrínsecos de brecha de energía ancha” (brecha de energía arriba de 1.4 eV) debajo de los materiales aislantes que están por arriba de 3 eV su brecha de energía con una insignificamente baja densidad de portadores de carga a temperatura ambiente en la oscuridad. Se usa dopaje químico, fotoquímico, o electroquímico para introducir portadores de carga extrínsecos en semiconductores orgánicos [83]. Por ejemplo, la transferencia del electrón fotoinducido desde un donador a una película de semiconductor orgánico aceptor introduce portadores de carga libres (portadores de carga positivos en la capa donadora, por ejemplo tipo-p y portadores de carga negativos en la capa aceptor, por ejemplo tipo-n). Dispositivos con ambas capas tipo-n y tipo-p, pueden trabajar como una unión típica p-n [84,85].

La estructura general usada para celdas solares orgánicas consiste en una geometría de sándwich, se utilizan sustratos transparentes, electrodos conductores (por ejemplo, vidrio o plástico

recubierto con ITO (indium tin oxide en inglés). ITO son electrodos transparentes conductores pero caros. Una alternativa es utilizar nanotubos de carbono como electrodos [86]. Sobre el sustrato transparente conductor se deposita una película delgada de poli(etileno-dioxitiofeno) dopado con ácido poliestiren sulfónico (PEDOT:PSS) en solución acuosa. Esto mejora la calidad de la superficie del electrodo de ITO (disminuyendo la probabilidad de cortos) y facilita la inyección/extracción del hueco. Además, la función de trabajo del electrodo puede ser cambiada por reacciones redox químicas/electroquímicas de la capa de PEDOT [87]. La estructura química del PEDOT y PSS se muestra en la figura 2.13 (a). Las capas activas (semiconductor orgánico) son depositadas usando técnicas en solución o vacío. Finalmente un electrodo es depositado arriba por evaporación. Por lo general es un metal con una función de trabajo más baja en comparación al ITO, tal como aluminio con una muy delgada película de fluoruro de litio por debajo (vea figura 2.13 (b)). En esta tesis probamos la técnica de secado en ambientes de supergravedad para depositar el PEDOT:PSS.



**Figura 2.13.** Estructura química del poli(etileno-dioxitiofeno) PEDOT y poliestiren sulfónico (PSS) (a), estructura esquemática de una celda solar en heterounión de bulto de polímero/fulereno. La capa activa esta entre dos contactos: ITO recubierto con una capa transportadora de huecos PEDOT:PSS y un electrodo de aluminio arriba (b).

## Bibliografía

- [1] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *Soviet Journal of Chemical Physics*, **26**, 88, (1952).
- [2] T. Koyama, M. Endo, Y. Onuma, *Japanese Journal of Applied Physics*, **11**, 4, 445 (1972).
- [3] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Journal of Crystal Growth*, **32**, 3, 335 (1976).
- [4] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Carbon*, **14**, 133, (1976).
- [5] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- [7] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature*, **363**, 605 (1993).
- [8] A. Dato, Z. Lee, K. J. Jeon, R. Erni, V. Radmilovic, T. J. Richardson, M. Frenklach, *Chem. Commun.*, 6095 (2009).
- [9] S. M.-M. Dubois, Z. Zanolli, X. Declerck, J.-C. Charlier, *Eur.Phys.J.B*, **72**, 1 (2009).
- [10] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials*, **6**, 183 (2007).
- [11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press: San Diego, 985, (1996).
- [12] J. C. Charlier, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1063 (2002).
- [13] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992).
- [14] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- [15] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992).
- [16] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, **391**, 59 (1998).
- [17] T.W Odom, J. L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, *Nature*, 391, 62 (1998).
- [18] W. O. Teri, H. Jin-Lin, K. Philip, M. L. Charles, *Nature*, 391 (1998).
- [19] M. Pinault, V. Pichot, H. Khodja, P. Launois, C. Reynaud, M. Mayne L'Hermite, *Nano Lett.*, **5**, 2394 (2005).
- [20] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*, **306**, 1362, (2004).
- [21] X. Li, X. Tu, S. Zaric, K. Welsher, W. S. Seo, W. Zhao, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15770 (2007).
- [22] A. Dillon, T. Gennett, K. Jones, J. Alleman, P. Parilla, M. Heben, *Adv. Mater.*, **16**, 1354 (1999).
- [23] S. Bandow, X. Zhao, Y. Ando, *Appl. Phys. A*, **67**, 23 (1999).
- [24] A. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. Huffman, F. Rodriguez- Macias, P. Boul, A. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R. S. Lee, J. Fischer, A. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A*, **67** (1998).

- [25] E. Dujardin, T. Ebbesen, A. Krishnan, M. Treacy, *Adv. Mater.*, **10**, 611 (1998).
- [26] H. Hui, Z. Bin, E. I. Mikhail, C.H. Robert, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13838 (2003).
- [27] V. V. Moore, M. S. Strano, E.H. Haroz, R.H. Hauge, R. E. Smalley *Nano Lett.*, **3**, 10 (2003).
- [28] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, A.G. Yodh, *Nano Lett.*, **3**, 2 (2003).
- [29] O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J.H. Harwell, L. Balzano, D.E. Resasco, *J. Phys. Chem.*, **107**, 13357 (2003).
- [30] K. D. Ausman, P. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 38, (2000).
- [31] N. Kouklin, D. Tzolov, A. Straus, Yin, J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 19, 4463 (2004).
- [32] Z. Wu, Z. Chen, Z. Du, X. Logan, J. M. Sippel, J. Nikolou, M. Kamaras, K. Reynolds, J. R. Tanner, D. B. Hebard, A. F. Rinzler, A. G., *Science*, **305**, 1273 (2004).
- [33] T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, *Chem. Mater.*, **15**, 175 (2003).
- [34] M.A. Meitl, Y. Zhou, A. Gaur, S. Jeon, M. L. Usrey, M. S. Strano, J. A. Rogers, *Nano Lett.*, **4** (9), 1643 (2004).
- [35] Y. Kim, N. Minami, W. Zhu, S. Kasaoui, R. Azumi, M. Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 7629 (2003).
- [36] N. F. Anglada, M. Kaempgen, V. Skákalová, U. D. Weglikowska, S. Roth, *Diam. Rel. Mater.*, **13** (2), 256, (2004).
- [37] M. Kaempgen, *Synth. Met.*, **135**, 755 (2003).
- [38] D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Tompson, C. Zhou, *Nano Lett.*, **6**, 9 (2006).
- [39] G. Jianxin, Z. Tingying, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (51), 16827 (2006).
- [40] E. Yagi, R. Hasiguti, M. Aono, *Phys. Rev. B*, **54**, 7945 (1996).
- [41] R.R. Hasiguti, E. Yagi, *Phys. Rev. B*, **49**, 7251 (1994).
- [42] J. Sasaki, N.L. Peterson, K.Hoshino, *J.Phys. Chem. Solids*, **46**, 1267 (1985).
- [43] H.B. Huntington, G.A. Sullivan, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 177 (1965).
- [44] S.D. Elliott, S.P. Bates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1954 (2001).
- [45] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice 2da ed.*, Mc Graw-Hill, New York (1991).
- [46] K.Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv.Mater.*, **21**, 2233 (2009).
- [47] B. O' Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [48] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6716 (1996).
- [49] J. M. G. Amores, V.S. Escribano, G. Busca, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1245 (1995).
- [50] C. Byun, J. W. Jang, I. T. Kim, K. S. Hong, B-W. Lee, *Mater. Res. Bull.*, **32**, 431 (1997).

- [51] P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J.Mater.Chem.*, **6**, 1925 (1996).
- [52] T. Oyama, Y. Limura, K. Takeuchi, T. Ishii, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 594 (1996).
- [53] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *Phys. Rev. Lett.*, **81** 2954 (1998).
- [54] A. Fahmi. C. Minot, *Surf.Sci.*, **304**, 343 (1994).
- [55] T. Bredow, K. Jug, *Surf. Sci.*, **327**, 398 (1995).
- [56] M.Lazzeri, A.Vittadini, A. Selloni, *Phy. Rev. B*, **63**, 155409/1. (2001).
- [57] M. Ramammoothy, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **49**, 16721 (1994).
- [58] D. Vogtenhuber, R. Podloucky, A. Neckel, S. G. Steinemann, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, **49**, 2099 (1994).
- [59] P. Reinhardt, B. A Heb, *Phys. Rev. B*, **50**, 12015 (1994).
- [60] P. M. Oliver, S. C. Parker, J. Purton, D. W. Bullet, *Surf. Sci., Part B*, 1200, 307 (1994).
- [61] P. J. D. Lindan, N. M. Harrison, M. J. Gillan, J. A. White, *Phys. Rev. B*, **55**, 15919 (1997).
- [62] J. Goniakowski, C. Noguera, *Surf. Sci.*, **319**, 68 (1994).
- [63] N. Yu, J. W. Halley, *Phys. Rev. B.*, **51**, 4768 (1995).
- [64] M. Tsukada, C. Satoko, H. Adachi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **44**, 1043 (1978).
- [65] S. Munnix, M. Schmeits, *Phys. Rev. B.*, **31**, 3369 (1985).
- [66] K. M. Glassford, N. Troullier, J. L. Martins, J. R. Chelikowsky, *Sol. State Commun.*, **76**, 635 (1990).
- [67] P. J. Hardman, G. N. Raikar, C. A. Muryn, G. Van Der Laan. P. L. Wincott, G. Thornton, D. W. Bullet, P. A. D. M. A. Dale, *Phys. Rev. B*, **49**, 7170 (1994).
- [68] P. Hoyer, *Langmuir*, **12**, 1411 (1996).
- [69] S. M.Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang, H. C. Zheng, *Chem. Mater.*, **14**, 1391 (2002).
- [70] S. D. Burnside, V. Shklover, C. Barbe, C. Comte, F. Arendse, K. Brookes, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, **10**, 2419 (1998).
- [71] J. E. Sunstrom IV, W. R.Moser, B. Marhik-Guerts, *Chem. Mater.*, **8** (1996).
- [72] H. A. Bullen, S. J. Garret, *Nano Lett.*, **2**, 739 (2002).
- [73] K. S. Mayya, D. I. Grittins, F. Caruso, *Chem. Mater.*, **13**, 3833 (2001).
- [74] F. Schüth, *Chem. Mater.*, **13**, 3184 (2001).
- [75] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, **396**, 152 (1998).
- [76] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chenseddine, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8052 (1997).
- [77] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev. (Washington, DC)*, **95**, 49 (1995).
- [78] A. Hagfeldt. M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 269 (2000).



- [78] L. Patthey, H. Rensmo, P. Persson, K. Westermark, L. Vayssieres, A. Stashans, A. Petterson, P. A. Brühwiler, H. Siegbahn, S. Lunell, N. Martensson, *J. Chem.Phys.*, **110**, 5913 (1999).
- [80] V. Shklover, M. Grätzel, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3469**, 134 (1998).
- [81] K. S. Finnie, J. R. Barttlet, J. L. Woolfrey, *Langmuir*, **14**, 2744 (1998).
- [82] H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.***19**, 1924 (2004).
- [83] H. S. Nalwa, *Handbook of Conductive Molecules and Polymers*, Ed. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, **1-7** (1997).
- [84] P.A. Lane, J. Rostalski, C. Giebeler, S. I. Martin, D. D. Bradley, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **63**, 3 (2000).
- [85] J. Rostalski, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **63**, 37 (2000).
- [86] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. A. McGehee, H. J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 233506 (2006).
- [87] H. Frohne, S. Shaheen, C. Brabec, D. Müller, N. S. Sariciftci, K. Meerholz, *ChemPhysChem*, **9**, 795 (2002).

# Capítulo III

## 3. Detalles experimentales

En el presente capítulo, se menciona los materiales utilizados y el procedimiento para la fabricación de películas y electrodos.

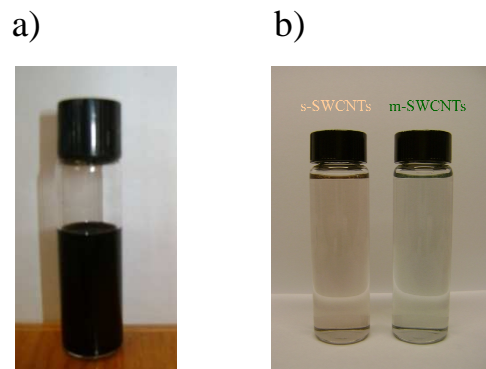
### 3.1 Material y reactivos

Se utilizaron nanotubos de carbono unipared comerciales en dos presentaciones, mezclados (semiconductores + metálicos) y nanotubos separados (semiconductores o metálicos), los primeros se adquirieron de Nanostructured & Amorphous Materials Inc., con diámetro externo de 1-2 nm, longitud de 5-15  $\mu\text{m}$  (90 % CNT, 80 % SWCNT). Los nanotubos semiconductores (IsoNanotubes-S) y metálicos (IsoNanotubes-M) fueron adquiridos de Nanointegris Inc., con diámetro externo de 1.2-1.7 nm, y longitud de 100 nm - 4  $\mu\text{m}$  (%). El tensoactivo dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS) P.M 348.48 se adquirió de Aldrich. Para el método de depósito por filtración se utilizaron membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0.2  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro marca Sartorius Stedim, Biotech. Como sustratos conductores se utilizó óxido de indio dopado con estaño (ITO) con una resistencia de cuadro de  $10 \Omega \pm 5 \Omega$ , adquiridos de Delta Technologies, Limited, los cuales fueron previamente limpiados con isopropanol y acetona. Para elaborar los moldes elastoméricos, se preparó una mezcla con proporción de 1:10 del prepolímero poli(dimetilsiloxano) (PDMS) SYLGAR, la cual se secó a temperatura ambiente durante 24 horas. Para las películas de  $\text{TiO}_2$ , isopropóxido de Titanio (IV) al 97 % P.M 284.26 se adquirió de Aldrich, Isopropanol y ácido clorhídrico 36.5-38 % de J.T Baker. Para la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica se usaron los electrolitos: sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de J.T Baker y sulfuro de sodio de Fermont. Los polímeros orgánicos utilizados fueron el polietilendioxitiofeno (PEDOT en inglés) dopado con sulfonato de poliestireno (PSS en inglés) BRAYTON TYPE P (comercialmente) de BAYER, éste fue diluido en agua desionizada con una

proporción de 1:17. Para elaborar las películas de TiO<sub>2</sub> se utilizó isopropóxido de titanio Ti(IV) (Aldrich), isopropanol (J.T. Baker) y ácido clorhídrico HCl (J.T Baker).

### 3.1.1 Tintas de SWCNT

Para elaborar las dispersiones, se colocó nanotubos de carbono sin tratar (polvo) en una solución acuosa de SDBS al 1% en peso (solución dispersante), inmediatamente se colocó en ultrasonido por 6 horas y posteriormente centrifugadas durante 1h [1]. Las concentraciones de las dispersiones fueron menores a 1 mg/ml para el caso donde se utilizó la mezcla de SWCNT. Las concentraciones de las dispersiones de s-SWCNT y m-SWCNT fueron de 25 microgramos en 100 ml de solución dispersante. El color característico donde se utilizó la mezcla de nanotubos fue gris claro, un color canela para s-SWCNT (semiconductores) y un color verde claro para m-SWCNT (metálicos).



**Figura 3.0.** Dispersiones de SWCNT con surfactante al 1% peso de SDBS en agua desionizada, nanotubos metálicos + semiconductores (a), metálicos (solución color canela) o semiconductores (color verde claro) (b). La dispersión se observó estable después de varias semanas.

### 3.1.2 Funcionalización de sustratos

Los sustratos de vidrio e ITO se sumergieron 30 minutos en 1% v/v de 3-aminopropil-trietoxisilano (APTS) en agua, se enjuagaron con agua desionizada y finalmente se calentaron a 110 °C durante 15 minutos, para quitar la mayor cantidad de humedad posible (grupos –OH). Esto se realizó con la finalidad de comparar el efecto causado cuando el sustrato está funcionalizado.

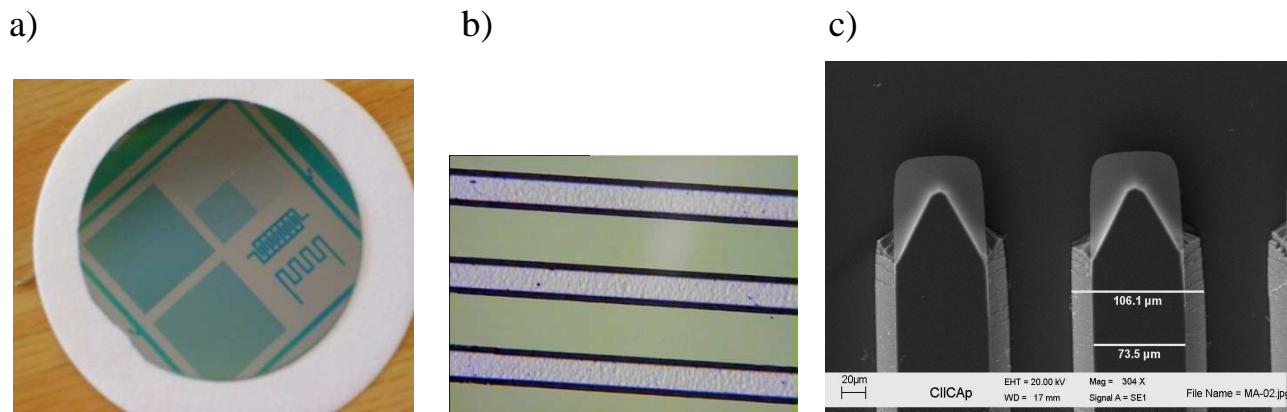
### 3.1.3 Elaboración de molde maestro o patrón

Para elaborar el molde patrón o maestro, se utilizó la técnica de litografía convencional y ataque húmedo [2], en donde se grabaron patrones sobre obleas de silicio, véase figura 3.1.

La metodología que se siguió para la elaboración del molde maestro es la siguiente:

- Diseño en software del dibujo o geometrías deseadas.
- Impresión en papel y reducción del mismo mediante cámara fotográfica.
- Elaboración de mascarillas o plantillas en vidrio de 2”.
- Preparación de sustratos de silicio y vidrio para ser utilizados en fotolitografía y posterior ataque húmedo.
- Caracterización física del molde patrón.

Toda la metodología experimental anterior excepto la caracterización física del molde se realizó en el laboratorio de Microelectrónica del INAOE Puebla.

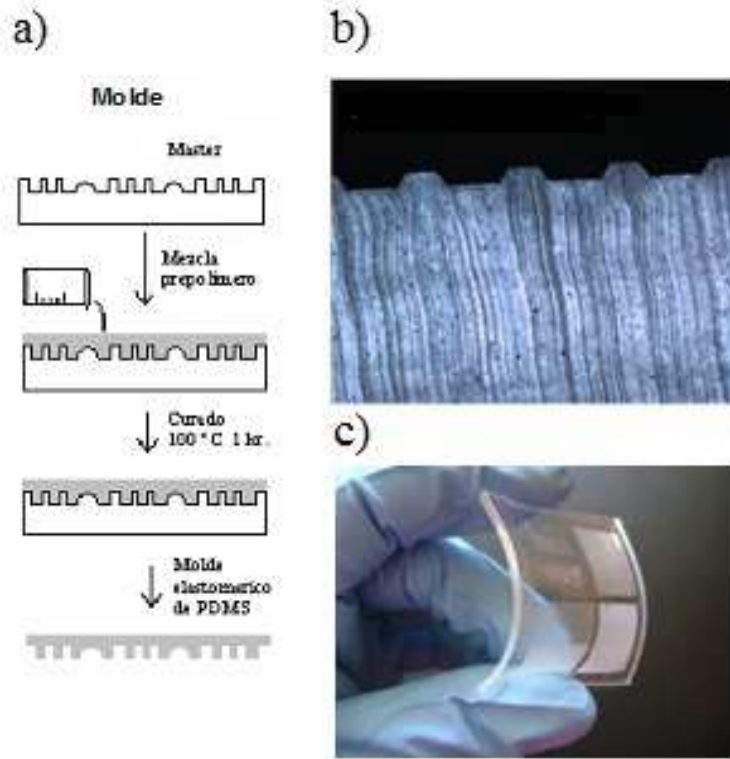


**Figura 3.1.** Molde patrón elaborado mediante litografía convencional: (a) oblea de silicio con patrones; (b) micrografía de microcanales, (c) imagen de microscopio electrónico de barrido del microcanal.

### 3.1.4 Elaboración de molde elastomérico flexible

Se elaboraron dos tipos de moldes elastoméricos (*plano y grabado*) utilizando PDMS SYLGAR 184 como base y un agente de curado en una proporción de 10:1 respectivamente [3,4]. A un molde *plano* de espesor 0.5 mm se le hicieron cortes (huecos) con área cuadrada de 1.5 cm de lado. El molde *grabado* fue fabricado por replica del molde maestro. La base y el agente de curado se mezclan

agitando suavemente durante poco tiempo, inmediatamente se vierte la mezcla sobre el molde patrón (véase figura 3.2 (a)) para el molde *grabado* o sobre un vidrio Corning limpio para el molde *plano*, se deja a temperatura ambiente durante 24 horas o una hora a 100 ° C y finalmente el molde flexible se retira con cuidado, obteniendo por réplica los mismos patrones que el molde maestro o la forma plana del vidrio, figura 3.2 (b y c).



**Figura 3.2.** Fabricación del molde elastomérico: (a) representación esquemática del procedimiento: (b), micrografía de corte transversal, (c) fotografía del molde flexible.

### 3.2 Métodos de depósito de películas conductoras transparentes de SWCNT

Para elaborar las películas conductoras transparentes de SWCNT se usaron varios métodos: por molde plano, por molde plano en ambiente de supergravedad, por microcontacto [3,4] y por filtración-microcontacto [5].

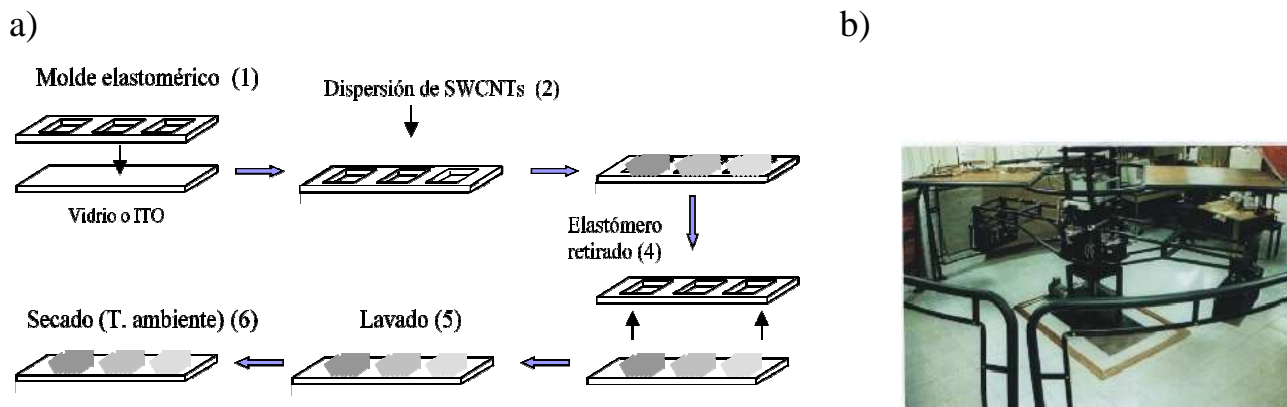
### 3.2.1 Películas por moldeo

Se colocó un molde elastomérico *plano* sobre sustratos de vidrio o ITO. Sobre los contenedores (huecos) se agregaron 50  $\mu\text{L}$  ó 100  $\mu\text{L}$  de tres diferentes concentraciones de SWCNT, con una micropipeta Ependord graduada (véase figura 3.3 (a)); la excelente adherencia del molde no permitió que la solución se filtrara. Se dejó secar a temperatura ambiente (aproximadamente 3 horas) y posteriormente las películas depositadas y secas se sumergieron en metanol 15 minutos para retirar exceso de surfactante, finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente.

Para estudiar el efecto que causa la funcionalización de los sustratos con APTS, se elaboraron seis películas de SWCNT en dos sustratos de vidrio (tres en cada uno) por el método de moldeo. Se depositó la cantidad de 100, 50 y 25 microgramos para cada película en un sustrato funcionalizado con APTS y en otro sin funcionalizar se depositó la misma cantidad. Se dejaron secar a temperatura ambiente (aproximadamente 3 horas) posteriormente se sumergieron en metanol 15 minutos, finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente. Con esta metodología se pudieron obtener tres películas con diferente cantidad de nanotubos en un sólo portaobjetos de vidrio o "slide", con un área aproximada de 1.5 cm x 1.5 cm por cada película.

#### 3.2.1.1 Películas de SWCNT secadas en ambientes de supergravedad

Para estudiar el efecto causado al secar las películas en ambientes de supergravedad (gravedad mayor a la terrestre) se utilizó la misma metodología para elaborar una película por moldeo, sólo que ahora el sustrato con el molde elastomérico se "montó" en una centrífuga [6,7], se dosificó la dispersión de SWCNT e inmediatamente se hizo girar la centrífuga (arreglo experimental mostrado en la figura 3.3 (b)), hasta que el solvente se evaporó totalmente. Las películas secadas bajo estas condiciones no fueron enjuagadas con metanol para no modificar la forma en la cuál los nanotubos se depositaron.

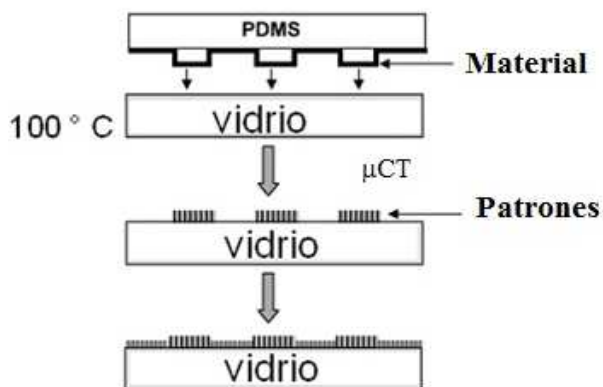


**Figura 3.3.** Esquema de metodología utilizada en la elaboración de películas por moldeo (a), arreglo experimental usado en la elaboración de películas sometidas a ambientes de supergravedad (b).

### 3.2.2 Películas por microcontacto ( $\mu CT$ )

#### 3.2.2.1 Microelectrodos de nanotubos de carbono por $\mu CT$

Sobre una caja petri colocada sobre la parrilla a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  se colocó un molde elastomérico *grabado*. Por goteo se depositó la dispersión de SWCNT sobre los patrones. Ya evaporado todo el solvente se retiró el molde y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente el molde fue puesto en contacto con un sustrato de vidrio limpio caliente a una temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

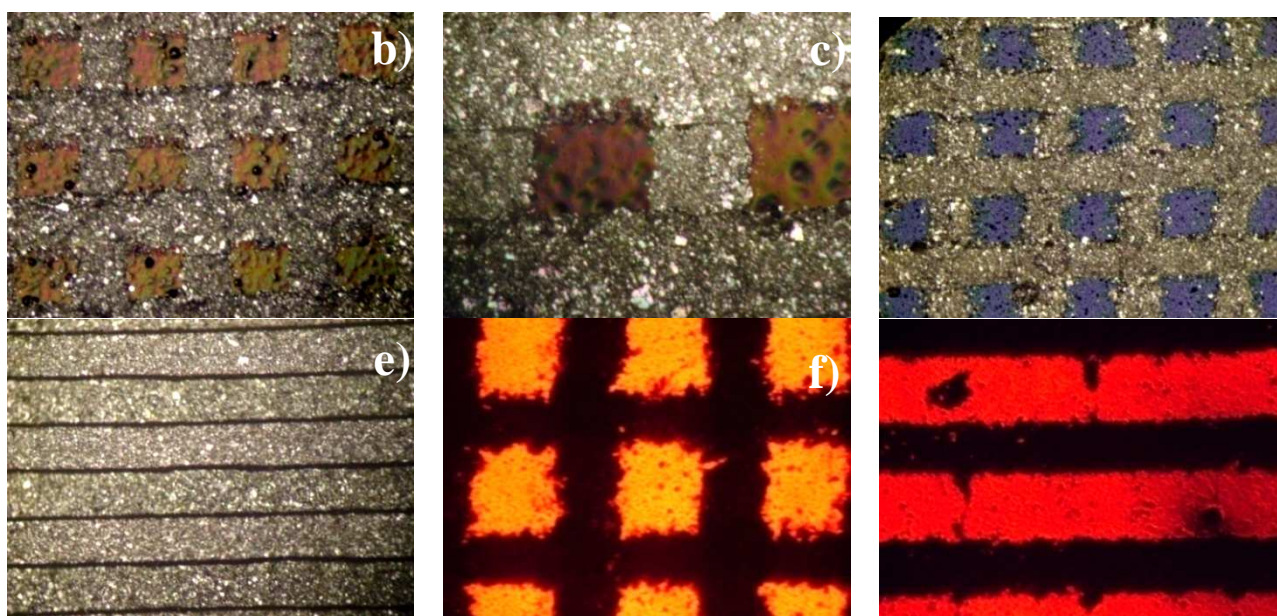


**Figura 3.4.** Esquema del método de microcontacto, un molde elastomérico “impregnado” con material es colocado sobre un sustrato y presionado, al final el material es transferido.



### 3.2.2.2 Elaboración de microelectrodos de Ag por microcontacto

Para la fabricación de estos microelectrodos se colocó un molde elastomérico *grabado* en el equipo de spin coating a 500 rpm durante 2 minutos con los patrones hacía arriba, en seguida se dosificó un volumen de 0.5 ml de plata coloidal e inmediatamente el molde elastomérico con depósito de plata se presionó (por microcontacto) sobre películas de P3OT y P3HT. Para medir la resistencia de cuadro ( $R_c$ ), varios microelectrodos fueron depositados sobre vidrio, obteniendo valores desde 1 Ohm hasta 15 Ohm que dependió de espesor. En la figura 3.5 se muestran micrográficas de microelectrodos de color gris, con aproximadamente 200 nm de ancho entre cada línea. La imagen de la figura 3.5 (a,e y f) corresponde a microelectrodos depositados sobre película de P3HT (color rojo-verde), y en (c) sobre P3OT. El método de depósito es práctico; sin embargo, el control del espesor es complicado, además que la transferencia hacía el sustrato debe ser inmediata para evitar que la evaporación del solvente ocurra, y la película no sea transferida. Con un mejor control de los anteriores parámetros, este método ofrece ventajas sobre la evaporación térmica.

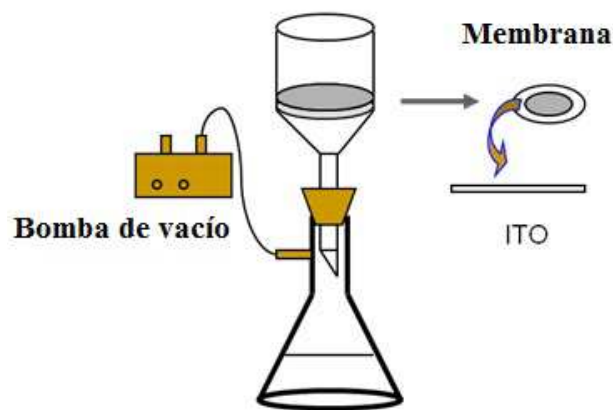


**Figura 3.5.** Imágenes de microscopio óptico de microelectrodos de plata coloidal (líneas grises) depositados por microcontacto ( $\mu$ CP) sobre películas de P3HT (a,e y f), sobre películas de P3OT (c), microelectrodos de plata de diferente espesor (d), transmitancia de películas de P3HT con microscopio óptico y microelectrodos (líneas oscuras) (e y f).



### 3.2.3 Películas por filtración

El método de filtración consiste básicamente en usar una membrana para retener los nanotubos de carbono dispersos en agua y distribuirlos aleatoriamente debido a la acción de vacío generado por una bomba tal como lo muestra la figura 3.6. Una vez que se forma la película de nanotubos ésta es transferida a un sustrato. Variando el volumen de filtrado se pueden obtener diferentes espesores de la película. Para transferir la película es necesario que el sustrato de vidrio, PET, ITO flexible, ITO o vidrio, sean colocados en una parrilla a 100° C, y por medio de contacto entre la membrana con SWCNT y el sustrato se transfiere la película. Finalmente la película transferida se sumerge en metanol para retirar el exceso de surfactante.



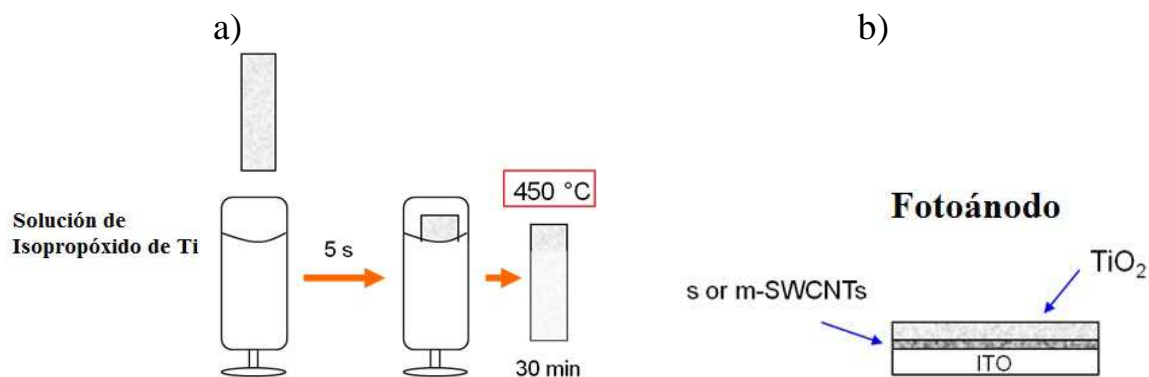
**Figura 3.6.** Dibujo representativo del método de filtración, una dispersión se filtra con una membrana que retiene el material a ser transferido a un sustrato.

### 3.2.4 Patrones de SWCNT por filtración-microcontacto

Otra forma de elaborar microelectrodos, es obtener primero la película de SWCNT por filtración y posteriormente con un molde elastomérico de PDMS que contiene patrones en su superficie, se coloca sobre la película de SWCNT anteriormente elaborada, después de 30 segundos de presión manual, se retira el elastómero con cuidado. La adhesión del molde con la película permite que la patrones que están en contacto con la película la “remuevan“, dejando las zonas que no estuvieron en contacto con el elastómero, formando así los patrones de SWCNTs, finalmente se sumerge en metanol. La transferencia física entre superficies ocurre debido a la diferencia de energías libres superficiales.

### 3.3 Fabricación del fotoánodo ITO/SWCNT-TiO<sub>2</sub>

Para la fabricación de fotoánodos ITO/ SWCNT-TiO<sub>2</sub>, a las películas de SWCNT anteriormente elaboradas se les recubrió con varias capas de TiO<sub>2</sub> mediante un baño de sol-gel con isopropóxido de titanio Ti(IV), isopropanol y ácido clorhídrico en una proporción en volumen de 1:0.5:11 [Ti:HCl:Isopropanol], con la técnica por inmersión (dip coating). La velocidad de inmersión fue de 30 mm/min, con 5 minutos dentro del baño (ver figura 3.7 (a)). En total se realizaron 10 ciclos, cada inmersión correspondió a una película y fue horneada en aire a 450°C por 10 minutos, excepto para la última inmersión la cuál fue horneada durante 30 minutos. El espesor total de las 10 películas de TiO<sub>2</sub> fue aproximadamente de 470 nanómetros. Para los fotoánodos (ver figura 3.7 (b)) donde se utilizó películas con la fracción metálica o semiconductor de SWCNT sólo se realizó una inmersión en el baño de sol-gel y se horneó durante 30 minutos a 450° C.



**Figura 3.7.** Preparación de películas de TiO<sub>2</sub> por la técnica de inmersión, un sustrato es sumergido durante 5 segundos en una solución de isopropóxido de titanio (hidrólisis) y recocido a 450° C (a), configuración de fotoánodo elaborado (b).

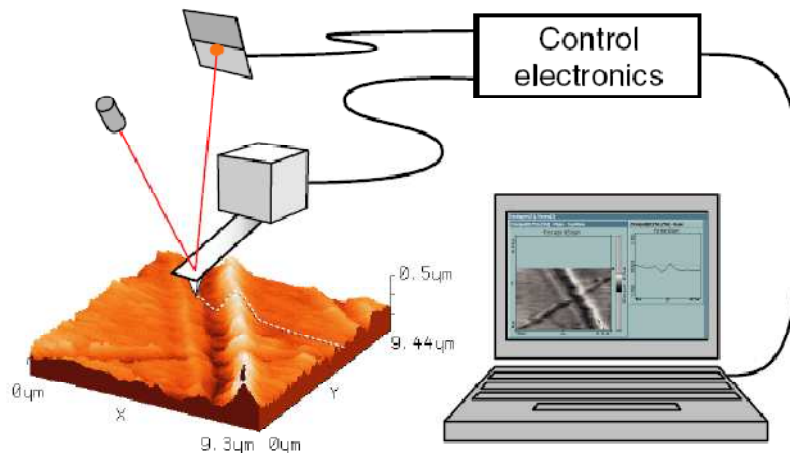
### 3.4 Fabricación de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT:PSS

Para elaborar el electrodo, se depositó 100  $\mu$ L de disolución acuosa 1:17 de PEDOT sobre el sistema bicapa ITO/SWCNT (elaborado por filtración) el cuál fue colocado directamente en la centrifuga en una plataforma horizontal. Para el secado, las muestras fueron inmediatamente centrifugadas a 7 g durante 40 minutos [6.7], usando el arreglo experimental mostrado en la figura 3.3 de la sección 3.2.1.1. Se usaron dos tipos de películas de SWCNT, una con 60% de transmitancia y resistencia de cuadro de  $140 \pm 20 \Omega$ , y la otra con  $T = 82 \%$  y  $R_c = 925 \pm 125 \Omega$ . Para conocer las propiedades de unión se “pintaron” dos electrodos de plata sobre el sistema ITO/SWCNT-PEDOT:PSS.

### 3.5 Técnicas de caracterización

#### 3.5.1 Caracterización topográfica y morfológica

La topografía de las películas de nanotubos de carbono, de microelectrodos y del sistema ITO/SWCNT-P3OT:C<sub>60</sub> e ITO/SWCNT-P3HT:C<sub>60</sub> se obtuvieron mediante el equipo Nanosurf easyscan 2 AFM, en modo estático y dinámico (tapping). También se utilizó ésta técnica para medir el espesor, usando la técnica de rayado de la película y midiendo la altura del “escalón” (step-edge en inglés), esto se realizó tres veces en tres zonas diferentes de la película para obtener un promedio. El análisis de imágenes se realizó con el software Gwyddion (Czech Metrology Institute) bajo una licencia pública (GPL).



**Figura.3.8.** Esquema que representa el funcionamiento del equipo de AFM.

El equipo de AFM (atomic force microscopy en inglés) consiste en escanear un área de la muestra mediante una sonda (cantilever) con punta (tip) al final, comúnmente de silicio ambas (ver figura 3.8). Cuando la punta que actúa como sensor se aproxima a la superficie de la muestra se presenta una fuerza repulsiva que se incrementa cuando la distancia punta-superficie es cada vez menor. En modo estático, esta fuerza repulsiva puede ser determinada por medio de un sistema láser detectando la deflexión del cantiléver. En modo dinámico, el cantiléver se excita con un material piezoeléctrico que oscila a amplitud fija a cierta frecuencia, cercana a la frecuencia libre de resonancia del cantiléver. La fuerza repulsiva en la punta incrementará la frecuencia de resonancia del cantiliver. Esto causará que la amplitud de la vibración del cantiléver disminuya. Entonces la vibración del cantiléver es detectada usando el mismo sistema láser anteriormente mencionado.

La morfología de las películas de SWCNT y fotoánodos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM en inglés) con el equipo F-SEM Hitachi S-5000, operando con un voltaje de 1 and 5 kV. Debido a que las películas de nanotubos resultaron conductoras no fue necesario evaporar recubrirlas con algún contacto metálico, por el contrario para los moldes elastoméricos se les recubrió por la técnica de sputtering (blanco de oro) con una película conductora para su caracterización.

### **3.5.2 Caracterización óptica y eléctrica**

Las dispersiones y películas de SWCNT, así como los fotoánodos, se caracterizaron con el espectrofotómetro UV-VIS marca Shimadzu, no tomando en cuenta la absorción correspondiente al vidrio e ITO. Para medir la resistencia de cuadro de las películas de nanotubos y los microelectrodos se utilizó un multímetro Keithley 619 acoplado a una fuente de voltaje programable Keithley 230, colocando dos electrodos de plata coloidal.

### **3.5.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica de fotoánodos y electrodos**

La caracterización electroquímica de fotoánodos ITO/SWCNT-TiO<sub>2</sub> se realizó en una celda de tres bocas con ventana de cuarzo, con un potenciostato Gamry PCI 4-750, en 1M de sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) y en 1M de sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como electrolitos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo estándar de Ag/AgCl, una barra de grafito como contraelectrodo (10 cm<sup>2</sup>) y la muestra ITO/ SWCNT-TiO<sub>2</sub> (1 cm<sup>2</sup>) como electrodo de trabajo. Para obtener la curva J-E pulsada, se aplicó un barrido de potencial, prendiendo y apagando la lámpara de descarga de arco de 200 W Hg(Xe) cada 5 segundos; la muestra se dejó 10 minutos en el electrolito antes de medir, para lograr la estabilización. La intensidad de la lámpara cerca de la superficie del electrodo fue de aproximadamente 100 mW/cm<sup>2</sup>. Para medir el voltaje a circuito abierto (Voc), primero se midió 10 segundos en oscuridad y 10 segundos en iluminación, utilizando la misma configuración y el mismo electrolito que se ocupó para obtener la curva J-E. Para obtener la eficiencia de conversión de corriente por los fotones incidentes (IPCE), la lámpara se uso junto con el monocromador motorizado (Oriel 77250). La celda solar tipo sándwich consistió de un sustrato de ITO (contra-electrodo) y ITO/ SWCNT-TiO<sub>2</sub> fue usado como electrodo de trabajo, ambos separados con papel filtro y en electrolito 1M de Na<sub>2</sub>S, la iluminación se realizó de frente (contra-electrodo) y del lado del electrodo de trabajo. Para la medición de la función

de trabajo relativa, se utilizó el microscopio electroquímico de barrido con sonda Kelvin (SECM-SKP 370 Uniscan Instruments), obteniendo imágenes 3D de la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$ , m-SWCNT, s-SWCNT y de fotoánodos ITO/ SWCNT- $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.9.** Imagen de microscopio electroquímico de barrido con sonda kelvin.

Para las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS en inglés) para los electrodos ITO/SWCNT-PEDOT:PSS se utilizó el mismo potenciostato Gamry PCI 4-750, las mediciones se realizaron en un rango de frecuencia desde 10 mHz a 30 kHz. Los datos de impedancia fueron analizados con el software Zview. Para las mediciones de impedancia la celda tipo sandwich consistió de un sustrato de ITO (contraelectrodo), 1M de  $\text{LiClO}_4$  como electrolito y el sistema ITO/SWCNT-PEDOT:PSS como electrodo de trabajo, separado por un papel filtro.

## **Bibliografía**

- [1] M. S. Strano, V. C. Moore, M. K. Miller, M. J. Allen, E. H. Haroz, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **3**, 1, 81 (2003).
- [2] W. M. Moreau, *Semiconductor Lithography: Principles and Materials*, Plenum: New York (1998).
- [3] A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir*, **10**, 1498 (1994).
- [4] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature*, **376**, 581 (1995).
- [5] Y. Zhou, L. Zhou, G. Grüner, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 123109 (2006).
- [6] M. Vargas, M.E. Rincón, E. Ramos, *Journal of Nanomaterials*, 1 (2009) DOI:10.1155/2009/879016.
- [7] M. Vargas, E. Ramos, G. Ascanio, R. Espejel, G. Esquivel, G. Hernández-Cruz, *Revista Mexicana de Física*, **48**, 255 (1995).

# Capítulo IV

## 4. Resultados y discusión de películas de SWCNT obtenidas por varios métodos

En este capítulo se analizan y discuten los resultados preliminares obtenidos de películas de SWCNT depositadas por varios métodos y sobre diferentes sustratos.

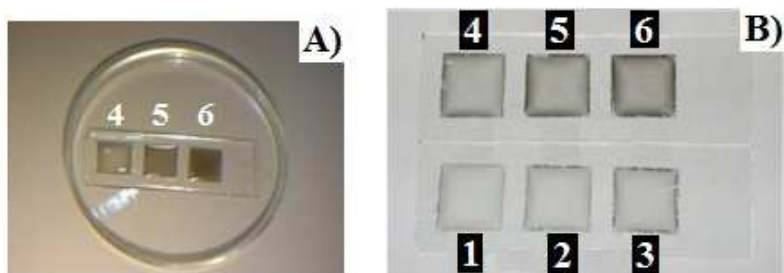
### 4.1 Películas por moldeo

#### 4.1.1 Caracterización de películas de SWCNT sobre sustratos funcionalizados con APTS

En la tabla III se muestran los parámetros utilizados en la elaboración de las películas y su nomenclatura.

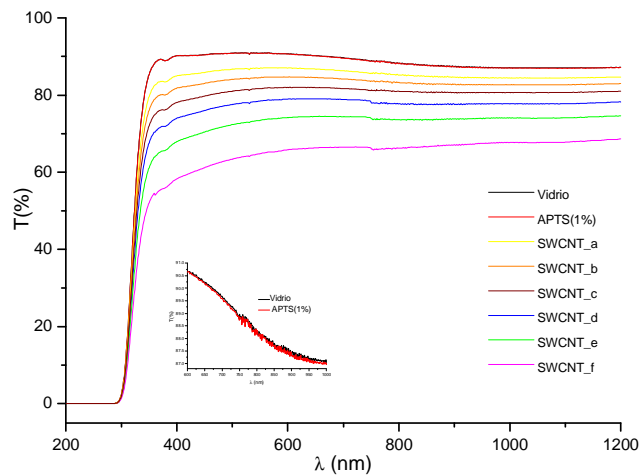
**Tabla III.** Películas elaboradas con diferentes masas depositadas de SWCNT (mezcla estadística).

Nombre	Masa SWCNT ( $\mu\text{g}$ )
SWCNT_a	10
SWCNT_b	15
SWCNT_c	20
SWCNT_d	25
SWCNT_e	50
SWCNT_f	75



**Figura 4.0.** Imagen de “tinta” de SWCNT secándose en tres diferentes moldes (A), películas secas donde se varió la cantidad de nanotubos, B). Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio funcionalizado con APTS. 1:SWCNT\_a, 2: SWCNT\_b, 3: SWCNT\_c, 4: SWCNT, 5: SWCNT\_e, 6: SWCNT\_f.

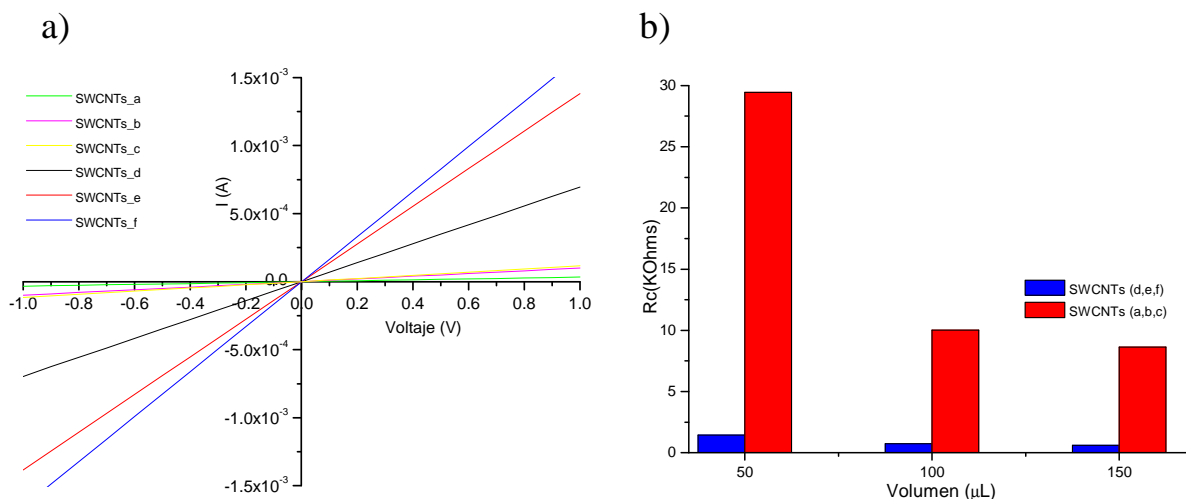
En la imagen de la figura 4.0 (A) se observa la solución depositada en tres diferentes molde. A simple vista se observan diferencias, debido a la cantidad de nanotubos depositados. Al momento de que el solvente se evapora se forma un menisco convexo, y parte del material se deposita ligeramente en las orillas del molde. Esto se observa más claramente en la figura 4.0 (B) donde se presentan las seis películas elaboradas. Debido a esto, todas las películas se caracterizaron sin tomar en cuenta los bordes. La transmitancia varía de acuerdo a la cantidad de nanotubos depositados, disminuyendo cuando la masa de SWCNT aumenta y viceversa. El rango de la transmitancia fue de 64.8% hasta 87%, para la película menos y más transparente respectivamente. La transmitancia del vidrio con y sin APTS no presento prácticamente diferencia alguna.



**Figura 4.1.** Espectros de transmitancia de películas elaboradas por moldeo. Los valores más altos de transmitancia se obtuvieron con la menor cantidad de nanotubos utilizado (línea amarilla) y los valores menores de transmitancia con la mayor cantidad de nanotubos utilizado (línea rosa), en el recuadro se observa la transmitancia de vidrio y APTS(1%) sobre vidrio.

Las mediciones eléctricas se realizaron con dos electrodos de plata pintados sobre los sustratos. El comportamiento en todas las muestras es lineal, conforme aumentamos la cantidad de nanotubos, aumenta la pendiente, es decir disminuye la resistencia de cuadro ( $R_c$ ) (ley de Ohm), (figura 4.2 (a)). Las mayores pendientes corresponden a las muestras donde se utilizó la mayor cantidad de SWCNT y las de mayor resistencia de cuadro se presentan en las muestras donde se utilizó la menor cantidad. La resistencia de cuadro ( $R_c$ ) promedio (figura 4.2 (b)) varía notablemente entre las muestras, mientras que para SWCNT (d,e,f) varía desde 604  $\Omega$  hasta 1.43 k $\Omega$ , para SWCNT(a,b,c) varía desde 8.6 k $\Omega$  hasta 29.4 k $\Omega$ .





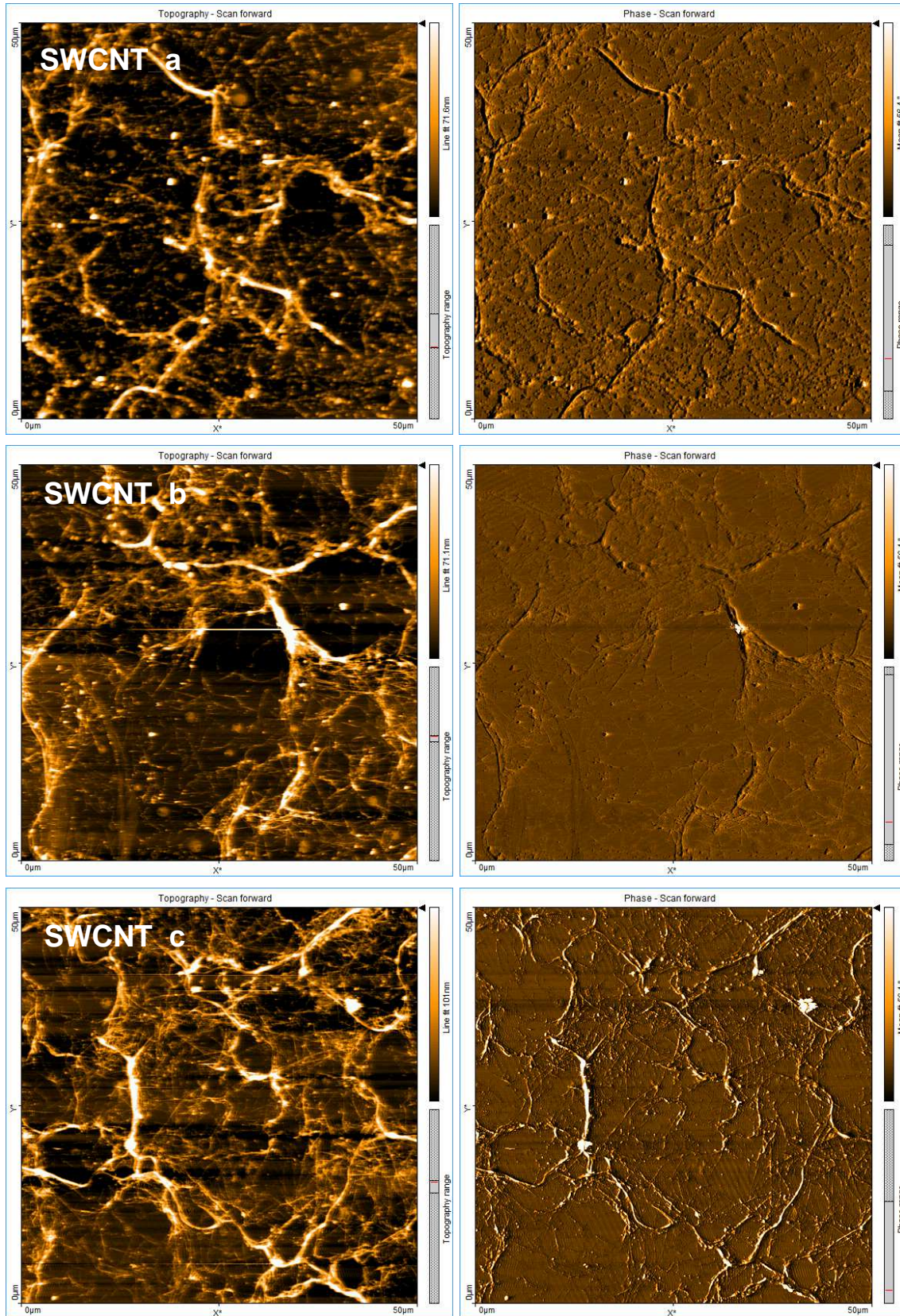
**Figura 4.2.** Películas de SWCNT, en las curvas I-V se observa mayores pendientes en las muestras donde utilizo la mayor cantidad de nanotubos, lo que indica que para un valor dado de voltaje la corriente es mayor con respecto a las muestras donde se utilizo menor cantidad, donde las pendientes son menores (a), gráfica que muestra la resistencia de cuadro ( $R_c$ ) a diferentes volúmenes de dispersión (50  $\mu\text{L}$ , 100  $\mu\text{L}$ , 150  $\mu\text{L}$ ).

El espesor promedio, morfología y rugosidad de las películas de SWCNT se determinó por AFM. En todas las muestras se observan nanotubos de carbono aglomerados, formando “cuerdas” de varios nanotubos que están más presentes en las muestras donde se utilizó una concentración mayor. Sin embargo, la película está formada mayormente por nanotubos más dispersos. También es claro notar que hay zonas donde se depositó poca película (figura 4.3). Esto lo clarifica el valor de rugosidad de la muestra SWCNT\_f donde es menor en comparación con las demás.

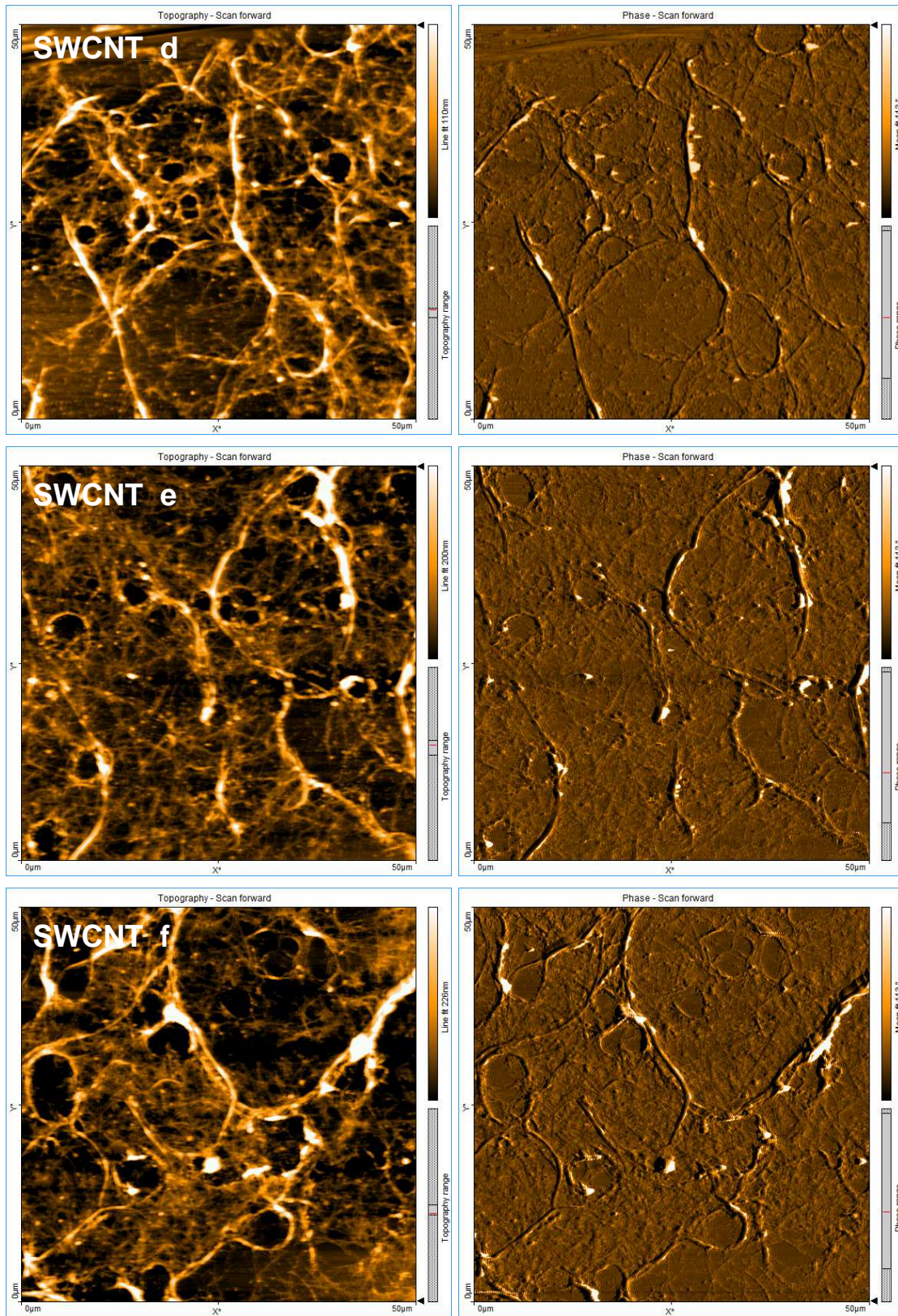
Los resultados obtenidos de espesor y rugosidad se muestran en la tabla IV.

**Tabla IV.** Datos de espesor y rugosidad cuadrada media ( $R_{rms}$ ) de películas de SWCNT elaboradas por moldeo.

<i>Nombre</i>	<i>Espesor (nm)</i>	<i>Rugosidad (<math>R_{rms}</math>) (nm)</i>
<i>SWCNT_a</i>	<i>20-30</i>	<i>---</i>
<i>SWCNT_b</i>	<i>20-30</i>	<i>267.2</i>
<i>SWCNT_c</i>	<i>20-30</i>	<i>255</i>
<i>SWCNT_d</i>	<i>30</i>	<i>118.3</i>
<i>SWCNT_e</i>	<i>45</i>	<i>221</i>
<i>SWCNT_f</i>	<i>70</i>	<i>95.4</i>



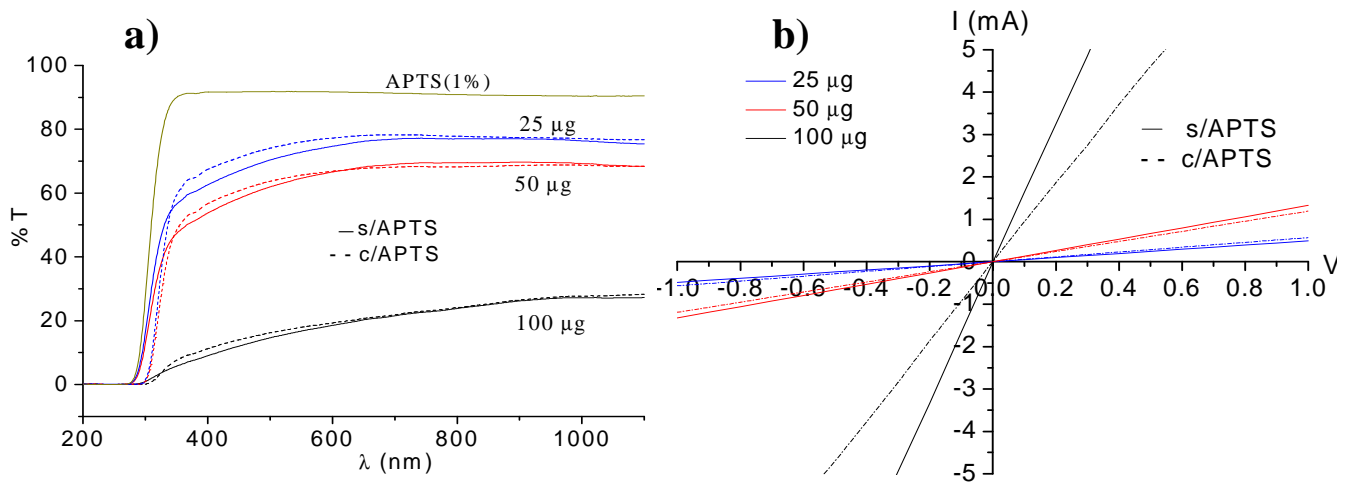




**Figura 4.3.** Imágenes de AFM de topografía y fase, de películas de SWCNT elaboradas por moldeo, utilizando diferentes cantidades de nanotubos.

#### 4.1.2 Efecto de la funcionalización del sustrato con APTS en la elaboración de películas de SWCNT

Se observó el mismo comportamiento en ambos sustratos (funcionalizado con APTS y sin funcionalizar). En la figura 4.4 se observan diferentes valores de transmitancia en el rango visible, para la cantidad de 100  $\mu\text{g}$ , la transmitancia es de aproximadamente 27 %, para 50  $\mu\text{g}$  es de aproximadamente 68 % y de 78 % para 25  $\mu\text{g}$ . En las muestras donde se funcionalizó el sustrato con APTS (líneas discontinuas) se observa un ligero aumento en transmitancia con respecto a las muestras donde no se utilizó APTS (líneas continuas).



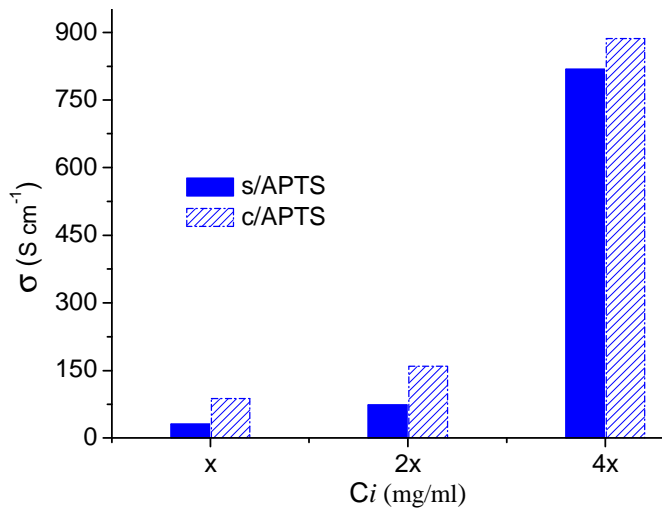
**Figura 4.4.** Películas elaboradas por moldeo, las concentraciones utilizadas fue 100  $\mu\text{g}$ , 50  $\mu\text{g/ml}$  y 25  $\mu\text{g/ml}$  sobre sustratos sin APTS (líneas continuas) y con APTS (líneas discontinuas), curva de transmitancia (a), curva corriente voltaje (I-V) (b).

Las mediciones eléctricas (figura 4.4 (b)) de las películas indican un comportamiento óhmico, sugiriendo el predominio de la fracción metálica. En las películas donde se utilizó APTS, las pendientes son ligeramente menores a bajo contenido de carbono, pero a 100  $\mu\text{g}$  la diferencia es notable.

En la tabla V, se resumen los resultados obtenidos. Las mediciones de espesor indicaron que las películas donde se utilizó APTS son ligeramente más delgadas, esto explica porqué los valores de conductividad eléctrica son mayores que sin APTS (figura 4.5), lo que sugiere que existen más caminos conductores por donde los electrones fluyen más libremente, minimizando la resistencia eléctrica; esto

se entiende mejor con la teoría de percolación [1-3], la cuál estudia la formación de caminos conductores en diferentes dimensiones, usando objetos de varias geometrías.

**Tabla V.** Resultados de conductividad eléctrica de películas de SWCNTs elaboradas por moldeo, con y sin APTS en sustrato.

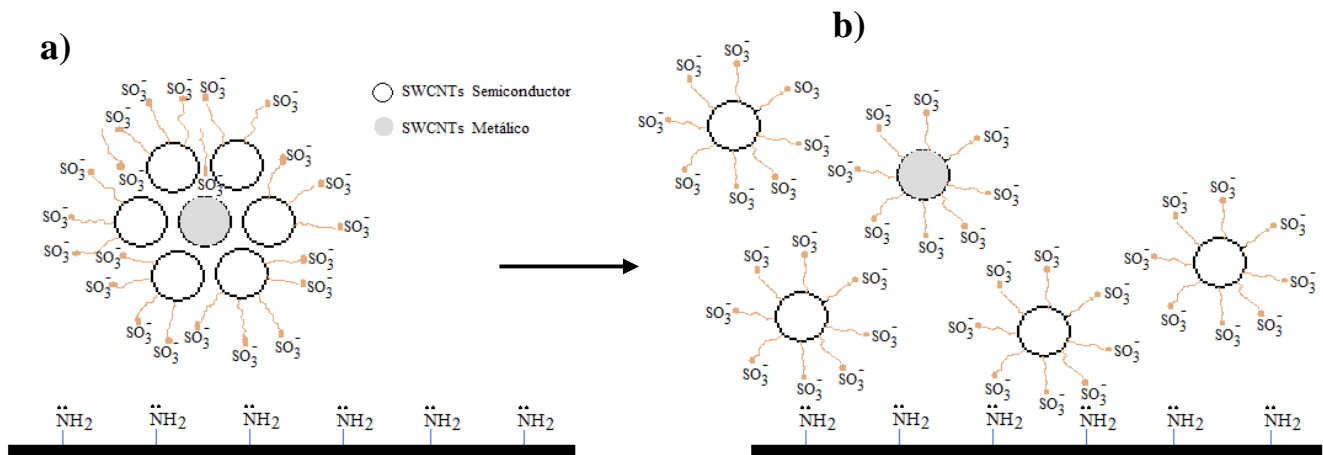


Masa SWCNT (μg)	Rc (Ω)	Conductividad eléctrica (S cm <sup>-1</sup> )
s/APTS		
25	2043.6	30.6
50	753.6	73.7
100	61.1	818.3
c/APTS		
25	1758.3	87.5
50	837.3	159.2
100	107.4	886.8

**Figura 4.5.** Grafica de cantidad versus conductividad eléctrica de películas de SWCNTs, comparación con y sin sustrato funcionalizado con APTS, x= 25 μg.

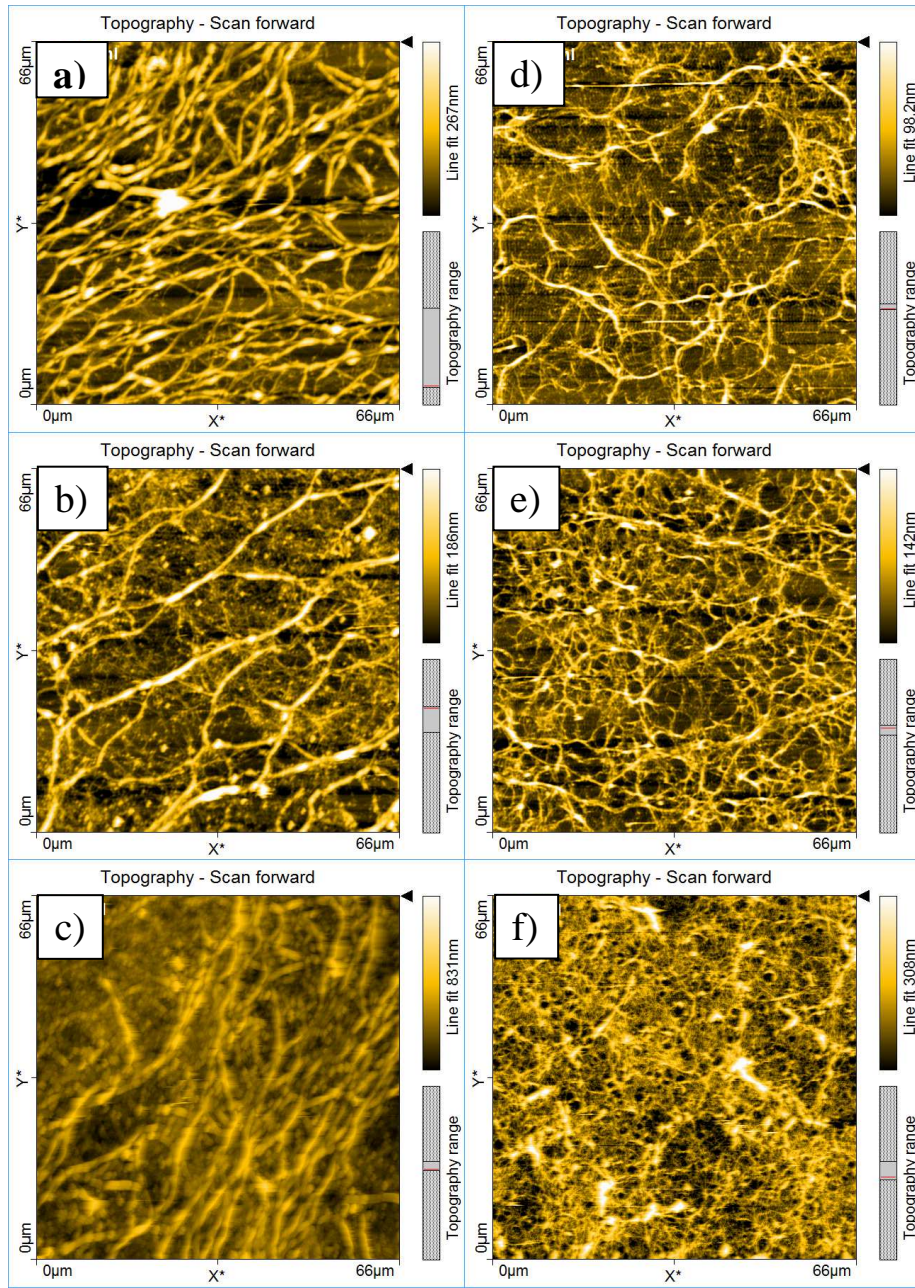
Nuestra de red de nanotubos con gran relación diámetro/longitud se asemeja al modelo de arreglo aleatorio de “palos” conductores largos, el cuál varios autores lo han utilizado para explicar el comportamiento eléctrico en la red 2D de películas de nanotubos de carbono [4,5]. Fangming y colaboradores mostraron que la percolación depende de la alineación y la concentración de la red de nanotubos. Nuestros resultados sugieren que la funcionalización de los sustratos favorecen una dispersión *in situ* de los nanotubos que también afecta la percolación, aumentando la conductividad eléctrica. Primeramente, esto probablemente se debe a que el sustrato que contiene grupos amino sobre su superficie interactúa con SO<sup>3-</sup> de la cabeza del surfactante que rodea al nanotubo, logrando la separación de los grupos que contienen gran número de nanotubos en grupos más pequeños o incluso en nanotubos individuales. Esta separación favoreció más caminos conductores a distancias más cortas (mayor interacción entre nanotubos) y debido a que aumentó la densidad de nanotubos sobre el sustrato, la resistencia eléctrica de la red disminuyó. La figura 4.6 muestra la probable interacción de un grupo de nanotubos rodeados de surfactante con un sustrato funcionalizado con grupos amino -NH<sub>2</sub> del APTS.





**Figura 4.6.** Esquema que muestra la probable interacción de un grupo de nanotubos (bundled) rodeados de surfactante con un sustrato funcionalizado con grupos amino  $\text{-NH}_2$ .

El par de electrones no compartidos de los grupos amino ( $\text{-NH}_2$ ) que se encuentran en la superficie del sustrato, reaccionan covalentemente con el grupo  $\text{-SO}_3$  de la cabeza de la molécula de los surfactantes adsorbidos alrededor del nanotubo, formando hemimicelas (4.6 (a)). Esta interacción logra un desagrupamiento e inmovilización de los nanotubos, que finalmente permanecen anclados al sustrato (4.6 (b)). Esto permite que los nanotubos que inicialmente estaban agrupados, estén ahora dispersos, aumentando la densidad y homogeneidad de la red de nanotubos, esto lo podemos observar en las imágenes de la figura 4.7. En las muestras donde no se funcionalizó el sustrato, se observan mayormente grupos de gran número de nanotubos en forma de cuerdas (figura 4.7 (a)), y cuando aumentamos la concentración de la dispersión, el número de cuerdas aumenta también (4.7 (b) y (c)); este mismo comportamiento ha sido observado por otros investigadores como Qing [6]. Cuando funcionalizamos el sustrato (4.7 (a,b y c)), el número de nanotubos en los grupos parece haber disminuido, es decir las cuerdas se notan de menor diámetro, y con un mayor número de nanotubos dispersos por la superficie del sustrato. Notablemente vemos que cuando disminuimos la concentración (4.7 (e) y (f)) los nanotubos tienden a enroscarse sobre sí mismos, esto se debe a que las cuerdas de los nanotubos son más delgadas y permiten un doblamiento o enroscamiento (4.7 (f)). Por tanto, las muestras donde se funcionalizó el sustrato son más homogéneas, más conductivas, además que el APTS funciona como un agente de acoplamiento entre el nanotubo y el sustrato, mejorando la adhesión.

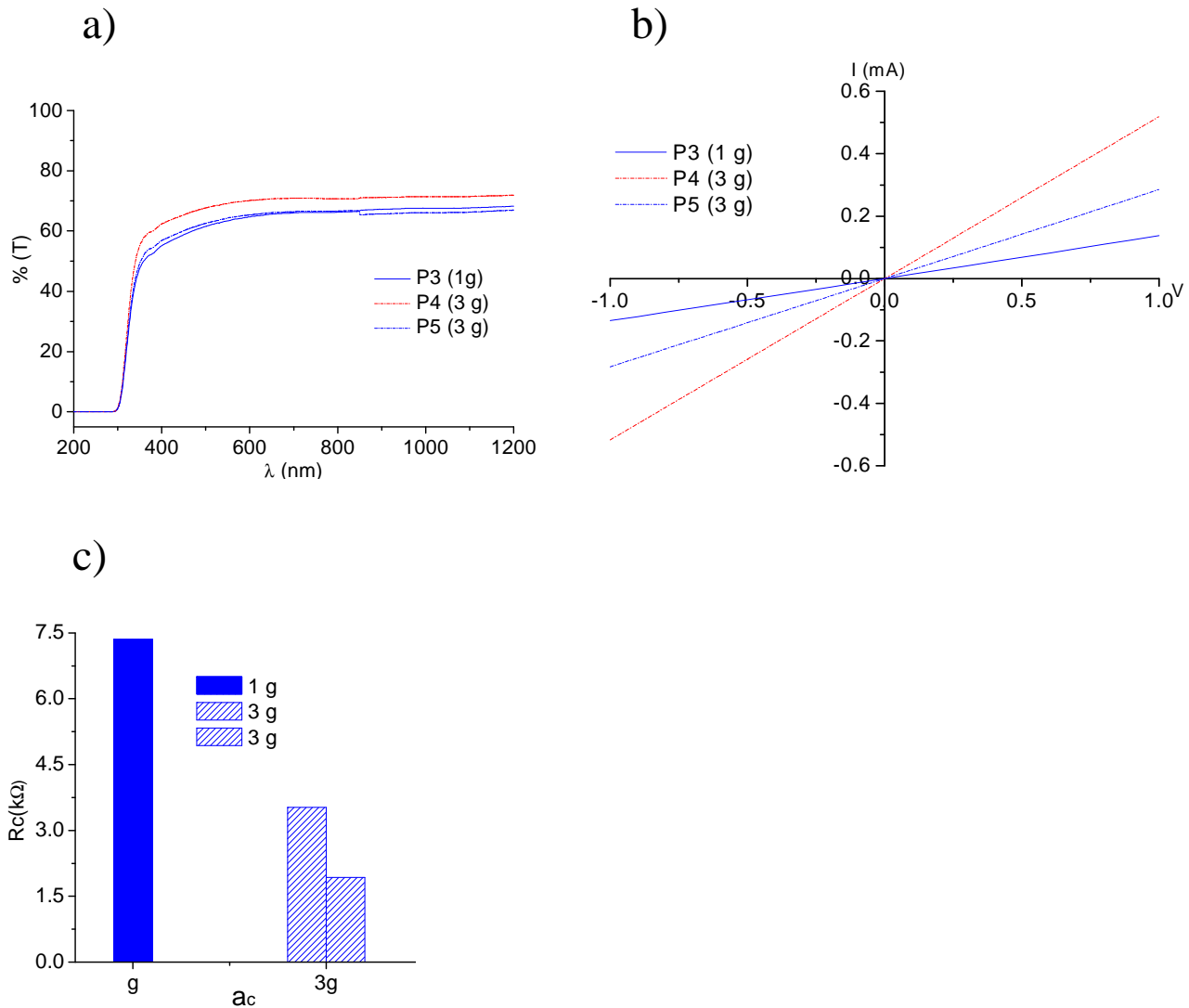


**Figura 4.7.** Imágenes de AFM de películas de SWCNT depositados sobre sustratos de vidrio funcionalizado (a,b,c) y sin funcionalización (d,e,f), todas las películas fueron enjuagadas con metanol antes de su caracterización.

#### 4.1.3 Efecto del secado de películas de SWCNT en ambientes de supergravedad depositadas por moldeo

En esta sección presentamos los resultados de películas elaboradas bajo ambientes de gravedad diferentes a la terrestre (ac). La gráfica de la figura 4.8 (a), muestra que las tres películas tienen transmitancias similares entre 66 % y 71%, aunque las muestras P4 y P5 que fueron sometidas a 3

veces la gravedad terrestre (línea discontinua) muestran valores de transmitancia diferente, diferencia que se puede tomar como medida del error experimental. Lo destacable se puede notar en la medición eléctrica de la curva I-V (figura 4.8 (b)), donde las películas secadas a 3g son menos resistivas y la diferencia esta fuera del error experimental.

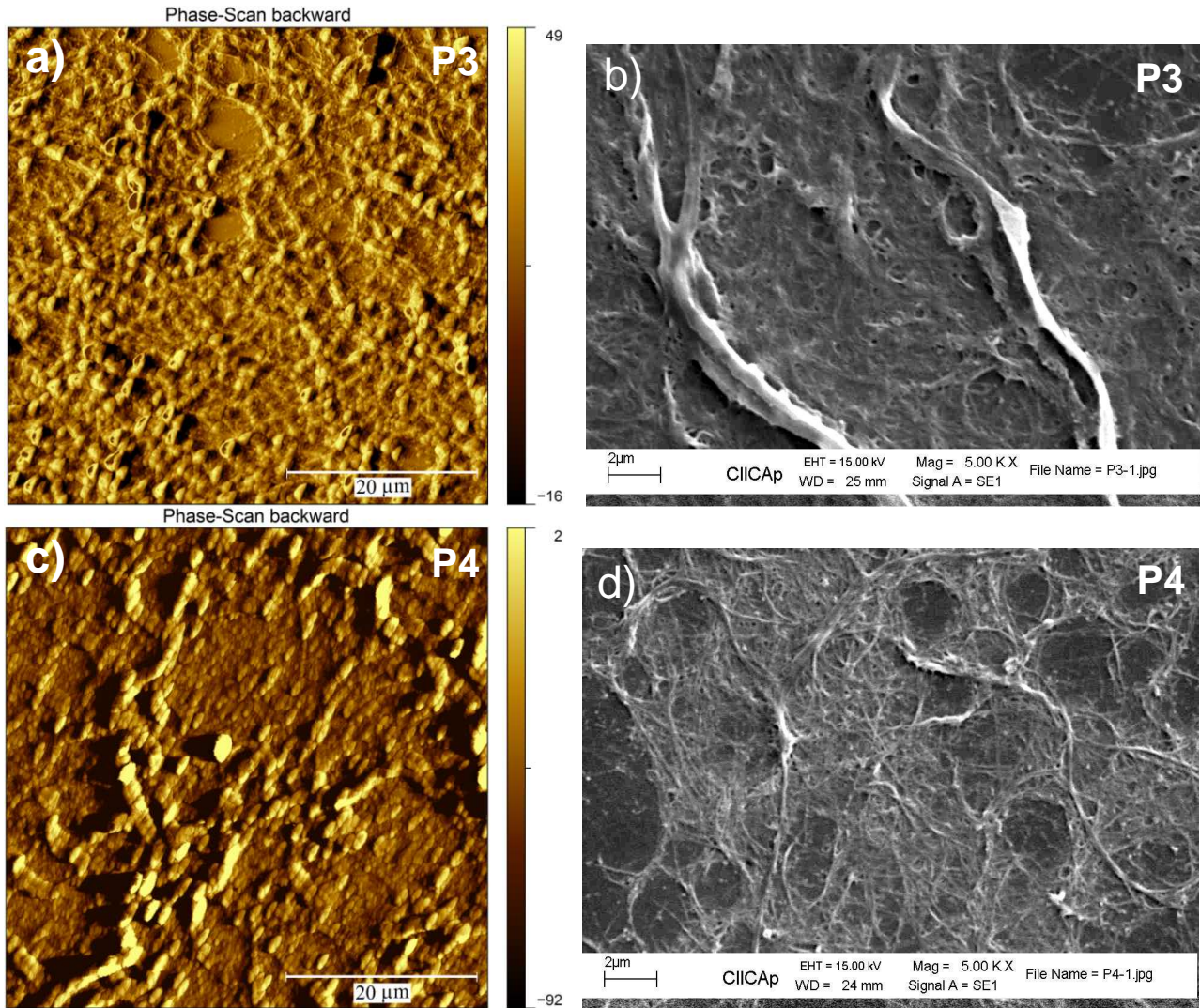


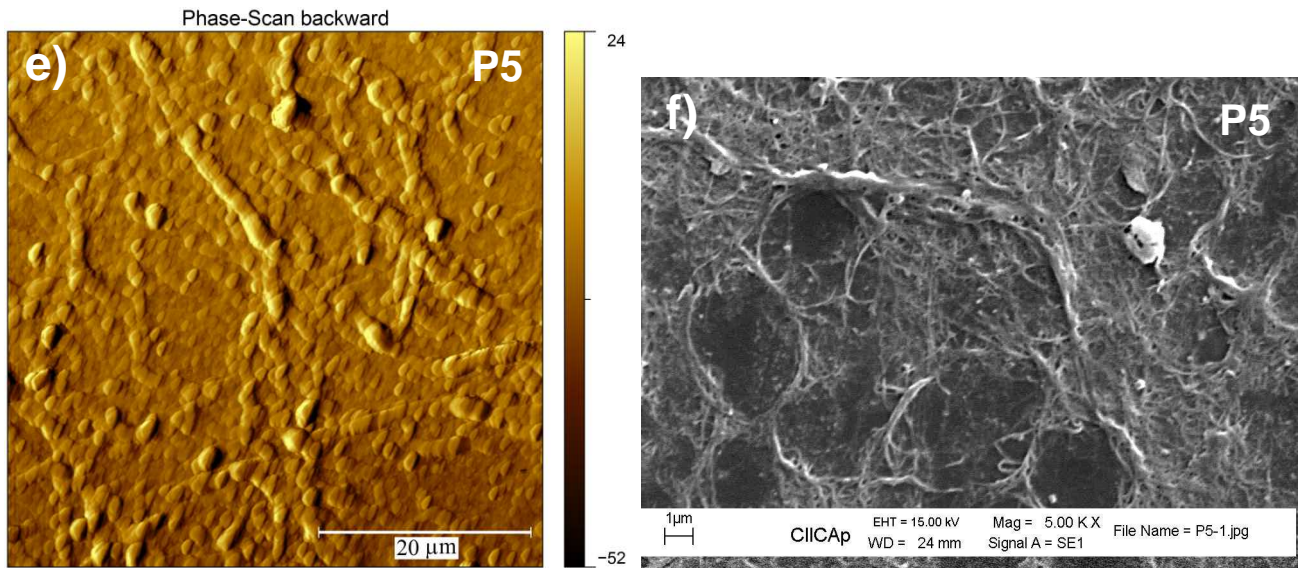
**Figura 4.8.** Muestras a 1g y a 3g, transmitancia (a), curva I-V (b), diagrama de barras de resistencia de cuadro. (c).

El comportamiento de la resistencia de cuadro promedio ( $R_c$ ) de las películas aparentemente disminuye al aumentar la gravedad terrestre (figura 4.8 (c)). En las imágenes obtenidas por AFM y SEM (figura 4.9) se observan diferencias significativas, en (a y b) se observan cuerdas de nanotubos de mayor diámetro en zonas más densas y de mayor espesor y zonas de menor espesor, es decir la película es menos homogénea. En cambio en las otras películas a 3g, se observa que el sustrato fue cubierto en



su mayoría por la dispersión de nanotubos (c, d, e y f), y la película presenta más homogeneidad en el espesor. Al parecer esto permitió que la resistencia eléctrica disminuyera. Además, evidencias observadas en la experimentación muestran una reducción del ángulo de contacto del menisco que se forma al depositar la dispersión de SWCNT sobre el sustrato. Lo que resulta en nanotubos más dispersos sobre el sustrato, incluso a simple vista las películas sometidas a valores diferentes de  $g$  se observan más homogéneas.





**Figura 4.9.** Imágenes de AFM y SEM de películas sometidas a 1g (a y b) y 3g (c,d, e y f).

## 4.2 Películas por microcontacto ( $\mu$ CT)

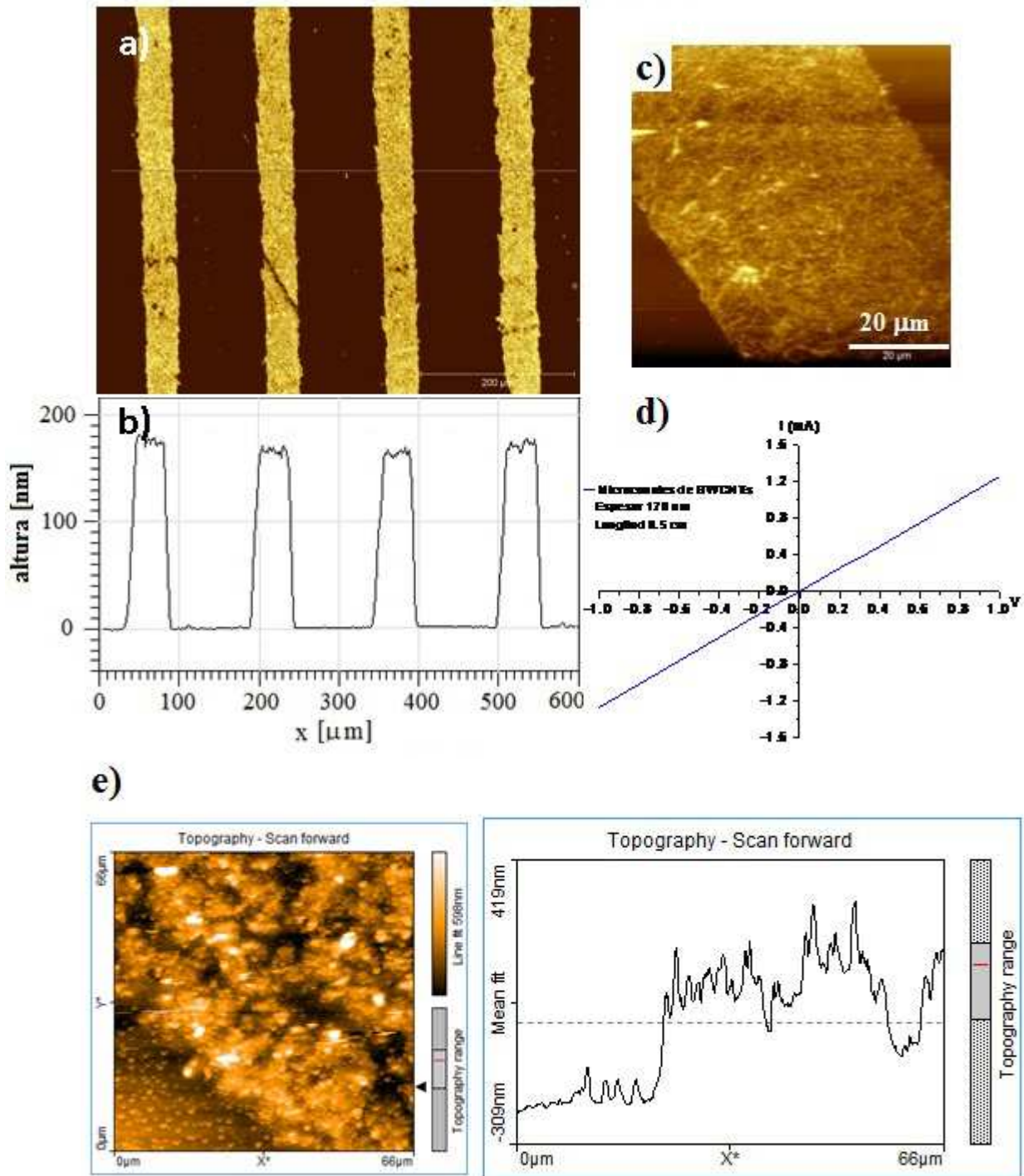
### 4.2.1 Microelectrodos de nanotubos de carbono por microcontacto

Se obtuvieron sobre vidrio microcanales de nanotubos de carbono unipared con diferentes espesores y conductividad eléctrica. La imagen de la figura 4.10 (a) muestra a cuatro microcanales (líneas claras) depositados por microcontacto entre el molde elastomérico y el sustrato de vidrio limpio (zona oscura). Para determinar el espesor de los microcanales (figura 4.10 (b)), se realizó una perfilometría (línea transversal que cruza cuatro microcanales) mediante el software Image J, los valores obtenidos fueron espesores de 170 nm en promedio y anchos de aproximadamente 55  $\mu$ m. En la imagen de AFM de la figura 4.10 (c), se observan los nanotubos de carbono (cuerdas) depositados aleatoriamente en un microcanal, los nanotubos a lo largo del microcanal presenta un comportamiento ohmico en la curva I-V, tal como se muestra en la gráfica de la figura 4.10 (d)). En la imagen de AFM de la figura 4.10 (e) se muestra la topografía de microcanal recubierto con película de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla VI.** Resultados de microcanales de SWCNTs

$R_c$ ( $\Omega$ )	Espesor promedio (nm)	Conductividad eléctrica ( $S\text{ cm}^{-1}$ )
790.6	170 nm	74.4





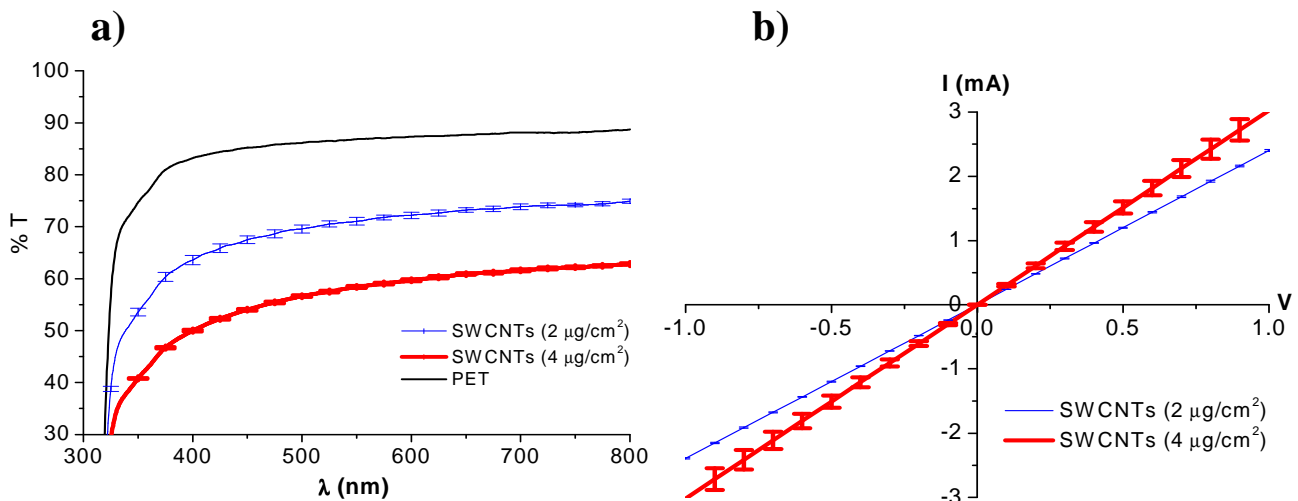
**Figura 4.10.** Microcanales de SWCNT, imagen de microscopio óptico (a), espesores promedio de 170 nm (b), imagen de AFM de nanotubos depositados aleatoriamente en el microcacaanal (c), curva I-V de un microcanal de 170 nm de espesor y longitud 1.5 cm (d), topografía de microcanal de SWCNT recubierto con película de  $\text{TiO}_2$  (e).

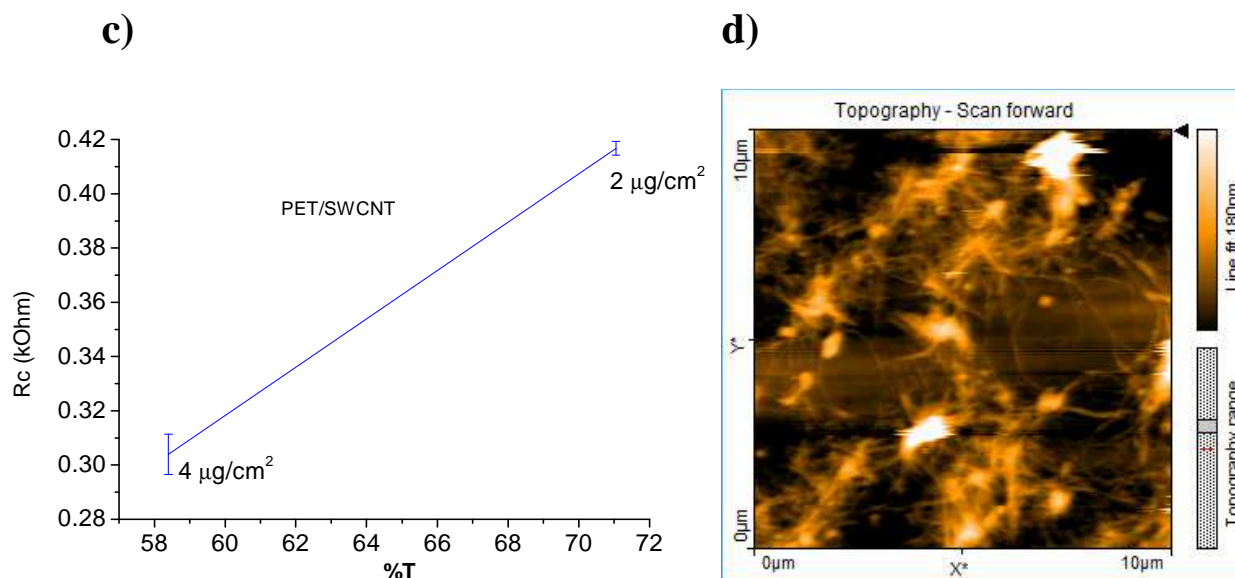
### 4.3 Películas por filtración

#### 4.3.1 Películas de SWNT sobre PET elaboradas por filtración y microcontacto

Los espesores de las películas variaron desde los 50 nm hasta 200 nm, con transmitancia de 58 % hasta 70 %. Para comprobar la homogeneidad, las películas fueron cortadas en 4 partes de áreas iguales. La gráfica de la figura 4.12 (a) indica la desviación en la transmitancia de películas que corresponden a la misma muestra de origen. La curva I-V de la figura 4.12 (b) indica la variación eléctrica entre cada una de las películas. Los resultados de transmitancia y curva I-V sugiere que las películas obtenidas son homogéneas.

La gráfica de la figura 4.12 (c), se muestra el comportamiento de las películas de SWCNTs, en relación a su transmitancia y resistencia de cuadro, los valores obtenidos son muy parecidos a los ya reportados anteriormente por otros investigadores. La imagen de AFM de la figura 4.12 (d) muestra la red de nanotubos dispersos sobre el sustrato de PET, que no es cubierto en su totalidad.



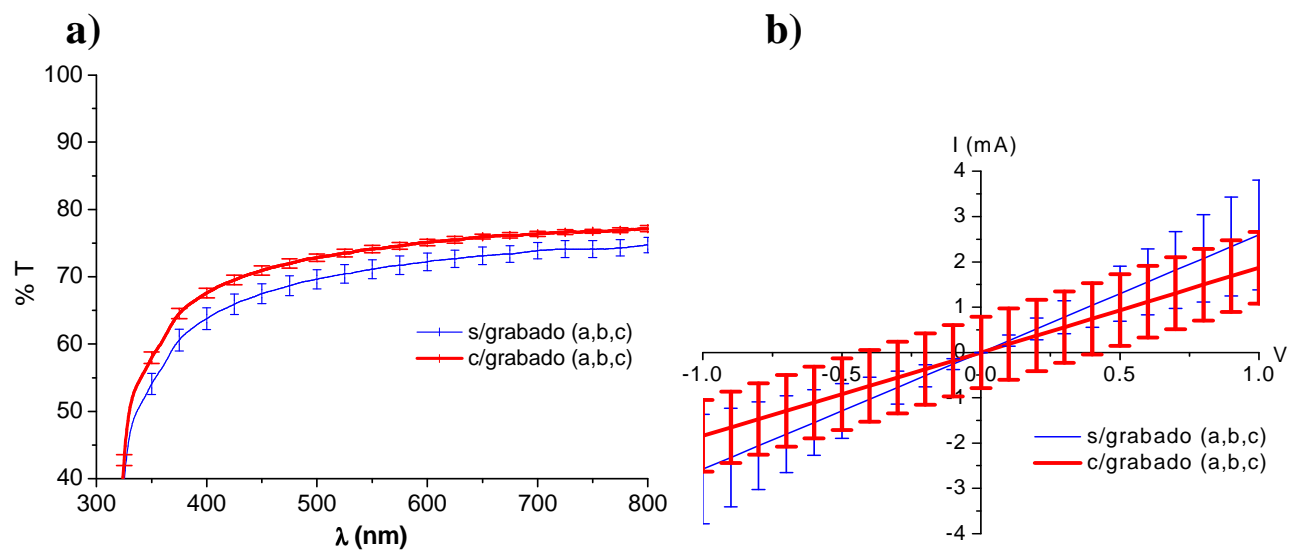


**Figura 4.12.** Transmitancia de películas de SWCNT sobre PET (a), Curva I-V de películas de SWCNT sobre PET (b), transmitancia (%T) vs. resistencia de cuadro ( $R_c$ ) (c), imagen de AFM de película de SWCNT sobre PET (d).

### 4.3.2 Películas de SWNT elaboradas por filtración y microcontacto (remoción de película): efecto del grabado

Para la elaboración de los sustratos grabados en patrones, primero se elaboran películas de SWCNT utilizando la misma técnica de filtración y transferencia. Posteriormente, con un molde elastomérico de PDMS que contiene patrones en su superficie, se colocó sobre la película de SWCNT con cierta presión manual, después de 30 segundos, se retira el elastómero con cuidado. La adhesión del molde con la película permite que la patrones que están en contacto con la película la “remuevan“, dejando las zonas que no estuvieron en contacto con el elastómero, formando así los patrones de SWCNT, finalmente se sumerge en metanol.

Los resultados que se muestran a continuación, corresponden a películas que primero se caracterizaron sin grabado (película por filtración), luego se grabaron (remoción de película) y se volvieron a caracterizar ópticamente y eléctricamente. La gráfica de la figura 4.13 (a) muestra que en las películas que fueron grabadas se incrementó ligeramente la transmitancia aproximadamente 2% más que las películas sin grabado. Esto era de esperarse, ya que si disminuimos la cantidad de nanotubos en el sustrato, la película es menos densa, lo que permite el paso de la luz.



c)

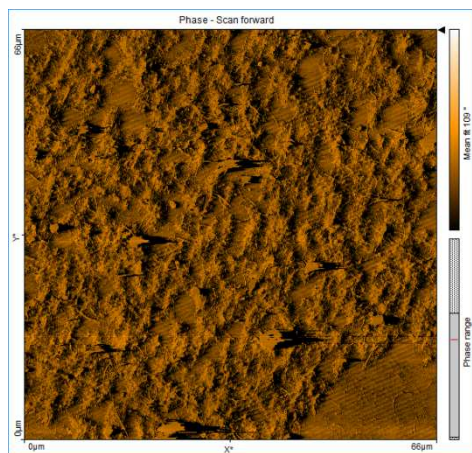


Tabla VII. Resultados de películas de SWCNT con y sin  $\mu CT$ .

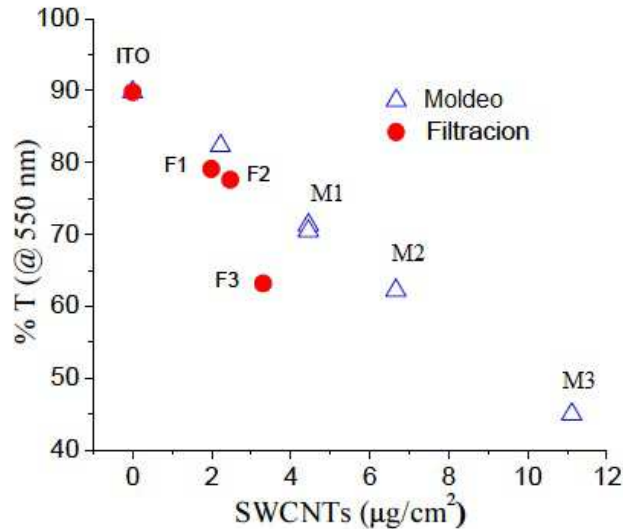
Nombre	$s/\mu CT$		$c/\mu CT$	
	% T	$R_c$	% T	$R_c$
a	70.75	0.341	74.36	0.456
b	71.1	0.965	74.14	0.984
c	72.54	0.263	73.56	0.425

Figura 4.13. Curva I-V (a), transmitancia (b) y AFM (c) de películas de SWCNT con grabado y sin grabado.

También adelantamos que la resistencia aumentaría, lo que es visible en la gráfica de la figura 4.13 (b). El parámetro que más se ve afectado por el grabado es la resistencia de cuadro, a diferencia con la transmitancia (ver tabla VII). En la imagen de AFM se observa una película más delgada en las áreas donde hay menos cantidad de SWCNT sobre el sustrato.

### 4.3.3 Películas de SWNT: Moldeo vs. filtración

Se elaboraron películas de SWCNT por moldeo (M) y filtración (F). Los valores de  $R_c$  de las películas obtenidas por filtración son  $180 \Omega$  para F1,  $150 \Omega$  para F2 y  $130 \Omega$  para F3. Para las obtenidas por moldeo, los valores de  $R_c$  son  $700 \Omega$  para M1,  $500 \Omega$  para M2 y  $400 \Omega$  para M3. Cabe destacar que la medición de la transmitancia no se corrigió por la absorción del ITO.



**Figura 4.14.** Curva de transmitancia (%T) vs. resistencia de cuadro ( $R_c$ ) de películas depositadas sobre sustratos de vidrio, utilizando los métodos de moldeo y filtración, muestras seleccionadas para elaborar fotoánodos.

### Conclusiones

Utilizando métodos sencillos y novedosos se obtuvieron diferentes películas y microelectrodos conductores transparentes a base de nanotubos de carbono unipared con propiedades que permiten ser utilizados en dispositivos fotovoltaicos.

### Bibliografía

- [1] G. E. Pike, C. Seager, *Phys. Rev.*, **10**, 1421 (1974).
- [2] Y. Yi, A. Sastry, *Phys. Rev. E*, **66**, 066130 (2002).
- [3] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973).
- [4] D. Fangming, E. F. John, I. W. Karen, *Physical Review B*, **72**, 12140, (2005).
- [5] L. Hui, D.S. Hecht, G. Grüner, *Nano Lett.*, **4**, 12, 2513, (2004).
- [6] Q. Cao, J. A. Rogers, *Adv. Mater.*, **20**, 1 (2008).

# Capítulo V

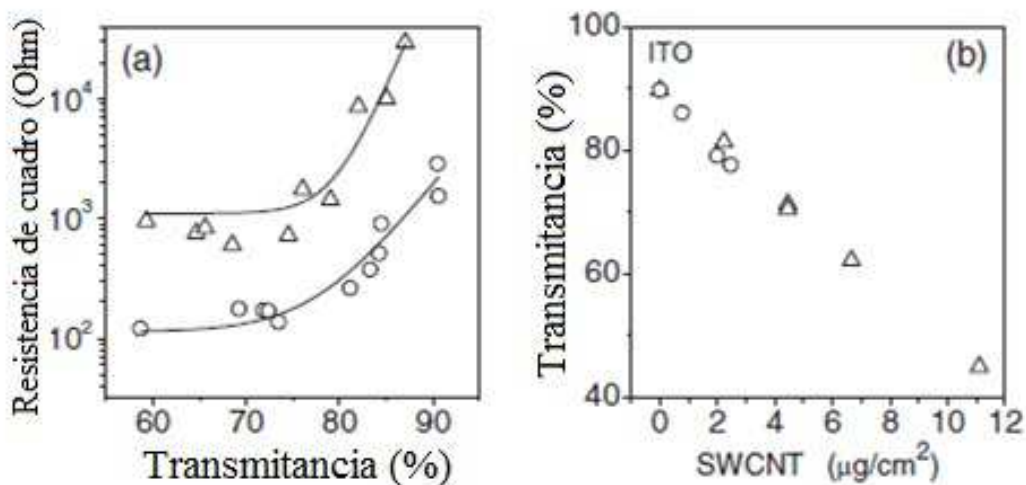
## 5. Resultados y discusión de fotoánodos ITO/SWCNT-TiO<sub>2</sub>: moldeo vs. filtración

En la figura 5.0 (a) se muestra una gráfica de transmitancia versus resistencia de cuadro ( $R_c$ ) de películas de SWCNT obtenidas por moldeo y filtración. Se puede observar que existe un comportamiento exponencial, si la transmitancia aumenta también la resistencia de cuadro también aumenta, aunque el cambio es mayor cuando se tienen transmitancias arriba de aproximadamente 75%. Si observamos a la misma transmitancia para ambos métodos, notamos que el método de filtración presenta valores menores de  $R_c$ . Esto se debe a una mayor remoción de surfactante (SDBS), y al efecto que causa la filtración con vacío que autoregula el depósito de SWCNT, logrando una película homogénea, mientras que por el método de moldeo presenta el inconveniente de depositar gran cantidad de nanotubos en los bordes. El comportamiento de la transmitancia (% T, no corregida para la absorbancia de los sustratos de ITO) con respecto a la cantidad de SWCNT (masa) se muestra en la figura 5.0 (b). Las películas obtenidas por filtración muestran contenidos de SWCNT más bajos y valores de  $R_c$  en el rango de 130 a 900  $\Omega$  para los porcentajes de transmitancia más bajos y más altos respectivamente. Por otra parte, las películas elaboradas por moldeo, abarcan un rango mayor de concentración de SWCNT y muestran valores más grandes de  $R_c$ , desde 400  $\Omega$  a varios k  $\Omega$ . Las propiedades eléctricas y ópticas son consistentes con las imágenes de sección transversal de los fotoánodos ITO/SWCNT-TiO<sub>2</sub> mostrados en la figura 5.1.

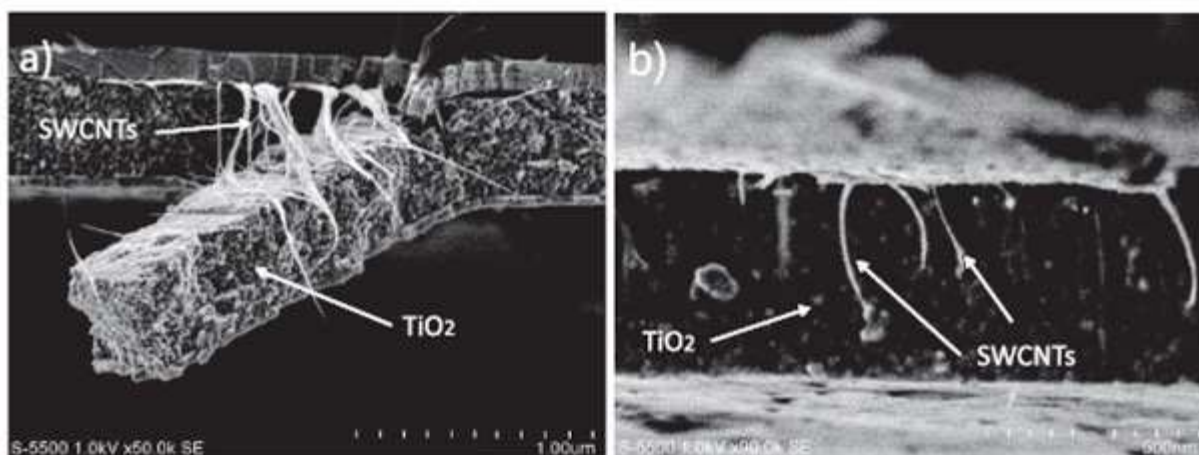
### 5.1 Caracterización morfológica

En las películas elaboradas por moldeo se confirma una película densa de SWCNT depositada sobre sustrato de ITO, con poca penetración con la película de TiO<sub>2</sub> (figura 5.1 (a)). En contraste, en los fotoánodos elaborados por el método de filtración se observa una película más delgada con nanotubos alineados verticalmente debido al método de transferencia implementado (ver figura 5.1 (b)).





**Figura 5.0** Propiedades eléctricas y ópticas de películas de SWCNT depositadas por moldeo ( $\Delta$ ) y filtración ( $\circ$ ), gráfica resistencia de cuadro versus % transmitancia a 550 nm de referencia (a), gráfica %T versus concentración de SWCNT (b).

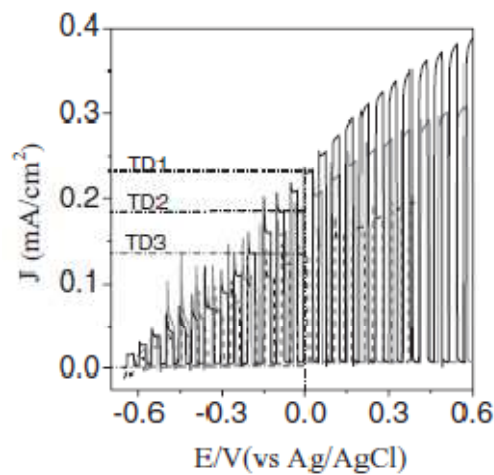


**Figure 5.1.** Imágenes de MEB de fotoánodos ITO/ SWCNT-TiO<sub>2</sub> basados en películas de SWCNT elaboradas por molde (a), y filtración (b).

## 5.2 Caracterización fotoelectroquímica

En la figura 5.2 se muestra el efecto de la concentración de SWCNT en los fotoánodos elaborados por moldeo. La curva densidad de corriente versus el potencial (J-E) fue medida en 1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y en función de la transmitancia de las películas. Las muestras fueron etiquetadas como TD#, donde si # aumenta, la transmitancia de la película disminuye. Hay un incremento en la fotocorriente (J<sub>sc</sub>) y un potencial de banda plana (V<sub>BP</sub>) más negativo conforme la transmitancia del electrodo se incrementa (la cantidad de nanotubos decrese). Los fotoánodos con contenido de carbon y transmitancia intermedia (TD2) factor de llenado (FF) superior, indicando un relación optima entre SWCNT y TiO<sub>2</sub>,

tal como ha sido observado en otros trabajos [1]. En general, en el rango de transmitancia de 45-70% hay una mejora en todos los parámetros relevantes cuando se compara con los fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  sin nanotubos. Esta mejora es más importante para el PBP y para el FF, los cuales van desde  $V_{BP} = -570$  mV y  $FF = 0.17$  para  $\text{TiO}_2$  hasta valores promedio de  $V_{BP} = -670 \pm 30$  mV and  $FF = 0.4 \pm 0.1$  para las muestras TD#. Un corrimiento del potencial de banda plana hacia potenciales más negativos en fotoánodos que contienen la película de SWCNT indica un decremento en el tamaño del cristal de  $\text{TiO}_2$  (un incremento en la brecha de energía) [2]. Lo cual concuerda con el incremento en la rugosidad de la superficie y el área de depósito obteniendo películas más delgadas. Además, las resistencias en serie más bajas de películas más delgadas explican el incremento en FF.



**Figure 5.2.** Curvas fotocorriente ( $J$ ) versus potencial ( $E$ ) de fotoánodos ITO/SWCNT- $\text{TiO}_2$  basados en películas de SWCNT elaboradas por moldeo. Los fotoánodos están etiquetados con TD#, donde # indica número entero, si # se incrementa corresponde a una película donde la transmitancia disminuye. Las curvas fueron medidas bajo iluminación pulsada a  $100 \text{ mW/cm}^2$  en  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .

Los fotoánodos elaborados por filtración tuvieron una transmitancia de 75–80 %T y fueron etiquetados como TF#, donde # es un número entero, y conforme # se incrementa corresponde a una película de transmitancia menor. En la figura 5.3 se muestra la caracterización fotoelectroquímica en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (figura 5.3 (a)) y en  $\text{Na}_2\text{S}$  (figura 5.3 (b)). En ambos electrolitos, el mejor rendimiento corresponde a los fotoánodos TF2. En  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , TF2 mostró valores de fotocorriente que se encuentran en el rango de aquellos observados en fotoánodos elaborados con películas de SWCNT elaboradas por moldeo, mientras los fotoánodos TF1 muestra un valor muy pequeño en fotocorriente cerca del potencial de banda plana indicativo de recombinación en la superficie, esto mismo explica el potencial de banda plana hacia valores más positivos de estas muestras con respecto al  $\text{TiO}_2$ , dado que no se

encontraron mayores diferencias en cristalinidad entre películas TD y TF. Sin embargo, los fotoánodos TF1 y TF2 se comportaron satisfactoriamente en  $\text{Na}_2\text{S}$ , mostrando un incremento del 50 % relativo al fotoánodo ITO/ $\text{TiO}_2$ , donde tenemos  $J_{sc} = 0.45 \text{ mA/cm}^2$  y  $FF = 0.3$  para  $\text{TiO}_2$ , hasta valores promedios de  $J_{sc} = 0.65 \pm 0.05 \text{ mA/cm}^2$  y  $FF = 0.45 \pm 0.05$  para muestras TF. De acuerdo a la forma de las curvas podemos decir que la recombinación en la superficie no es evidente, y que esta forma podrá estar relacionada a una transferencia de carga rápida en polisulfuros, y a la probable hidroxilación de la superficie. Adicionalmente, éstas muestras presentan los FF más grandes y el  $V_{BP}$  más negativo, dando la fuerza motriz más grande para portadores fotogenerados.

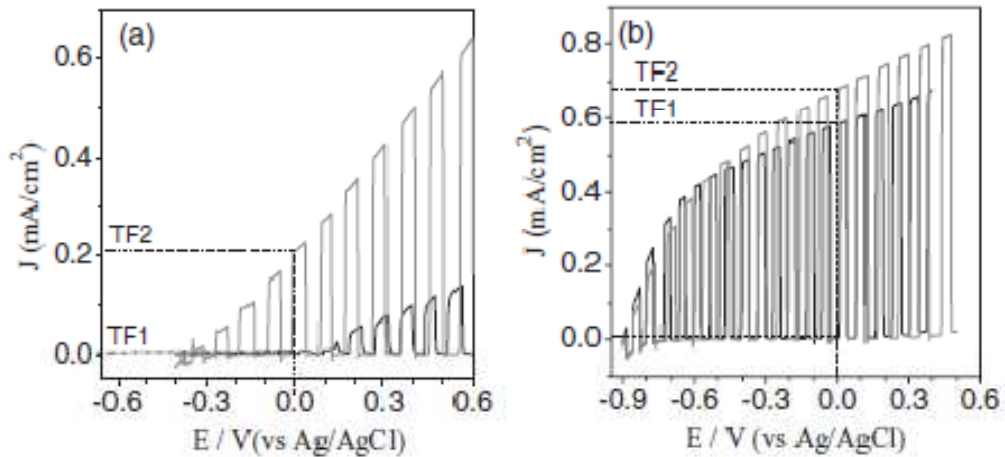
Diferentes tendencias sobre la correlación de fotocorriente con contenido de carbón también han sido reportados sobre compositos nanotubos de carbono/dióxido de titanio tipo coraza con relativamente gran porcentaje en peso de CNT [3,4]. En películas catalíticas inmovilizadas, el aumento en fotocorriente fue muy sensible al potencial aplicado (5 veces más a 0.6 V y 0.5 veces más a 0.3 V), y muestra una tendencia de incremento de fotocorriente cuando se incrementa el contenido de carbón [4], comparable al comportamiento de las muestras TF en el electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Por otra parte, para compositos suspendidos, la fotoactividad debida a los huecos fotogenerados sigue una tendencia opuesta, análoga al comportamiento de las muestras TD. Aparentemente, en compositos suspendidos y en muestras TD, los SWCNT actúan como un sumidero de electrones . mientras que en muestras TF los ayuda a una remoción más rápida de electrones fotogenerados dando una conductividad electrónica más alta del composito. Para entender el factor clave que controla estas diferencias, se elaboraron películas con similares características (85% T) y semejantes contenidos de carbón, por dos diferentes métodos, para identificar si el método utilizado para fabricar la película “amortiguadora” fue relevante, o si el rendimiento sólo se relaciona al contenido de carbón y a la relación SWCNT/ $\text{TiO}_2$ . Para estas películas, experimentos de voltamperometría cíclica rápida ( $100$  y  $120 \text{ mVs}^{-1}$ ) fueron realizados en oscuridad, de esta manera para establecer el área superficial electroquímicamente activa de los electrodos de  $\text{TiO}_2$ , TD, y TF. Para medir el área superficial activa se utilizó un procedimiento modificado, el cuál puede ser encontrado a detalle en el artículo del APENDICE.

### 5.3 Área superficial activa

Para calcular la superficie de área por área geométrica del electrodo, se utilizó un valor de  $223 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$  para la sección transversal del tinte ( $\sigma$ ) en la ecuación 5.1. La tabla IX resume los valores

de corriente capacitiva y tinte adsorbido por área geométrica de los electrodos. También muestra el área superficial activa calculada desde la ecuación 5.1. Es interesante notar que ambos métodos revelan diferencias en área superficial independientemente de que tienen similar transparencia, y que los electrodos TF aparecen con el incremento más grande relativo a las muestras de TiO<sub>2</sub> (por ejemplo, un incremento del 69% para TD, y un aumento del 150 % para TF).

$$A \text{ (m}^2\text{/cm}^2\text{)} = N_{\text{ads}} \times N_{\text{avogadro}} \times \sigma \quad (5.1)$$



**Figure 5.3.** Curvas J-E de fotoánodos ITO/SWCNT-TiO<sub>2</sub> basados en películas de SWCNT obtenidas por filtración (el incremento del número se refiere a un decremento en la transmitancia). Las curvas fueron realizadas bajo iluminación pulsada de 100 mW/cm<sup>2</sup>: (a) 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (b) 1M Na<sub>2</sub>S.

**Tabla IX.** Densidad de carga capacitiva bajo potencial negativo,  $q$ , tinte adsorbido bajo condiciones de circuito abierto,  $A_D$ , y un área superficial por área geométrica,  $A_A$ , estimada desde la ecuación 5.1, para fotoánodos de TiO<sub>2</sub> e ITO/SWCNT-TiO<sub>2</sub> fabricados por moldeo (TD) y filtración (TF).

Muestra	$q$ ( $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$A_D$ ( $\mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Area* ( $\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-2}$ )
TiO <sub>2</sub>	295	12	16
TD	313	20	27
TF	520	30	40

Teniendo en cuenta la rugosidad estimada del área superficial del electrodo, la figura 5.3 compara la respuesta de fotoánodos transparentes de SWCNT-TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>S. En iluminación pulsada, no existen diferencias notables para sulfatos, donde el fenómeno de recombinación es dominante. En sulfuros, la fotocorriente y el potencial de banda plana son similares

en fotoánodos obtenidos por ambos métodos de depósito los cuales no reflejan diferencias en el área superficial dadas en la tabla VII. La tabla VIII resume los parámetros fotoelectroquímicos de estos fotoánodos, también se muestra el IPCE de las celdas calculado mediante la siguiente expresión, donde  $P_{in}$  es la densidad de potencia de la luz monocromática:

$$IPCE(\%) = [1240 \times J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2)/\lambda(\text{nm}) \times P_{in} (\text{mW}/\text{cm}^2)] \times 100 \quad (5.2)$$

Desde los valores de la tabla VIII, se puede ver que a este nivel de transparencia el método de fabricación tiene poco impacto sobre los parámetros fotoelectroquímicos, y es más importante la selección del electrolito. En el mejor electrolito, hay un incremento de entre 100-112 % del IPCE a 312 nm para las muestras TF y TD. Estos valores son más grandes que aquellos reportados para nanotubos de  $\text{TiO}_2$  horneados a  $450^\circ \text{C}$  [5] y para los electrodos  $\text{TiO}_2$ /acero de doble capa electrosintetizado [6], confirmando un óptimo en la cantidad de  $\text{TiO}_2$  depositada, y el papel de los SWCNT como un eficiente colector de electrones y promotor de caminos de difusión más cortos.

#### 5.4 Fotovoltaje transitorio

Se midió en dispositivos de dos electrodos la respuesta de fotovoltaje transitorio en ciclos de iluminación-obscuridad (ver figura 5.4), usando fotoánodos con 85% de transmitancia. Los valores más altos de  $V_{oc}$  para las muestras que fueron iluminadas de frente y por detrás, fueron para las muestras que se iluminaron de frente, pero las muestras TF mostraron una mínima diferencia iluminando de frente o detrás, de acuerdo a su mayor área superficial y a un mayor contacto interfacial entre SWCNT/ $\text{TiO}_2$ . En total, hay un 50-60 % de incremento en el fotovoltaje causado por la adición de SWCNT fue obtenido.

#### 5.5 Tiempo de vida del electrón

Tiempos de decaimiento ( $\tau$ ) fueron obtenidos desde respuesta transitoria de acuerdo a la técnica de decaimiento de voltaje a circuito abierto (OCVD) reportados en [7,8]. Para nuestros dispositivos se obtuvo los siguientes resultados:  $\tau(\text{TiO}_2)/370 \text{ ms} = \tau(\text{TF})/370 \text{ ms} < \tau(\text{TD})/950 \text{ ms}$ , mientras que para la iluminación trasera dio valores ligeramente más bajos para titania [ $\tau(\text{TiO}_2)/260 \text{ ms}$ ] y valores más

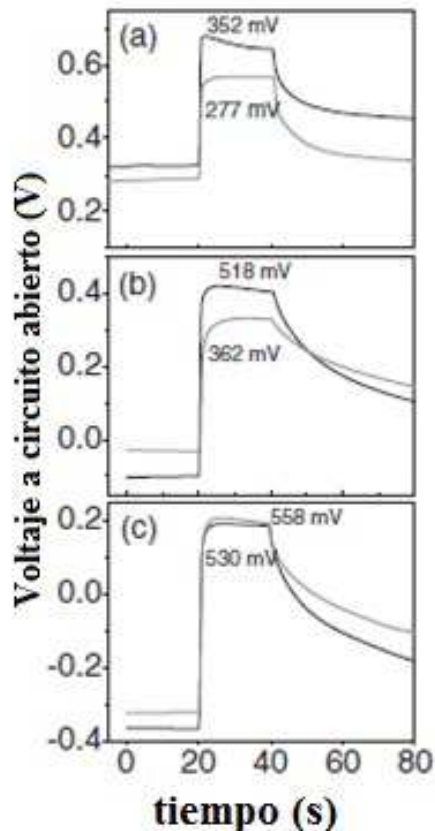
grandes para fotoánodos basados en carbón [ $\tau(\text{TF})/450 \text{ ms} < \tau(\text{TD})/1.9 \text{ s}$ ]. Los valores obtenidos deben ser considerados como un promedio de tiempos característicos de vida de electrones libres y atrapados. Estos valores están en el orden de aquellos reportados para titania en celdas solares sensibilizadas con tinte, las cuales van desde 20 ms hasta 20 s debido a la dependencia de tiempos de vida sobre el Voc y a varias contribuciones: atrapamiento, desatrapamiento, y mecanismos de transferencia de carga [7].

**Tabla X. Rendimiento fotoelectroquímico de fotoánodos SWCNT-TiO<sub>2</sub> con 85% de T. Densidad de corriente a corto circuito a E = 0 V (vs. Ag/AgCl).**

Sample	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Na <sub>2</sub> S			IPCE (%)
	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>FB</sub> (mV)	FF	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>FB</sub> (mV)	FF	
TiO <sub>2</sub>	0.23	-570	0.17	0.50	-910	0.30	3.3
TF	0.22	-590	0.15	0.60	-930	0.30	7.0
TD	0.22	-460	0.20	0.70	-940	0.33	6.6

$$\tau_n = (k_B T / e) (dV_{oc} / dt)^{-1} \quad (5.3)$$

Estos valores están en el orden de aquellos reportados para titania en celdas solares sensibilizadas con tinte, las cuales van desde 20 ms hasta 20 s debido a la dependencia de tiempos de vida sobre el Voc y a varias contribuciones: atrapamiento, desatrapamiento, y mecanismos de transferencia de carga [7]. Para nuestras celdas, la iluminación de frente dio los siguientes resultados:  $\tau(\text{TiO}_2)/370 \text{ ms} = \tau(\text{TF})/370 \text{ ms} < \tau(\text{TD})/950 \text{ ms}$ , mientras que para la iluminación trasera dio valores ligeramente más bajos para titania [ $\tau(\text{TiO}_2)/260 \text{ ms}$ ] y valores más grandes para fotoánodos basados en carbón [ $\tau(\text{TF})/450 \text{ ms} < \tau(\text{TD})/1.9 \text{ s}$ ]. El incremento en tiempos de vida concuerda con los valores bajos de Voc, esto podrá reflejar un decremento en la intensidad de la luz debido a la proyección de SWCNT y más interesantemente, depende del método usado para depositar la película de SWCNT. Diferencias entre  $\tau(\text{TF})$  and  $\tau(\text{TD})$  indican diferentes dinámicas de atrapamiento/desatrapamiento dentro de los electrodos SWCNT-TiO<sub>2</sub>, los cuales podrían estar relacionados a diferencias en el nivel de Fermi aparente.



**Figura 5.4.** Voc bajo iluminación UV (frente/línea más oscura, trasera/línea más clara): (a) TiO<sub>2</sub>; (b) TD; (c) TF. Electrolito: 1M Na<sub>2</sub>S. Intensidad de la Iluminación = 100 mW/cm<sup>2</sup>.

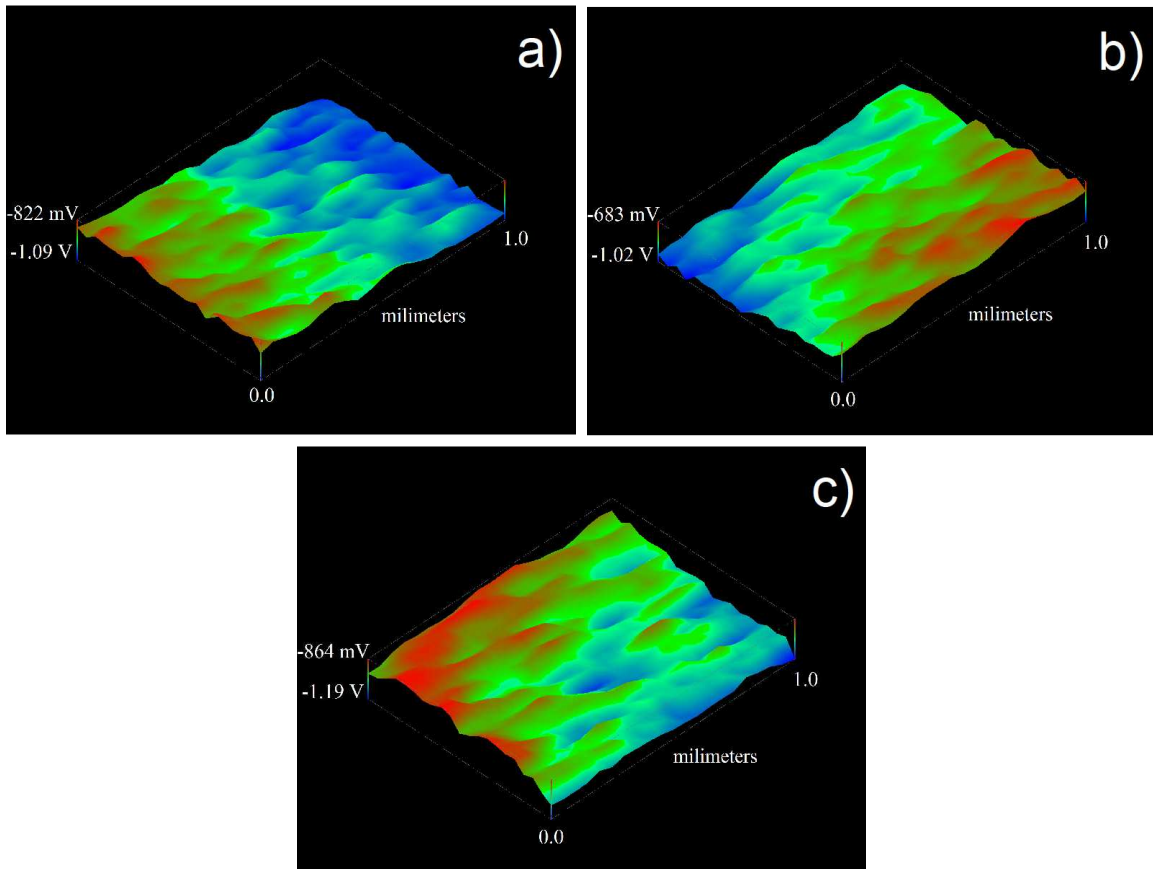
## 5.6 Caracterización electroquímica

La determinación del nivel de Fermi (EF) de estas muestras se presenta en la figura 5.5. Las imágenes corresponden al escaneo de la superficie de la muestra con una punta vibratoria. Cuando ocurre el contacto eléctrico, el flujo de cargas permite que los niveles de Fermi se igualen y da lugar a una superficie cargada. La diferencia de potencial  $V_c$ , es relacionada a la diferencia en función de trabajo:

$$-eV_c = \phi_1 - \phi_2 \quad (5.4)$$

La figura 5.5 muestra potenciales similares de contacto relativos a la punta para las muestras de TiO<sub>2</sub> y TF, y valores más positivos para películas TD, indicando que EF es más cercano a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> en estas muestras. Aunque las diferencias en EF expliquen las diferencias en dinámicas de atrapamiento/desatrapamiento de SWCNT-TiO<sub>2</sub>, el origen de estas diferencias no esta

aún claro para nosotros. Esto podría estar relacionado a la morfología o a la composición, dada la gran cantidad de SDBS presente en las muestras TD que podrían alterar la interacción entre los SWCNT y el  $\text{TiO}_2$  (esto podría actuar como un agente dopante o generar trampas). Se deben realizar más estudios al respecto.



**Figura 5.5.** Función de trabajo relativa de electrodos transparentes usando microscopía punta-Kelvin: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b) TD; (c) TF.

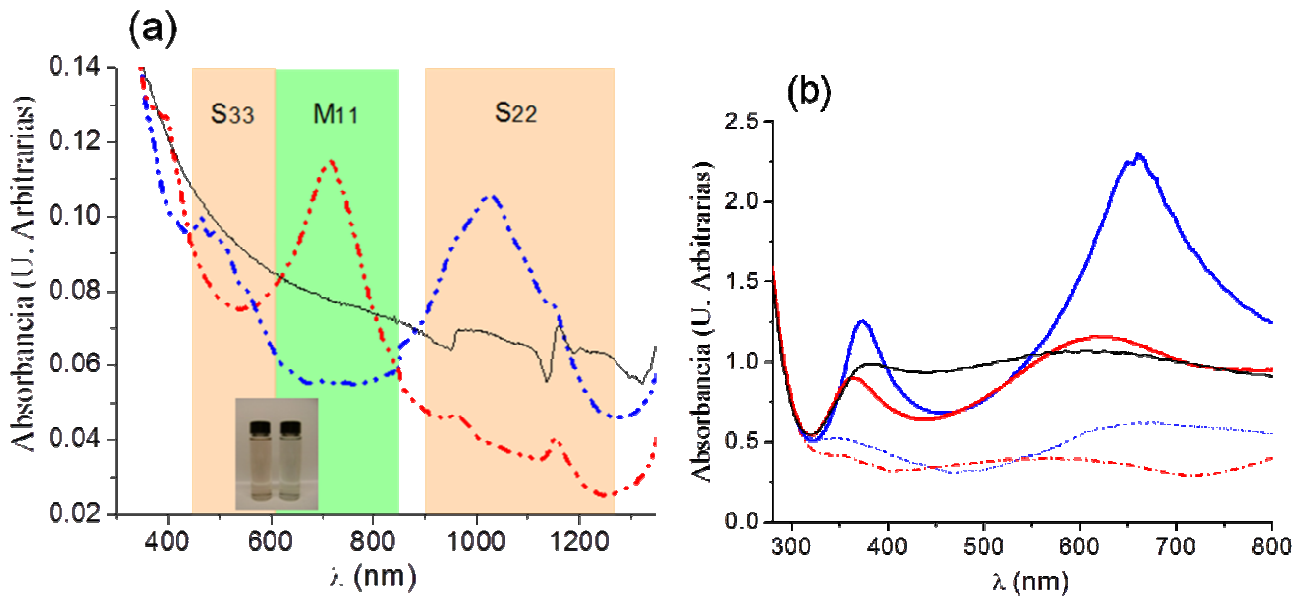
## 5.7 Efecto de la naturaleza eléctrica del SWCNT en fotoánodos ITO/SWCNT- $\text{TiO}_2$ : metálico vs. semiconductor.

### 5.7.1 Caracterización óptica

En la figura 5.6 (a) se observa el espectro de absorción óptica de dispersiones de nanotubos semiconductores a una concentración de 0.25 mg/ml (imagen insertada). En las curvas se observa una diferencia notable correspondiente a los picos característicos de las transiciones electrónicas S33, M11 y S22 [9], que diferencian el carácter semiconductor del metálico. En la curva donde los nanotubos



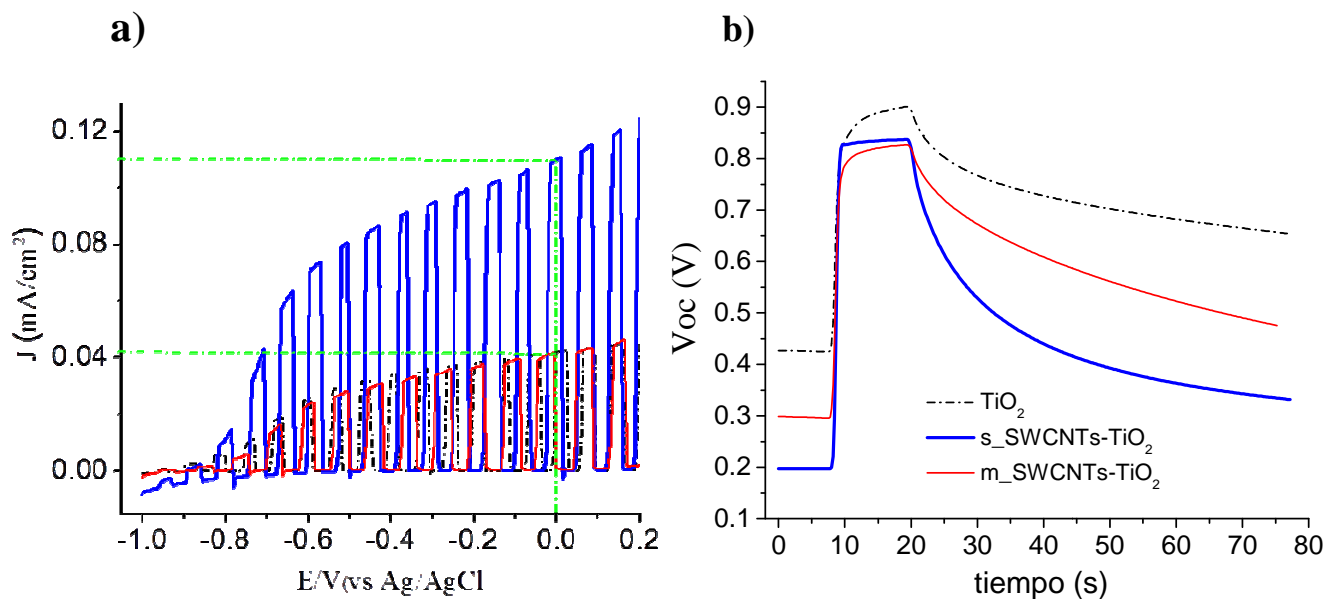
semiconductores y metálicos están presentes en cantidades estadísticas de 3:1, no se observan los picos anteriormente mencionados. En la figura 5.6 (b) se presenta la absorción de películas de s\_SWCNT y m\_SWCNT con y sin TiO<sub>2</sub>. Notamos que en las curvas de los fotoánodos se presentan dos picos anchos de absorción, que presentan corrimiento entre las películas de m\_SWCNT y m\_SWCNT-TiO<sub>2</sub>, pero tienen valores muy parecidos entre s\_SWCNT y s\_SWCNT-TiO<sub>2</sub>. En una primera aproximación podríamos relacionarlos con el espesor de las películas, concluyendo con los espesores son muy parecidos en los sistemas basados en nanotubos semiconductores. Otra fuente de corrimiento sería la mayor interacción de los nanotubos metálicos con TiO<sub>2</sub>, que podría resultar en su menor tamaño de partícula y mayor E<sub>g</sub>, originando que la absorbancia del fotoánodo m-SWCNT-TiO<sub>2</sub> no sea mayor. En contraste, la interacción de los nanotubos semiconductores parece actuar como sensibilizadores (absorción en el rango de 500-800 nm) y/o centros de nucleación para el crecimiento de TiO<sub>2</sub> (absorción en el rango de 350-400 nm). Se puede concluir que la absorbancia de la película aumenta significativamente únicamente si está presente la fracción semiconductora; la absorbancia de la película de TiO<sub>2</sub> y m\_SWCNT-TiO<sub>2</sub> es parecida.



**Figura 5.6.** Espectro de absorción, (a) dispersiones acuosas, 0.25 µg/ml; (b) películas de SWCNTs con y sin TiO<sub>2</sub>. m\_SWCNT (roja punteada), s\_SWCNT (azul punteada), m\_SWCNT-TiO<sub>2</sub> (roja sólida), s\_SWCNTs-TiO<sub>2</sub> (azul sólida) y TiO<sub>2</sub> (negra sólida). Iluminación 100 mW/cm<sup>2</sup>.

### 5.7.2 Caracterización fotoelectroquímica

Para determinar el efecto causado por una mayor absorbancia, se caracterizaron fotoelectroquímicamente fotoánodos elaborados a partir de películas de nanotubos con transmitancia de 80%. Las curvas de densidad de corriente vs. potencial (J-E) se muestran en la figura 5.7 (a), en donde la fotocorriente del fotoánodo m\_SWCNT-TiO<sub>2</sub> es prácticamente la misma que la del TiO<sub>2</sub> (~ 42 μA/cm<sup>2</sup>). Sin embargo, para s\_SWCNT-TiO<sub>2</sub> la fotocorriente se incrementó 162 % (~110 μA/cm<sup>2</sup>), en congruencia con su mayor absorbancia, y hubo una mejora sustantiva del factor de llenado (FF) inferida de la forma de la curva. FF está determinado por la resistencia en serie de la película y se esperaba que fuera mayor para los fotoánodos con nanotubos metálicos. El hecho de que m-SWCNT-TiO<sub>2</sub> tenga un FF menor confirma que no sólo es importante el transporte y colección de los portadores, sino también su separación y redireccionamiento. El potencial de banda plana (potencial medido cuando la fotocorriente tiene un valor cero), cambió de -0.97 para TiO<sub>2</sub> a -0.96 para m\_SWCNT-TiO<sub>2</sub>, y -0.9 V vs. Ag/AgCl para s\_SWCNT-TiO<sub>2</sub>, este corrimiento hacía potenciales ligeramente más positivos confirma el papel de s\_SWCNT como sitios de nucleación para el crecimiento de TiO<sub>2</sub> inferido de los estudios de absorbancia.

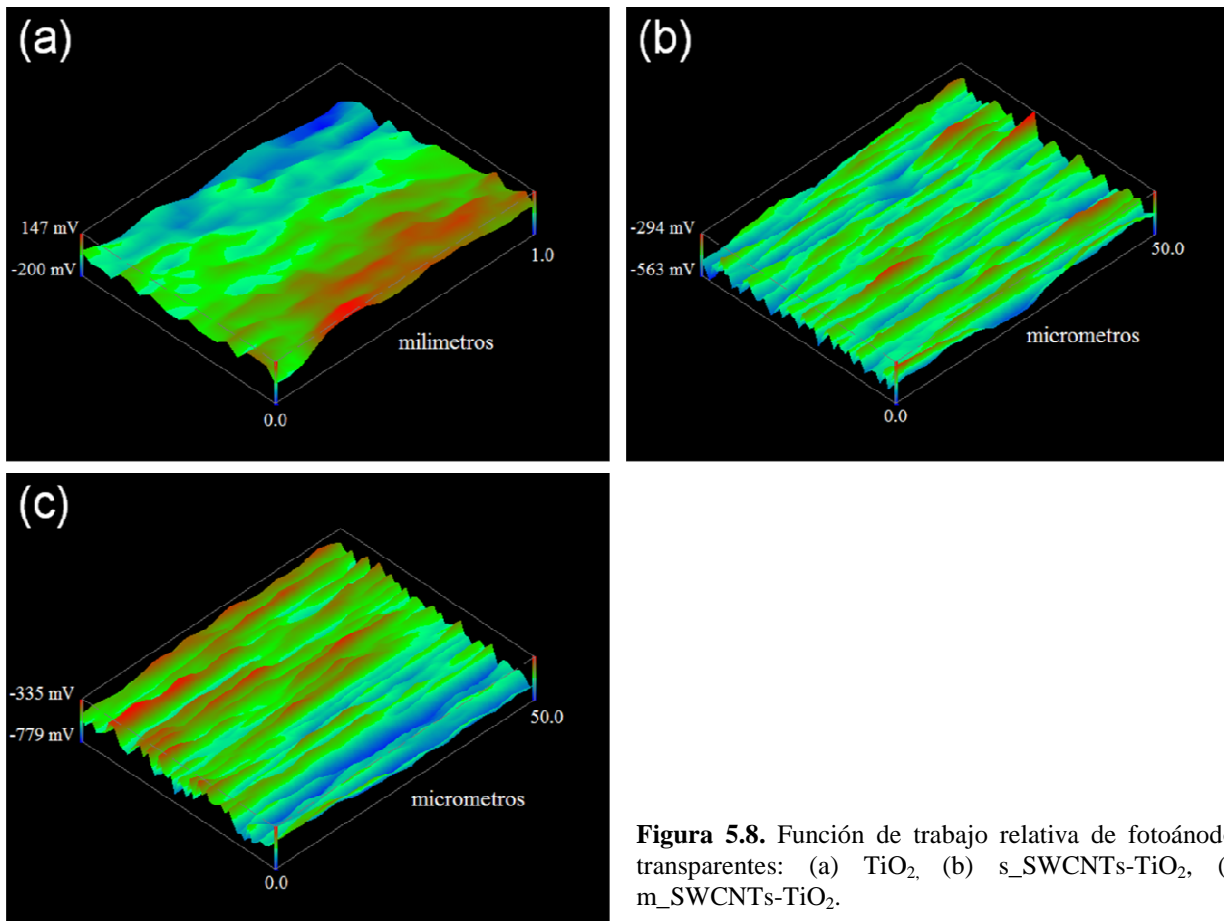


**Figura 5.7.** Curva J-E (a) y curva voltaje a circuito abierto,  $V_{oc}$  (b) de fotoánodos en 1 M de Na<sub>2</sub>S, m\_SWCNT-TiO<sub>2</sub> (línea roja), s\_SWCNT-TiO<sub>2</sub> (línea azul) y TiO<sub>2</sub> (línea punteada). Iluminación 100 mW/cm<sup>2</sup>.

El fotovoltaje a circuito abierto, que es la diferencia entre el nivel de Fermi del fotoánodo ( $V_{oc}$  en iluminación) y el nivel de Fermi de la solución electrolítica ( $V_{oc}$  en oscuridad), se muestra en la figura 5.7 (b). Para  $TiO_2$  se tiene un valor de 472 mV, para m\_SWCNT- $TiO_2$  530 mV y para s\_SWCNT- $TiO_2$  de 640 mV medido en 1 M de  $Na_2S$ , nótese que las mayores diferencias se observan en el valor de  $V_{oc}$  en oscuridad y son las que determinan el fotovoltaje de la celda. La razón de esto no nos queda clara, pero sospechamos que tiene que ver con la interacción SWCNT/electrolito.

### 5.7.3 Caracterización electroquímica

En la Figura 5.8 se muestra las imágenes obtenidas con la sonda Kelvin. Son valores de la función de trabajo (Nivel de Fermi) del material relativos a la función de trabajo de la sonda. Se puede observar que para la película de  $TiO_2$ , hay zonas de la película más positivas que la sonda Kelvin y otras más negativas que ésta. Por el contrario, la función de trabajo de los fotoánodos con nanotubos semiconductores y metálicos es más negativa que la sonda en toda la película, pero la diferencia en la escala es mayor en los semiconductores metálicos.



**Figura 5.8.** Función de trabajo relativa de fotoánodos transparentes: (a)  $TiO_2$ , (b) s\_SWCNTs- $TiO_2$ , (c) m\_SWCNTs- $TiO_2$ .

Los valores promedios relativos (el color verde) serían  $-50 \text{ mV/TiO}_2$ ,  $-270 \text{ mV TiO}_2/\text{s-SWCNT}$  y  $-450 \text{ mV TiO}_2/\text{m-SWCNT}$ . Si se correlacionan estas diferencias con el posicionamiento del nivel de Fermi de los materiales, en la escala de potencial el  $\text{TiO}_2$  sería el más negativo y el  $\text{TiO}_2$  depositado sobre nanotubos metálicos el más positivo. Este orden no es congruente con el observado en el potencial de banda plana, ni tampoco explica el orden del Voc en oscuridad, pero sí parece seguir el orden del Voc en iluminación. Hay que aclarar que las mediciones de función de trabajo se llevaron a cabo en aire, mientras que la caracterización fotoelectroquímica y la determinación del Voc se hicieron en presencia del electrolito. Se continúa con la determinación de la función de trabajo en presencia de una capa de polisulfuros.

## Conclusiones

Hemos demostrado la mejora en las propiedades fotoelectroquímicas de fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  debido a la incorporación de una delgada capa de SWCNT (méticos+semiconductores) depositada por goteo y filtración. Con ambos métodos se obtienen películas conductoras y transparentes de SWCNT adecuadas para el desarrollo de celdas solares. Aunque la calidad de la película y área superficial son superiores en el método de filtración, y la alineación vertical causada por el método de transferencia aumenta el área de contacto entre los SWCNT y el  $\text{TiO}_2$ , el método de fabricación tuvo poco impacto sobre la fotocorriente, factor de llenado y potencial de banda plana, pero da diferentes tiempos de vida del electrón. Esto podría ser una consecuencia de diferentes dinámicas de atrapamiento/desatrapamiento dentro de los electrodos SWCNT- $\text{TiO}_2$ , originado por los diferentes niveles de Fermi observados en los electrodos SWCNT- $\text{TiO}_2$ . También logramos determinar que el uso de nanotubos de carácter semiconductor, logra un efecto sensibilizador que redundo en una mayor absorción y por ende en un aumento de la fotocorriente. Muestran además un mayor factor de llenado y un mayor fotovoltaje de celda, que pudieran deberse a la presencia de campos eléctricos locales induciendo la separación y direccionamiento de los portadores fotogenerados. Las diferencias en Voc bajo condiciones de iluminación concuerdan con las diferencias observadas en la función de trabajo, pero se requieren de mayores estudios para entender los fenómenos que originan estos resultados.

## Bibliografía

- [1] A. Kongkanand, R. Martínez, P. V. Kamat, *Nano Lett.*, **7**, 676 (2007).
- [2] M. Moskovitz, *Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*, G. Soles, Amsterdam: North. Holland (1990).
- [3] B. Gao, Ch. Peng, G. Z. Chen, and G. L. Puma, *Appl. Catal. B: Environ.*, **85**, 17 (2008).
- [4] Z. Li, B. Gao, G. Z. Chen, R. Mokaya, S. Sotiropoulos, and G. L. Puma, *Appl. Catal. B: Environ.*, **110**, 50 (2011).
- [5] S. Miraghaei, F. Ashrafizadeh, M. Santamaria, F. Di Quarto, and K. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, K197 (2011).
- [6] J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, I. Poullos, and S. Sotiropoulos, *Electrochim. Acta*, **51**, 2076 (2006).
- [7] A. Zaban, M. Greenshtein, and J. Bisquert, *J. ChemPhysChem*, **4**, 859 (2003).
- [8] F. Fabregat-Santiago, J. García-Cañadas, E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, J. R. Durrant, G. García-Belmonte, J. Bisquert, *J. Appl. Phys.*, **96**, 6903 (2004).
- [9] M. Ouyang, Jin-Lin Huang and C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1018 (2002).

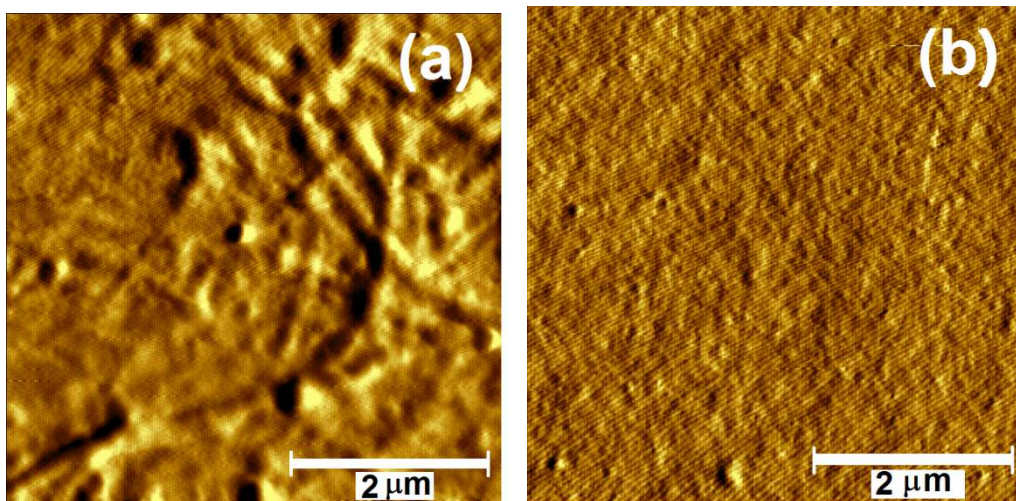
# Capítulo VI

## 6. Resultados y discusión de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT

En este capítulo se presenta el estudio de electrodos secados a ambientes de supergravedad y se discute acerca de sus propiedades.

### 6.1 Topografía de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT

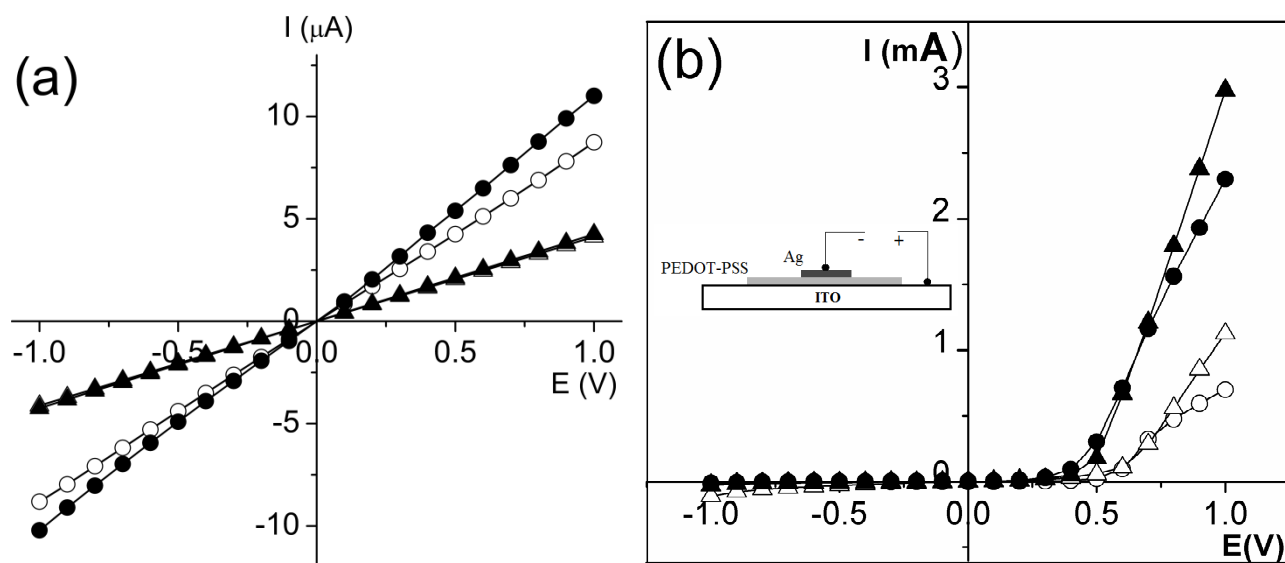
La topografía de la superficie de los electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS que se secaron a 7g y 1g se muestran en la figura 6 (a) y 6 (b), respectivamente. En la muestra centrifugada se observa la presencia de nanotubos, debido a la película muy delgada de PEDOT:PSS. Después de la centrifugación el área de depósito se incrementó en un 25-30%, por lo tanto la delgadez de la película es una combinación del área abarcada, profundidad de penetración en la red de SWCNT y a una remoción más eficiente de exceso de agua y surfactante.



**Figure 6.0.** Imágenes representativas de AFM de electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS obtenidas a 7g (a) y a 1g (b).

## 6.2 Caracterización eléctrica

Para evaluar el efecto que causa la gravedad modificada en las propiedades eléctricas de los electrodos, se obtuvo la curva de corriente vs. potencial (I-E) de películas PEDOT:PSS que fueron depositadas sobre vidrio limpio Corning y se observó su comportamiento (ver figura 6.1 (a)). También se muestra la propiedad eléctrica después del horneado a  $140^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos. La reducción en la densidad de corriente de películas PEDOT:PSS obtenidas a  $7g$  (con y sin horneado) puede deberse a la reducción de espesor de la película ya que las conductividades de ambas películas ( $1g$  y  $7g$ ) son muy parecidas,  $\sim 0.2 \pm 0.04\text{ Scm}^{-1}$ . Por otro lado, el horneado mejora la conductividad de las películas depositadas a  $1g$  hasta  $0.25\text{ Scm}^{-1}$  debido a la eliminación de exceso de agua retenida en las películas. No se observaron cambios significativos para las películas centrifugadas con y sin horneado, indicando una remoción eficiente de fluidos a  $7g$ . En contraste con el relativamente poco efecto del horneado sobre la resistividad de la película de PEDOT:PSS, las propiedades de unión de ITO/PEDOT:PSS/Ag (figura 6.1 (b)) son muy sensibles al horneado en ambos sistemas  $1g$  y  $7g$ , con un factor rectificador más grande observado en películas de PEDOT:PSS centrifugadas a  $7g$  y sometidas a horneado.



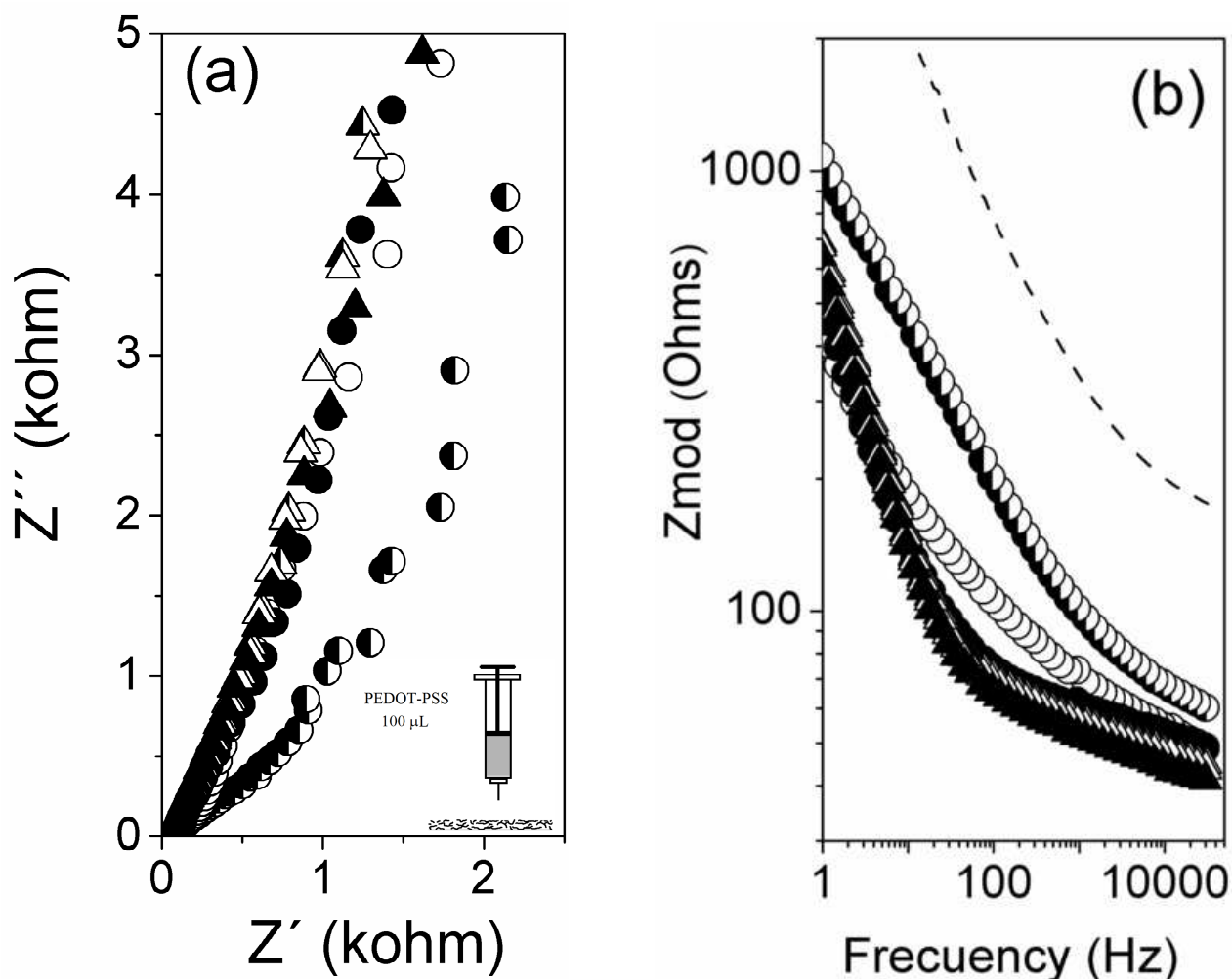
**Figura 6.1.** Efecto del horneado sobre la resistividad (a) y propiedades de unión (b) de películas PEDOT:PSS obtenidas a  $7g$  ( $\Delta, \blacktriangle$ ), y a  $1g$  ( $\circ, \bullet$ ). Símbolos huecos y sólidos se refieren a películas sin y con horneado respectivamente. El espesor promedio de las películas sin horneado:  $7g/250 \pm 30\text{ nm}$ ,  $1g/340 \pm 40\text{ nm}$ .

### 6.3 Caracterización electroquímica: impedancia (EIS)

La respuesta de impedancia de los electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS basados en películas de SWCNT con 60% de transmitancia y  $R_c = 140 \pm 20 \Omega$  se muestra en la figura 6.2 (a) como función de la fuerza de aceleración y potencial aplicado ( $E_{rest} \pm 0.4 \text{ V}$ ). Para electrodos secados bajo condiciones de gravedad modificada la gráfica de Nyquist muestra probablemente una distribución de capacitores en la superficie, aunque a altas y medianas frecuencias un “hombro” se observa, más allá de la cuál el comportamiento capacitivo es reemplazado por una línea de difusión más inclinada. A altas frecuencias, sólo el proceso electroquímico que ocurre en la superficie exterior de la película puede ser sentido, por lo tanto a altas frecuencias la impedancia representa la resistencia en las interfaces de contacto (por ejemplo entre ITO/SWCNT, o entre PEDOT:PSS/electrolito). Notamos que el secado a gravedad modificada o polarizando el electrodo reduce significativamente la resistencia de contacto interna. Esto es aún más evidente en la figura 6.2 (b), donde los electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS a 1g presentan la más alta impedancia a todas las frecuencias excepto para la muestra sometida a la más alta polarización. En la figura también es evidente la conductividad más baja de la película PEDOT:PSS (obtenida a 1g) y el decremento en impedancia una vez que la capa (buffer) de SWCNT se introdujo. La tendencia con respecto a la polarización es similar para todos los electrodos compuestos; a potenciales positivos más grandes la impedancia decrece sugiriendo la oxidación (dopaje) de las películas de PEDOT:PSS.

La figura 6.2 (b) también indica una transición en la frecuencia desde un comportamiento resistivo a capacitivo; las muestras centrifugadas muestran una única transición en la frecuencia (la más baja) a todas las polarizaciones, mientras que los electrodos obtenidos a 1g muestran una marcada transición sólo a polarizaciones más grandes.

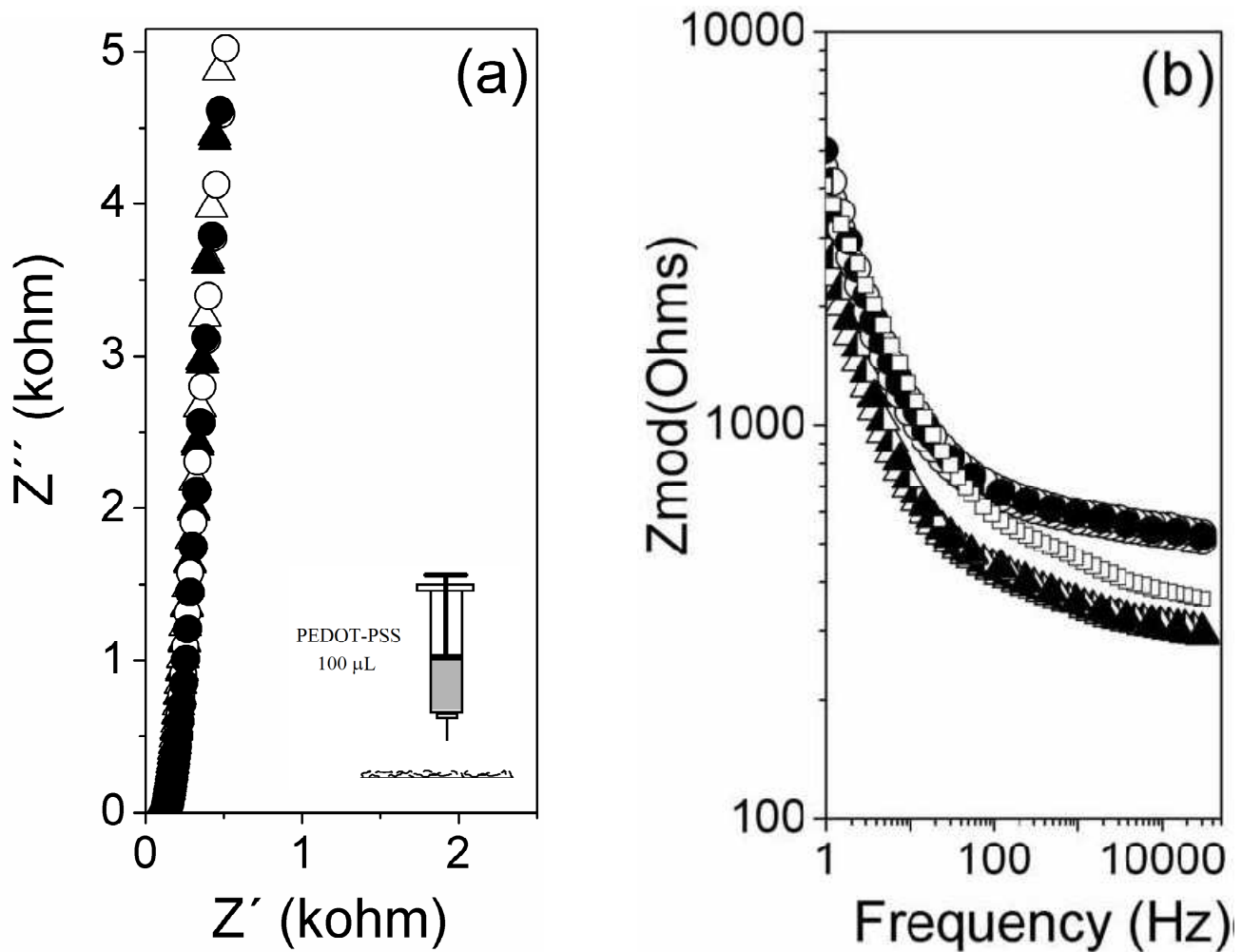




**Figura 6.2.** Gráfica de Nyquist (a) y Bode (b), de electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS en 1M LiClO<sub>4</sub>. Muestras a 7g/(Δ), 1g/(○). Curvas obtenidas incrementando la polarización: E<sub>rest</sub> - 0.4 V (símbolo hueco); E<sub>rest</sub> (símbolo semi-lleno); E<sub>rest</sub> + 0.4 V (símbolo sólido). Películas de SWCNT con 60 % T and R<sub>c</sub> = 140 ± 20 Ω. Películas de ITO/PEDOT:PSS a 1g (línea punteada).

El incremento en la transparencia (y también la R<sub>c</sub>) de la película de SWCNT tiene un efecto significativo sobre las curvas de impedancia. Las gráficas de Nyquist y Bode de los electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS basados sobre películas de SWCNT con transmitancia de 82 % T and R<sub>c</sub> = 925 ± 125 Ω se muestran en la figura 6.3, como función de la fuerza de aceleración y potencial aplicado (E<sub>rest</sub> ± 0.2 V). Es claro que las curvas Nyquist están dominadas por la impedancia compleja, mientras que las gráficas de Bode indican la impedancia más grande de estas películas (250 Ω < Z<sub>mod</sub> < 5000 Ω) cuando se comparan con los valores de la figura 6.2 (b) (40 Ω < Z<sub>mod</sub> < 1000 Ω). En estos sistemas, hay una clara separación entre las muestras a 1g and 7g en casi todo el rango total de frecuencia, y aparentemente poca dependencia sobre el potencial aplicado. Las muestras centrifugadas son otra vez los electrodos con la más baja impedancia, pero la transición en la frecuencia en muy

parecida en los sistemas a 1g and 7g, y ligeramente corrida hacia valores más bajos cuando se compara a la figura 6.2 (b) (por ejemplo en aquellos electrodos basados en películas de SWCNT más gruesas).



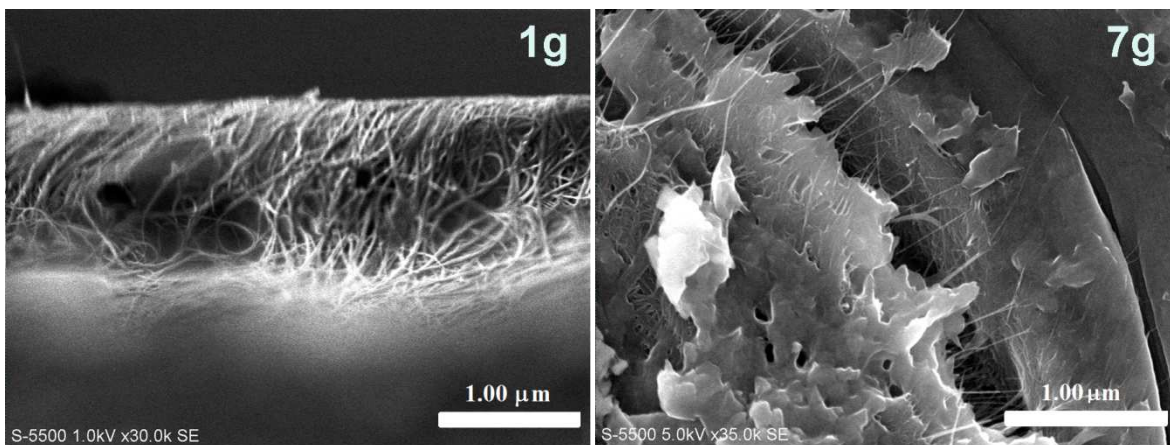
**Figura 6.3.** Gráficas de Nyquist (a) y de Bode (b), de electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS en 1M LiClO<sub>4</sub>. Muestras elaboradas a 7g/( $\Delta$ ), 1g/( $\circ$ ). Curvas obtenidas incrementando la polarización:  $E_{rest} - 0.2$  V (símbolo hueco);  $E_{rest}$  (símbolo semi-lleño);  $E_{rest} + 0.2$  V (símbolo solido). Películas de SWCNT con 82 % T and  $R_c = 925 \pm 125 \Omega$ .

La estabilidad de la microestructura obtenida por centrifugación fue probada con mediciones de voltamperometría cíclica en 1M LiClO<sub>4</sub>, desde el potencial de descanso hasta 0.8V vs. Ag/AgCl. Un comportamiento casi rectangular de la doble capa capacitiva fue observado en estos voltagramas. Después de estos experimentos de carga/descarga el espectro de impedancia fue obtenido nuevamente. Las figuras cuadradas huecas en la figura 6.3 (b) representan la curva obtenida. Aparentemente, alguna relajación toma lugar en la película de PEDOT:PSS durante los experimentos de carga/descarga, ya que

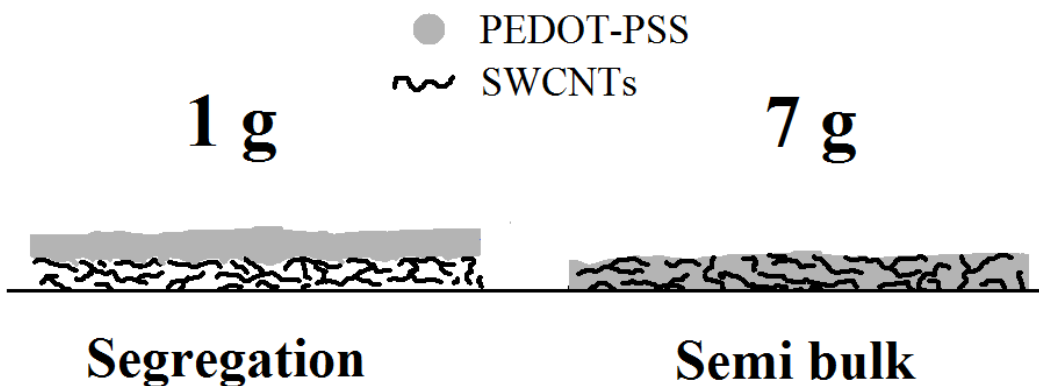
toda la curva se desplaza a valores más altos de impedancia. Sin embargo, a frecuencias medianas y altas, los valores obtenidos están aún más bajos que aquellos observados en el sistema depositado a gravedad terrestre.

#### 6.4 Caracterización morfológica de electrodos ITO/SWCNT-PEDOT

En la figura 6.4 se observan imágenes de SEM de electrodos a 1g y a 7g basados en películas de SWCNT con 60% T; se pueden identificar fácilmente en ambas muestras partículas delgadas filamentosas características de MWCNT, pero el sistema está altamente segregado a 1g (sistema bicapa), mientras que a 7g se observa una red interpenetrada. En la figura 6.5 se muestra un pequeño esquema de la probable distribución de los SWCNT y la capa de PEDOT:PSS. En condiciones de gravedad terrestre, los dos componentes se segregan, con el PEDOT:PSS depositado encima de los nanotubos. En contraste, al sistema que fue secado bajo condiciones de gravedad aumentada, donde los dos componentes están interpenetrados. El incremento en la interacción interfacial facilita el dopaje de la fase PEDOT:PSS que es menos conductiva, la cual muestra por sí misma una pequeña diferencia bajo ambos métodos de depósito (ver figura 6.1 (b)). Esto también explica porque las muestras centrifugadas con alta transparencia y baja proporción SWCNT:PEDOT, se someterán más rápido a alguna modificación cuando se les aplica experimentos cíclicos de electroquímica.



**Figura 6.4.** Imágenes de SEM de electrodos ITO/SWCNT/PEDOT:PSS depositados 1g y 7g. La transmitancia y  $R_c$  de las películas de SWCNT utilizadas fue de 60 % y  $140 \pm 20 \Omega$  respectivamente.



**Figura 6.5.** Penetración interfacial causada por secado a supergravedad.

## Conclusiones

En este trabajo presentamos un método novedoso para fabricar películas de SWCNT/PEDOT:PSS con mayor conductividad y transparencia. Los estudios de impedancia demostraron la utilidad de la fuerza centrífuga para incrementar la interacción interfacial entre nanotubos de carbono y películas de PEDOT:PSS, y la importancia de la proporción de SWCNT:PEDOT para obtener composites estables y conductivos. Una de las observaciones más relevantes es que además de la remoción de exceso de surfactante y agua, el secado a supergravedad promueve la interpenetración del PEDOT:PSS en la red de SWCNT. Este efecto es fundamental para el aumento de la conductividad.

Este es un nuevo método para obtener electrodos conductores y transparentes para múltiples aplicaciones, incluyendo en heterouniones de celdas solares orgánicas.

# APENDICE

## Producción académica



the society for solid-state  
and electrochemical  
science and technology

ECS Journal of Solid State  
Science and Technology

## Transparent $\text{TiO}_2$ Photoanodes Based on Single Walled Carbon Nanotubes

G. Alvarado-Tenorio, M. E. Rincón, J. C. Calva-Yáñez and M. Solís de la Fuente

*ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2012, Volume 1, Issue 3, Pages Q39-Q43.  
doi: 10.1149/2.004203jss

---

**Email alerting  
service**

Receive free email alerts when new articles cite this article - sign up in the box at the top right corner of the article or [click here](#)

---

---

To subscribe to *ECS Journal of Solid State Science and Technology* go to:  
<http://jss.ecsdl.org/subscriptions>

---

© 2012 The Electrochemical Society



## Transparent TiO<sub>2</sub> Photoanodes Based on Single Walled Carbon Nanotubes

G. Alvarado-Tenorio,<sup>†</sup> M. E. Rincón,<sup>\*</sup> J. C. Calva-Yáñez, and M. Solís de la Fuente

*Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos 62580, Mexico*

Transparent titania (TiO<sub>2</sub>) photoanodes deposited on single walled carbon nanotubes (SWCNT) films obtained by drop casting (TD) and filtration (TF) were characterized in various electrolytes. Improved photoelectrochemical performance was observed in the two types of transparent photoelectrodes relative to those without SWCNT. For both SWCNT deposition methods, the best photoanode performance corresponds to SWCNT films with 75–85% optical transmittance (T). Overall, there is a 50–60% increment in photovoltage caused by the addition of SWCNT. For photoanodes with 85%T, the SWCNT fabrication method has little impact on photocurrent, fill factor, and flatband potential. Characteristic times ( $\tau$ ), on the other hand, are similar in TiO<sub>2</sub> and in photoanodes based on filtrated-SWCNT films, but a factor of 3 to 6 larger on those fabricated on casted-SWCNT ( $\tau = 1-2$  s). Differences between  $\tau$ (TF) and  $\tau$ (TD) indicate different trapping/detrapping dynamics within the SWCNT-TiO<sub>2</sub> electrodes, which could originate from the different Fermi levels observed in the SWCNT-TiO<sub>2</sub> electrodes.

© 2012 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.004203jss] All rights reserved.

Manuscript submitted April 4, 2012; revised manuscript received June 8, 2012. Published August 14, 2012.