



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Ingeniería en Nanotecnología

**CONSTRUCCIÓN DE UN FOTOÁNODO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE  
ÓXIDO DE ZINC (ZnO) PARA POTENCIAL APLICACIÓN EN CELDAS  
SOLARES**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
Lic. en Ingeniería en Nanotecnología

Presenta:

**Karen Meléndez Palacios**

Dirigido por:

**Dr. Carlos Guzmán Martínez**

SINODALES

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Presidente

Firma

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña

Secretario

Firma

Dra. Janet Ledesma García

Sinodal

Firma

Dra. Alejandra Álvarez López

Suplente

Firma

Centro Universitario  
Querétaro, QRO  
México.  
Julio 2023



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Construcción de un fotoánodo de puntos cuánticos de  
óxido de zinc (ZnO) para potencial aplicación en  
celdas solares

**por**

Karen Meléndez Palacios

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** IGLIN-265817



© 2023 - Karen Meléndez Palacios

Todos los derechos reservados.



# Agradecimientos

Quisiera comenzar por agradecer a mi asesor, el Dr. Carlos Guzmán Martínez, por hacerme la invitación a formar parte de su equipo de trabajo, por asegurarse de que contara con todas las herramientas necesarias para desarrollar este proyecto, por su guía, su confianza y su enseñanza a lo largo de este trayecto.

A mis sinodales; el Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña, no sólo por su apoyo a lo largo de este proyecto, sino también por su trabajo como coordinador de esta carrera universitaria. A la Dra. Janet Ledesma García por su apoyo y su disposición en todo momento, así como por facilitar el equipo necesario para la realización de las pruebas electroquímicas efectuadas en esta investigación. Y a la Dra. Alejandra Álvarez López por su retroalimentación y apoyo con el equipo para la realización del análisis por espectroscopía UV-vis.

Igualmente, a la Dra. Minerva Guerra Balcázar por el gran apoyo que me brindó tanto personalmente como a nuestro equipo de trabajo. A todos les agradezco y les reconozco enormemente por su admirable labor docente.

Un especial agradecimiento al M. en Ciencias Jaime Moroni Mora Muñoz por su enseñanza, su paciencia y su guía. Y al M. en Ciencias Ollin Edmundo Blanco Guzmán por su apoyo y acompañamiento incondicionales aún después de concluir este proyecto. Les agradezco a ambos por compartirme sus conocimientos y su experiencia, así como por su admirable dedicación al trabajo en el laboratorio. Fue un honor para mí poder trabajar con ustedes.

Finalmente, al Dr. Manuel Aguilar Franco del laboratorio de microscopía del CFATA por su apoyo para realizar el análisis por microscopía SEM. Y al Dr. Walter Noé Velázquez Arjona de CIDETEQ por su ayuda en la realización de la espectroscopía Raman.

Todos fueron parte indispensable para la culminación de este trabajo de tesis.



# Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de materiales nanoestructurados de óxido de zinc a través de un método de sol-gel, utilizando acetato de zinc como precursor, hidróxido de sodio como agente oxidante y realizando variaciones en el pH de la síntesis. Con el propósito de evaluar su desempeño como componentes de un electrodo para potenciales aplicaciones fotovoltaicas.

Las nanoestructuras obtenidas se caracterizaron fisicoquímicamente mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia UV-vis y espectroscopia Raman. Los materiales nanoestructurados fueron depositados en electrodos de PET-ITO mediante un método de spray-coating. Posteriormente, se realizaron pruebas electroquímicas para evaluar la respuesta de los electrodos.

Los resultados indicaron que las modificaciones en los parámetros de síntesis, específicamente en el pH, desempeñan un papel importante en la formación de las nanoestructuras de óxido de zinc y ocasionan cambios en sus propiedades e incluso ligeras variaciones de tamaño, lo cual repercute en su respuesta fotoeléctrica. Finalmente se realizó un análisis del desempeño del material como posible candidato para ser utilizado en fotoánodos para celdas solares.

Palabras clave: *materiales nanoestructurados; óxido de zinc; pH; electrodo; fotoánodo; celdas solares.*





# Abstract

In this work of research zinc oxide nanostructured materials were synthesized through a sol-gel route, using zinc acetate as precursor, sodium hydroxide as oxidant agent and varying the pH parameter of the synthesis. In order to evaluate its potential use as components of an electrode for photovoltaic proposes.

The as-prepared nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis spectroscopy and Raman spectroscopy. The nanostructured materials were placed on PET-ITO electrodes using a spray-coating method. Afterwards, electrochemical tests were performed on the electrodes to evaluate its response.

The results showed that synthesis parameters, such as pH, played a vital role in the formation of ZnO nanostructures, caused changes in its properties and even size variations, which affects its photoelectric response. Finally, the material was reviewed as a candidate to be used in solar cell photoanodes.

Key words: *nanostructured materials; zinc oxide; pH; electrode; solar cell photoanodes.*



# Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	V
Índice general	VII
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XI
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.0.1. Importancia de las energías renovables . . . . .	1
1.0.2. Energía solar . . . . .	1
1.1. Justificación . . . . .	7
1.2. Descripción del problema . . . . .	8
1.3. Hipótesis . . . . .	8
1.4. Objetivos . . . . .	8
1.4.1. Objetivo General . . . . .	8
1.4.2. Objetivos Específicos . . . . .	8
<b>2. Fundamentación teórica</b>	<b>10</b>
2.1. Antecedentes . . . . .	10
2.2. Celdas solares . . . . .	10
2.2.1. Definición . . . . .	10
2.2.2. Funcionamiento . . . . .	11
2.2.3. Obstáculos . . . . .	11
2.3. Materiales nanoestructurados . . . . .	11
<b>3. Metodología</b>	<b>14</b>
3.1. Síntesis de las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO) . . . . .	14
3.2. Caracterización del nanomaterial . . . . .	16

3.3.	Fabricación del fotoánodo . . . . .	16
3.4.	Evaluación del fotoánodo . . . . .	17
<b>4.</b>	<b>Discusión de Resultados</b>	<b>18</b>
4.1.	Caracterización fisicoquímica . . . . .	18
4.1.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	18
4.1.2.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	21
4.1.3.	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	26
4.1.4.	Espectroscopía Raman . . . . .	29
4.1.5.	Espectroscopía UV-vis . . . . .	33
4.2.	Evaluación del fotoánodo . . . . .	38
4.2.1.	Propiedades observables del fotoánodo . . . . .	38
4.2.2.	Pruebas electroquímicas . . . . .	38
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>44</b>
	Contribuciones y Actividades Académicas . . . . .	47
	<b>Referencias</b>	<b>51</b>
	<b>Apéndice A. Anexos</b>	<b>52</b>
A.1.	Microscopía . . . . .	52
A.1.1.	Microscopio electrónico de barrido (SEM) . . . . .	52
A.1.2.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	54
A.2.	Difracción de rayos X . . . . .	54
A.2.1.	Determinación del tamaño de cristalito . . . . .	54
A.2.2.	Estructura cristalina wurtzita . . . . .	55
A.3.	Espectroscopía . . . . .	56
A.3.1.	Espectroscopía por absorción molecular ultravioleta-visible (UV-vis) . . . . .	57
A.3.2.	Absorbancia y transmitancia . . . . .	57
A.3.3.	Fundamentos de la espectroscopía Raman . . . . .	58
A.4.	Métodos electroanalíticos . . . . .	59
A.4.1.	Celda electroquímica . . . . .	60
A.4.2.	Tipos de métodos electroanalíticos . . . . .	60

# Índice de figuras

1.1.	Intensidad media anual de la radiación solar sobre la superficie de la Tierra. (Tomada de National Aeronautics and Space Administration. Plotted from satellite data supplied by NASA Clouds and the Earth's Radiant Energy System (CERES); 2014) . . . . .	4
1.2.	Mapas de la República Mexicana de la representación de: (a) Irradiación global anual; (b) Potencial de energía fotovoltaica. (Tomadas de © 2020 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis.). . . . .	5
2.1.	Esquema de transporte de electrones en una nanoestructura de óxido metálico, que muestra un evento de fotogeneración y la densidad de estados en la banda prohibida del semiconductor. (Por Anta J., A. & González J., P.) . . . . .	12
2.2.	Esquema de conversión de energía solar mediante nanoheteroestructuras. (Tomado de Bisquert, 2019) . . . . .	13
3.1.	Descripción general del proceso de síntesis de las nanoestructuras de ZnO. . . . .	15
3.2.	Ilustración representativa de la celda y el arreglo utilizado para llevar a cabo las pruebas electroquímicas. . . . .	17
4.1.	Micrografías SEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 9 a: (a) 50,000 y (b) 300,000 aumentos. . . . .	19
4.2.	Micrografías SEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 11 magnificadas a : (a) 100,000 y (b) 200,000 aumentos. . . . .	20
4.3.	Micrografías SEM de las nanoestructuras de óxido de zinc: (a) pH 9 a 2,000 aumentos; (b) pH 11 a 2,000 aumentos; (c) y (d) ambos de pH 13 a 100,000 y 2,000 aumentos, respectivamente. . . . .	21
4.4.	Micrografías TEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 9: (a) 200 nm y (b) 100 nm. . . . .	22
4.5.	Análisis de distribución de tamaño del diámetro de partícula de las nanoestructuras obtenidas a pH 9. . . . .	23
4.6.	Micrografías TEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 11: (a) 200 nm y (b) 100 nm. . . . .	23

4.7. Análisis de distribución del diámetro de partícula de las nanoestructuras obtenidas a pH 11. . . . .	24
4.8. Micrografías TEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 13: (a) 200 nm y (b) 100 nm. . . . .	24
4.9. Análisis de distribución del diámetro de partícula de las nanoestructuras obtenidas a pH 13. . . . .	25
4.10. Espectro de difracción de rayos X de las nanoestructuras de óxido de zinc. . . . .	26
4.11. Difractograma de las tres muestras de nanoestructuras de óxido de zinc con sus difracciones de Bragg indexadas. . . . .	27
4.12. Espectro Raman de las nanoestructuras de óxido de zinc. . . . .	30
4.13. Espectro Raman de las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO). . . . .	32
4.14. Espectro de absorción UV-Vis de las tres muestras de nanoestructuras de óxido de zinc. . . . .	34
4.15. Aproximación del band gap óptico por el método de Tauc. . . . .	35
4.16. Espectros de UV-vis de los electrodos para cada uno de los valores de pH. . . . .	37
4.17. (a) Comparación entre el depósito mediante spray-coating sobre un electrodo que había sido previamente esterilizado y uno que no; (b) Electrodos con depósitos de películas delgadas de las nanoestructuras de ZnO. . . . .	38
4.18. Pruebas de fotocorriente de los electrodos con depósitos de nanoestructuras preparadas a: (a) pH 9; (b) pH 11; (c) pH 13. . . . .	40
4.19. Gráficas de estabilidad de los electrodos con depósitos de óxido de zinc: (a) pH 9; (b) pH 11; (c) pH 13. . . . .	42
A.1. Representación de algunas de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido. . . . .	53
A.2. Ilustraciones de (a) la celda unitaria y la celda primitiva (región sombreada) de una estructura hexagonal con vectores primitivos $a_1$ , $a_2$ y $a_3$ ; (b) la penetración de dos estructuras hexagonales en la formación de la celda unitaria de una estructura hexagonal compacta (hcp). . . . .	56
A.3. Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución que está en un recipiente de vidrio. La luz atraviesa las superficies de contacto aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire. . . . .	58
A.4. Esquema de los métodos electroanalíticos comunes. . . . .	61

# Índice de tablas

4.1. Tamaños de diámetro de partícula para cada valor de pH determinados a partir de imágenes TEM mediante aproximaciones utilizando el software Image J. .	25
4.2. Comparación de valores de tamaño de cristalito calculados por los métodos de Debye Scherrer y Williamson Hall. . . . .	28
4.3. Cálculo de parámetros de red para cada muestra. . . . .	29
4.4. Procesos de simetría identificados del espectro Raman de las nanoestructuras de ZnO. . . . .	32
4.5. Valores de band gap calculados para los tres materiales nanoestructurados. .	36





## Introducción

### 1.0.1. Importancia de las energías renovables

La creciente demanda energética a la que nos enfrentamos pone de manifiesto la urgente necesidad de desarrollar maneras más eficientes de aprovechar las energías renovables. Sin embargo, dependiendo de ciertas condiciones, algunas resultan más viables que otras.

Sólo se pueden utilizar tres fuentes de energía renovable (biomasa, geotérmica y solar) para producir suficiente energía térmica para la generación de energía eléctrica. De estos tres, la energía solar exhibe el mayor potencial global, ya que las fuentes geotérmicas se limitan a unos pocos lugares y el suministro de biomasa no es omnipresente por naturaleza. (Holm-Nielsen & Ehimen, 2016) (Sampaio & González, 2017)

Una de las más prometedoras es la energía solar, pues la Tierra intercepta una gran cantidad de esta energía. Sin embargo, al ser inconsistente y no distribuirse de manera uniforme, se requieren modos más efectivos para aumentar su captación y aprovechamiento.

### 1.0.2. Energía solar

El sol es una fuente importante de energía gratuita inagotable para el planeta Tierra. Actualmente, se están empleando nuevas tecnologías para generar electricidad a partir de la energía solar recolectada. Estos enfoques ya han sido probados y se practican ampliamente en todo el mundo como alternativas renovables a las tecnologías convencionales no hidroeléctricas. (Kabir et al., 2018)

Casi cuatro millones de exajoules de energía solar llegan a la tierra anualmente, de los cuales ca.  $5 \times 10^4$  EJ se afirma que son fácilmente recolectables. A pesar de este enorme potencial y aumento de la conciencia, la contribución de la energía solar al suministro energético mundial sigue siendo insignificante. (Kabir et al., 2018)

En 2013 se decía que, teóricamente, la energía solar poseía el potencial para satisfacer adecuadamente las demandas de energía del mundo entero si las tecnologías para su recolección y suministro estuvieran ampliamente disponibles (Blaschke et al., 2013). Actualmente dichas tecnologías son más eficientes.

Otra perspectiva importante está asociada con el impulso actual hacia la reducción de las emisiones globales de carbono, que ha sido un importante problema ambiental, social y económico mundial en los últimos años. Siendo otra de las razones a las que se atribuye la importancia del desarrollo de la investigación solar, pues la adopción de tecnologías solares mitigaría significativamente los problemas asociados con la crisis energética, el cambio climático, emisiones de  $CO_2$ , entre otros.

Actualmente, las tecnologías fotovoltaicas de mayor presencia en el mercado internacional no superan los 50 g  $CO_2$ /kWh (en algunos casos, este valor suele ser menor de 10 g  $CO_2$ /kWh), muy por debajo de las fuentes fósiles que superan los 450 g  $CO_2$ /kWh. (Armendáriz López & González Trevizo, 2018)

La luz solar es la base de recursos energéticos más grande actualmente disponible. Además, debido a que la energía solar es neutra en carbono y ambientalmente benigna, su conversión representa un método ideal para alimentar el planeta. (Bisquert, 2019)

## **Desarrollo de la tecnología fotovoltaica**

En 1839 el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel descubrió que algunos materiales transforman la luz en corriente eléctrica, pero no fue sino hasta casi cincuenta años después, en 1887, que se fabricó la primera celda fotovoltaica. La base teórica del efecto fotoeléctrico se desarrolló durante los últimos años del siglo XIX y principios del siglo XX, con una contribución importante de Albert Einstein en 1905. La celda solar moderna fue patentada por un ingeniero estadounidense en 1946; sin embargo, fue a partir de 1954 que tuvieron lugar los desarrollos realizados por investigadores de los laboratorios Bell que contribuyeron a la fabricación de la primera celda solar comercial. La eficiencia de esta celda fue aproximadamente del 5 por ciento. Hoy en día se han conseguido numerosos avances, (implementando sistemas más complejos y haciendo uso de diferentes enfoques), como resultado del desarrollo de la investigación aplicada al sector solar. El desarrollo de la tecnología fotovoltaica moderna ha requerido una intensa labor de investigación científica y aplicada, realizada principalmente en países industrializados, cuyos resultados están a la vista: nuevos materiales para producir celdas y módulos fotovoltaicos más eficientes, lo que ha resultado que la tecnología pase de menos del 1% de conversión de la luz solar a electricidad en sus inicios, a más del 25% en la actualidad. (Villamar, 2016)

En los últimos años, la tecnología fotovoltaica que implica el uso de semiconductores para convertir la luz solar directamente en energía eléctrica se ha convertido en una opción muy deseable. (Mohanty et al., 2016)

Actualmente, está progresando la tecnología fotovoltaica que involucra celdas basadas en obleas (silicio cristalino tradicional o arseniuro de galio), celdas comerciales de película delga-

da (telururo de cadmio, silicio amorfo, diselenuro de cobre, indio, galio) y nuevas tecnologías de película delgada (perovskitas, materiales orgánicos, puntos cuánticos). (Alharbi y Kais, 2015)

Como se expresa en las citas anteriores, los esfuerzos de investigación científica en el área energética enfocada en las opciones solares han contribuido al progreso de la tecnología fotovoltaica.

### **Clasificación de la tecnología solar**

En general, la tecnología de energía solar activa puede agruparse en dos categorías: (i) tecnología fotovoltaica y (ii) tecnología solar térmica. (Herrando y Markides, 2016). A continuación, se muestra la clasificación completa.

Hay dos rutas para la conversión de la energía solar a electricidad: la ruta fotovoltaica, que utiliza la radiación solar global y la ruta fototérmica que solo aprovecha la radiación solar directa. Esto indica que en los estudios que se requieren para cada caso se emplean métodos e instrumentos distintos y especializados, aunque también conllevan elementos comunes a ambos. (Villamar, 2016)

### **Papel de la ubicación geográfica**

La cantidad promedio de energía solar recibida en la atmósfera de la Tierra es de alrededor de  $342 \text{ W/m}^2$ , de los cuales ca. el 30% se dispersa o se refleja de regreso al espacio, dejando aproximadamente 70% ( $239 \text{ W/m}^2$ ) disponible para recolección y captación. (Hart, 2015)

Sin embargo, la ubicación geográfica constituye un elemento determinante para el aprovechamiento de esta energía. Varios factores (por ejemplo, latitud, variación diurna, clima y variación geográfica) son en medida responsables de determinar la intensidad del influjo solar que atraviesa la atmósfera de la Tierra. (Al-Tameemi & Chukin, 2016)

Es por esto que existe una considerable variación dependiendo de la región en particular. La irradiación solar efectiva anual varía de 60 a  $250 \text{ W/m}^2$  en todo el mundo. (Luqman et al., 2015)

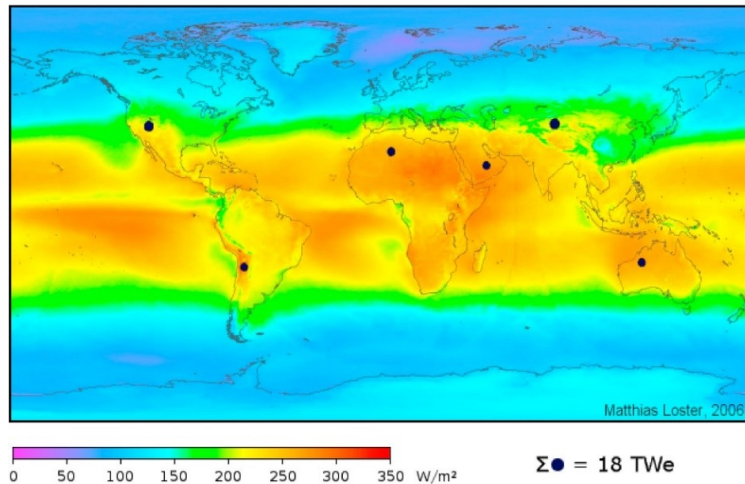


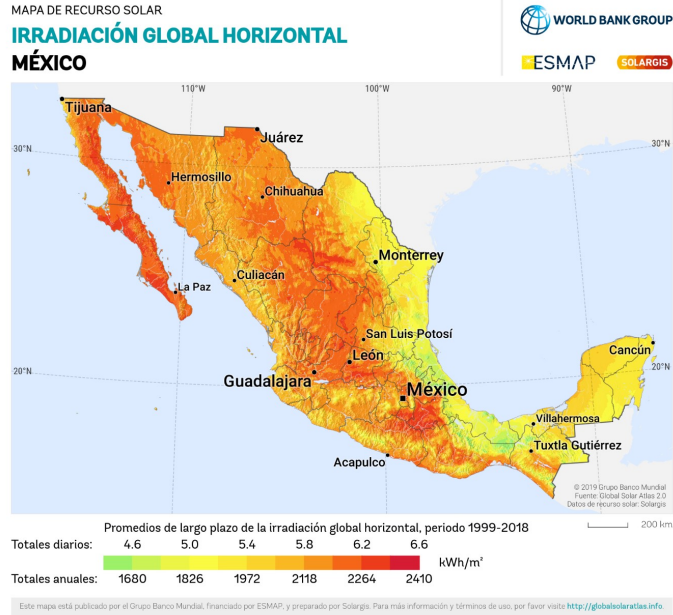
Figura 1.1: Intensidad media anual de la radiación solar sobre la superficie de la Tierra. (Tomada de National Aeronautics and Space Administration. Plotted from satellite data supplied by NASA Clouds and the Earth's Radiant Energy System (CERES); 2014)

Investigaciones realizadas por la NASA en 2014 aseguraban que las áreas marcadas por los puntos negros en la imagen, podrían proporcionar más energía que la demanda total de energía primaria del mundo, suponiendo que se obtuviera una eficiencia de conversión tan baja como el 8%.

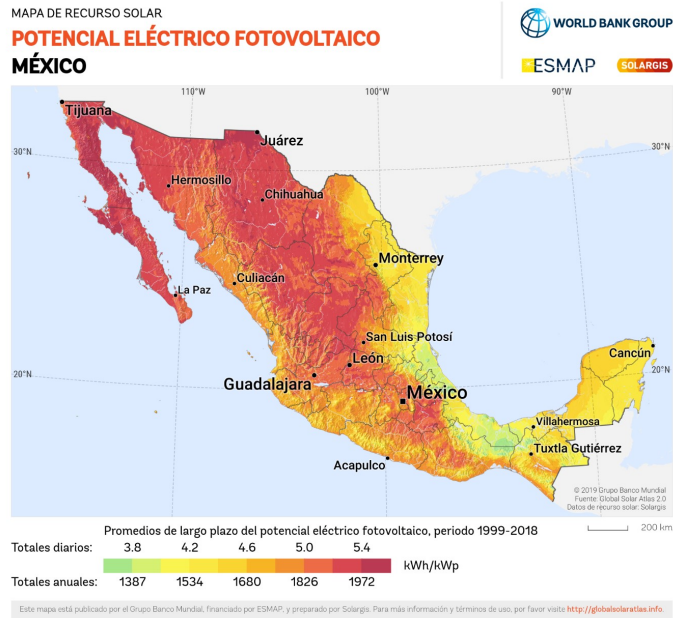
## Contexto nacional

México posee una ubicación geográfica privilegiada con una abundante irradiación diaria, un promedio anual de 5.3 KWh/m<sup>2</sup> por día. En comparación, Alemania, el país líder en energía solar, cuenta con la mitad de irradiación diaria promedio anual: 2.7 KWh/m<sup>2</sup> en Leipzig, lugar donde se encuentra una de las plantas solares más grandes del mundo. (Sánchez Stone, 2016)

Esta característica natural convierte a nuestro país en un sitio ideal para el aprovechamiento de la energía solar.



(a)



(b)

Figura 1.2: Mapas de la República Mexicana de la representación de: (a) Irradiación global anual; (b) Potencial de energía fotovoltaica. (Tomadas de © 2020 The World Bank, Source: Global Solar Atlas 2.0, Solar resource data: Solargis.).

En la figura 1.2a se puede apreciar la irradiación solar promedio, tanto diaria como anual,

así como el potencial de energía fotovoltaica en la República Mexicana.

Entre las regiones con mayor captación solar podemos ubicar al Noroeste de México, es decir, los estados de Baja California Norte, Baja California Sur, Chihuahua, Durango, Sinaloa y Sonora. Así como la región Centro-norte: Zacatecas, Aguascalientes, Guanajuato, San Luis Potosí y Querétaro. A Coahuila de la región Noreste y Puebla en el Este.

Sin duda el recurso solar es abundante en México. La ubicación geográfica de nuestro país, en el seno de lo que se conoce como un “cinturón de radiación solar” del globo terrestre, le da una alta exposición a los rayos solares a lo largo del año, por lo que la cantidad de energía que diariamente recibe nuestro territorio supera en mucho los requerimientos energéticos de nuestra sociedad. Sin embargo, el flujo solar que llega a la superficie terrestre es intermitente, no solo por el ciclo día-noche sino también por el paso de nubes; y varía en intensidad de un punto a otro de la geografía nacional y a lo largo de las estaciones del año. Por otro lado, la tecnología existente para la conversión de la radiación solar en electricidad es de muy diversa índole y, en función de su naturaleza, aprovecha solamente algunas porciones del espectro solar. México continuó liderando la región por su capacidad acumulada, que se estima que aumentó un 62 % en comparación con 2018 a más de 5 GW. Varias plantas grandes entraron en funcionamiento, incluida una instalación de 220 MW que venderá electricidad en el mercado mayorista. Sin embargo, el gobierno mexicano canceló todos los planes para las subastas de energía renovable, lo que generó preocupaciones sobre el impacto en el despliegue de energía solar fotovoltaica después de 2020. (SolarPower, 2020) México también tenía una capacidad sustancial en los techos, con un total de 818 MW a fines de 2019. (ASOLMEX, 2020) Como podemos inferir por la cita anterior, nuestro país posee el potencial para desarrollarse en el ámbito de la energía solar; sin embargo, no está siendo aprovechado, ni se le está dando seguimiento a los proyectos ya existentes.

## **Perspectivas a Futuro**

La energía renovable jugará un papel crucial en la sociedad futura del siglo XXI. Las diversas fuentes de energía renovable deben ser equilibradas y su uso cuidadosamente planificado, ya que se caracterizan por una alta variabilidad temporal y espacial que planteará desafíos para mantener un suministro bien equilibrado y la estabilidad de la red. (Blaschke et al., 2013) El desarrollo de nuevas tecnologías de energía solar se considera una de las muchas soluciones clave para satisfacer una creciente demanda de energía en todo el mundo. No obstante, el rápido crecimiento dentro del campo de las tecnologías solares se enfrenta a varias barreras técnicas, como la baja eficiencia de las celdas solares, el equilibrio de sistemas de bajo rendimiento, obstáculos económicos (por ejemplo, altos costos iniciales y falta de mecanismos de financiación), y obstáculos institucionales (por ejemplo, infraestructura inadecuada y escasez de mano de obra calificada). (Kabir et al., 2018)

La implementación de métodos para la captación solar y su aprovechamiento podrían conducir a una mejora significativa en cuanto a la disminución de los contaminantes emitidos como

consecuencia de la generación de energía eléctrica. Pues, de las tecnologías disponibles, la energía fotovoltaica es una de las más limpias. Sin embargo, para que sea totalmente viable, es necesaria una mejoría en la conversión fotovoltaica, lo que representaría un gran paso en la transición a las energías renovables.

## 1.1. Justificación

Las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos han emergido como una alternativa para la creación de una nueva generación de celdas solares de alta eficiencia. Sin embargo, debido a que la mayoría de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos contienen compuestos como calcogenuros de metales pesados; y con el fin de encontrar una alternativa más sustentable cuyo uso represente un menor riesgo para la salud de la población que esté en contacto con sus precursores o desechos, así como disminuir los efectos negativos colaterales del uso del cadmio y otros metales pesados en el medio ambiente; se propone la síntesis de puntos cuánticos de óxido de zinc (ZnO) para su implementación en un fotoánodo con potencial aplicación en un sistema fotovoltaico.

Para el desarrollo de esta investigación se eligió implementar un compuesto nanoestructurado elaborado a partir de óxido de zinc debido a sus propiedades favorables para ser utilizado en un sistema fotovoltaico. El óxido de zinc (ZnO) es considerado un buen candidato para electrodos conductores en células solares debido a que es un material ampliamente utilizado científicamente específicamente para las áreas donde se necesita combinar una alta transmitancia a la radiación visible con buena conductividad eléctrica.

Sus propiedades como material semiconductor: alta movilidad de electrones, alta conductividad térmica, buena transparencia, amplio intervalo de banda directa (3,37 eV) y facilidad de crecimiento en forma de nanoestructura; lo hacen ideal para ser empleado en áreas como la optoelectrónica, electrónica transparente, detección y una amplia gama de aplicaciones. (Kumar et al., 2014)

El óxido de zinc (ZnO) es un material versátil que tiene aplicaciones alcanzables en fotocatalizadores, varistores, sensores, transductores piezoeléctricos, células solares, electrodos transparentes, dispositivos electroluminiscentes y diodos láser ultravioleta. Como resultado, ha estimulado una amplia investigación. En comparación con otros materiales de banda prohibida ancha, el ZnO tiene una gran energía de enlace de excitones de 60 meV, lo que da como resultado una emisión excitónica eficiente a temperatura ambiente. Los nanocristales de ZnO o puntos cuánticos (QD, por sus siglas en inglés) tienen propiedades ópticas superiores de los cristales a granel debido a los efectos del confinamiento cuántico. (Lin et al. 2005)



## 1.2. Descripción del problema

Uno de los principales inconvenientes de la incorporación de nanomateriales y nanoestructuras en los componentes de las celdas solares son los efectos dañinos que estos pueden producir, particularmente si están elaborados a partir de compuestos como metales pesados, en cuyo caso representan un riesgo para la salud y el medio ambiente.

Entre dichos nanomateriales, los puntos cuánticos de materiales semiconductores de naturaleza inorgánica han sido propuestos como candidatos prometedores para la captación y conversión de energía solar. Desafortunadamente, los materiales más comúnmente utilizados para la preparación de puntos cuánticos aplicables a la obtención de energía fotovoltaica son los sulfuros y seleniuros de cadmio y de plomo (CdS), (CdSe), (PbSe), (PbS).

Esto constituye una grave problemática debido a que son materiales ambientales peligrosos, cuya degradación natural es complicada debido a que presentan características de persistencia, bioacumulación y biotransformación. Lo que ocasiona que permanezcan en los ecosistemas por largos periodos de tiempo.

## 1.3. Hipótesis

Las propiedades fotoeléctricas del fotoánodo y su estabilidad se verán modificadas en función de las variaciones en los parámetros de síntesis de las nanoestructuras de óxido de zinc depositadas en los electrodos, específicamente variaciones en su pH.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo General

Desarrollar un fotoánodo a partir de nanoestructuras de óxido de zinc depositándolas en PET-ITO, para su potencial aplicación en un sistema fotovoltaico.

### 1.4.2. Objetivos Específicos

1. Obtener nanoestructuras de óxido de zinc por un método sol-gel variando el parámetro del pH durante la síntesis.
2. Caracterizar fisicoquímicamente las nanoestructuras de óxido de zinc sintetizadas por medio de las técnicas: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía UV-vis y espectroscopía Raman.

3. Depositar las nanoestructuras de óxido de zinc en electrodos de PET-ITO mediante una técnica de spray-coating.
4. Evaluar la respuesta de los electrodos y su estabilidad mediante pruebas electroquímicas.

# Fundamentación teórica

## 2.1. Antecedentes

En un semiconductor a granel, los electrones y los huecos pueden moverse libremente y no hay confinamiento y, por lo tanto, tienen valores de energía continuos, donde los niveles de energía están tan cerca unos de otros y empaquetados de tal manera que se forman bandas de energía. Bandas ocupadas, llamadas bandas de valencia, y bandas vacías, llamadas bandas de conducción. La banda de valencia y la banda de conducción están separadas por lo que se denomina banda prohibida de energía. El sistema de enlace electrón-hueco (excitón) forma un átomo similar al hidrógeno. La separación de entre el electrón-hueco se conoce como radio de Bohr. (Jasim, 2015)

## 2.2. Celdas solares

### 2.2.1. Definición

Una celda solar es un dispositivo capaz de absorber fotones de la luz solar, como resultado de lo cual se producen pares libres de electrones y huecos. Estos pares se pueden extraer y hacer circular a través de una carga externa que soporta un voltaje positivo, lo que resulta en una entrega neta de energía eléctrica al circuito externo solo por el consumo de fotones y sin ningún otro cambio en el dispositivo. (Araújo y Martí, 1994). Este proceso de conversión de luz en electricidad se conoce como efecto fotovoltaico.

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSC), las celdas inorgánicas sensibilizadas con puntos cuánticos y las celdas solares orgánicas (especialmente las células solares de heterounión en masa) se convirtieron en temas de gran interés en la investigación, tanto por sus propiedades fundamentales como por sus logros tecnológicos alcanzables. (Bisquert, 2019)

### 2.2.2. Funcionamiento

En términos generales, hay tres parámetros importantes que caracterizan el desempeño de una celda fotovoltaica. Estos son el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), la corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ) y el factor de llenado. Sin embargo, el factor de llenado está dado en función de  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$ . Por lo tanto, estos dos últimos parámetros son los factores clave para determinar la eficiencia de conversión de energía de la celda. En condiciones ideales, cada fotón que incide en la célula con una energía superior a la banda prohibida producirá un electrón que fluye en el circuito externo. El factor de llenado se determina a partir del área máxima de las características I-V bajo iluminación y la corriente de cortocircuito y voltaje de circuito abierto. (Jasim, 2015)

La interacción de la radiación con el sistema de electrón-hueco en el absorbedor de luz del semiconductor da como resultado la transferencia de energía de los fotones entrantes al gas de electrón-hueco, lo que provoca la modificación de los niveles de Fermi, que puede utilizarse para producir trabajo útil en un sistema exterior, y viceversa: el sistema de electrón-hueco puede perder energía al crear fotones que sean emitidos hacia afuera. (Bisquert, 2019)

### 2.2.3. Obstáculos

La conversión de fotones solares en una forma de energía utilizable es un gran desafío. La energía solar en la Tierra se dispersa de muchas formas: la luz llega a baja concentración (1 kW/m<sup>2</sup> al mediodía), de forma intermitente y con una amplia dispersión de frecuencias en todo el espectro electromagnético. (Bisquert, 2019)

No toda la energía de los fotones con longitudes de onda cercanas a la banda prohibida se convierte en electricidad. La superficie de la celda solar refleja una parte de la luz entrante y otra parte se transmite a través de la misma. Además, los electrones pueden recombinarse con huecos. En otras palabras, pueden volver a la banda de valencia antes de convertirse en electricidad. (Quaschnig, 2005)

## 2.3. Materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados, basados en combinaciones de materiales inorgánicos y orgánicos, surgieron para convertir de manera eficiente la energía solar en electricidad o combustibles.

Como se muestra en la Figura 2.1, los procesos electrónicos específicos que ocurren en la matriz semiconductor permitieron el intercambio de electrones con el sustrato, a través del transporte en la película nanoestructurada, y dichos electrones ingresan al circuito externo donde sirven para hacer trabajo eléctrico.

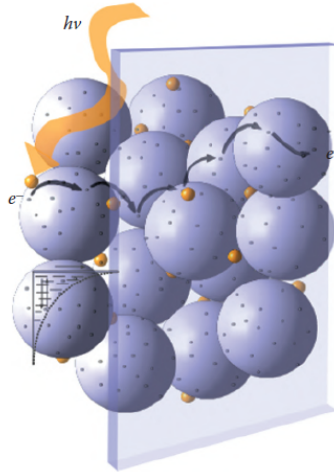


Figura 2.1: Esquema de transporte de electrones en una nanoestructura de óxido metálico, que muestra un evento de fotogeneración y la densidad de estados en la banda prohibida del semiconductor. (Por Anta J., A. & González J., P.)

El proceso de conversión de energía se basa en un conjunto de pasos secuenciales. La absorción de fotones crea la excitación electrónica del componente absorbente con la creación de carga electrónica concomitante. La excitación puede ser un par electrón-hueco en un semiconductor o una excitación electrónica de una molécula o polímero, generalmente en forma de excitones. (Bisquert, 2019)

La separación de las cargas electrónicas antes de que vuelvan al estado fundamental (recombinación) permite invertir la energía de los portadores en la funcionalidad de producción de energía requerida. Básicamente, los portadores se transportan a contactos o sitios reactivos, utilizando la estructura celular descrita anteriormente, de modo que una fotocorriente emerge como salida o se realiza una reacción química deseada. (Bisquert, 2019)

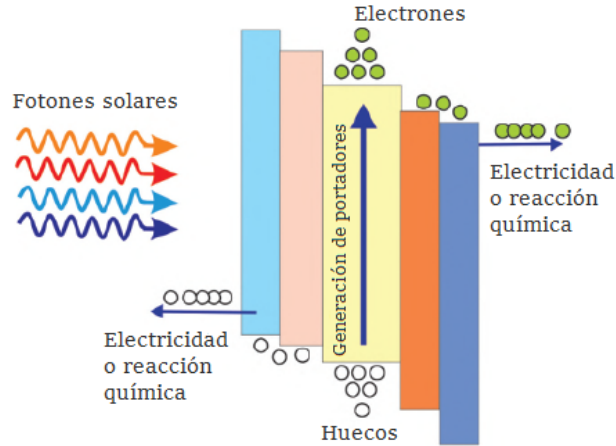


Figura 2.2: Esquema de conversión de energía solar mediante nanoheteroestructuras. (Tomado de Bisquert, 2019)

Los esquemas para la conversión de energía solar utilizando nanoestructuras de bajo costo y gran área implican la transferencia dirigida de portadores fotogenerados desde el sitio de generación hasta el paso final de producción de energía. Estos portadores utilizan varios fenómenos físicos que ocurren en los nanomateriales y en sus interfaces, incluida la acumulación, el transporte y la transferencia de portadores a través de la interfaz. El conocimiento de las reglas físicas que gobiernan tales fenómenos en relación con materiales específicos y propiedades de la interfaz es un elemento clave en el diseño futuro de dispositivos de conversión de energía basados en materiales orgánicos e inorgánicos nanoestructurados y de bajo costo. (Bisquert, 2019)

---

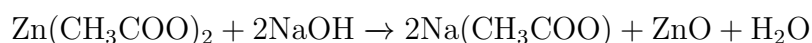
## Metodología

### 3.1. Síntesis de las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO)

Para la síntesis de las nanoestructuras de óxido de zinc se preparó una solución 0.5 M de acetato de zinc en metanol. La solución obtenida se agitó ultrasónicamente a temperatura ambiente durante 120 minutos, después de los cuales se obtuvo una solución transparente, sin precipitados ni turbidez.

Por otra parte, se preparó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 5 M y se añadió gota a gota a la solución de acetato de zinc hasta ajustar el pH al valor deseado. La solución de acetato de zinc se encontraba en agitación constante por medio de un agitador magnético sobre una plancha de calentamiento durante todo el proceso de oxidación.

La reacción química que ocurre durante la iteracción entre el acetato de zinc y el hidróxido de sodio se muestra en la siguiente ecuación:



Este procedimiento se llevó a cabo en tres ocasiones de tal manera que se obtuvieron tres soluciones precursoras con diferentes valores de pH: 9, 11 y 13.

Una vez el que se obtuvo el pH deseado, la solución se agitó ultrasónicamente durante 60 minutos a temperatura ambiente. Como resultado se obtuvieron soluciones transparentes que se conservaron en un lugar fresco, alejado de la luz solar directa durante una semana para que se completara el proceso de hidrólisis, nucleación y maduración de las nanoestructuras. Transcurrido este periodo, se asentaron en el fondo de los recipientes precipitados blancos que correspondían a las nanoestructuras de óxido de zinc. Los precipitados se filtraron mediante una técnica de filtración de vacío, y se lavaron con agua y metanol en exceso para remover la mayor cantidad de residuos/remanentes de la reacción química principal no deseados. Posteriormente, se realizaron múltiples lavados, haciendo uso de una centrifuga, hasta que el líquido sobrenadante de las tres muestras alcanzó un valor de pH 7. A continuación, los tres materiales obtenidos fueron calcinados en un horno a 500°C durante 1 hora. Finalmente, los

crisales obtenidos se pulverizaron en un mortero de agata y se conservaron en frascos ámbar.

Las principales ventajas de este método de precipitación en soluciones básicas son la simplicidad del procedimiento y el bajo costo de los reactivos. Sin embargo, la mayor desventaja es la necesidad de realizar múltiples lavados y filtrar el precipitado para asegurarse de remover completamente las impurezas provenientes del material inicial.

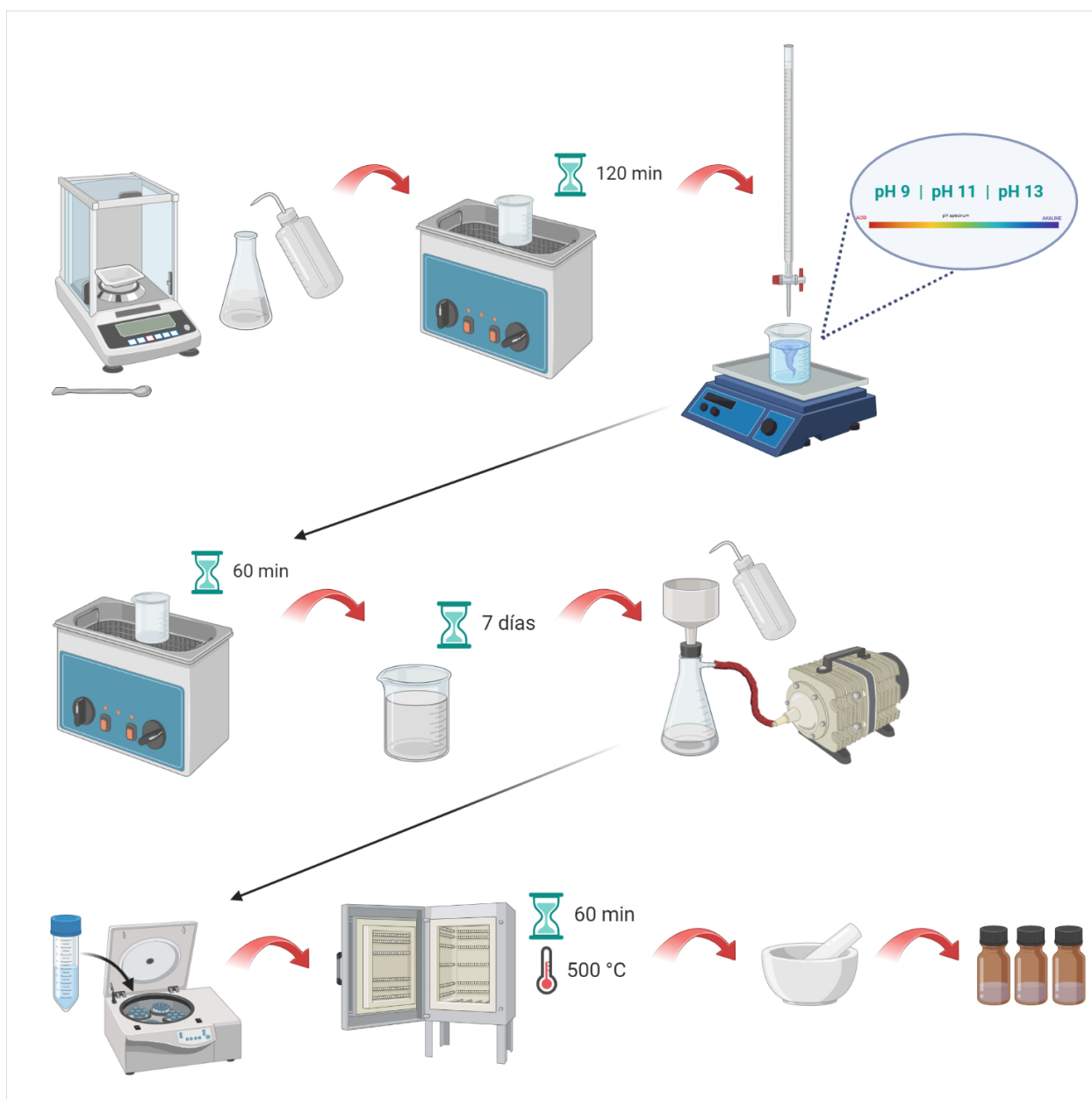


Figura 3.1: Descripción general del proceso de síntesis de las nanoestructuras de ZnO.



## 3.2. Caracterización del nanomaterial

Los materiales obtenidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), con el propósito de observar la morfología, el tamaño, la topografía y la distribución de las nanoestructuras obtenidas. Así como determinar si existían diferencias significativas de estas características entre las 3 muestras

También se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos X (XRD) para determinar las propiedades estructurales de las muestras, la estructura cristalina, el tamaño de cristalito y el parámetro de red del material.

Este se realizó bajo los siguientes parámetros estándar: posición del tubo-detector acoplado, un intervalo de medición de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , tamaño de paso de  $0.04$  paso/ $^\circ$  y tiempo de paso de  $3s$ /paso.

Se realizó una espectroscopía Raman para complementar la información estructural y de composición obtenida por XRD, para la que se empleó un laser de  $785$  nm con una potencia de  $25\%$  durante  $10$  segundos por tres repeticiones, un objetivo de  $10X$  y una rejilla holográfica de  $1200$  gr  $\cdot mm^{-1}$ .

Finalmente, para determinar el espectro de absorción de los nanomateriales y analizar sus propiedades ópticas, se realizó un análisis UV-vis en un espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific modelo *GENESYS<sup>TM</sup>* 10 S.

## 3.3. Fabricación del fotoánodo

Para la elaboración de los fotoánodos se emplearon electrodos de PET-ITO (óxido de indio y estaño, por sus siglas en inglés).

Inicialmente, se esterilizaron los electrodos sumergiéndolos en una solución de agua y etanol, se agitaron ultrasónicamente en esta solución durante  $15$  minutos, se secaron y se cubrieron con cinta de teflón. Dejando un área de  $1$  cm<sup>2</sup> sin recubrir, que sería el área en que se depositara la película del material.

Posteriormente, se pesaron los electrodos en la balanza y , se hizo lo mismo después del depósito, se llevó un registro de los datos con el fin de conocer la masa del nanomaterial en la película y poder determinar la densidad de corriente obtenida por cada gramo de material depositado.

El depósito de las nanoestructuras se realizó mediante la técnica de spray-coating. Para este procedimiento, se preparó una solución de isopropanol y Nafion en la que fue disuelto el material nanoestructurado. Se utilizó una proporción de  $10$  mL de isopropanol,  $35$   $\mu$ L de Nafion y  $6$  mg de material; para el depósito de tres películas delgadas en electrodos. Esta solución fue depositada como película delgada por medio de un aerógrafo sobre la superficie de los electrodos, colocados previamente sobre una plancha de calentamiento a  $50$   $^\circ$ C, con

la finalidad de acelerar el proceso de evaporación del alcohol y fijación del nanomaterial al electrodo. Una vez completado el depósito del nanomaterial, los electrodos se secaron en el horno a una temperatura de 65 °C durante 12 horas.

### 3.4. Evaluación del fotoánodo

Se realizaron pruebas electroquímicas para evaluar la fotocorriente y la estabilidad de los electrodos mediante un potencistato Princeton Applied Research 273A Potentiostat Galvanostat.

Las pruebas se dividieron en pruebas de fotocorriente, las cuales fueron pruebas voltamperométricas para determinar la densidad de corriente generada por las películas de cada muestra en ciclos de 1 minuto y pruebas de estabilidad para observar el decremento de la corriente en función del tiempo. Estas se realizaron para los electrodos con depósitos de las tres muestras de nanoestructuras y se compararon los resultados obtenidos para evaluar su aplicabilidad en dispositivos optoelectrónicos, como celdas solares.

Se empleó como electrolito una solución de cloruro de potasio (KCl) 1 M, un electrodo de referencia (ER) de calomel saturado y un contraelectrodo (CE) de platino. Todas las pruebas se realizaron a un potencial de circuito abierto.

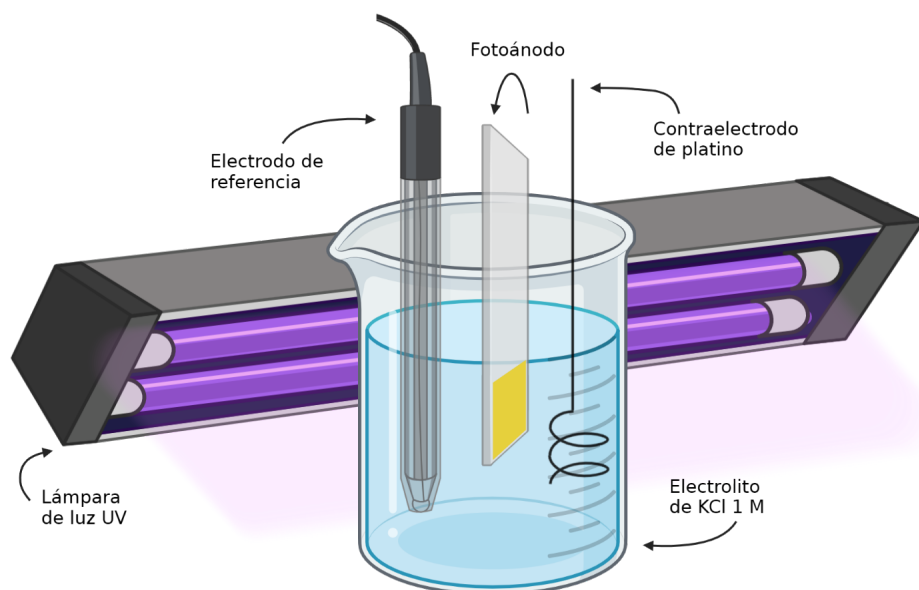


Figura 3.2: Ilustración representativa de la celda y el arreglo utilizado para llevar a cabo las pruebas electroquímicas.

# Discusión de Resultados

Una vez obtenidas las tres muestras se procedió a llevar a las caracterizaciones fisicoquímicas para estudiar sus propiedades y contrastar las particularidades de cada una.

## 4.1. Caracterización fisicoquímica

### 4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó un análisis de la morfología y del tamaño de las nanoestructuras obtenidas.

Las imágenes SEM muestran la formación de cúmulos irregulares conformados a su vez por partículas redondeadas, aglomeradas entre sí.

Como se puede observar en las imágenes obtenidas, las tres muestras de óxido de zinc presentan una morfología similar. Las nanoestructuras tienen una forma redondeada asimétrica y están distribuidas de manera heterogénea unas sobre otras.

Las imágenes SEM de la muestra de óxido de zinc preparada a pH 9 se muestran en la figura 4.1b.

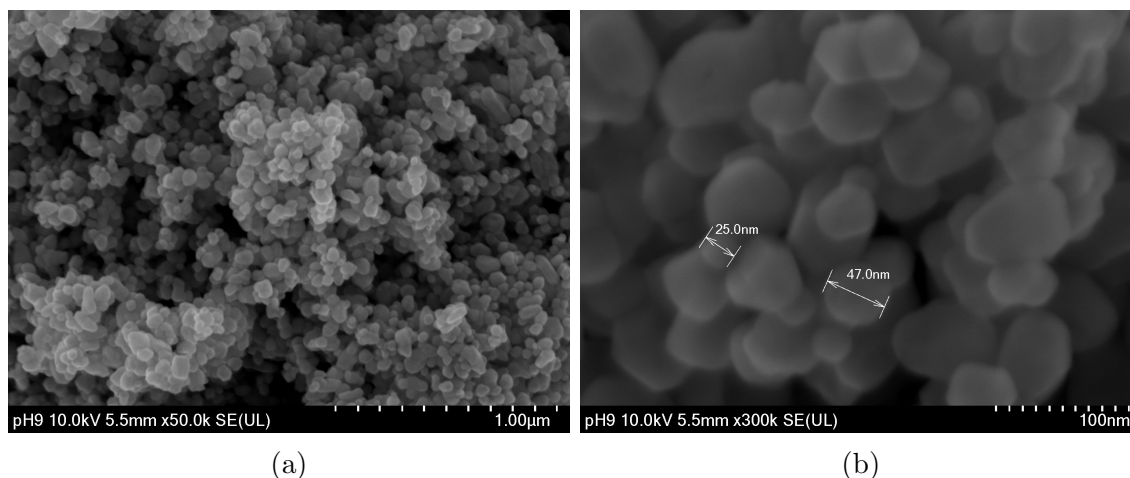


Figura 4.1: Micrografías SEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 9 a: (a) 50,000 y (b) 300,000 aumentos.

A través de esta técnica también es posible comprobar que nuestro material efectivamente se encuentra dentro de la escala nanométrica y que las muestras de los tres valores de pH tienen tamaños de partícula semejantes, que van de 20 nm a 80 nm aproximadamente, por lo que se puede apreciar en las imágenes.

Más adelante se realiza un análisis más exhaustivo respecto al tamaño del nanomaterial mediante microscopía TEM. Sin embargo, por lo que podemos observar mediante las imágenes SEM, la cantidad de hidróxido de sodio añadido en la mezcla durante la síntesis no tiene repercusiones significativas en la morfología final de las nanoestructuras. Sin embargo, sí se pueden observar cambios entre las muestras, principalmente en la aglomeración de las nanoestructuras en función del pH al que fueron preparadas. Es importante señalar que sí existe una coherencia entre las imágenes obtenidas.

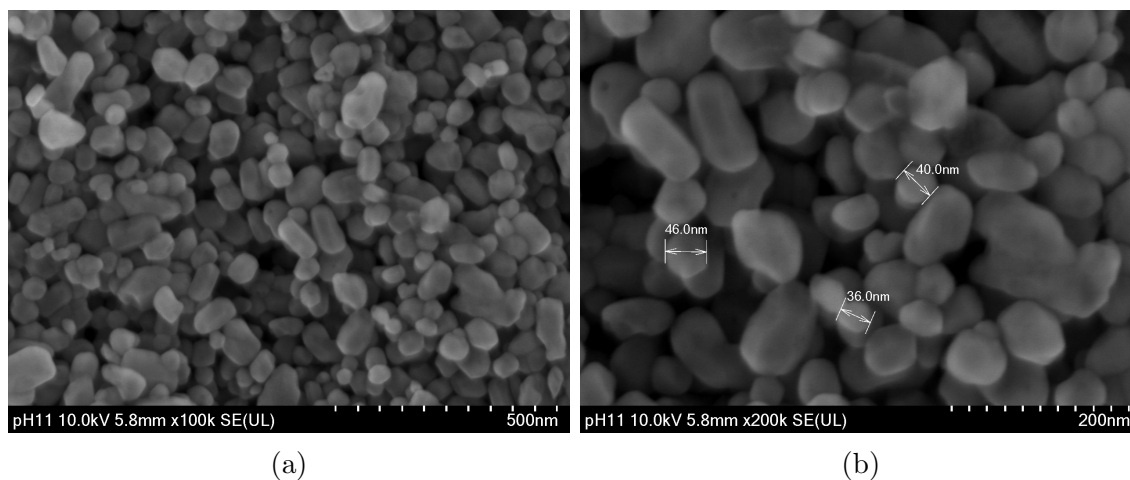


Figura 4.2: Micrografías SEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 11 magnificadas a : (a) 100,000 y (b) 200,000 aumentos.

En la figura 4.3d podemos observar que, a menores aumentos, alrededor de  $20 \mu\text{m}$ , los cúmulos de partículas de cada muestra presentan diferencias marcadas entre sí. A pesar de que tienen la misma apariencia en cuanto a la textura, para el pH 9 dichos cúmulos son más pequeños y más espaciados entre sí. Para el pH 13 son de mayor tamaño, lo que se podría atribuir a una mayor aglomeración de partículas.

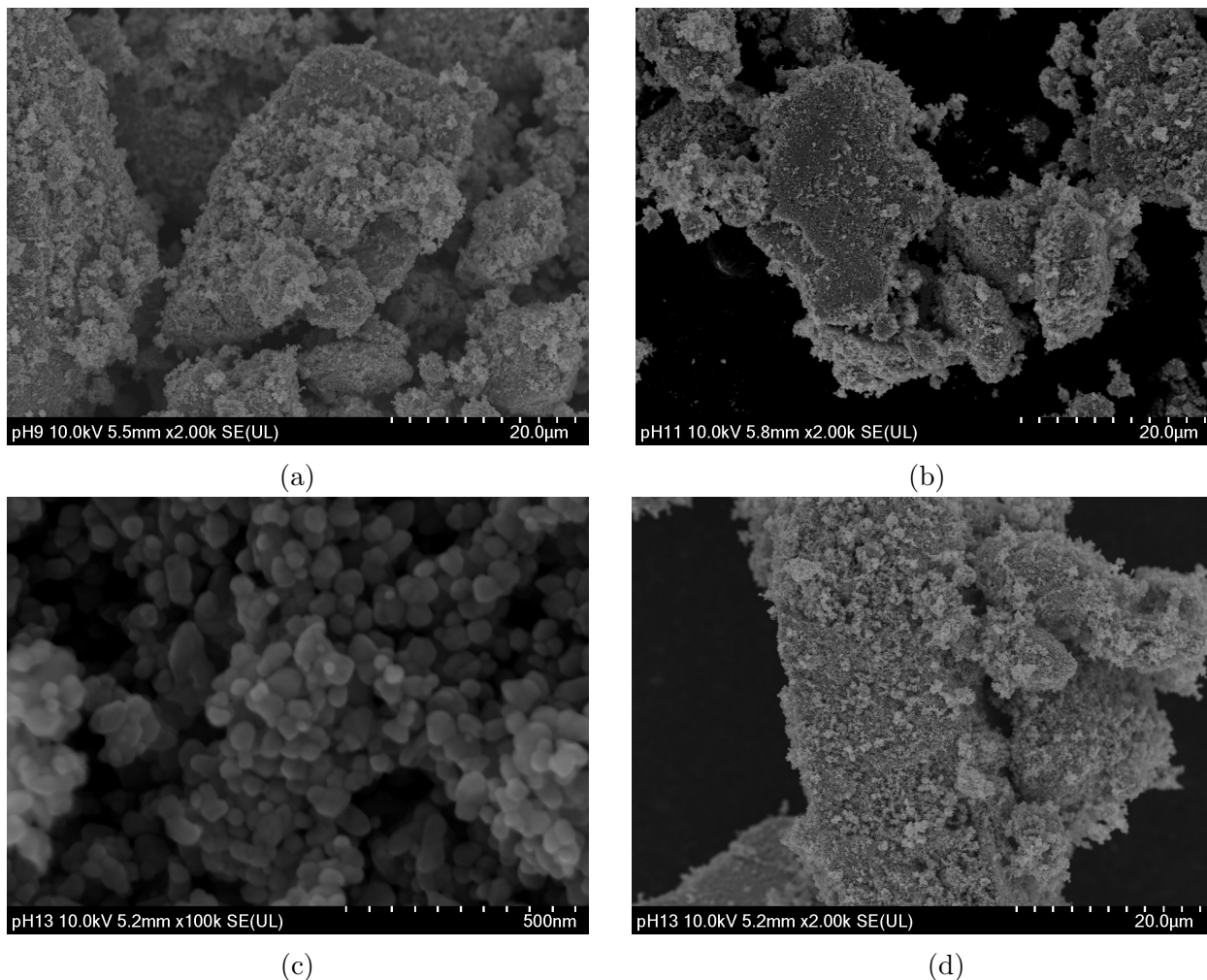


Figura 4.3: Micrografías SEM de las nanoestructuras de óxido de zinc: (a) pH 9 a 2,000 aumentos; (b) pH 11 a 2,000 aumentos; (c) y (d) ambos de pH 13 a 100,000 y 2,000 aumentos, respectivamente.

#### 4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó un análisis más detallado del tamaño de las nanoestructuras obtenidas y fue posible apreciar, con una mayor magnificación y nitidez, la morfología de los nanomateriales sintetizados. También se pretendió comprobar si existían diferencias representativas entre las muestras preparadas a diferentes valores de pH.

Las imágenes TEM confirman la formación de agrupaciones de partículas redondeadas de ZnO.

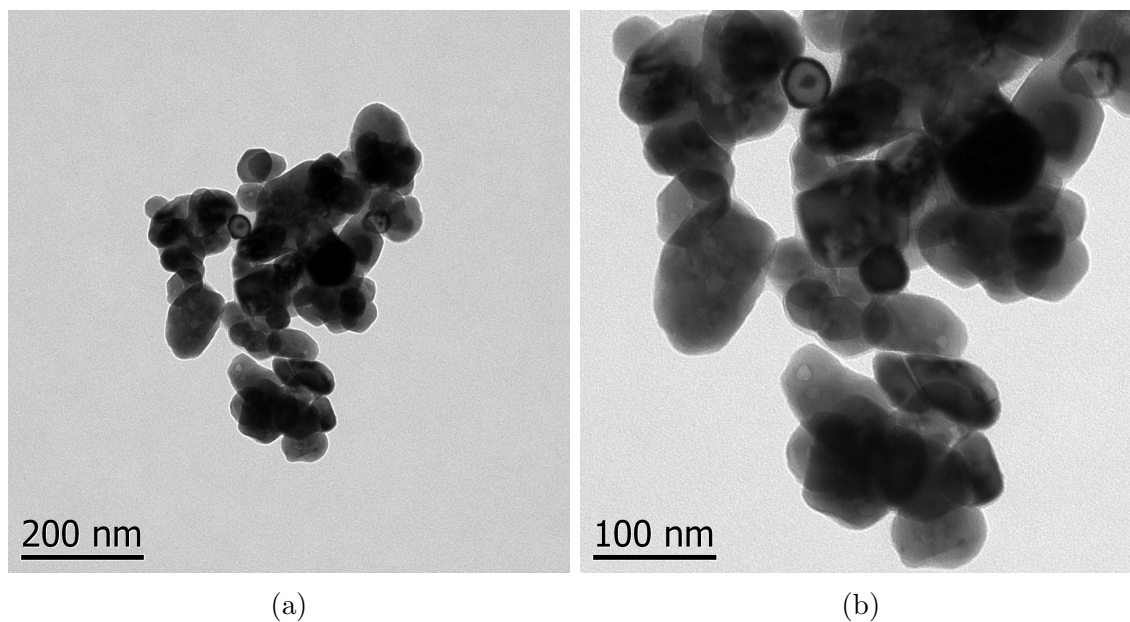
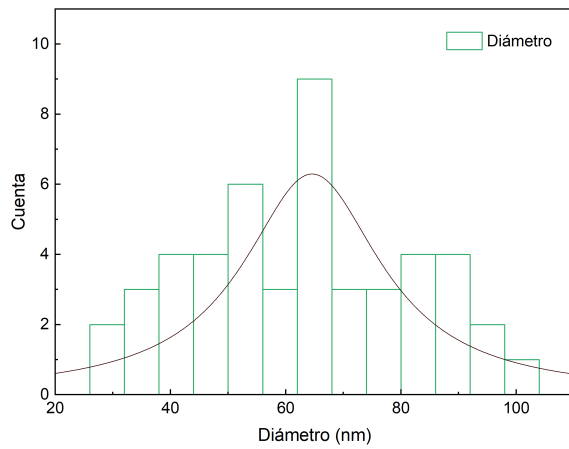
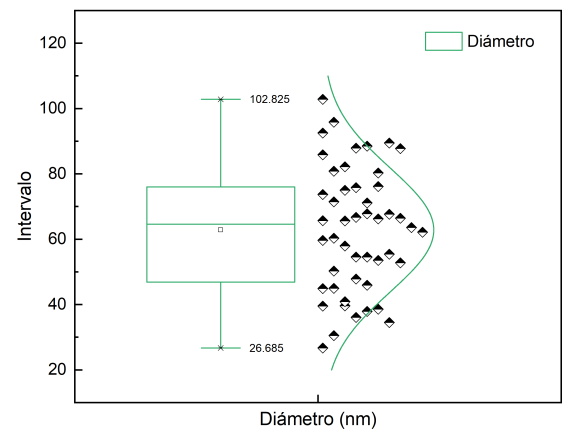


Figura 4.4: Micrografías TEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 9: (a) 200 nm y (b) 100 nm.

Con el fin de calcular un tamaño aproximado, se asumió que las nanoestructuras obtenidas poseían una forma esférica perfecta y se llevó a cabo un análisis de imágenes realizando mediciones a través del software Image J. Con los datos obtenidos mediante este procedimiento se realizaron gráficos de la distribución del tamaño del diámetro de las nanoestructuras de ZnO, los cuales se muestran en las figuras 4.5, 4.7 y 4.9. De esta manera fue posible hacer una determinación del tamaño de diámetro promedio para cada muestra.

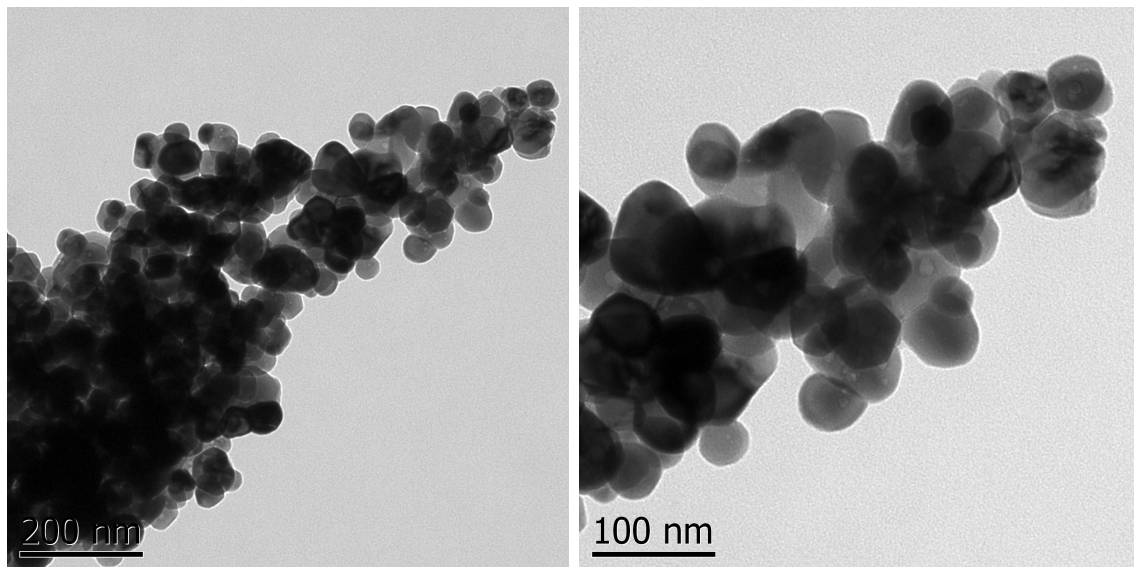


(a) Curva de distribución de tamaño.



(b) Diagrama de caja.

Figura 4.5: Análisis de distribución de tamaño del diámetro de partícula de las nanoestructuras obtenidas a pH 9.

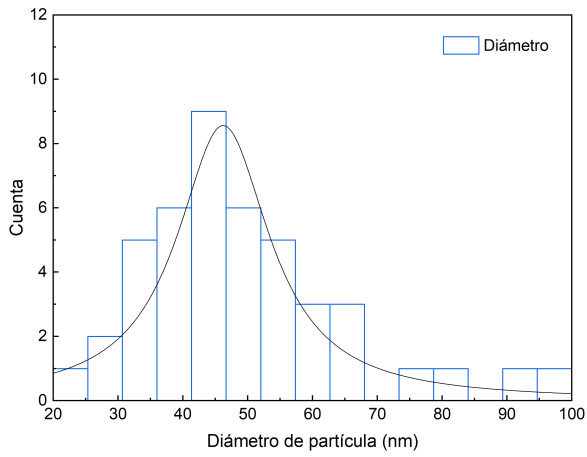


(a)

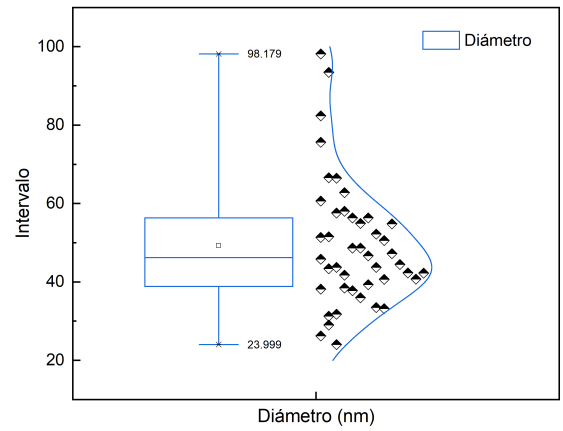
(b)

Figura 4.6: Micrografías TEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 11: (a) 200 nm y (b) 100 nm.





(a) Curva de distribución de tamaño.



(b) Diagrama de caja.

Figura 4.7: Análisis de distribución del diámetro de partícula de las nanoestructuras obtenidas a pH 11.

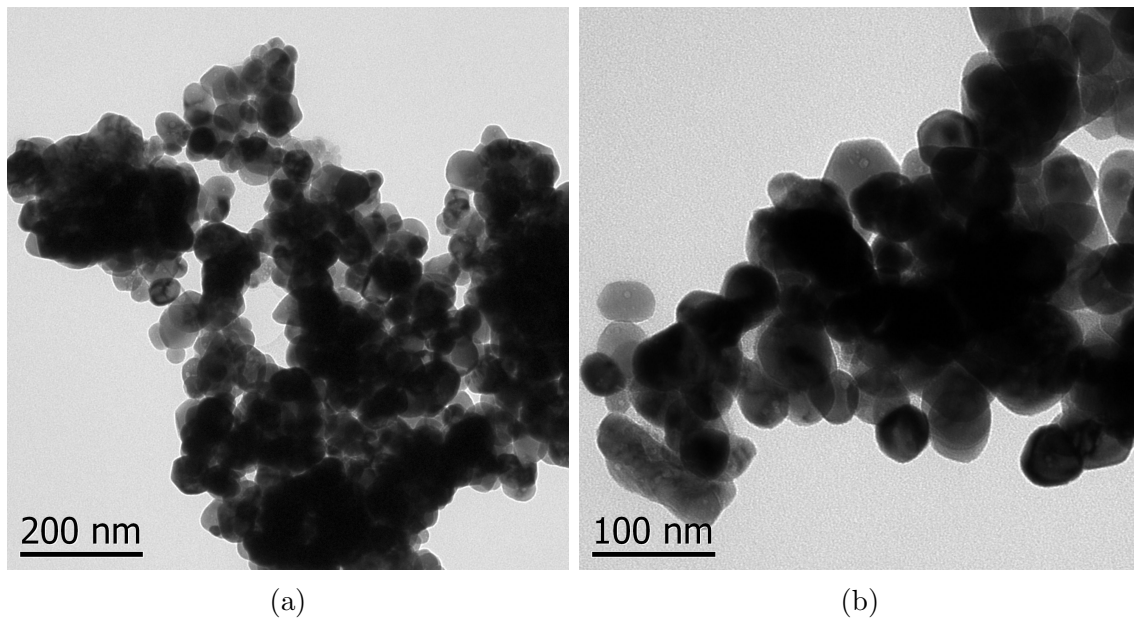
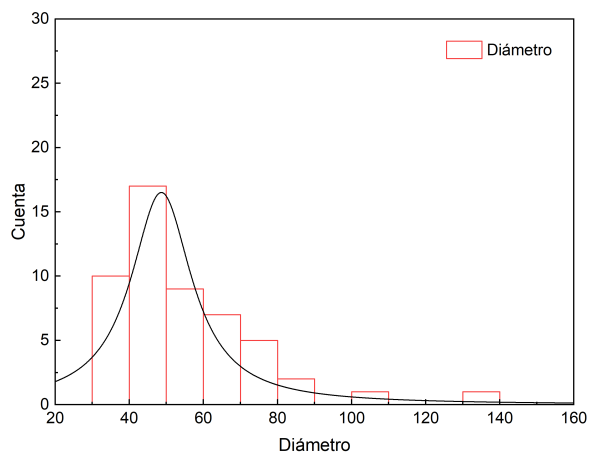
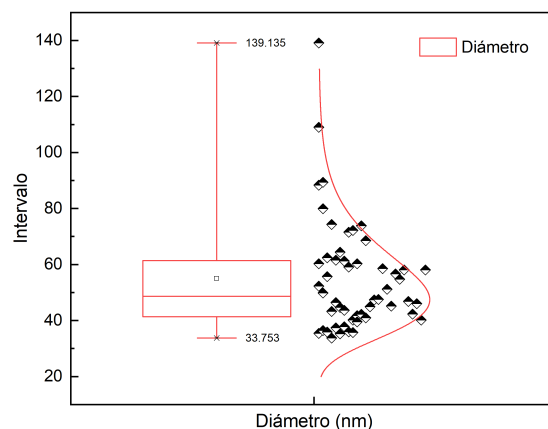


Figura 4.8: Micrografías TEM de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas a pH 13: (a) 200 nm y (b) 100 nm.



(a) Curva de distribución de tamaño.



(b) Diagrama de caja.

Figura 4.9: Análisis de distribución del diámetro de partícula de las nanoestructuras obtenidas a pH 13.

pH	Valor mínimo (nm)	Valor máximo (nm)	Moda (nm)	Promedio (nm)
9	26.68	102.82	64.58	62.81
11	23.99	98.17	46.23	49.27
13	33.75	139.13	48.65	54.94

Tabla 4.1: Tamaños de diámetro de partícula para cada valor de pH determinados a partir de imágenes TEM mediante aproximaciones utilizando el software Image J.

Como es posible observar en los datos de la tabla 4.1, se tiene una presencia predominante de partículas en el rango de 40 nm a 70 nm. Siendo las obtenidas a pH 11 las de menor tamaño, con un promedio de 49.27 nm; seguidas de las de pH 13, con un promedio de 54.94 y, finalmente, las preparadas a un valor de pH 9, con un promedio de diámetro de partícula de 62.81 nm.

Estos resultados nos demuestran que la cantidad de hidróxido de sodio añadido durante la síntesis es determinante, el decir, el grado de alcalinidad de la solución precursora influye en el tamaño final de partícula obtenida.

### 4.1.3. Difracción de rayos X (XRD)

Posteriormente, se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos X para determinar las características estructurales y cristalográficas de las nanoestructuras obtenidas. Así como identificar las diferencias entre cada muestra y contrastar los resultados con los obtenidos mediante microscopía TEM.

Los patrones de difracción de las tres nanoestructuras fueron indexados y corresponden a la fase cristalina hexagonal del óxido de zinc (estructura wurtzita), de acuerdo con la fuente ID 9004178, obtenida de la base de datos Crystallography Open Database (COD).

El patrón de difracción se muestra en la figura 4.10. Las difracciones de Bragg resultaron ser fuertes y estrechas, lo que indica que el material tiene buena cristalinidad.

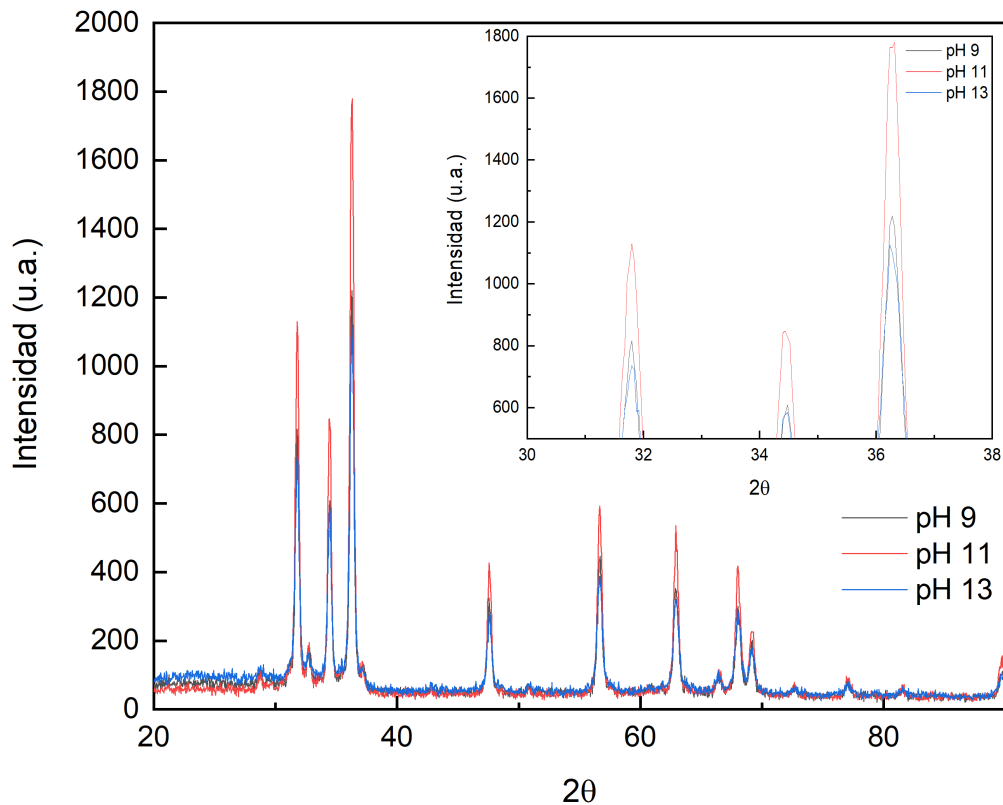


Figura 4.10: Espectro de difracción de rayos X de las nanoestructuras de óxido de zinc.

Como se sabe, la intensidad de los picos en un patrón de difracción de XRD está relacionada con la cantidad de cristales presentes en la muestra y su orientación relativa. Cuanto más

crystalino es un material y cuanto mayor la cantidad de cristales presentes en la muestra, mayor será la intensidad de los picos de difracción. En este caso, la muestra preparada a pH 11 presenta una mayor intensidad que las otras dos muestras, lo que nos indica que tiene una mayor cantidad del cristal o una mayor pureza, en comparación con las otras muestras.

Sin embargo, es importante recordar que la intensidad también puede depender de otros factores, como el tamaño de los cristales, la orientación preferencial y la calidad de la muestra preparada.

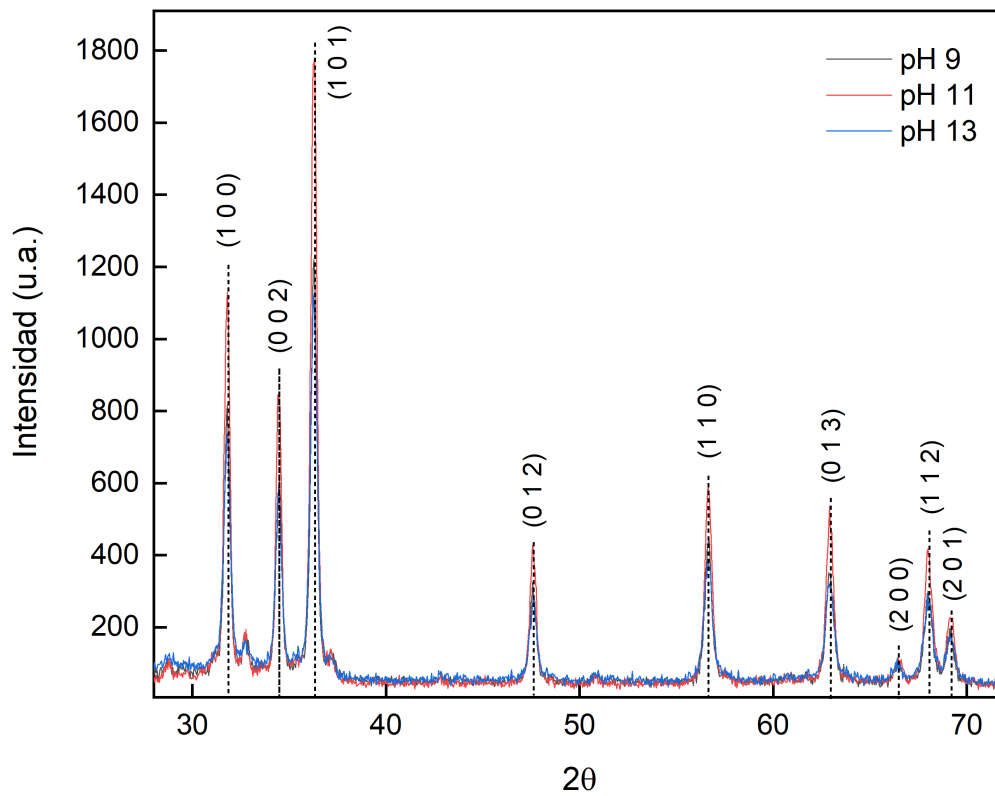


Figura 4.11: Difractograma de las tres muestras de nanoestructuras de óxido de zinc con sus difracciones de Bragg indexadas.

En la figura 4.11 es posible observar que las tres nanoestructuras exhiben un crecimiento preferencial a lo largo del plano cristalino (1 0 1) del material. Las difracciones de Bragg principales se encuentran en los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1).

## Determinación del tamaño de cristalito

Posteriormente, se emplearon los métodos de Williamson Hall y de Debye Scherrer para calcular el tamaño de cristalito de las tres muestras de nanoestructuras y determinar si los parámetros de la síntesis de cada una tenían repercusión en su tamaño. Los resultados obtenidos mediante dichos cálculos se presentan en la siguiente tabla.

Tamaño de cristalito		
Valor de pH	Debye Scherrer	Williamson Hall
pH 9	23.69 nm	22.47 nm
pH 11	24.20 nm	27.67 nm
pH 13	21.20 nm	19.23 nm

Tabla 4.2: Comparación de valores de tamaño de cristalito calculados por los métodos de Debye Scherrer y Williamson Hall.

Como es posible observar por los datos de la tabla 4.2, los resultados obtenidos por ambos métodos coinciden en que; las nanoestructuras que poseen el menor tamaño de cristalito son las que fueron obtenidas fijando los parámetros de síntesis a un pH de 13, seguidas de las correspondientes al pH 9 y, finalmente, las que poseen un mayor tamaño de cristalito son las de pH 11.

Los resultados de los cálculos de la determinación del tamaño de cristalito son congruentes con lo observado en el espectro de difracción de la figura 4.10. Puesto que a medida que el tamaño de los cristales disminuye, la intensidad de un patrón de difracción de rayos X tiende a disminuir debido al efecto de tamaño finito y a la reducción de la coherencia de los planos de difracción. En este caso, la muestra que presentó la mayor intensidad corresponde al pH 11 y es la que tiene un mayor tamaño de cristalito, seguida de la muestra a pH 9.

Cabe destacar que los cálculos por el método de Debye-Scherrer se realizaron sin considerar el error del equipo, de tal manera que podrían existir ligeras variaciones entre el valor obtenido mediante el cálculo y el valor real.

## Cálculo del parámetro de red

El óxido de zinc tiene una estructura hexagonal con parámetros de red de  $a = b = 3.250 \text{ \AA}$  y  $c = 5.206 \text{ \AA}$ , según lo reportado en la literatura.

Los parámetros de red  $a$  y  $c$  fueron calculados para los planos (100) y (002) respectivamente, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}}$$

Parámetros de red		
Valor de pH	a (Å)	c (Å)
pH 9	3.2476	5.2019
pH 11	3.2476	5.2023
pH 13	3.2475	5.2030

Tabla 4.3: Cálculo de parámetros de red para cada muestra.

#### 4.1.4. Espectroscopía Raman

A continuación, se realizó un análisis de las muestras mediante espectroscopía Raman, para contrastar la información cristalográfica y estructural obtenida por XRD. En la figura 4.12 se muestran los espectros Raman obtenidos para las tres muestras de óxido de zinc.

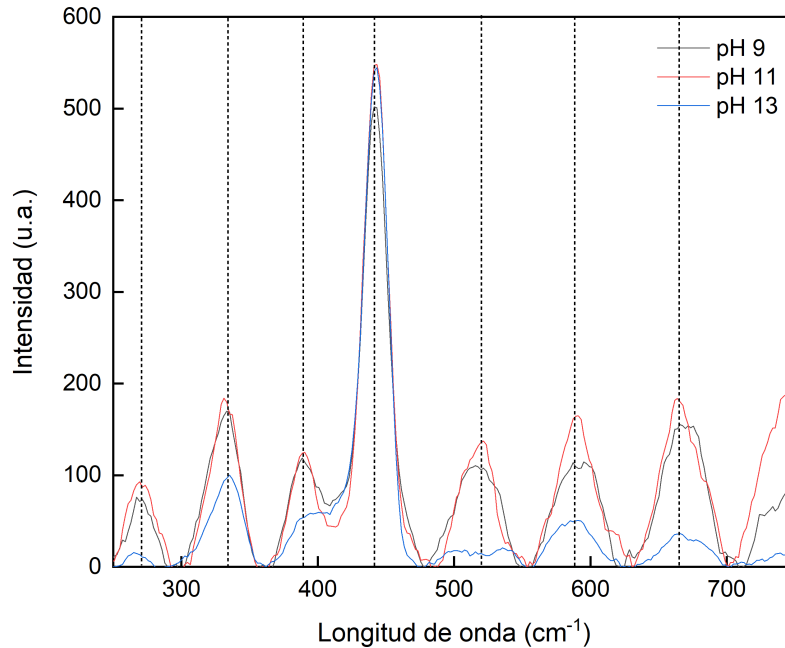


Figura 4.12: Espectro Raman de las nanoestructuras de óxido de zinc.

Como se puede observar en la figura 4.12, la muestra que presenta una mayor intensidad en todas las bandas es la correspondiente al pH 11, al igual que en los resultados obtenidos mediante XRD. La muestra preparada a pH 9 posee una intensidad casi idéntica a la que exhibe la muestra a pH 11. Sin embargo, algo muy particular es que presenta una disminución en su intensidad en el modo fundamental (la señal más intensa), aproximadamente a una longitud de onda de 440 nm. La muestra obtenida a pH 13 presenta una disminución en la intensidad de todas las señales Raman. Excepto, justamente, en la línea Raman fundamental, esta señal es tan intensa como la de la muestra de pH 11.

Esto puede deberse a diversos factores, desde la concentración de la muestra, la eficiencia de dispersión o la orientación molecular. Otro factor a considerar es la calidad de las muestras, tanto la pureza como la homogeneidad del material pueden influir en la intensidad de una señal Raman. Si una muestra contiene impurezas o defectos que absorban o dispersen la luz, esto puede ocasionar alteraciones en la intensidad de la señal.

Es posible que la muestra correspondiente al pH 11 tenga una mayor pureza que las otras dos muestras.

## Identificación de los procesos de simetría

Los procesos de simetría representan la interacción de las vibraciones moleculares con la simetría del sistema cristalino.

A través del análisis de XRD se pudo definir que el material de óxido de zinc posee una estructura cristalina de wurtzita. Como uno de los cristales uniaxiales más simples, la wurtzita pertenece al grupo espacial  $C_{6v}^4$  ( $P6_3mc$ ), con dos unidades de fórmula química por celda primitiva.

Para el cristal de ZnO perfecto, sólo los fonones ópticos en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin están involucrados en la dispersión Raman de primer orden. Los fonones ópticos en el punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin pertenecen a las siguientes representaciones irreducibles:

$$\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$$

Los fonones ópticos en el punto  $\Gamma$  corresponden a las vibraciones de la red cristalina que tienen una polarización óptica, es decir, que son sensibles a la interacción con la luz. Están asociados con modos de vibración en los cuales los átomos se desplazan en fase entre sí, produciendo cambios en el momento lineal del cristal, pero sin un cambio en el momento de la red cristalina en su conjunto. Estos modos de vibración pueden ser activados por la absorción o dispersión de fotones.

Los modos  $A_1$  y  $E_1$  son polares y se dividen en fonones transversos ópticos (TO) y longitudinales ópticos (LO), con diferentes frecuencias debido al campo eléctrico macroscópico asociado a los fonones LO. Las fuerzas interatómicas de corto alcance causan una isotropía y, debido a que las fuerzas electrostáticas dominan la anisotropía en las fuerzas de corto alcance, la división TO-LO es mayor que la división  $A_1$ - $E_1$ . Para las vibraciones de la red con simetría  $A_1$  y  $E_1$  los átomos se mueven paralela y perpendicularmente al eje  $c$ , respectivamente.

Los modos  $B_1$  son modos silenciosos, (modos inactivos Raman), los modos  $A_1$  y  $E_1$  son modos polares y son tanto Raman como infrarrojos activos, mientras que los modos  $E_2$  son no polares y son modos activos Raman.

A continuación, en la tabla 4.4, se muestran los procesos de simetría identificados de los espectros Raman de primer y segundo orden observados en las nanoestructuras de óxido de zinc y sus asignaciones.



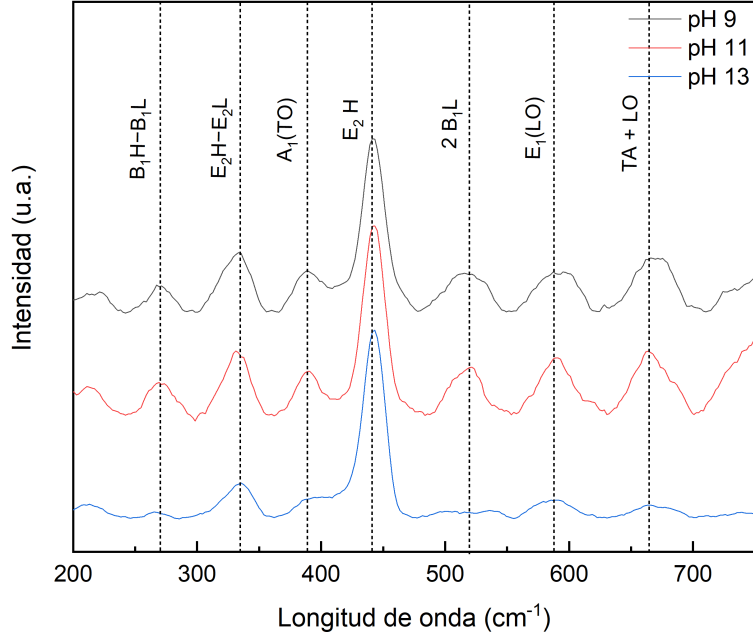


Figura 4.13: Espectro Raman de las nanoestructuras de óxido de zinc (ZnO).

Frecuencia ( $cm^{-1}$ )	Simetría	Proceso	Puntos de la zona de Brillouin
269	$A_1$	$B_1^{high} - B_1^{low}$	$\Gamma$
333	$A_1, (E_2, E_1)$	$E_2^{high} - E_2^{low}$	$\Gamma$
389	$A_1$	$A_1(TO)$	$\Gamma$
441	$E_2$	$E_2^{high}$	$\Gamma$
519	$A_1$	$2B_1^{low}$	$\Gamma$
587	$E_1$	$E_1(LO)$	$\Gamma$
664	$A_1$	$TA + LO$	$M$

Tabla 4.4: Procesos de simetría identificados del espectro Raman de las nanoestructuras de ZnO.

El espectro Raman indica modos activos de primer y segundo orden del ZnO. En las tres

muestras la línea Raman fundamental se presenta a una longitud de onda de  $441\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a la simetría  $E_2$  high. El modo  $E_2$  consta de dos modos de fonones de baja y alta frecuencia ( $E_2$  low y  $E_2$  high), que se asocian con la vibración de la subred de zinc y los átomos de oxígeno, respectivamente.

A pesar de que la intensidad presenta variaciones en cada una de las muestras, se pueden observar todas las bandas en los espectros de las tres nanoestructuras. La disminución en la intensidad de la muestra preparada a pH 13 es más significativa antes de los  $300\text{ cm}^{-1}$  y partir de los  $500\text{ cm}^{-1}$  de longitud de onda.

Como ya se mencionó, las bandas de la muestra correspondiente al pH 11 son evidentemente las más intensas. Siendo la que presentaba en el patrón de difracción de rayos X difracciones de Bragg de mayor intensidad a lo largo de todos los planos. Lo que puede ser un indicador de un grado de pureza más alto que el resto de las muestras.

#### 4.1.5. Espectroscopía UV-vis

Las propiedades ópticas de los nanomateriales de óxido de zinc se estudiaron mediante espectroscopía UV-visible. El espectro de absorción obtenido se muestra en la figura 4.14.

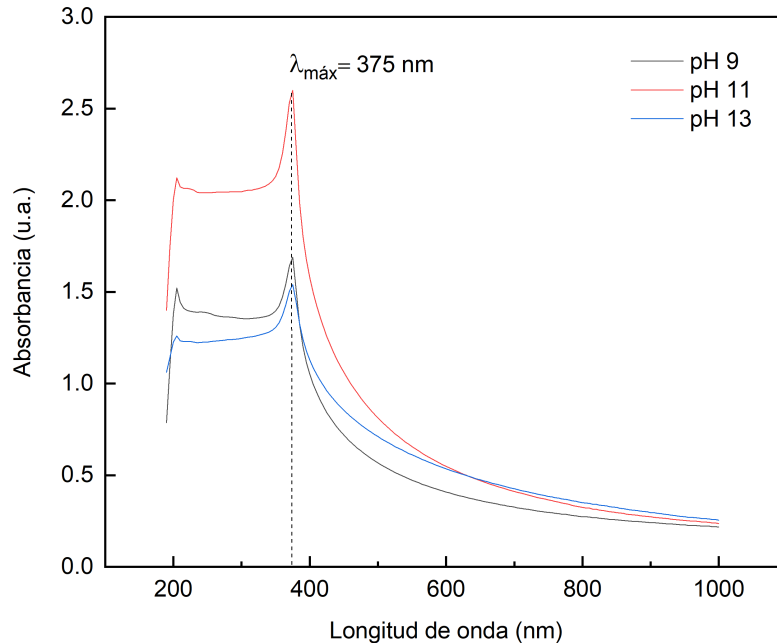


Figura 4.14: Espectro de absorción UV-Vis de las tres muestras de nanoestructuras de óxido de zinc.

En la que se puede observar una banda ancha a 375 nm de longitud de onda en el espectro de absorción, que es característico del ZnO puro. No se observaron otros picos en el espectro. El espectro UV-vis del ZnO generalmente abarca el rango de longitud de onda desde el UV cercano (200-400 nm) hasta la región del visible (400-800 nm). La absorción en la región del UV cercano está asociada con las transiciones electrónicas desde el nivel de valencia al nivel de conducción.

Como sabemos, el óxido de zinc es un semiconductor de brecha de energía directa, por lo que la absorción ocurre cuando los electrones en el estado fundamental se promueven a niveles de energía más altos. La banda de absorción generalmente se atribuye a las transiciones electrónicas desde la banda de valencia a la banda de conducción. Estas transiciones pueden involucrar excitaciones de electrones desde el nivel de energía más alto ocupado (HOMO) en la banda de valencia, hacia el nivel de energía más bajo desocupado (LUMO) en la banda de conducción.

En el espectro UV-vis del óxido de zinc, la presencia de una fuerte absorción en la región del UV cercano indica la existencia de una banda prohibida directa de energía en el material. Como es el caso de nuestro nanomaterial. La energía del band gap determina la longitud de

onda en la que ocurre la absorción. Cuanto más pequeño sea el gap, mayor será la energía absorbida y más corta será la longitud de onda correspondiente.

En las transiciones de banda prohibida directa, los electrones saltan directamente desde el nivel de valencia hasta el nivel de conducción. Estas transiciones se asocian con una alta absorción en la región del UV cercano y típicamente se observan como un pico de absorción intenso y agudo.

La presencia de defectos o impurezas en el óxido de zinc puede influir en la posición y forma de la banda de absorción. Por ejemplo, los defectos de oxígeno pueden crear niveles de energía intermedios en la brecha prohibida y dar lugar a nuevas transiciones electrónicas.

A partir del espectro de absorción se utilizó el método de Tauc para calcular el band gap óptico del material.

### Determinación del band gap óptico por el método de Tauc

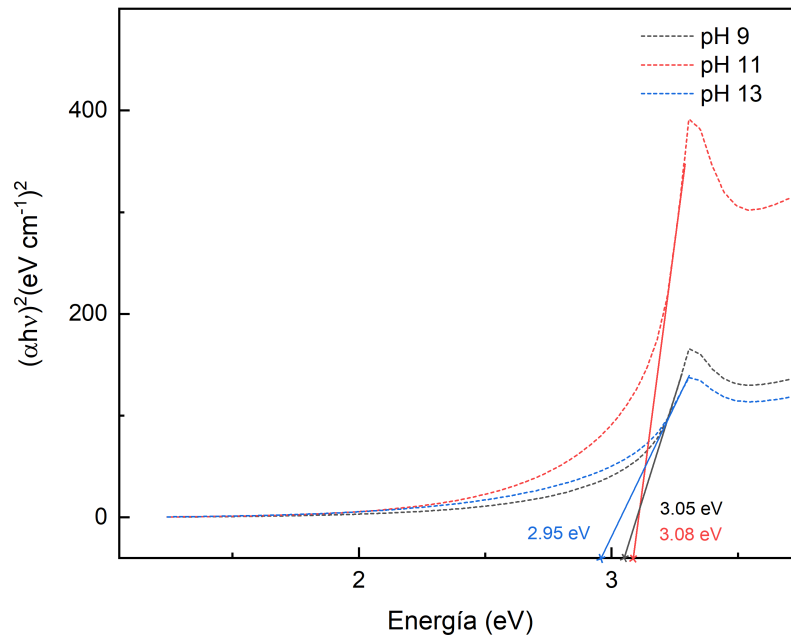


Figura 4.15: Aproximación del band gap óptico por el método de Tauc.

Aproximación por el método de Tauc	
Valor de pH	Band gap óptico
pH 9	3.05 eV
pH 11	3.08 eV
pH 13	2.95 eV

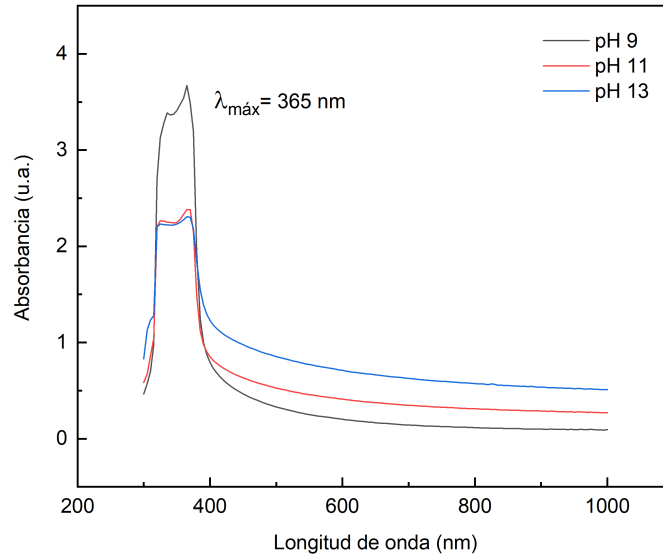
Tabla 4.5: Valores de band gap calculados para los tres materiales nanoestructurados.

El band gap óptico calculado va de 2.95 eV a 3.08 eV y se aproxima a los valores reportados en la literatura, que reportan un band gap directo de 3.3 eV para el óxido de zinc. El valor que más se acerca es el de la muestra preparada a pH 11.

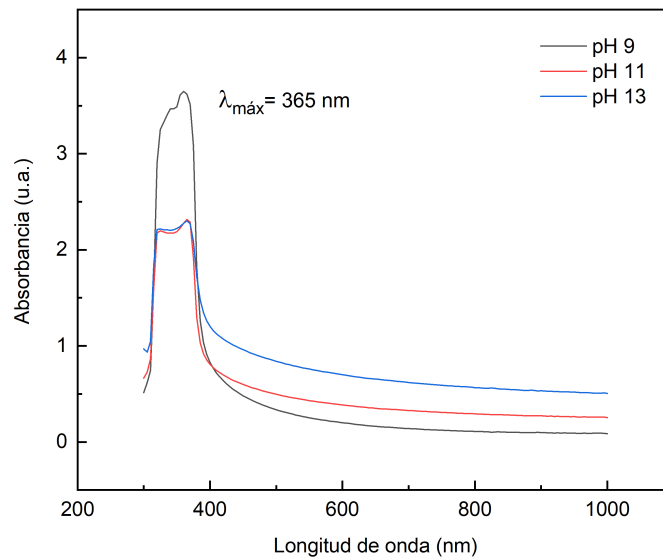
Una vez que fueron depositadas las tres muestras del material en los electrodos de PET-ITO mediante la técnica de spray-coating, se llevó a cabo un análisis a través de espectroscopia UV-vis de las películas formadas por cada material en la superficie de los electrodos de trabajo.

Estos análisis se realizaron antes y después de llevar a cabo las pruebas electroquímicas en los electrodos. De tal manera que se pudieran comparar los cambios en la curva de absorbancia producidos como resultado de la exposición de la película a las pruebas. Los espectros de absorción obtenidos previa y posteriormente a las pruebas electroquímicas se muestran en la figura 4.16. Como se puede observar en los gráficos, no existen variaciones significativas entre uno y otro.

La señal de absorción principal se presenta en todos los casos a una longitud de onda de 365 nm y no sufre cambios significativos posterior a las pruebas. La muestra preparada a pH 9 presenta un pico de absorción más intenso en ambos casos.



(a) Espectro de UV-vis previo a las pruebas de fotocorriente.



(b) Espectro UV-vis posterior a las pruebas de fotocorriente.

Figura 4.16: Espectros de UV-vis de los electrodos para cada uno de los valores de pH.

Esto es un indicador de que no tienen lugar modificaciones en las propiedades ópticas de los nanomateriales debidas a las pruebas electroquímicas. También que la degradación que

presentan al ser sometidos a las mismas, y al interactuar con el electrolito, es mínima.

## 4.2. Evaluación del fotoánodo

### 4.2.1. Propiedades observables del fotoánodo

Una vez depositados los nanomateriales mediante la técnica de spray-coating, se pudo observar la formación de una delgada capa de color blanco, ligeramente opaca, de manera uniforme sobre la superficie de los electrodos de PET-ITO.

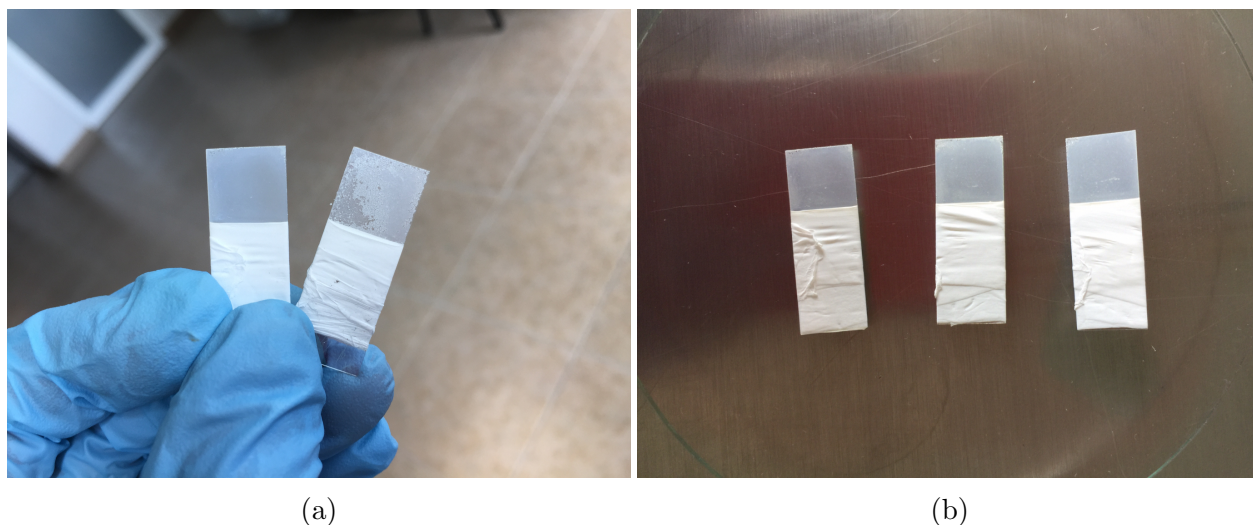


Figura 4.17: (a) Comparación entre el depósito mediante spray-coating sobre un electrodo que había sido previamente esterilizado y uno que no; (b) Electrodo con depósitos de películas delgadas de las nanoestructuras de ZnO.

A continuación, se realizó la evaluación de los electrodos con depósitos de cada una de las muestras para analizar su potencial aplicación como componentes de una celda solar.

### 4.2.2. Pruebas electroquímicas

Se analizó la respuesta producida por las películas de óxido de zinc depositadas en los electrodos al incidir radiación UV por medio de una lámpara de una longitud de onda de excitación de 365 nm, en ciclos de iluminación de 60 segundos, cumpliendo un total de 10 ciclos para las pruebas de fotocorriente y una duración de 30 minutos para las pruebas de estabilidad.

Durante una medición cronoamperométrica, se aplica un potencial constante al electrodo de trabajo y se monitorea la corriente que fluye en función del tiempo.

Las pruebas se realizaron a un potencial de circuito abierto, (OCP) por sus siglas en inglés, esto con el fin de establecer las condiciones iniciales de la celda electroquímica antes de comenzar la medición.

Durante este periodo, la corriente inicial puede estar presente debido a reacciones no deseadas en la interfaz electrodo-electrolito. Al permitir que estas reacciones alcancen un estado estacionario, se establece una línea base estable para la medición posterior. Mediante el potencial de circuito abierto, se establecen las propiedades de la interfaz electrodo-electrolito. Esto incluye la adsorción de especies electroactivas en el electrodo y la formación de una doble capa eléctrica. Estabilizar la interfaz asegura mediciones electroquímicas reproducibles y evita cambios en las propiedades electroquímicas del sistema.

Al aplicarlo se permite que cualquier corriente residual debido a reacciones no deseadas se disipe antes de la medición cronoamperométrica. Esto asegura que la corriente medida durante la medición sea principalmente atribuible a la especie electroactiva de interés y no se vea afectada por otras corrientes.

## **Pruebas de fotocorriente**

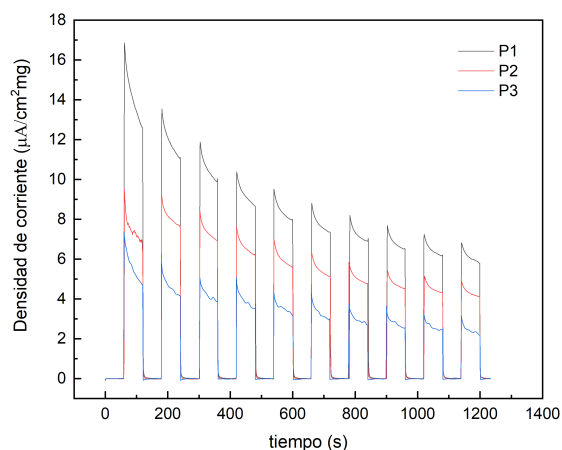
Las pruebas de fotocorriente se realizaron por un método de cronoamperometría/ voltamperometría como se describe en la metodología.

El electrodo fue colocado en un arreglo como se muestra en la figura 3.2, de tal manera que el área en la que había sido depositado el material, estuviera completamente sumergida en la solución del electrolito y este se encontrara posicionado frente a la lámpara de luz UV.

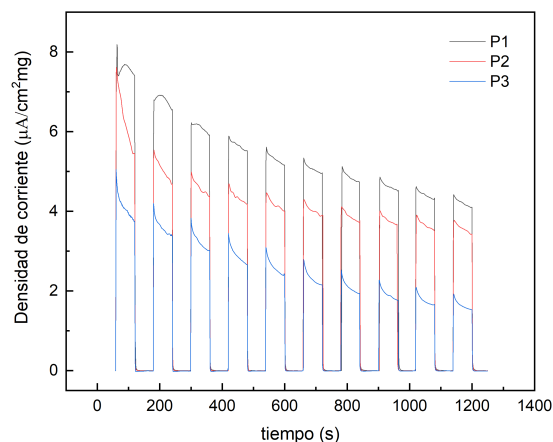
Se iniciaba la prueba fijando previamente el voltaje al que se estabilizaba el fotoánodo. Transcurridos 60 segundos, se encendía la lámpara de UV, de tal manera que se podía observar la respuesta del electrodo al ser excitado por la luz, después de 60 segundos se apagaba la lámpara. Se realizaba de la misma manera hasta completar 10 ciclos, la duración de las pruebas fue de 1200 segundos.

A continuación se muestran los gráficos elaborados a partir de los resultados de estas pruebas para los tres valores de pH. Las pruebas se realizaron por triplicado para cada valor de pH.

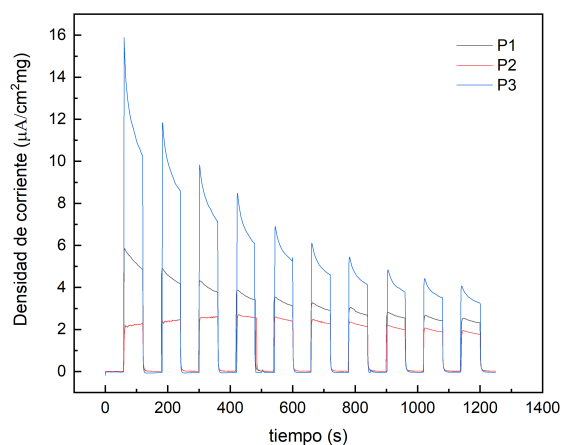




(a)



(b)



(c)

Figura 4.18: Pruebas de fotocorriente de los electrodos con depósitos de nanoestructuras preparadas a: (a) pH 9; (b) pH 11; (c) pH 13.

Como se puede apreciar en los gráficos anteriores, los electrodos que presentaron la mayor densidad de corriente, alcanzando un valor inicial de aproximadamente  $17\mu A/cm^2mg$ , fueron los construidos a partir de las nanoestructuras obtenidas a un valor de pH 9.

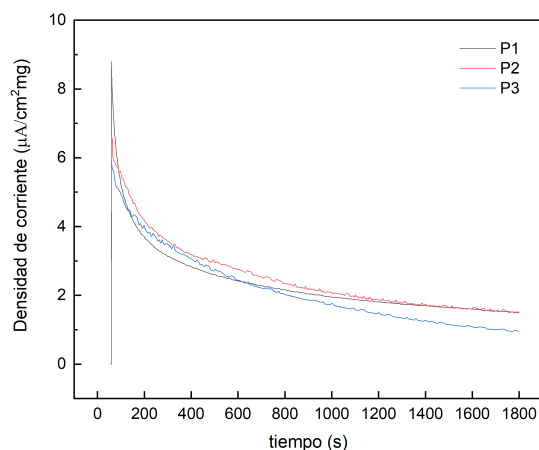
Seguidos de uno los electrodos en los que se había realizado un depósito de la muestra a pH 13, el cual tuvo un valor mayor inicial de  $15\mu A/cm^2mg$ . Sin embargo, como se puede observar, también es un electrodo de esta misma muestra el que corresponde al menor valor de densidad de corriente, al rededor de  $2\mu A/cm^2mg$ . Es decir, sólo uno alcanzó un alto valor y, de manera general, los electrodos correspondientes a las muestras obtenidas a pH 13 fueron

los más inestables, presentando significativas variaciones de densidad de corriente entre ellos durante las pruebas.

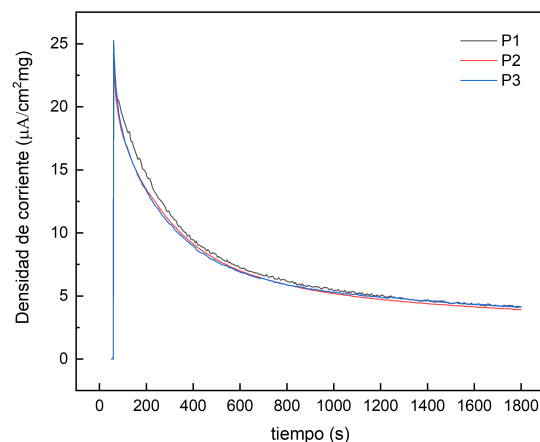
Finalmente, los resultados de las pruebas de los electrodos correspondientes a las nanoestructuras de pH 11, nos indican que fueron los que alcanzaron menores valores de densidad de corriente; sin embargo, fueron en los que se pudo observar una mayor reproducibilidad de las pruebas y coherencia entre los valores de corriente generados por los electrodos entre ellos.

## **Pruebas de estabilidad**

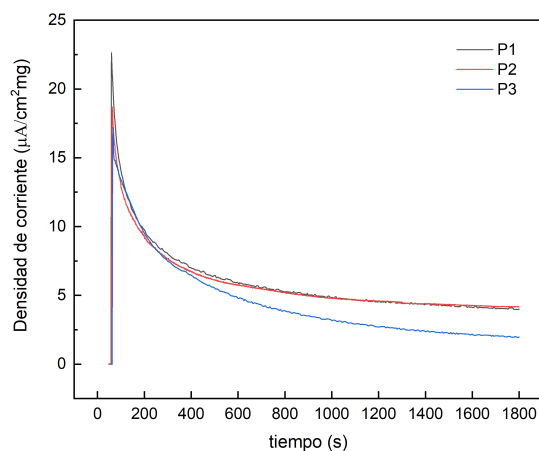
Para las pruebas de estabilidad se hacía uso del mismo arreglo que para las pruebas de fotocorriente. Del mismo modo se establecía el voltaje inicial en el potencióstato. Transcurridos los primeros 60 segundos, se encendía la lámpara de luz UV, sin embargo, a diferencia de la prueba anterior, esta permanecía encendida durante los 1800 segundos (30 min) que duraba la prueba. Esto nos proporcionaba información de cómo disminuía la densidad de corriente del electrodo en función del tiempo que permanecía en contacto con el electrolito, de su interacción con el mismo y el desgaste de la capa de material depositado.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.19: Gráficas de estabilidad de los electrodos con depósitos de óxido de zinc: (a) pH 9; (b) pH 11; (c) pH 13.

En el caso de los resultados obtenidos en las pruebas de estabilidad, se puede apreciar que existe una reproducibilidad excepcional entre los electrodos del mismo pH en todas las pruebas. En este caso, los electrodos que corresponden a los depósitos de las nanoestructuras de pH 9 son los que generan los menores valores de densidad de corriente, a diferencia de lo ocurrido en las pruebas de fotocorriente. Y también en este caso podemos observar ligeras irregularidades en las curvas de descarga, a medida que decrece la densidad de corriente generada por el material.

En el caso de los electrodos construidos con las nanoestructuras a pH 11, contrario a lo

observado en las pruebas de fotocorriente, son los que alcanzan los valores iniciales más altos de densidad de corriente, casi  $25\mu A/cm^2mg$ , y también son en los que se puede observar la mayor reproducibilidad, puesto que la estabilidad producida por cada uno de los electrodos es prácticamente la misma entre ellos.

Finalmente, en el último conjunto de electrodos, los correspondientes a la muestra de pH 13, también podemos observar un elevado valor de densidad de corriente inicial, que alcanza los  $22\mu A/cm^2mg$  y que disminuye más lentamente que la generada por los electrodos de pH 11. Cabe destacar que los electrodos más estables fueron los correspondientes a este valor de pH, debido a que la disminución de la densidad de corriente se da de manera más paulatina que en los electrodos de las otras muestras.

# Conclusiones

Se llevó a cabo de manera exitosa la síntesis de nanoestructuras de óxido de zinc por medio de una vía sol-gel, utilizando acetato de zinc e hidróxido de sodio en una solución de metanol a temperatura ambiente, y se obtuvieron tres muestras diferentes variando el parámetro del pH durante la preparación del nanomaterial. Se realizaron múltiples lavados con el fin de remover totalmente los residuos de los compuestos remanentes producidos durante la reacción.

Una vez obtenidas, las nanoestructuras resultantes se caracterizaron mediante las técnicas de microscopía SEM, TEM, difracción de rayos X, espectroscopía UV-vis y Raman.

Inicialmente, las nanoestructuras fueron estudiadas mediante microscopía SEM y el análisis permitió determinar que las muestras preparadas efectivamente se encontraban dentro de la escala nanométrica. Se pudieron observar estructuras desde 25 nm hasta 130 nm de diámetro aproximadamente.

Las imágenes obtenidas revelaron que las muestras presentaban una distribución heterogénea y predominaba una morfología redonda, alargada e imperfecta. Se pudo observar una tendencia del material a aglomerarse y la presencia de cúmulos de partículas de diferentes tamaños. Mediante este análisis se determinó que la morfología de las nanoestructuras de óxido de zinc obtenidas no estaba estrechamente relacionada con la cantidad de hidróxido de sodio añadida a la mezcla durante el proceso de la síntesis. Es decir, sin importar el pH al que fueron preparadas las muestras, se pudo observar que estas exhibían una morfología similar y se distribuían de manera aglomerada.

Enseguida se realizó un estudio más exhaustivo del tamaño y la topografía mediante microscopía TEM, las imágenes obtenidas confirmaron la formación de nanoestructuras irregularmente esféricas. Al llevar a cabo un análisis de distribución de tamaño mediante el software Image J, se obtuvo el tamaño promedio del diámetro de partícula de cada muestra. A partir de estos datos, fue posible concluir que el tamaño de partícula de las muestras sí resultaba susceptible a la cantidad de NaOH añadido, pues el rango de tamaño de partícula presentó variaciones con respecto al pH de la síntesis de cada muestra.

Los análisis de XRD permitieron confirmar la presencia de la fase de wurtzita, es decir, la estructura cristalina hexagonal correspondiente al óxido de zinc. Así como estudiar las características estructurales y determinar el tamaño de cristalito. Las difracciones de Bragg resultaron estrechas y estaban bien definidas, lo cual es un indicador de un buen nivel de cristalinidad del material. No se observaron otros picos característicos de otros materiales que correspondieran a impurezas en las muestras, lo cual demuestra un alto grado de pureza del óxido de zinc sintetizado.

Se pudo observar en el difractograma que las tres muestras presentaron un crecimiento preferencial a lo largo del plano cristalino (101), lo cual es característico del óxido de zinc. También fue posible identificar con claridad que la muestra que presentó una mayor intensidad fue la obtenida a pH 11.

Así mismo, se obtuvo el tamaño de cristalito promedio de las nanoestructuras calculado mediante dos métodos: la ecuación de Debye-Scherrer y el método de Williamson-Hall. Se encontró que los valores oscilaban entre 19 y 27 nm, siendo las nanoestructuras preparadas a pH 13 las que presentaron un tamaño de cristalito más pequeño. Lo cual resultó congruente con lo observado en el difractograma, puesto que fue la que exhibió difracciones de Bragg menos intensas. Las observaciones realizadas a través de XRD fueron consistentes con los resultados obtenidos mediante microscopía TEM.

Al realizar el análisis mediante espectroscopía UV-vis, se pudo observar en el espectro la presencia de una fuerte absorción a 375 nm de longitud de onda, en la región del UV cercano, lo cual es característico del óxido de zinc e indica la existencia de una banda prohibida directa de energía en el material. No se observaron desplazamientos hacia el rojo (redshift) ni hacia el azul (blueshift) que indicaran una disminución o un aumento en la energía del band gap, asociado a defectos o interacciones con otros materiales, ni a la tensión mecánica o la reducción del tamaño de las nanoestructuras de óxido de zinc.

A partir del espectro de absorción fue posible llevar a cabo la determinación del band gap óptico de cada una de las muestras mediante el método de Tauc. Se obtuvieron valores de 2.95 eV, 3.05 eV y 3.08 eV, para las muestras preparadas a pH 9, 11 y 13 respectivamente. El material obtenido a pH 11 presentó el band gap más cercano al valor teórico reportado para el óxido de zinc.

Posteriormente, en el análisis mediante UV-vis que se realizó a las películas delgadas de las nanoestructuras depositadas en los electrodos de PET-ITO, se pudo observar una absorción principal a 365 nm para todas las muestras, a diferencia de lo ocurrido en el espectro obtenido del análisis de polvos. En este caso, el electrodo con la película correspondiente a la muestra preparada a pH 9 presentó una mayor intensidad de absorbancia en el espectro que el resto de los electrodos.

Finalmente, se llevaron a cabo pruebas electroquímicas para estudiar la respuesta de los nanomateriales. En las pruebas de fotocorriente se pudo observar que los electrodos con depósitos de nanoestructuras obtenidas a pH 9 fueron los que generaron los niveles más elevados de densidad de corriente. Sin embargo, también resultaron ser los más inestables, según lo observado en las pruebas de estabilidad. Por otra parte, en las pruebas de estabilidad, los electrodos en los que se depositaron las películas delgadas de las muestras obtenidas a pH 13, exhibieron la mayor estabilidad. No obstante, fueron los presentaban los resultados más inconsistentes en las pruebas de fotocorriente. Los electrodos con los depósitos del nanomaterial preparado a pH 11 exhibieron la mayor reproducibilidad en las pruebas de estabilidad y, a pesar de que no generaron cantidades muy elevadas de densidad de corriente en las pruebas de fotocorriente, resultaron más constantes que los electrodos con depósitos a pH 13. Por lo que puede considerarse un desempeño más óptimo.

Con el presente trabajo se puede afirmar que las tres muestras de nanoestructuras de óxido de zinc sintetizadas fueron utilizadas exitosamente como material de electrodo para las pruebas de fotocorriente y estabilidad. Al realizar un análisis de la información obtenida es posible asegurar que la variación del pH de la solución inicial en la síntesis de las nanoestructuras de óxido de zinc ocasiona modificaciones en algunas de las propiedades de las muestras resultantes. Tales como tamaño de partícula, sus propiedades estructurales; grado de cristalinidad, tamaño de cristalito, propiedades ópticas; band gap. Todo esto tuvo repercusiones en la respuesta fotoeléctrica de los electrodos en los que se depositaron las tres muestras de nanomaterial, afectando de este modo los resultados de las pruebas de fotocorriente y de estabilidad del fotoánodo construido a partir de las mismas.

## Contribuciones y Actividades Académicas

Uno de los productos obtenidos a partir del desarrollo de este trabajo de investigación fue la participación en el Fondo de Proyectos Especiales de Rectoría (FOPER) de la Universidad Autónoma de Querétaro. El proyecto fue presentado dentro de la categoría de: "Ecología, medio ambiente y desarrollo sustentable". Con una duración de alrededor de 1 año, de marzo del 2020 a abril del 2021.

En la evaluación final del proyecto se hizo entrega de un informe técnico en el que se presentaron avances preliminares de esta investigación, lo que permitió perfeccionar el método de síntesis y la técnica de depósito de las nanoestructuras hasta definir los que fueron empleados en el presente trabajo.



---

# Bibliografía

- [AL-Asady et al., 2020] AL-Asady, Z. M., AL-Hamdani, A. H., and Hussein, M. A. (2020). Study the optical and morphology properties of zinc oxide nanoparticles. In *AIP Conference Proceedings*, volume 2213, page 020061. AIP Publishing LLC.
- [Al-Tameemi and Chukin, 2016] Al-Tameemi, M. A. and Chukin, V. V. (2016). Global water cycle and solar activity variations. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 142:55–59.
- [Alharbi and Kais, 2015] Alharbi, F. H. and Kais, S. (2015). Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43:1073–1089.
- [Aslinjensipriya et al., 2020] Aslinjensipriya, A., Narmadha, S., Deepapriya, S., John, D. R., Grace, I. S., Reena, R. S., Chamundeeswari, A., Jose, M., and Jerome, D. S. (2020). Synthesis and characterization of zno nanoparticles by novel sol gel technique. In *AIP Conference Proceedings*, volume 2244, page 070013. AIP Publishing LLC.
- [Blaschke et al., 2013] Blaschke, T., Biberacher, M., Gadocha, S., and Schardinger, I. (2013). ‘energy landscapes’: Meeting energy demands and human aspirations. *biomass and bioenergy*, 55:3–16.
- [Cuscó et al., 2007] Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibanez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B., and Callahan, M. J. (2007). Temperature dependence of raman scattering in zno. *Physical Review B*, 75(16):165202.
- [Dom et al., 2020] Dom, R., Govindarajan, S., Joshi, S. V., and Borse, P. H. (2020). A solar-responsive zinc oxide photoanode for solar-photon-harvester photoelectrochemical (pec) cells. *Nanoscale Advances*, 2(8):3350–3357.
- [Droepenu et al., 2022] Droepenu, E. K., Wee, B. S., Chin, S. F., Kok, K. Y., and Maligan, M. F. (2022). Zinc oxide nanoparticles synthesis methods and its effect on morphology: A review. *Biointerface Res. Appl. Chem*, 12:4261–4292.

- [Egerton et al., 2005] Egerton, R. F. et al. (2005). *Physical principles of electron microscopy*, volume 56. Springer.
- [Galsin, 2019] Galsin, J. S. (2019). Crystal structure of solids. *Solid State Physics*, pages 1–36.
- [García García et al., 2023] García García, L. E., García Naranjo, M. L., Baquero Torres, M. I., Cardona Acevedo, M., Soto Vallejo, I., Amaya Castaño, G. C., Cardona Lozano, A. M., Fernandez Jaramillo, A. M., Esteban Torres, A., Jaramillo Marín, C., et al. (2023). Cambio climático y cuidado de la naturaleza.
- [Geetha and Mallika, 2015] Geetha, A. and Mallika, J. (2015). Synthesis and characterization of zno nanoparticles. *A Journal of Science and Technology*, 3(2):72–76.
- [Hamed et al., 2018] Hamed, N. M., EL-Bialy, A., Hamed, S., El-Mongy, A., et al. (2018). Spectroscopic studies of nanometric zinc oxide. *Journal of Scientific Research in Science*, 35(part 1):287–297.
- [Hart, 2015] Hart, M. (2015). *Hubris: The troubling science, economics, and politics of climate change*. Lulu. com.
- [Herrando and Markides, 2016] Herrando, M. and Markides, C. N. (2016). Hybrid pv and solar-thermal systems for domestic heat and power provision in the uk: Techno-economic considerations. *Applied energy*, 161:512–532.
- [Huang et al., 2003] Huang, Y., Liu, M., Li, Z., Zeng, Y., and Liu, S. (2003). Raman spectroscopy study of zno-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. *Materials Science and engineering: B*, 97(2):111–116.
- [Jasim, 2015] Jasim, K. E. (2015). Quantum Dots Solar Cells. *Solar Cells - New Approaches and Reviews*.
- [Kabir et al., 2018] Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., and Kim, K.-H. (2018). Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:894–900.
- [Kahouli et al., 2015] Kahouli, M., Barhoumi, A., Bouzid, A., Al-Hajry, A., and Guermazi, S. (2015). Structural and optical properties of zno nanoparticles prepared by direct precipitation method. *Superlattices and Microstructures*, 85:7–23.
- [Khadtare et al., 2015] Khadtare, S. S., Ware, A. P., Salunke-Gawali, S., Jadkar, S. R., Pingale, S. S., and Pathan, H. M. (2015). Dye sensitized solar cell with lawsone dye using a zno photoanode: experimental and td-dft study. *RSC Advances*, 5(23):17647–17652.
- [Khoshhesab et al., 2011] Khoshhesab, Z. M., Sarfaraz, M., and Asadabad, M. A. (2011). Preparation of zno nanostructures by chemical precipitation method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41(7):814–819.

- [Kulkarni and Shirsat, 2015] Kulkarni, S. S. and Shirsat, M. D. (2015). Optical and structural properties of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Advanced Research in Physical Science*, 2(1):14–18.
- [Kumar et al., 2014] Kumar, S., Singh, F., and Kapoor, A. (2014). Synthesis and characterization of nano-crystalline zno quantum dots via sol–gel route for dye-sensitized solar cells. *IJEECE*, 4:25–9.
- [Kusch-Brandt, 2019] Kusch-Brandt, S. (2019). Urban renewable energy on the upswing: A spotlight on renewable energy in cities in ren21’s “renewables 2019 global status report”.
- [Li et al., 1999] Li, W.-J., Shi, E.-W., Zhong, W.-Z., and Yin, Z.-W. (1999). Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of crystal growth*, 203(1-2):186–196.
- [Lin et al., 2005] Lin, K.-F., Cheng, H.-M., Hsu, H.-C., Lin, L.-J., and Hsieh, W.-F. (2005). Band gap variation of size-controlled zno quantum dots synthesized by sol–gel method. *Chemical Physics Letters*, 409(4-6):208–211.
- [Liu et al., 2016] Liu, H., Huang, Z., Wei, S., Zheng, L., Xiao, L., and Gong, Q. (2016). Nano-structured electron transporting materials for perovskite solar cells. *Nanoscale*, 8(12):6209–6221.
- [Luqman et al., 2015] Luqman, M., Ahmad, S. R., Khan, S., Ahmad, U., Raza, A., Akmal, F., et al. (2015). Estimation of solar energy potential from rooftop of punjab government servants cooperative housing society lahore using gis. *Smart Grid and Renewable Energy*, 6(05):128.
- [Mahmood et al., 2018] Mahmood, K., Khalid, A., and Mehran, M. T. (2018). Nanostructured zno electron transporting materials for hysteresis-free perovskite solar cells. *Solar Energy*, 173:496–503.
- [Marquina et al., 2007] Marquina, J., Power, C., and González, J. (2007). Raman scattering on zno nanocrystals. *Revista Mexicana de Física*, 53(7):170–173.
- [Mohanty et al., 2015] Mohanty, P., Muneer, T., Gago, E. J., and Kotak, Y. (2015). Solar radiation fundamentals and pv system components. In *Solar Photovoltaic System Applications: A Guidebook for Off-Grid Electrification*, pages 7–47. Springer.
- [Ouslimane et al., 2021] Ouslimane, T., Et-Taya, L., Elmaimouni, L., and Benami, A. (2021). Impact of absorber layer thickness, defect density, and operating temperature on the performance of mapbi3 solar cells based on zno electron transporting material. *Heliyon*, 7(3):e06379.
- [Quaschnig, 2005] Quaschnig, V. (2005). Understanding renewable energy systems: Earthscan. *Renewable energy*, 3:224–228.

- [Ramos-Ruiz et al., 2017] Ramos-Ruiz, A., Wilkening, J. V., Field, J. A., and Sierra-Alvarez, R. (2017). Leaching of cadmium and tellurium from cadmium telluride (cdte) thin-film solar panels under simulated landfill conditions. *Journal of hazardous materials*, 336:57–64.
- [Renau-Piqueras and Faura, 1994] Renau-Piqueras, J. and Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido.
- [Sampaio and González, 2017] Sampaio, P. G. V. and González, M. O. A. (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:590–601.
- [Singh and Haque, 2016] Singh, N. and Haque, F. Z. (2016). Synthesis of zinc oxide nanoparticles with different ph by aqueous solution growth technique. *Optik*, 127(1):174–177.
- [Skoog et al., 2008] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., et al. (2008). *Principios de análisis instrumental*. CENGAGE Learning.
- [Sufyan et al., 2021] Sufyan, M., Mehmood, U., Gill, Y. Q., Nazar, R., and Khan, A. U. H. (2021). Hydrothermally synthesize zinc oxide (zno) nanorods as an effective photoanode material for third-generation dye-sensitized solar cells (dsscs). *Materials Letters*, 297:130017.
- [Villamar, 2016] Villamar, J. H. (2016). Energías renovables en el iie, punto de apoyo para la transición energética de México. In *Instituto de Investigaciones Eléctricas*.
- [Vittal and Ho, 2017] Vittal, R. and Ho, K.-C. (2017). Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 70:920–935.
- [Wahab et al., 2009] Wahab, R., Ansari, S., Kim, Y. S., Song, M., and Shin, H.-S. (2009). The role of ph variation on the growth of zinc oxide nanostructures. *Applied Surface Science*, 255(9):4891–4896.
- [Xiong et al., 2007] Xiong, G., Pal, U., and Serrano, J. G. (2007). Correlations among size, defects, and photoluminescence in zno nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 101(2):024317.
- [Zhang et al., 2009] Zhang, R., Yin, P.-G., Wang, N., and Guo, L. (2009). Photoluminescence and raman scattering of zno nanorods. *Solid State Sciences*, 11(4):865–869.
- [Zhou et al., 2007] Zhou, J., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, Y., and Yang, L. (2007). Size-controlled synthesis of zno nanoparticles and their photoluminescence properties. *Journal of luminescence*, 122:195–197.

# Anexos

Este es un capítulo complementario en donde se presenta información relevante en relación a conceptos importantes tomados en cuenta en la discusión de resultados. Así como los fundamentos de las técnicas empleadas en la caracterización fisicoquímica de materiales llevada a cabo y los métodos utilizados para la realización de los cálculos en este trabajo de investigación.

## A.1. Microscopía

La mayor parte de la información de resolución superior se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopía electrónica. Los dos más importantes son la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión. Los métodos de microscopía electrónica de barrido y de transmisión tienen muchas similitudes, pero se puede pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano.

### A.1.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre una gran diversidad de superficies de sólidos. El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) cuyo diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual.

Al mismo tiempo, la intensidad de corriente es disminuida, lo que implica una menor cantidad de electrones primarios. El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra. En la interacción del haz electrónico

con la superficie se producen electrones secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un centelleador, donde cada electrón dará origen a varios fotones.

Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador, en donde cada fotón dará origen a un fotoelectrón que produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de electrones secundarios. Lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los electrones secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos electrones.

Los electrones secundarios, previo paso por un videoamplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos sobre cuya pantalla se producirá la imagen. De los tipos de señales solamente interesan las debidas a los electrones secundarios y a los reflejados, ya que son éstas las que serán recogidas por el detector y, finalmente, visibles en la pantalla.

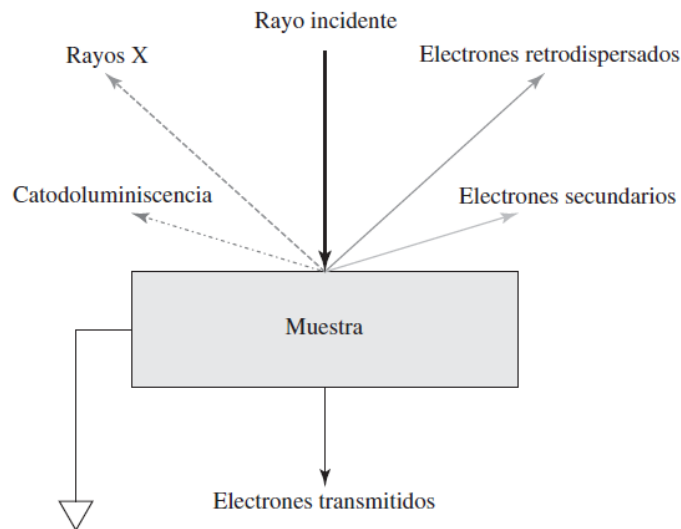


Figura A.1: Representación de algunas de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido.

La resolución de la imagen está determinada por dos factores: la distribución espacial de los electrones secundarios generados y la subsecuente salida de estos electrones hacia la superficie. Se ha mencionado la existencia de dos tipos de electrones secundarios (SE): Los SE1 que se generan por el haz electrónico incidente y los SE2. Mientras que la señal SE1 se genera dentro de un círculo de pocos nm formado alrededor del punto de impacto del haz, la señal SE2 se produce dentro del volumen total de interacción del haz con la muestra.

Sin embargo, cuando el SEM trabaja con suficiente energía, la contribución de los SE2 es independiente de la posición del haz incidente y la imagen se forma de la variación espacial

de los SEI. Mientras que la visibilidad (o contraste) de esta variación se puede ver afectada por la presencia de la señal de SE2, su resolución espacial no se ve afectada.

### **A.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de imagen avanzada que utiliza un haz de electrones en lugar de luz visible para visualizar estructuras a escalas extremadamente pequeñas, a menudo a nivel subatómico. Los electrones son acelerados a velocidades cercanas a la velocidad de la luz y dirigidos hacia la muestra. A medida que los electrones atraviesan la muestra, interactúan con los átomos y generan una variedad de señales, incluyendo electrones transmitidos, dispersados y absorbidos.

Los electrones transmitidos a través de la muestra se recopilan y se utilizan para formar una imagen. Estos electrones interactúan con la muestra de manera diferente según su densidad y composición. Los que atraviesan regiones más densas de la muestra se dispersan menos y llegan al detector con mayor intensidad, lo que crea contrastes en la imagen.

La microscopía TEM puede lograr una resolución extremadamente alta, lo que significa que puede revelar detalles finos y estructuras a nivel atómico. La resolución se limita por la longitud de onda de los electrones, mucho más corta que la luz visible, lo que permite resolver estructuras más pequeñas. Una limitación del TEM es que, a menos que la muestra sea muy delgada, los electrones se dispersan fuertemente dentro de la muestra, o incluso se absorben en lugar de transmitirse.

## **A.2. Difracción de rayos X**

La difracción es un fenómeno físico característico de todo tipo de ondas (electromagnéticas, sonoras, rayos X) el cual consiste en la dispersión de las ondas cuando estas interactúan con un objeto.

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos.

### **A.2.1. Determinación del tamaño de cristalito**

**Ecuación de Debye-Scherrer**

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$L = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

Donde

$L$  = Tamaño de cristalito (nm).

$k$  = Constante de Scherrer, depende de la forma de las partículas del material.

$\beta$  = Ancho medio de difracción de Bragg.

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X ( $\text{\AA}$ ).

$\theta$  = Posición angular de la refracción de Bragg.

## Método de Williamson-Hall

Interpolación de una relación de ángulos de todos los picos.

$$\beta_{total} \cos \theta = C_{\epsilon} \sin \theta + \frac{K\lambda}{L}$$

Parámetro de red

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$

### A.2.2. Estructura cristalina wurtzita

La estructura de wurtzita tiene una simetría hexagonal básica. Se puede considerar que está formada por la penetración de dos redes hcp, estructura hexagonal compacta, por sus siglas en inglés (hexagonal close-packed structure). Las dos redes hcp tienen el mismo eje (eje  $a_3$ ) pero una de ellas está desplazada con respecto a la otra, como se puede observar en la figura A.2b.



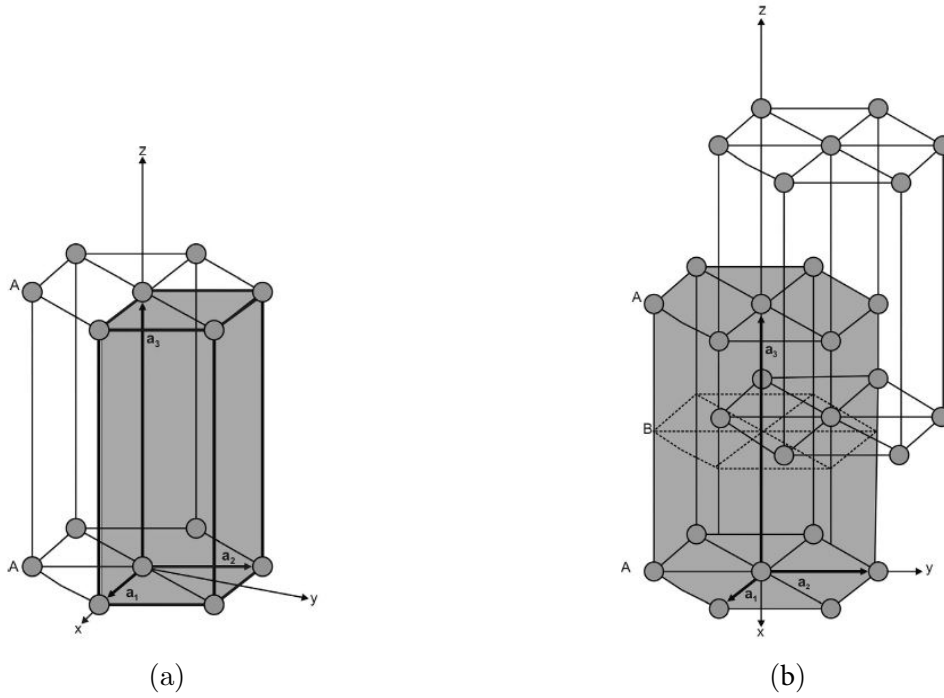


Figura A.2: Ilustraciones de (a) la celda unitaria y la celda primitiva (región sombreada) de una estructura hexagonal con vectores primitivos  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ ; (b) la penetración de dos estructuras hexagonales en la formación de la celda unitaria de una estructura hexagonal compacta (hcp).

La estructura de wurtzita puede considerarse como una estructura hcp con una base de dos átomos. El vector primitivo a lo largo de  $a_3$  tiene una longitud de  $3/8$  veces el vector  $a_3$ , es decir,  $(3/8) a_3$ . En la estructura de wurtzita, los átomos también están dispuestos con simetría tetraédrica, es decir, un átomo tiene cuatro átomos de 1NN de otro tipo y doce átomos de 2NN del mismo tipo.

En la estructura de wurtzita, hay cuatro átomos por celda unitaria, por lo tanto, el volumen promedio por átomo en la estructura de wurtzita está dado por  $\frac{\sqrt{3}}{8} a^2 c$ . Esta estructura tiene simetría uniaxial y varios cristales piezoeléctricos y piroeléctricos poseen esta estructura.

### A.3. Espectroscopía

El principio de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se desean determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio.

### A.3.1. Espectroscopía por absorción molecular ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía por absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Se basa en la medición de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de soluciones que están en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria de  $b$  cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Beer:

$$A = -\log T = \epsilon bc$$

La radiación con un rango de longitudes de onda se dirige a través de una muestra de interés, y un detector registra qué longitudes de onda fueron absorbidas y en qué medida ocurrió la absorción.

### A.3.2. Absorbancia y transmitancia

Cuando la luz incide en un objeto, este puede absorberla, normalmente porque la longitud de onda de la luz absorbida corresponde a una excitación electrónica en el objeto. El resto de la luz se transmite, es decir, atraviesa el objeto. En un espectrofotómetro, la transmitancia se mide dividiendo el espectro de intensidad de la luz transmitida a través de una muestra ( $I$ ) por el espectro de intensidad de la luz transmitida a través del blanco ( $I_0$ ).

Donde

$I$  = Intensidad de la luz transmitida.

$I_0$  = Intensidad de la luz incidente.

$\beta$  = Ancho medio de difracción de Bragg.

$l$  = Longitud de onda de los rayos.

Por lo regular, la transmitancia y la absorbancia, no pueden medirse en el laboratorio porque la solución del analito debe estar en un recipiente transparente. Como se muestra en la figura A.3, la reflexión se presenta en las dos interfases aire/pared del recipiente y en las dos interfases pared/solución. La atenuación del haz resultante es importante y puede ocurrir como consecuencia de la dispersión causada por moléculas grandes y, a veces, porque lo absorben las paredes del recipiente. Para compensar todos estos efectos, la potencia del haz transmitido por la solución del analito se compara con la potencia del haz transmitido por una celda idéntica que contiene sólo solvente.

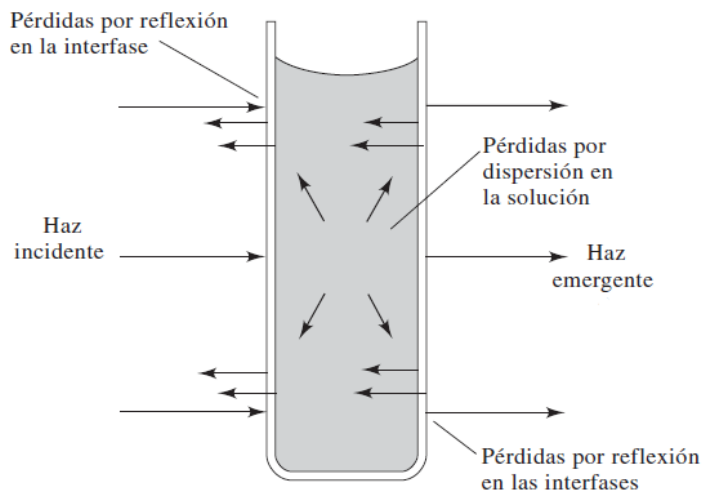


Figura A.3: Pérdidas por reflexión y dispersión en una solución que está en un recipiente de vidrio. La luz atraviesa las superficies de contacto aire-vidrio, vidrio-solución, solución-vidrio y vidrio-aire.

### A.3.3. Fundamentos de la espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución, no destructiva, que proporciona información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos.

El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente.

- Elástica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.
- Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

A la luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman y existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la

interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula. Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular.

Las mediciones de dispersión Raman son adecuadas para obtener información sobre la calidad de la muestra en semiconductores de banda ancha prohibida, así como para analizar aspectos más específicos de la dinámica de la red, como los efectos isotópicos y la vida útil de los fonones. Los sistemas electrón-hueco confinados tridimensionalmente, conocidos como puntos cuánticos (QD), tienen propiedades ópticas inusuales que pueden dar lugar a dispositivos optoelectrónicos mejorados. El confinamiento de fonones ocurre cuando el diámetro es lo suficientemente pequeño para considerar el fonón descrito por una onda empaquetada en lugar de una onda plana.

Los fonones ópticos en el punto gamma tienen importancia en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales, ya que pueden interactuar con la luz para producir efectos como la dispersión Raman y la dispersión de luz brillante. Estas interacciones permiten investigar y caracterizar las propiedades dinámicas y estructurales de los sólidos cristalinos.

Se utiliza el término "modo activo" para describir las vibraciones moleculares que pueden contribuir a la señal Raman observada. Un modo activo es aquel en el que se produce un cambio en el dipolo eléctrico de la molécula durante la vibración. Estos modos activos generan cambios en la polarizabilidad de la molécula y, por lo tanto, contribuyen a la señal Raman.

La distinción entre modos activos e inactivos en espectroscopía Raman es importante para comprender y analizar los espectros de una muestra. Los modos activos proporcionan información sobre las vibraciones moleculares y la estructura de la muestra, mientras que los modos inactivos pueden ser útiles para descartar ciertas vibraciones y ayudar a interpretar la información obtenida. La activación o inactividad de un modo vibracional en espectroscopía Raman depende de la simetría y la naturaleza de las moléculas o cristales estudiados. La simetría del sistema influye en los cambios de polarizabilidad y dipolo eléctrico asociados a las vibraciones, determinando qué modos serán activos o inactivos en el espectro Raman.

## A.4. Métodos electroanalíticos

La química electroanalítica abarca un grupo de métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de una solución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica. Las técnicas electroanalíticas son capaces de proporcionar límites de detección

bajos y una abundante información sobre las características que describen los sistemas susceptibles de ser tratados con la electroquímica. Entre esta información está la estequiometría y la velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción o quimisorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones químicas.

#### **A.4.1. Celda electroquímica**

Una celda electroquímica de corriente continua consta de dos conductores eléctricos llamados electrodos, cada uno sumergido en una solución adecuada de electrolito. Para que circule una corriente en una celda es necesario:

1. Conexión externa entre los electrodos mediante un conductor metálico.
2. Que las dos soluciones de electrolito estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra.
3. Que pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los electrodos.

Por definición, el cátodo de una celda electroquímica es el electrodo en el que tiene lugar la reducción, y el ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la oxidación.

Es importante darse cuenta de que las mediciones electroquímicas se efectúan en sistemas heterogéneos y que un electrodo sólo puede donar o aceptar electrones de una especie que esté presente en una capa de solución que esté inmediatamente adyacente a él. Por tanto, como resultado de los cambios químicos y físicos que ocurren en la interfase electrodo-solución, esta capa podría tener una composición muy distinta de la solución considerada en forma total.

#### **A.4.2. Tipos de métodos electroanalíticos**

Se ha desarrollado una amplia variedad de métodos analíticos. Los de uso general se muestran en la figura A.4. Se dividen en métodos interfaciales y métodos del seno de la solución. Los primeros, que se usan más ampliamente que los otros, se basan en fenómenos que tienen lugar en la interfase entre las superficies de los electrodos y la delgada capa de solución adyacente a estas superficies. Por el contrario, los segundos se basan en fenómenos que ocurren en el seno de la solución, en los que se hacen todos los esfuerzos para impedir los efectos interfaciales.

Los métodos interfaciales se pueden dividir en dos grandes categorías, estáticos y dinámicos, en función de si hay o no corriente en las celdas electroquímicas. Los métodos estáticos, que implican medidas potenciométricas, son de particular importancia debido a su rapidez y selectividad.

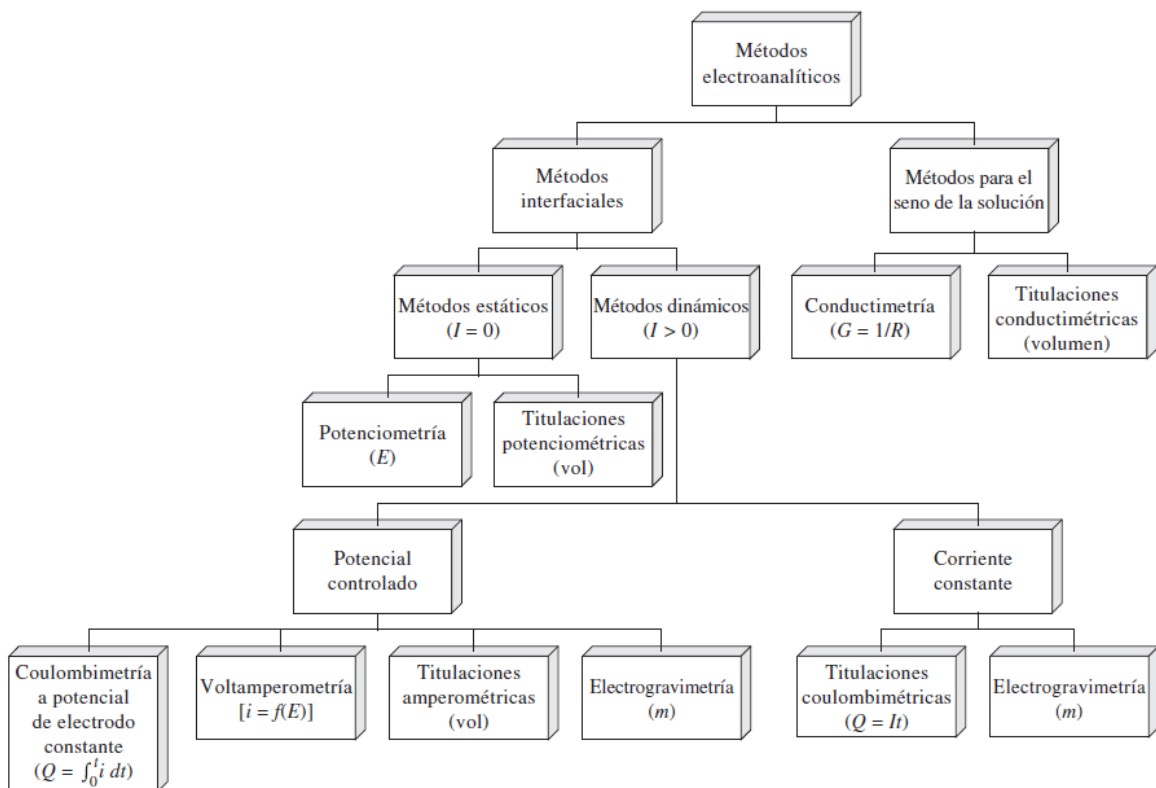


Figura A.4: Esquema de los métodos electroanalíticos comunes.

Los métodos interfaciales dinámicos, en los cuales las corrientes en las celdas electroquímicas desempeñan una parte esencial, son de varios tipos. En tres de los métodos mostrados en la figura A.4, se controla el potencial de la celda mientras se llevan a cabo las mediciones de otras variables. En general, estos métodos son sensibles y tienen intervalos dinámicos relativamente amplios (casi siempre, de  $10^3$  a  $10^8$  M). Además, muchos de los procedimientos pueden llevarse a cabo con volúmenes de muestra de microlitros o hasta de nanolitros. Por consiguiente, alcanzan a veces límites de detección en la escala de los picomoles.