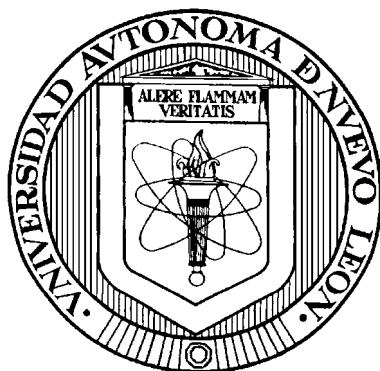


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE ELECTROLITOS PARA SU USO POTENCIAL

EN CELDAS SOLARES TIPO GRÄTZEL

Por

ROSA ELENA RAMÍREZ GARCÍA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica**

Junio, 2005

**ETUDIO DE ELECTROLITOS PARA SU USO
POTENCIAL EN CELDAS SOLARES
TIPO GRÄTZEL**

Aprobación de la Tesis:

Asesor de Tesis: Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

Secretario:

Vocal:

Subdirector de Estudios de Postgrado: Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento y reconocimiento a mi director de tesis, Dr. Eduardo Sánchez Cervantes, por sus observaciones, recomendaciones, sugerencias, correcciones y orientaciones en la formulación de esta tesis, así como en la revisión y desarrollo de esta investigación. Le agradezco de manera muy especial el tiempo que me dedicó.

Agradezco al Dr. Luis Carlos Torres González por los consejos y valiosas sugerencias brindadas durante la investigación realizada.

Agradezco también a la Facultad de Ciencias Químicas y a la División de Estudios de Postgrado de la misma que hicieron posible el que pudiera terminar con éxito este trabajo.

Mi gratitud y agradecimiento a Dios. A mi familia por el apoyo brindado y a mis compañeras de laboratorio que hicieron más agradable mi estancia en el laboratorio.

RESUMEN

Rosa Elena Ramírez García

Fecha de graduación: Diciembre 2005

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: ESTUDIO DE ELECTROLITOS PARA SU USO
POTENCIAL EN CELDAS SOLARES TIPO
GRÄTZEL

Número de Páginas: 215

Candidata para el grado de Maestría en
Ciencias Con Especialidad en Ingeniería
Cerámica

Área de Estudio: Ciencia de Materiales

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo se sintetizaron nuevas sales de fosfonio, a partir de éstas se prepararon una serie de electrolitos que fueron utilizados en celdas solares tipo Grätzel. Las técnicas empleadas para el estudio de las propiedades de sales fueron: Análisis Térmico Diferencial (ATD), Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD), Espectroscopia de Infrarrojo (IR). Los electrolitos fueron caracterizados por Espectroscopia de Impedancia (EI) y Ciclovoltamperometría (CV). La caracterización de las celdas se llevó a cabo con la curvas corriente-potencial.

Contribuciones y Conclusiones: Se sintetizaron ocho sales de fosfonio nuevas, cuatro de las mismas presentaron puntos de fusión menores a 25°C. SeDe éstas sales se seleccionó la que presentaba mejores propiedades para su empleo como parte del electrolito a utilizar en una celda solar tipo Grätzel. Se encontró que las sales presentaban una conductividad iónica intermedia, la cual se incrementó notablemente con el uso del 3-metoxi-propionitrilo. Dicho comportamiento se explica en términos de las teorías de Fuoss-Krauss y Grotthus. Los electrolitos preparados en este trabajo presentaron eficiencias similares y en algunos casos superiores a eficiencia de la celda convencional.

FIRMA DEL ASESOR: _____
Dr. Eduardo Sánchez Cervantes

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1 . INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.	1
1.1 Hipótesis y Objetivos	2
1.1.1 Hipótesis	2
1.1.2 Objetivos	3
1.1.2.1 Objetivos Particulares	3
1.2 Energías Renovables	4
1.3 Captación de Energía Solar	6
1.4 Celdas Fotovoltaicas.	7
1.5 Potencial de las Tecnologías Fotovoltaicas a Nivel Mundial.	8
1.6 Aprovechamiento y Potencial de las Tecnologías Fotovoltaicas en México.	9
1.7 Tecnologías de las Celdas Fotovoltaicas	11
1.7.1 Celdas Solares de Silicio Policristalino	12
1.7.2 Celdas Solares de Película Delgadas	13
1.7.3 Celdas Solares de Semiconductores del grupo III-V	13
1.7.4 Celdas Solares Fotoelectroquímicas	14
1.8 Operación de la Celda Tipo Grätzel	14
1.9 Puntos Teóricos Celda Tipo Grätzel	19
1.9.1 Comparación del Funcionamiento de las Celdas Solares de Unión de Estado Sólido y la Celda Solar Tipo Grätzel	19
1.9.2 Absorción de luz	20
1.9.2.1 Adsorción de la Molécula de Colorante al Semiconductor	20
1.9.2.2 Transferencia de Carga Metal-Ligando	21

1.9.3	Separación de Cargas	23
1.9.4	Transporte de Cargas	24
1.9.4.1	Transporte de Electrones	24
1.9.4.2	Transporte de Iones en el Electrolito	25
1.9.4.2.1	Solvente	26
1.10	Líquidos Iónicos	30
1.10.1	Métodos de Preparación	34
1.10.1.1	Formación de Cationes	34
1.10.1.2	Reacciones de Intercambio de Anión	36
1.10.1.2.1	Líquidos Iónicos Ácido-Base de Lewis	36
1.10.1.2.2	Metatesis del Anión	37
1.10.2	Líquidos Iónicos con Cationes Fosfonio	39
1.10.3	Síntesis de Sales de Tetraalquilfosfonio	40
1.10.4	Propiedades de los Líquidos Iónicos de Fosfonio	41
1.10.5	Uso de los Líquidos Iónicos con Cationes Fosfonio.	43
1.1	Conductividad Iónica	44
1.11.1	Ley de Stokes	44
1.11.2	Conductividad del Ion Hidrógeno	46
1.11.3	Ecuación de Onsager	47
1.11.4	Pares iónicos	51
1.11.4.1	Dependencia de la Constante de Disociación de la Constante Dieléctrica.	52
1.11.4.2	Sistemas en los que Actúan Fuerzas Distintas a las de Coulomb	55
1.11.4.3	Dependencia de la Constante Disociación con la Temperatura	55
1.11.4.4	Cambio en el Proceso de Asociación en Soluciones Altamente Concentradas.	56
2.	MATERIALES Y MÉTODOS	59
2.1	Síntesis de las sales cuaternarias de fosfonio	59
2.1.1	Fundamento	59
2.1.2	Metodología	61

2.2	Purificación de Sales Cuaternarias de Fosfonio	63
2.2.1	Fundamento	63
2.2.2	Metodología	64
2.3	Caracterización estructural de las sales cuaternarias de fosfonio	65
2.3.1	Fundamento	65
2.3.2	Metodología	65
2.4	Mediciones de punto de fusión	66
2.4.1	Fundamento	66
2.4.1.1	Análisis Térmico Diferencial	66
2.4.1.2	Calorimetría de Barrido Diferencial	68
2.4.2	Metodología	68
2.5	Estabilidad Térmica	69
2.5.1	Fundamento	69
2.5.2	Metodología	70
2.6	Determinación de la Conductividad Iónica de las Sales de Fosfonio	71
2.6.1	Fundamento	71
2.6.2	Metodología	74
2.7	Determinación de la Reversibilidad Electroquímica del Par Redox	78
2.7.1	Fundamento	78
2.7.2	Metodología	81
2.8	Construcción de Celdas Solares	82
2.8.1	Fundamento	82
2.8.2	Metodología	83
2.8.2.1	Electrodo Negativo	84
2.8.2.2	Electrodo Positivo	85
2.8.2.3	Electrolito	85
2.8.2.4	Armado de la Celda	85
2.9	Uso de Electrolitos de Fosfonio en la Celda Solar Tipo Grätzel	86
2.9.1	Metodología	86
2.10	Caracterización de las Celdas Solares Tipo Grätzel	87
2.10.1	Fundamento	87
2.10.2	Metodología	90
2.10.2.1	Curvas Corriente-Potencial	90

2.10.2.2	Determinación de la Potencia de la Luz Fluorescente	92
2.10.2.3	Determinación de la Eficiencia en la Celda Tipo Grätzel	93
3 .	RESULTADOS	94
3.1	Síntesis de las Sales Cuaternarias de Fosfonio	94
3.2	Purificación de Sales Cuaternarias de Fosfonio	97
3.3	Caracterización Estructural de las Sales Cuaternarias de Fosfonio	98
3.4	Mediciones de Punto de Fusión	103
3.5	Estabilidad Térmica	106
3.6	Determinación de la Conductividad Iónica de las Sales de Fosfonio	107
3.7	Determinación de la Reversibilidad Electroquímica del Par Redox	113
3.8	Construcción de Celdas Solares	118
3.9	Uso de Electrolitos de Fosfonio en la Celda Solar Tipo Grätzel	120
3.10	Caracterización de las Celdas Solares Tipo Grätzel	122
3.10.1	Solución Electrolítica Convencional TPAI/I ₂ en PC:AcN.	122
3.10.2	Solución Electrolítica del iBH ₃ PI/I ₂ en PC:AcN.	124
3.10.3	Solución Electrolítica del iBH ₃ PI/I ₂ en 3-MPN.	126
4 .	DISCUSIONES	127
4.1	Síntesis de las sales cuaternarias de fosfonio	127
4.2	Purificación de sales cuaternarias de fosfonio	130
4.3	Caracterización estructural de las sales cuaternarias de fosfonio	131
4.3.1	BH ₃ PI.	132
4.3.2	iBH ₃ PI.	133
4.3.3	OH ₃ PI.	134
4.3.4	iBO ₃ PI	134
4.4	Mediciones de punto de fusión	136
4.5	Estabilidad Térmica	141
4.6	Determinación de la Conductividad Iónica de las Sales de Fosfonio	142
4.6.1	Líquidos Iónicos Puros	144

4.6.2	Mezclas $R'R_3PI:I_2$	154
4.6.1	Mezclas $R'R_3PI:I_2$: solvente.	158
4.7	Determinación de la Reversibilidad Electroquímica del Par Redox	163
4.8	Construcción de Celdas Solares	169
4.9	Uso de Electrolitos de Fosfonio en la Celda Solar Tipo Grätzel	171
4.10	Caracterización de las Celdas Solares Tipo Grätzel	172
5 .	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	177
5.1	Conclusiones.	177
5.2	Recomendaciones	179
	REFERENCIAS	182
	ÁPENDICES	191
A	Metodología Para la Determinación de Puntos De Fusión de los Compuestos Líquidos a Temperatura Ambiente.	192
B	Espectros Infrarrojo de las Sales de Fosfonio Sólidas a Temperatura Ambiente.	198
C	Puntos de Fusión de Sales de Fosfonio Sólidas a Temperatura Ambiente.	205
D	Análisis de Espectroscopia de Impedancia.	208
E	Diagramas de Conductividad vs Porcentaje en Peso de Solvente Agregado.	213

LISTA DE TABLAS

Tablas		Página
1.	Reactivos Empleados y Productos Obtenidos en la Síntesis de las Sales Cuaternarias de Fosfonio	62
2.	Concentraciones y Composiciones de las Soluciones Empleadas Como Electrolito en la Celda Solar Tipo Grätzel	87
3.	Condiciones Bajo las que se Sintetizaron las Sales Cuaternarias de Fosfonio.	96
4.	Puntos de Fusión, Temperaturas de Transición Vítrea y Pesos Moleculares de las Sales de Tetraalquifosfonio	104
5.	Composición y Nombre Asignado a Cada una de las Soluciones que se les Realizó Análisis de Espectroscopia de Impedancia.	108
6.	Parámetros de las Celdas Construidas: TPAI / I ₂ en Pc:AcN	123
7.	Parámetros de las Celdas Construidas iBH ₃ PI/ I ₂ en Pc:AcN	125
8.	Parámetros de las Celdas Construidas: iBH ₃ PI/ I ₂ en 3-MPN.	127
9.	Energías de Activación, Temperaturas de Transición Vítreas, Temperaturas de Fusión y Conductividad Iónica de Cuatro Sales de Fosfonio Líquidas a Temperatura Ambiente	147
10.	Corrientes de Pico de los Eventos I, I', II y II' Mostrados en los Voltamperogramas de la Figura 44	168
11.	Datos de Densidad de Corriente y Eficiencia para Celdas Solares Tipo Grätzel en Diferentes Condiciones de Irradiación	176

LISTA DE FIGURAS

Figuras	Página
1. Espectro de la radiación solar global	5
2. Componentes de la celda solar tipo Grätzel [13].	16
3. Ciclo regenerativo de la celda [12].	17
4. Estructuras de los colorantes más utilizados para sensitivar TiO ₂ en la celda de Grätzel [6].	20
5. Quelación del colorante N3 con el TiO ₂ , a través de grupos carboxílicos [10]	21
6. Espectro ultravioleta/visible del colorante N3 empleado en la preparación de las celdas solares [18]	22
7. Cationes orgánicos típicos para la síntesis de líquidos iónicos	33
8. Rutas de síntesis para la preparación de un líquido iónico [41].	34
9. Estabilidad con respecto a la temperatura del tetrafluoroborato de trihexiltetradecilfosfonio [39].	42
10. Mecanismo de conducción del ion hidrógeno (a) etapa inicial, (b) etapa intermedia y (c) estado final [49]	47
11. Porcentaje de asociación vs constante dieléctrica (D) [51]	53
12. Gráfico de conductancia (Λ), viscosidad (η) y producto $\Lambda\eta$ como función de la fracción molar de i-Am ₃ NHCl en bromo	57
13. Etapas del proceso de cavitación en un baño de ultrasonido [56]	61
14. Gráfico típico de un termograma diferencial que muestra los eventos característicos detectables en una muestra analizada por ATD [59]	67
15. Termograma de una sal con respecto a la temperatura [39]	70
16. Respuesta de la corriente al aplicar un voltaje sinusoidal a un sistema.	72

17. Gráfico de Lissajous [60]	72
18. Gráfico de Nyquist [60]	73
19. Circuito equivalente que describe el comportamiento del gráfico de Nyquist de una sustancia [60].	74
20. Celda empleada para el análisis de conductividad iónica	75
21. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs temperatura para una sal de yoduro de 1-metil-3-hexilimidazolio [26].	77
22. Gráfico de Potencial vs tiempo empleado en una voltamperometría cíclica [61]	79
23. Voltamperograma típico de una solución de hierro [61].	80
24. Representación del armado de una celda solar tipo Grätzel [13].	86
25. Curva corriente-potencial típica de una celda fotovoltaica.	88
26. Esquema representativo del circuito empleado para las mediciones de las curvas corriente-potencial en las celdas solares [13]	90
27. Gráfico de Longitud de onda versus respuesta espectral del irradiómetro empleado en la caracterización de la celda [66].	92
28. Cabina de medición de la curva corriente-potencial.	93
29. Fórmulas, nombres y asignatura de las sales sintetizadas (a) yoduros de alquil tri-n-hexilfosfonio y, (b) yoduros de alquil tri-n-octilfosfonio.	95
30. Espectro de absorción de UV-Vis	97
31. Espectros infrarrojo de: (a) 1-yodobutano, (b) Tri-n-hexilfosfina, (c) BH ₃ PI	99
32. Espectros de infrarrojo de: (a) 2-metil-1-yodopropano, (b) Tri-n-hexilfosfina, (c) iBH ₃ PI.	100
33. Espectros de infrarrojo de: (a) 1-yodooctano, (b) Tri-n-hexilfosfina, (c) OH ₃ PI.	101
34. Espectros de infrarrojo de: (a) 2-metil-1-yodopropano, (b) Tri-n-octilfosfina, (c) iBO ₃ PI.	102
35. Termogramas de los compuestos líquidos a temperatura ambiente	105
36. Termogramas de las sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente del (a) BH ₃ PI, (b) iBH ₃ PI, (c) OH ₃ PI y (d) iBO ₃ PI	106

37. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs 1000 el inverso de la temperatura para los cuatro líquidos iónicos puros bajo estudio.	107
38. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs 1000 1/T para una serie de soluciones preparadas a partir del BH ₃ PI. ■ BH ₃ PI, ⊖ 1, ⊕ 2, ◇ 3, + 4, ⊗ 5, ★ 6, ▶ 7, ✱ 8, ◆ 9, Δ 10.	109
39. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs 1000 1/T para una serie de soluciones preparadas a partir del iBH ₃ PI ■ iBH ₃ PI, ⊖ 1, ⊕ 2, ◇ 3, + 4, ⊗ 5, ★ 6, ✱ 8, ◆ 9, Δ 10.	110
40. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs 1000 1/T para una serie de soluciones preparadas a partir del OH ₃ PI ■ OH ₃ PI, ⊖ 1, ⊕ 2, ◇ 3, + 4, ⊗ 5, ★ 6, ✱ 8, ◆ 9, Δ 10	111
41. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs 1000 1/T para una serie de soluciones preparadas a partir del iBO ₃ PI. ■ iBO ₃ PI, ⊖ 1, ⊕ 2, ◇ 3, + 4, ⊗ 5, ★ 6, ✱ 8, ◆ 9, Δ 10.	112
42. Espectro de UV-Vis de una solución 12 mM de iBH ₃ PI y 3 mM de I ₂ en 3-MPN	113
43. Ciclovoltamperograma de una solución 12 mM de iBH ₃ PI y 1.2 M de bmlmBF ₄ en 3-MPN, (a) barrido en la dirección catódica, 100 mV/s, (b) barrido en la dirección anódica, 100 mV/s.	115
44. Ciclovoltamperograma de una solución 12 mM de iBH ₃ PI, 3mM de I ₂ y 1.2 M de bmlmBF ₄ en 3-MPN, (a) a 10, 50 y 100 mV/s, (b) 200, 500, 700 y 1000 mV/s	116
45. Voltamperogramas de la solución 12mM de iBH ₃ PI, 3 mM de I ₂ y 1.2 M de bmlmBF ₄ : (a) 10, 50 y 100 mV/s, (b) 200, 500, 700 y 1000 mV/s.	117
46. Patrones de DRX para el TiO ₂ (a) después y (b) antes del sinterizado a 450°C, (c) reflexiones del rutilo y anatasa [21-1276 y 21-1272 respectivamente de acuerdo al Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD)].	119
47. Micrografía del TiO ₂ después del sinterizado, ésta se obtuvo de un Microscopio de Barrido Electrónico	119
48. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs temperatura para: 1) 0.5 M de TPAI, 0.04 M de I ₂ en PC:AcN (4:1 v/v), 2) 0.5 M de iBH ₃ PI, 0.04 M de I ₂ en PC:AcN (4:1 v/v) y 3) 0.5 M de iBH ₃ PI, 0.04 M de I ₂ en 3-MPN	121
49. Curva corriente-potencial para una celda solar tipo Grätzel. Electrolito: TPAI y I ₂ en PC:AcN	122
50. Curva corriente-potencial para una celda solar tipo Grätzel. Electrolito iBH ₃ PI y I ₂ en PC:AcN	124

51. Curva corriente-potencial para una celda solar tipo Grätzel. Electrolito: $i\text{BH}_3\text{PI}$ y I_2 en 3-MPN	126
52. Puntos de fusión de las sales sintetizadas a partir del tri-n-hexilfosfina como función del número de carbonos de una de las cadenas alquílicas.	139
53. Puntos de fusión de las sales sintetizadas a partir del tri-n-octilfosfina como función del número de carbonos de una de las cadenas alquílicas	140
54. Gráfico de peso fórmula del catión vs la temperatura de transición Vítrea	142
55. Termogramas de una sal de imidazolio [82] y del $i\text{BH}_3\text{PI}$	143
56. Estructuras esperadas de los cationes BH_3P^+ y del $i\text{BH}_3\text{P}^+$	145
57. Gráfico de conductividad a 25°C vs energía de activación.	150
58. Gráfico de log de conductividad a 25°C vs temperatura de transición vítrea.	151
59. Gráficos tipo Arrhenius para una serie de líquidos iónicos C_6PBr : Bromuro de tetra-n-hexilfosfonio [30], MOENM2E-I : yoduro de metoxi-etildimetilammonio [78], MHImI : Yoduro de metilhexilimidazolio [26], $i\text{BH}_3\text{PI}$: yoduro de trihexilisobutilfosfonio	152
60. Gráfico de volumen molar vs temperatura de transición vítrea, (a) el mínimo en esta curva corresponde a un volumen molar (b) de $250\text{ cm}^3/\text{mol}$, que corresponde a una separación interiónica de 0.6 nm [78]; (b) sales de fosfonio sintetizadas en este trabajo.	155
61. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de $\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ (100:1) a diferentes temperaturas.	161
62. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de $i\text{BH}_3\text{PI}/i\text{BH}_3\text{PI}_3$ (100:1) a diferentes temperaturas	162
63. Diagrama comparativo de las soluciones preparadas a partir de las 4 sales de fosfonio sintetizadas en este trabajo.	163
64. Gráfico de concentración de sal de fosfonio en 3-MPN vs el log de la conductividad.	164
65. Gráfico de corriente de pico vs la raíz de la velocidad de barrido para: (a) Pico I, (b) Pico I', (c) Pico II y (d) Pico II'.	169

66.	Gráfico de potencial de medio pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los picos (a) I, (b) I', (c) II y (d) II'	170
67.	Gráfico de corriente de corto circuito en la celda solar contra la luminiscencia para el MHIml:I_2 [63] y los electrolitos preparados en este trabajo.	177
68.	Gráfica de eficiencia de la celda contra la irradiancia utilizada en los experimentos	177
69.	(a) Capilar liado con cinta de teflon, (b) portamuestras con muestra, (c) Portamuestras con capilar listo para la medición de eventos térmicos	183
70.	Esquema del DTA de baja temperatura empleado para la determinación de los puntos de fusión de los compuestos líquidos a temperatura ambiente.	185
71.	Espectro de infrarrojo de (a) yodoetano, (b) tri-n-hexilfosfina y (c) yoduro de etiltri-n-hexilfosfonio	187
72.	Espectro de infrarrojo de (a) yodohexano, (b) tri-n-hexilfosfina y (c) yoduro de tetra-n-hexilfosfonio	188
73.	Espectro de infrarrojo de (a) yodoetano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de etil-tri-n-octilfosfonio	189
74.	Espectro de infrarrojo de (a) yodobutano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de butil-tri-n-octilfosfonio	190
75.	Espectro de infrarrojo de (a) yodohexano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de hexil-tri-n-octilfosfonio	191
76.	Espectro de infrarrojo de (a) yodooctano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de tetra-n-octilfosfonio.	192
77.	Gráfico de flujo de calor vs temperatura en el que se presentan los eventos térmicos endotérmicos correspondientes a los puntos de fusión de: EH_3PI y H_4PI	194
78.	Gráfico de flujo de calor vs temperatura en el que se presenta el evento térmico endotérmico correspondiente al punto de fusión del: EO_3PI , BO_3PI , HO_3PI y O_4PI	195
79.	Gráficos tipo Nyquist para el iBH_3PI , los análisis fueron realizados a diferentes temperaturas; para facilitar la visualización de los mismos solo se presentan los resultados a 3 diferentes temperaturas.	197
80.	Gráficos de frecuencia vs conductividad obtenidos al realizar el análisis de impedancia electroquímica al iBH_3PI a diversas temperaturas.	198

81. Gráficos tipo Nyquist para el $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$, los análisis fueron realizados a diferentes temperaturas	198
82. Gráficos de frecuencia vs conductividad obtenidos al realizar el análisis de impedancia electroquímica al $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ a diversas temperaturas . .	199
83. Gráficos tipo Nyquist para el $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ con una adición de 20% de 3-MPN, los análisis fueron realizados a diferentes temperaturas	199
84. Gráficos de frecuencia vs conductividad obtenidos al realizar el análisis de impedancia electroquímica al $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ con una adición de 20% de 3-MPN a diversas temperaturas	200
85. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de $\text{OH}_3\text{PI}/\text{OH}_3\text{PI}_3$ (100:1) a diferentes temperaturas	202
86. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de $i\text{BO}_3\text{PI}/i\text{BO}_3\text{PI}_3$ (100:1) a diferentes temperaturas	202

LISTA DE SÍMBOLOS

EH_3PI :	yoduro de etil-tri-n-hexilfosfonio
BH_3PI :	yoduro de tri-n-hexilisobutilfosfonio
IBH_3PI :	yoduro de trihexilisobutilfosfonio
H_4PI :	yoduro de tetra-n-hexilfosfonio
OH_3PI :	yoduro de tri-n-hexiloctilfosfonio
EO_3PI :	yoduro de etil-tri-n-octilfosfonio
BO_3PI :	yoduro de butil-tri-n-octilfosfonio
IBO_3PI :	yoduro de isobutil-tri-n-octilfosfonio
HO_3PI :	yoduro de hexil-tri-n-octilfosfonio
O_4PI :	yoduro de tetra-n-hexilfosfonio
TPAI :	yoduro de tetrapropilamonio
V_{CA} :	Voltaje a circuito abierto
I_{CC} :	Corriente de corto circuito
P_{MAX} :	Potencia máxima
P_{LUZ} :	Potencia de la luz incidente
η :	eficiencia de la celda solar
3-MPN:	3-metoxi-propionitrilo
AcN:	Acetonitrilo
v_s :	estiramiento simétrico
v_{as} :	estiramiento asimétrico
δ_s :	flexión simétrica
δ_{as} :	flexión asimétrica
ρ :	flexión en un plano
EQRP:	Electrodo de cuasi referencia de platino
Z:	Impedancia
UV/Vis:	Ultravioleta/Visible

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Introducción

El estilo de vida actual requiere de un suministro permanente y fiable de energía para mantener nuestras comodidades, de manera que la demanda y las necesidades de ésta crecen continuamente. En los últimos tiempos también aumenta la preocupación por las limitaciones a largo plazo de las reservas de petróleo y las consecuencias del efecto invernadero, causado por la quema de combustibles fósiles, sobre el cambio climático. En consecuencia, aumenta el interés general por nuevas tecnologías que permitan mantener el sistema moderno sin depender de los combustibles fósiles y con un impacto aceptable sobre el medio ambiente.

A medida que los combustibles fósiles resulten más escasos y más caros deberá crecer la importancia de la energía solar. Hasta ahora, la conversión fotovoltaica de radiación solar en electricidad se ha realizado casi exclusivamente con dispositivos de unión de estado sólido, constituidos normalmente por formas dopadas de silicio cristalino o amorfo, pero a causa de su alto costo relativo, estos dispositivos no han efectuado una contribución significativa al suministro total de energía.

Actualmente están siendo ampliamente investigados otros tipos de dispositivos de generación fotovoltaica basados en nuevos materiales, los que podrían llegar a proporcionar energía solar más barata a gran escala, ya que emplean materiales de pureza intermedia y procesos de construcción bastante simples, entre estos hay que destacar la celda solar fotoelectroquímica basada en semiconductores nanoestructurados sensibilizados con colorante (conocida como celda de Grätzel). Esta celda se perfila como una importante nueva tecnología para energía renovable por sus características provechosas y su bajo coste de producción.

Entre las áreas de oportunidad de esta tecnología se encuentra el reemplazo de la solución electrolítica convencional, la cual presenta pérdidas por evaporación del solvente de la disolución electrolítica debido a las condiciones del medio ambiente en las que opera. Debido a que las sales de fosfonio han sido poco estudiadas en el ámbito electroquímico, a la gran posibilidad que existe de sintetizar nuevas sales de bajo punto de fusión al emplear cationes fosfonio asimétricos y a las interesantes propiedades que presentan para su aplicación en celdas solares, en este trabajo se propusieron la siguiente hipótesis y objetivo:

1.1 Hipótesis y Objetivo

1.1.1 Hipótesis

Los yoduros de tetraalquilfosfonio asimétricos serán líquidos a temperatura ambiente y tendrán propiedades adecuadas para su empleo como electrolitos en la celda tipo Grätzel.

1.1.2 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar una serie de electrolitos basados en sales líquidas a temperatura ambiente que tengan propiedades adecuadas para su aplicación en celdas solares tipo Grätzel.

1.1.2.1 Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar sales líquidas a temperatura ambiente no volátiles para su posterior uso en celdas solares tipo Grätzel.
- ✓ Determinar las condiciones de síntesis y purificación de las diferentes sales de fosfonio que se pretenden estudiar.
- ✓ Determinar las propiedades de transporte eléctrico de las sales de fosfonio que presenten las mejores características para su posible aplicación como electrolito en las celdas solares tipo Grätzel.
- ✓ Caracterizar térmica y estructuralmente las diferentes sales de fosfonio.
- ✓ Determinar las condiciones experimentales para la reproducción de los resultados obtenidos de las celdas solares tipo Grätzel reportados en la literatura.
- ✓ Emplear las soluciones electrolíticas preparados a partir de las sales de fosfonio en la celda solar tipo Grätzel.
- ✓ Comparar las respuestas de la celda convencional de Grätzel con las obtenidas con la celda solar en la que se emplea la solución electrolítica propuesta en este trabajo.

1.2 Energías Renovables

En 1973 surgieron eventos importantes en el mercado del petróleo a nivel mundial, que se manifestaron en un encarecimiento notable de esta fuente de energía no renovable, de manera que surgieron las preocupaciones sobre el suministro y precio futuro de la misma. A causa de esto, los países consumidores, enfrentados a los altos costos del petróleo y a una dependencia casi total de este energético, tuvieron que modificar costumbres y buscar opciones para reducir su dependencia de fuentes no renovables [1]. Entre las opciones para reducir la dependencia del petróleo como principal energético, estos países consideraron el mejor aprovechamiento de la energía solar y sus diversas manifestaciones secundarias tales como la energía eólica, hidráulica y las formas de biomasa; es decir, energías renovables, llamadas así porque se renuevan con el tiempo y que son tan abundantes en la tierra, que perdurarán por cientos o miles de años, las usemos o no [1].

En la década de los ochenta, aparecieron evidencias de un aumento en las concentraciones de gases que provocan el efecto de invernadero en la atmósfera terrestre, atribuidas a la quema de combustibles fósiles. Como resultado, se realizó una convocatoria mundial para buscar alternativas de reducción de las concentraciones actuales de estos gases y muchos países, particularmente los más desarrollados, establecieron compromisos para limitar y reducir emisiones de estos renovando así su interés en aplicar políticas de promoción de las energías renovables [1]. Hoy en día, más de un cuarto de siglo después de la llamada crisis del petróleo, muchas de las tecnologías de aprovechamiento de energías renovables han madurado y evolucionado, aumentando su confiabilidad y mejorando su rentabilidad para muchas aplicaciones [1].

El sol es la fuente más importante de energía en el planeta, además posee la ventaja de ser limpia, inagotable y gratuita. [2]. La energía solar que recibe nuestro planeta, es resultado de un proceso de fusión nuclear que tiene lugar en el interior del sol y se manifiesta en un espectro que se compone de radiación ultravioleta, visible e infrarroja (ver Figura 1). Durante el camino que recorre la energía solar para llegar a la Tierra, pierde parte de la radiación ultravioleta, que es absorbida por una capa de ozono presente en el límite superior de la atmósfera; en la atmósfera, la parte infrarroja se pierde ya sea por dispersión al reflejarse en las partículas presentes en ella o en las nubes, que reflejan hasta un 80% de la radiación solar. El resto llega a la superficie, ya sea de manera directa o indirectamente como reflejo de las nubes y partículas en la atmósfera. De toda la energía que produce este proceso nuestro planeta recibe menos de una milmillonésima parte [1, 3]. La energía solar total que recibe la tierra en todo el rango de longitudes de onda es de 1000 W/m^2 , considerando una distancia promedio de la tierra al Sol [4].

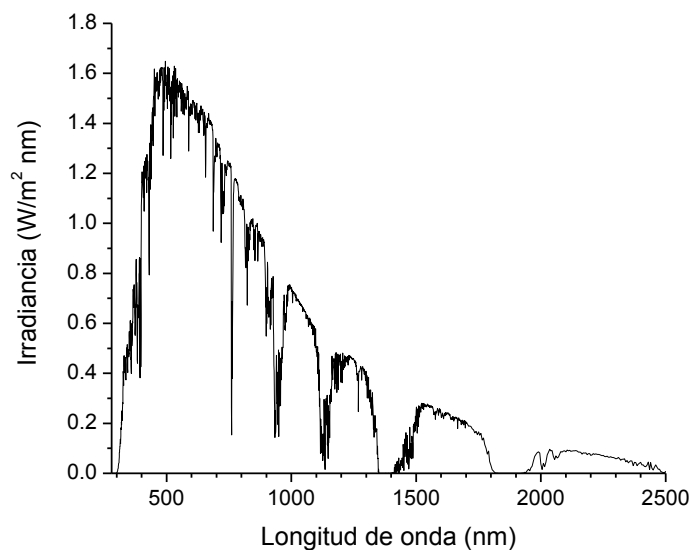


Figura 1. Espectro de la radiación solar global ASTM G173-03 [6].

1.3 Captación de Energía Solar

La producción de electricidad a partir de la energía solar es una manera casi ideal de aprovechar el flujo natural de energía. La energía solar captada por el hombre ha sido aprovechada directamente a través de procesos térmicos (empleando dispositivos que se calientan al ser expuestos a la radiación solar y que transmiten el calor a un fluido; esta energía se emplea para calentar edificios, agua, secar granos o destruir desechos peligrosos, ejemplo de estos son los sistemas solares planos), al convertirla directamente a energía eléctrica (empleando sistemas fotovoltaicos que convierten parte de la energía solar en energía eléctrica en un solo paso al capturar un potencial eléctrico durante la iluminación, ejemplos de esto son las celdas fotovoltaicas mejor conocidas como celdas solares) o bien convirtiéndola a electricidad través de procesos térmicos convencionales (dispositivos donde solamente se lleva a cabo la colecta de luz, la cual será empleada para calentar un fluido de trabajo, posteriormente éste intercambiará calor con el agua, de manera que se producirá vapor de agua que finalmente activará un turbogenerador y se generará electricidad, ejemplos de estos son los colectores solares) [3,5].

Algunas de las ventajas de utilizar una celda solar son: la electricidad se genera en el propio lugar de consumo evitando pérdidas de transmisión, así como costos de la misma, no depende de otras infraestructuras, opera sin emisión de ruido, gases tóxicos o invernadero, no tienen partes móviles, tienen una vida útil de entre 20 y 30 años y el mantenimiento requerido es mínimo [5, 6].

1.4 Celdas Fotovoltaicas

A pesar de los numerosos beneficios que ofrecen los sistemas fotovoltaicos, un factor limitante para la generación de electricidad solar a gran escala es que los costos de las celdas solares se han mantenido elevados a pesar de que su costo unitario de potencia, se ha reducido 20 veces desde 1973, al pasar de 200 a 10 dólares por watt [1, 6].

Entre los tipos más conocidos de celdas solares se encuentran: la celda solar estándar de silicio, tecnología que ha madurado hasta una etapa en donde solamente el incremento del volumen de manufactura logrará la reducción de sus costos; por otro lado se encuentra la tecnología de celdas solares de película delgada, que actualmente esta en la misma situación que la de la celda estándar de silicio. Debido a la importancia de los costos de los sistemas fotovoltaicos para la generación de la electricidad solar, este factor se convierte en la fuerza impulsora para el desarrollo de conceptos científicos y tecnológicos para la conversión fotovoltaica de radiación solar en electricidad, tales como nanoestructuras de semiconductores, polímeros conductores, entre otros.

Recientemente, el campo de la nanotecnología se ha introducido en el de conversión de energía fotovoltaica, de manera tal, que el desarrollo de materiales en escala nanométrica ha generado otros tipos de dispositivos de generación fotovoltaica muy prometedores para la conversión de la energía solar en electricidad. Estos dispositivos de conversión podrían llegar a proporcionar electricidad solar más barata a gran escala, ya que emplean materiales de pureza intermedia y procesos de construcción bastante simples. Aunque hasta ahora no se han logrado eficiencias suficientes para competir en el mercado actual de energía solar, se trata de campos de

investigación muy jóvenes y de rápido progreso con abundantes opciones para futuro [7]. Entre las celdas solares basadas en estos materiales la más conocida y estudiada es la celda solar nano-estructural sensitivizada con colorantes desarrollada por el Profesor Grätzel y colaboradores en 1991; hasta el momento es la única celda solar fotoelectroquímica, basada en un electrodo fotosensibilizado con un colorante organometálico, que se perfila a ser comercializada, ofreciendo una alternativa a la celda solar estándar de silicio y a las celdas de película delgada [6].

1.5 Potencial de las Tecnologías Fotovoltaicas a Nivel Mundial

Los sistemas fotovoltaicos son una tecnología valiosa en aquellas áreas del mundo donde no hay acceso inmediato a una red eléctrica, o donde los precios de la energía son elevados. Estos sistemas son comúnmente empleados en calculadoras de bolsillo, relojes y juguetes, mientras que los paneles solares (conjunto de celdas solares interconectadas) producen energía eléctrica para el funcionamiento de hogares, bombas de irrigación, señales de tráfico en carreteras, transmisores de radio y otras instalaciones alejadas de una central de energía [1].

Hasta ahora la conversión fotovoltaica de radiación solar en electricidad se ha realizado casi exclusivamente con dispositivos de unión de estado sólido, constituidos normalmente por formas dopadas de silicio cristalino o amorfo. Pero a causa de su alto costo relativo, estos dispositivos no han efectuado una contribución significativa al suministro total de energía [1,2,6].

La energía producida por las primeras celdas solares tenían un costo cientos de veces mayor que la electricidad producida por otros medios, por esta razón las celdas solares solo eran empleadas en los satélites artificiales durante la década de los

setenta. Actualmente el costo de los sistemas fotovoltaicos, y por lo tanto el costo de la energía fotovoltaica, deben ser reducidos significativamente, sin embargo, sin subsidios gubernamentales para la instalación de sistemas fotovoltaicos, la electricidad producida por estos es de 3 a 7 veces más cara en los Estados Unidos y de 2 y 3 veces en Japón y Alemania, respectivamente, que la electricidad producida por otros medios [6].

Existen dos estrategias para reducir los costos de los módulos fotovoltaicos:

- ✓ desarrollar celdas con mayor eficiencia ó
- ✓ disminuir los costos de manufactura.

A la fecha no se ha encontrado una tecnología que cumpla con estos dos requisitos [6].

1.6 Aprovechamiento y Potencial de las Tecnologías

Fotovoltaicas en México

Además de la riqueza en energéticos de origen fósil, México cuenta con un potencial muy importante en cuestión de recursos energéticos renovables; [1] su ubicación geográfica y orográfica le permite disponer de un significativo potencial de generación de electricidad con energía renovable. El aprovechamiento de este tipo de energía posibilita el ahorro de combustibles convencionales e impacta favorablemente sobre el medio ambiente. De una manera muy general se puede afirmar que la República Mexicana recibe, en seis horas de exposición al Sol, la misma cantidad de energía que consumirá durante todo un año [2].

El potencial de energía solar en México es uno de los más altos del mundo, aproximadamente tres cuartas partes del territorio nacional tienen una insolación media de 5KWh/m^2 al día. En general, dada la dispersión y la baja densidad energética de las fuentes renovables de energía, se requiere de grandes extensiones de tierra para lograr un nivel de aprovechamiento similar al de los sistemas que operan con combustibles fósiles. [2]. Esto significa que para un dispositivo de colección y transformación de energía solar a energía eléctrica que tuviera una eficiencia de 100%, bastaría un metro cuadrado para proporcionar energía eléctrica a un hogar mexicano promedio, que consume 150 kWh por mes. De manera más precisa, considerando eficiencias de 10% para los dispositivos en el mercado, se puede decir que con 200 millones de m^2 de área de colección de radiación solar se podría dar electricidad a todos los hogares mexicanos [1].

Esto no significa, sin embargo, que la energía solar directa sea la más económica para el universo de usuarios de energía en el país, ya que su costo actual sólo lo justifica para un número limitado de usuarios, particularmente los que viven alejados de la red eléctrica [1].

En el contexto nacional, los pioneros en el desarrollo de tecnología de generación de electricidad a partir de celdas fotovoltaicas, fueron científicos del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) [1], quienes desde hace más de 25 años han fabricado tanto celdas de silicio cristalino como módulos fotovoltaicos a nivel de planta piloto. No obstante, no se ha llegado a la etapa de fabricación en serie, más bien el objetivo ha sido demostrar la disponibilidad tecnológica para la producción de celdas con vistas a su industrialización, sin embargo, la tecnología utilizada es prácticamente artesanal y los elementos de producción limitados. Otras Instituciones como el Laboratorio de Energía Solar y el Instituto de Física, ambas de la UNAM, han desarrollado cierta actividad, principalmente en la

tecnología de películas delgadas, probando diferentes técnicas de deposición y analizando varios compuestos. A la fecha no han logrado obtener prototipos, motivo por el que se puede aseverar que el desarrollo fotovoltaico en México es realmente incipiente [5].

A través de un esfuerzo del gobierno federal dentro del Programa Solidaridad, y mediante la participación de instituciones como Comisión Federal de Electricidad (CFE), y los Gobiernos estatales y municipales, entre otros, se instalaron en México alrededor de 50,000 sistemas fotovoltaicos para proveer de electricidad a zonas alejadas de la red eléctrica. Esto ha permitido que miles de pequeños poblados cuenten con iluminación eléctrica durante las noches y, en algunos casos, con electricidad para bombeo de agua. Igualmente, el uso de estos sistemas se ha generalizado para la comunicación en sistemas de auxilio e iluminación en carreteras federales, para dar energía a estaciones del sistema de comunicación por microondas y a la telefonía rural [1].

1.7 Tecnologías de las Celdas Fotovoltaicas

Entre las tecnologías de las celdas fotovoltaicos se encuentran:

- ✓ Celdas solares de silicio policristalinas
- ✓ Celdas solares de película delgada
- ✓ Celdas solares de semiconductores del grupo III-V
- ✓ Celdas solares fotoelectroquímicas

1.7.1 Celdas Solares de Silicio Policristalino

La primera celda solar de silicio fue desarrollada por Chapin, Fuller y Pearson en el Laboratorio de Teléfono Bell en 1954, presentando una eficiencia de 6% [8]. Las investigaciones iniciales en este campo se enfocaron al desarrollo de productos para aplicaciones espaciales, siendo su primera utilización exitosa en los satélites artificiales; sus principales características (simplicidad, bajo peso, eficiencia, confiabilidad y ausencia de partes móviles) las hicieron ideales para el suministro de energía en el espacio exterior. A partir de la década de los setenta, las celdas encontraron aplicación en equipos electrónicos, pequeños sistemas de poder residenciales, así como en las vías de comunicación y señalamientos en carreteras; sin embargo, fue hasta la mitad de la década de los años 90 que los paneles solares entraron al mercado con una contribución significativa, esto como resultado de los intensos programas de apoyo realizados en Japón, Alemania y Estados Unidos [6]. A la fecha las celdas que han alcanzado mayor grado de desarrollo son las de silicio cristalino, tecnología que predomina en el mercado mundial

En el año 2001 la celda solar de Si abarca el 82% del mercado mundial de los fotovoltaicos debido a su madurez, confiabilidad en su aplicación y sobre todo, a su vida útil que va de los 20 a los 30 años [5].

La eficiencia de conversión de éste sistema es cercana al 15% en los paneles solares comerciales y de un 24.7% en celdas de laboratorio [9], por lo que una celda comercial de 1m^2 puede proveer 150W, potencia suficiente para operar un televisor mediano. Aun con la madurez que ha alcanzado esta tecnología, cuenta con un gran potencial de reducción de costos que puede ser logrado solamente por el incremento del volumen de manufactura. La celda solar de silicio es considerada como la primera generación de fotovoltaicos.

1.7.2 Celdas solares de película delgada

La segunda generación de fotovoltaicos la conforman las celdas solares de película delgada de materiales de Si amorfo, Si cristalino, CdTe y CuInGaSe₂. Esta tecnología surge como alternativa a la celda solar estándar de silicio, en la cual se buscaba una reducción en los costos de manufactura, siendo este factor la fuerza que impulsó a su desarrollo [6].

Los semiconductores empleados en este tipo de celdas tienen un mayor coeficiente de absorción que el silicio y por lo tanto requieren una película de semiconductor de menor grosor a 1µm, de manera que la cantidad de semiconductor empleado es de 100 a 1000 veces menor que el requerido para la celda solar de silicio de la primera generación [6].

Por otra parte las celdas de película delgada, entre ellas el silicio amorfo, han alcanzado cierto grado de popularidad debido a su bajo costo, sin embargo su baja durabilidad, debido a la degradación las sitúa por debajo de las celdas cristalinas. [5]

1.7.3 Celdas solares de semiconductores III-V

Entre los semiconductores que han sido empleados como materiales para la construcción de celdas solares se encuentran el GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb y el InP. Estos materiales son extremadamente caros y su única aplicación es en celdas solares empleadas en el espacio, en donde el criterio del costo no es tan importante.

1.7.4 Celdas solares fotoelectroquímicas

La celda fotovoltaica más antigua es la celda solar fotoelectroquímica. La conversión de luz en electricidad (efecto fotovoltaico) fue descubierta en el año de 1839 por Edmund Becquerel, cuando observó que al exponer a la luz dos electrodos en una solución conductora se generaba electricidad [10].

En la celda solar fotoelectroquímica la unión semiconductor-electrolito es empleada como una capa fotoactiva. Cuando la eficiencia a la conversión de energía en estas celdas excedió al 16%, la inestabilidad de éstas a la fotocorrosión las dejó sin importancia práctica. Las celdas solares fotoelectroquímicas que emplean los mismos materiales semiconductores que el de las celdas solares comerciales (Si, CuInSe₂ o GaAs) no ofrecen ninguna ventaja sobre las celdas solares de estado sólido [6].

1.8 Operación de la Celda Solar Tipo Grätzel

El principio de sensitivación con colorantes data desde el siglo XIX cuando fue inventada la fotografía. El primer estudio significativo de la sensitivación de semiconductores por colorantes ocurrió en el años de 1873, cuando Vogel sensitivizó con colorantes emulsiones de haluros de plata para producir películas fotográficas blanco y negro [11]. En 1972 H. Tributsch realizó celdas solares fotoelectroquímicas sensitivizadas con colorante, productoras de electricidad, utilizando electrodos densos convencionales; también encontró los principios termodinámicos de esta aplicación y los mecanismos que básicamente consisten en reacciones redox fotoinducidas. Con el empleo de electrodos de óxidos sensitivizados en las celdas solares se alcanzaron eficiencias en torno al 2.5%, valor limitado por la escasa superficie fotoactiva de los

electrodos [7]. El paso que permitió superar estas limitaciones fue el diseño de electrodos de TiO_2 nanoestructurado sensitivizado para formar una celda solar fotoelectroquímica sensitivizada, este diseño fue realizado por O'Regan y Grätzel [12].

En su más simple configuración, la celda solar con TiO_2 sensitivizado con colorante, consta de un electrodo negativo fabricado a partir de un substrato colector (vidrio calizo recubierto de SnO_2 dopado con F) revestido con una película porosa (10 μm) de nanocristales de TiO_2 (tamaño de partícula de 20-50 nm), en este tipo de estructura el semiconductor está formado por un agregado de partículas de algunos nanómetros de extensión, que efectúan un buen contacto entre si, permitiendo el transporte electrónico, de modo que todas las partes de la matriz porosa se encuentran en conexión eléctrica con el substrato colector. A esta matriz se encuentran unidas moléculas del colorante y los poros de la matriz se llenan con un medio conductor de huecos, esto es un electrolito que contenga el par óxido-reducción; la celda se completa con un contra electrodo, el cual se fabrica con un vidrio conductor revestido de un catalizador (ver Figura 2). Al iluminar la celda se produce voltaje entre sus electrodos y corriente a través de un contacto externo.

La absorción de luz en la celda la realizan las moléculas de colorante y la separación de cargas se lleva a cabo por medio de la inyección de electrones de las moléculas hacia el TiO_2 en la interfase del electrolito semiconductor. El electrodo con la película porosa de nanocristales de TiO_2 tiene el fin de incrementar el área superficial interna del electrodo y permitir que una gran cantidad de moléculas de colorante estén en contacto con el semiconductor, así como con el electrolito, ya que solamente las moléculas de colorante que están en contacto directo con el semiconductor son capaces de separar cargas y contribuir a la generación de corriente. Con el diseño

propuesto por Grätzel y O'Regan [12], un electrodo de TiO_2 con un grosor de $10\mu\text{m}$ y un tamaño de partícula promedio del orden de 20nm , tiene un área superficial interna miles de veces mayor que el área geométrica del electrodo.

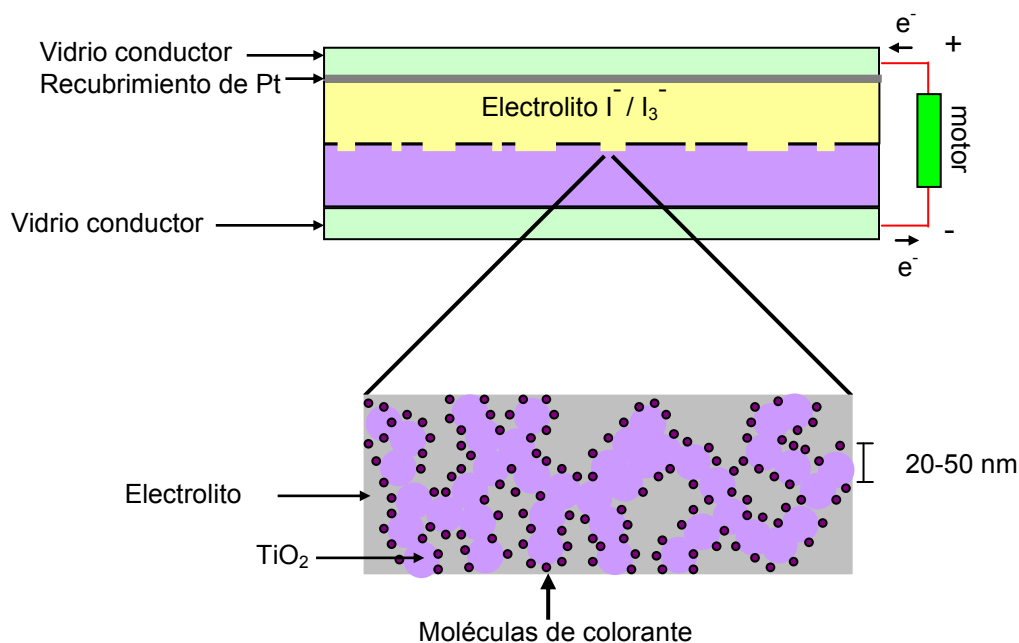


Figura 2. Componentes de la celda solar tipo Grätzel [13].

Una característica esencial para la operación del electrodo con estructura porosa es el hecho de que el TiO_2 , semiconductor de banda prohibida grande ($3\text{-}3.3\text{ eV}$), absorbe radiación electromagnética solo debajo de 400nm , permitiendo que la mayor parte de espectro solar este disponible para ser absorbido por las moléculas de colorante.

El ciclo de trabajo regenerativo que se lleva a cabo en la celda se explica en la Figura 3. El fotón incidente proveniente de la radiación del sol es absorbido por la molécula de colorante, que se encuentra en la superficie sobre la partícula nanocrystalina de TiO_2 , provocando que un electrón en el estado basal de la molécula

de colorante (S^0) pase a un estado excitado (S^*) (ver ① en Figura 3). El electrón excitado es inyectado a la banda de conducción de la partícula de TiO_2 , dejando a la molécula de colorante en un estado oxidado S^+ (ver ② en Figura 3). El electrón inyectado al TiO_2 pasa a través de la estructura porosa nanocrystalina a la capa de óxido conductor transparente del vidrio conductor (electrodo negativo, ánodo) y finalmente por medio de un contacto externo llega al contra electrodo (electrodo positivo, cátodo) (ver ③ en Figura 3). En el contra electrodo el electrón es transferido al ion triyoduro del electrolito para formar al ion yoduro (ver ④ en Figura 3) y el ciclo se cierra por la reducción de la molécula de colorante oxidada por el yodo en el electrolito (ver ⑤ en Figura 3) [12].

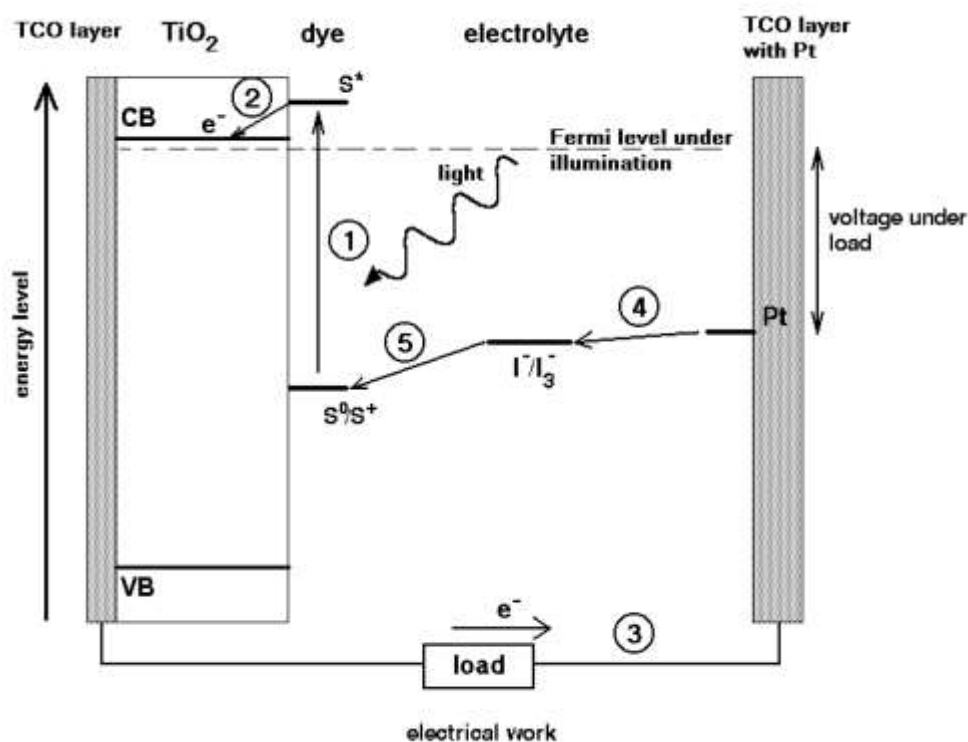
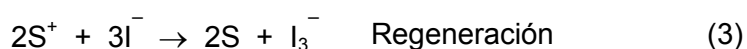


Figura 3. Ciclo regenerativo de la celda [12].

Las reacciones electrónicas que ocurren durante el ciclo de trabajo de la celda solar de TiO₂ nanoestructurado y sensibilizado con colorante se muestran en las Ecuaciones 1 a la 5 [14]:



Debido a la diferencia en los niveles de energía en el sistema, la celda es capaz de producir voltaje entre sus electrodos y corriente a través de un contacto externo. El máximo valor teórico de fotovoltaje en condiciones de circuito abierto es determinado por la diferencia de potencial entre la banda de conducción del TiO₂ y del potencial redox del par I⁻/I₃⁻ en el electrolito [15]. La operación de la celda es regenerativa por naturaleza ya que no hay consumo ni producción de sustancias químicas durante el ciclo de trabajo, como se puede observar en la reacción de la celda [ver Ecuación (5)].

1.9 Principios Teóricos de la Celda Solar Tipo Grätzel.

1.9.1 Comparación del Funcionamiento de Celdas Solares de Unión de Estado Sólido y la Celda Solar Tipo Grätzel.

En contraste a las celdas solares de semiconductores sólidas convencionales, la celda solar sensibilizada con colorante emplea un electrolito líquido u otra fase conductora de iones como medio de transporte de carga.

En la celda solar de semiconductores con unión de estado sólido pn el proceso de absorción de luz y transporte de carga se lleva a cabo simultáneamente, mientras que en la celda solar nanoestructurada y sensibilizada por moléculas de colorante dos procesos se separan, de manera que los fotones son absorbidos por las moléculas de colorante y el transporte de carga se lleva a cabo en el electrodo de TiO_2 y el electrolito [6].

La separación de cargas en las celdas de semiconductores con unión de estado sólido pn es inducida por un campo eléctrico, en cambio, en la celda solar sensibilizada por moléculas de colorante la separación ocurre por medio de otras razones cinéticas y energéticas (ver Sección 1.9.3) en la interfase semiconductor-colorante y el electrolito [6].

En las celdas de semiconductores con unión de estado sólido pn las cargas opuestas generadas viajan en el mismo material, mientras que en la celda solar sensible a colorantes los electrones viajan a través de la matriz nanopososa de TiO_2 y los huecos por el electrolito; lo cual significa que los requerimientos de semiconductores puros y libres de defectos, indispensables en la celda de semiconductor con unión de estado sólido pn, no son necesarios en la celda solar

sensible a colorantes donde la recombinación sólo ocurre en la interfase electrolito semiconductor [6].

1.9.2 Absorción de luz

Un punto clave para el buen funcionamiento de la celda solar es la sensitización de semiconductores con moléculas de colorante, esto se logra al recubrir la superficie interna del electrodo poroso de TiO_2 con moléculas de un colorante especial para absorber los fotones provenientes de la radiación solar. Entre los colorantes más comúnmente utilizados para sensitizar el TiO_2 en la celda se encuentran los complejos de rutenio que tienen estructuras tal como las que se presentan en la Figura 4 [16].

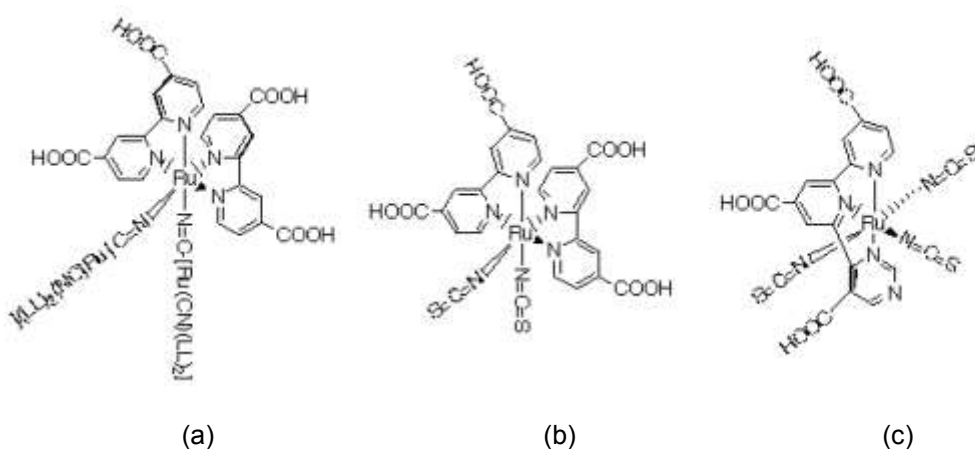


Figura 4. Estructuras de los colorantes más utilizados para sensitizar TiO_2 en la celda de Grätzel [6].

1.9. 2.1 Adsorción de la molécula de colorante en el semiconductor.

Entre los complejos de rutenio más comúnmente empleados como colorantes para la fabricación de la celda solar tipo Grätzel se encuentra el colorante N3 (nombre

común otorgado a la estructura que se presenta en la Figura 4c). La unión entre la molécula de colorante N3 y la superficie del semiconductor es debida a los grupos carboxílicos (-COOH) que se encuentran al final de los anillos piridínicos. Los grupos -COOH forman un enlace con la superficie del TiO_2 al donarle un protón (Ver Figura 5) [17].

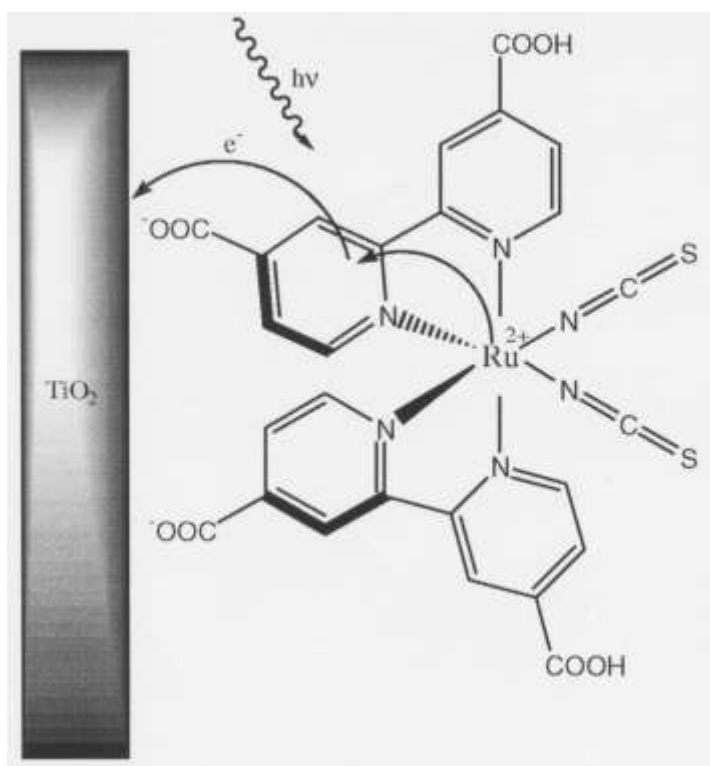


Figura 5. Quelación del colorante N3 con el TiO_2 , a través de grupos carboxílicos [10].

1.9.2.2 Transferencia de carga metal-ligando.

La excitación de electrones en los complejos de rutenio por medio de la absorción de fotones se lleva a cabo por un mecanismo de transferencia de carga del metal al ligando, lo que significa que el orbital molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) del colorante está localizado en el átomo del metal (Ru) y además que el orbital molecular más bajo (Lowest Unoccupied Molecular

Orbital, LUMO) sin ocupar de esta molécula está localizado en las especies del ligando, en este caso en los anillos bipyridílicos. Durante la excitación un electrón es promovido del nivel HOMO hacia el nivel LUMO. Sin embargo, el nivel LUMO, que se extiende hasta los grupos COOH, está muy cercano a la superficie de TiO_2 , y por lo tanto ocurre un traslapamiento significativo entre las funciones de onda del nivel LUMO del colorante y la banda de conducción del TiO_2 . Esta direccionalidad de la excitación es una de las razones por las cuales el proceso de transferencia de electrones del colorante al TiO_2 es rápido [17].

El colorante N3 tiene un máximo de absorción en la región visible a 518 nm (ver Figura 6), permitiendo que parte de la radiación visible del sol sea absorbida por la molécula de colorante [17].

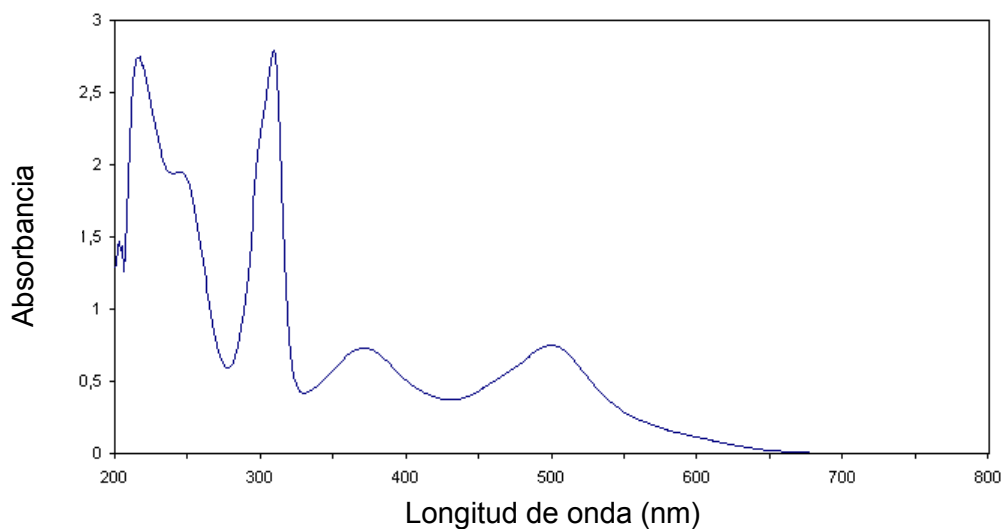


Figura 6. Espectro ultravioleta/visible del colorante N3 empleado en la preparación de las celdas solares [18].

1.9.3 Separación de Cargas

La separación de cargas en la celda solar de TiO_2 sensitivizado con moléculas de colorante se basa en el proceso de transferencia electrónica de la molécula del colorante al TiO_2 y en el proceso de transferencia de huecos del colorante oxidado al electrolito.

El mecanismo de transferencia de electrones es fuertemente dependiente de la estructura electrónica de la molécula de colorante y de la relación de los niveles de energía del estado excitado del colorante y la banda de conducción del TiO_2 .

En una celda solar de unión de estado sólido pn la separación de cargas se lleva a cabo gracias a la presencia de un campo eléctrico en la zona de carga en la unión pn, sin embargo la situación en una interfase electrodo de nanopartícula – electrolito es diferente. El tamaño individual de las partículas en el electrodo nanoporoso es muy pequeño para que se forme una zona de carga dentro de las partículas [19]. Cada nanopartícula mantiene su individualidad ya que el electrolito al encontrarse alrededor de cada una de ellas bloque cualquier campo eléctrico existente. Sin embargo existe un campo eléctrico en la interfase electrolito-semiconductor debido a las moléculas de colorante absorbido. Las moléculas de colorante normalmente tienen grupos ácidos, de manera que cuando el colorante forma un enlace con el semiconductor un protón es liberado a la superficie del óxido, dejando a la molécula de colorante cargada negativamente. La diferencia de potencial entre la capa de Helmholtz formada es aproximadamente de 0.3 eV, esta diferencia de potencial ayuda a separar las cargas y reduce la recombinación [15].

El principal mecanismo para la separación de cargas es, sin embargo, el posicionamiento de los niveles de energía entre la molécula de colorante y la nanopartícula de semiconductor. El estado excitado del colorante (nivel LUMO) es superior a la banda de conducción del TiO_2 y el nivel HOMO del colorante es inferior al potencial del par redox I^-/I_3^- en el electrolito, ambos presentan la fuerza de empuje para la separación de electrones y huecos [6].

1.9.4 Transporte de Carga

En la celda solar sensible a colorantes el transporte de electrones se lleva a cabo en el electrodo de TiO_2 y el transporte de iones en el electrolito como I_3^- (huecos). Ambos mecanismos de transporte son igualmente importantes para la operación de la celda solar tipo Grätzel.

1.9.4.1 Transporte de Electrones.

La red de partículas de semiconductor no solo funciona como sustrato de gran área superficial para las moléculas de colorante, sino también como medio de transporte de los electrones inyectados por las moléculas de colorante.

Debido a la estructura porosa del electrodo y al efecto pantalla del electrolito, el electrodo puede ser visto como una red de partículas individuales a través de las cuales los electrones se filtran por medio de saltos de una partícula a otra [17]. Debido al pequeño tamaño de las partículas no hay un campo eléctrico dentro de las mismas, por lo tanto el transporte de electrones no se lleva a cabo bajo la acción del campo eléctrico. La generación de electrones en la banda de conducción de las partículas de TiO_2 que se encuentran bajo iluminación generan un gradiente de concentración en el

electrodo y los electrones son transferidos al vidrio conductor por un proceso de difusión [6].

1.9.4.2 Transporte de Iones en el Electrolito

El electrolito en una celda solar consta de un par redox I^-/I_3^- en un solvente orgánico, éste es el medio conductor de huecos. Desde el descubrimiento de la celda solar nanocrystalina sensibilizada con colorante [12] ningún otro par redox supera el desempeño que presenta el par I^-/I_3^- .

El colorante oxidado, por la inyección de electrones al TiO_2 , es regenerado por el I^- que se encuentra en el electrolito (ver Ecuación 6)



Mientras tanto en el contra electrodo I_3^- es reducido a I^- (ver Ecuación 7)



En otras palabras el I_3^- es producido en el electrodo de TiO_2 y consumido en el contraelectrodo y difunde por el electrolito en el sentido correspondiente. Por esta razón el I_3^- es frecuentemente etiquetado como un acarreador de huecos, con el fin de marcar similitudes con las celdas solares de unión de estado sólido pn. Similarmente el I^- es producido en el contraelectrodo y difunde en el electrolito en la dirección opuesta al I_3^- [6].

Las características ideales del par redox que formará parte de la solución electrolítica para la celda solar tipo Grätzel según Wolfbauer [20] son:

- ✓ Potencial redox termodinámicamente favorable con respecto al potencial redox del colorante para maximizar el voltaje de la celda.
- ✓ Alta solubilidad en el solvente para asegurar alta concentración de los portadores de carga en el electrolito.
- ✓ Alto coeficiente de difusión en el solvente usado que permita eficientizar el transporte de masa.
- ✓ Ausencia de señales de absorción en la región visible del espectro electromagnético para prevenir la absorción de la luz incidente por el electrolito.
- ✓ Alta estabilidad de las especies oxidada y reducida del par redox que permita una amplia vida útil de la celda.
- ✓ Par redox con alta reversibilidad para facilitar la cinética de transferencia de electrones.
- ✓ Químicamente inerte con todos los componentes de la celda solar.

1.9.4.2.1. Solvente. Algunos de los criterios que deben considerarse para la elección de un solvente adecuado para el electrolito son [21]:

- ✓ El solvente debe ser un líquido con baja volatilidad a la temperatura de operación de la celda, esto con el fin de evitar que se congele, o bien que una expansión del mismo dañe la celda.
- ✓ Debe tener baja viscosidad para permitir el rápido coeficiente de difusión de los portadores de carga.
- ✓ El par redox debe ser soluble en el solvente

- ✓ Debe de tener una alta constante dieléctrica para facilitar del par redox
- ✓ El colorante no debe desorberse en el solvente
- ✓ Debe ser resistente a la descomposición durante un largo periodo de tiempo.
- ✓ Y desde un punto de vista comercial, le solvente debe ser de bajo costo y baja toxicidad.

Ejemplos de solventes empleados en celdas solares tipo Grätzel son: acetonitrilo, etilencarbonato [12], metoxiacetonitrilo [22], metoxipropionitrilo [23] y propilencarbonato [24]. El solvente comúnmente empleado en las celdas tipo Grätzel es el acetonitrilo y este es la mejor opción para maximizar la eficiencia de la celda, sin embargo el solvente convencional de la celda tipo Grätzel es una mezcla de propilencarbonato y acetonitrilo. Si se comparan sus propiedades con las de la lista anterior, se observa que el acetonitrilo no cumple con algunas de las características requeridas.

Debido a la volatilidad del electrolito, la celda presenta pérdidas del mismo cuando opera por periodos largos de tiempo, lo cual disminuye el rendimiento de la misma, por lo tanto se requiere de celdas solares de alto rendimiento que contengan electrolitos no volátiles [25].

Algunas de las opciones que han sido previamente estudiadas para el reemplazo del electrolito convencional en la celda de Grätzel son el uso de [26]:

- ✓ Sólidos conductores de iones
- ✓ Electrolitos poliméricos
- ✓ Sales fundidas a temperatura ambiente o también conocidos como líquidos iónicos fundidos a temperatura ambiente.

En los sólidos conductores de iones la interfase electrolito-electrodo es crítica, ya que se requiere de un contacto eléctrico ohmico entre ellos, de manera tal que

podiera verse afectada la eficiencia del sistema, por lo tanto no es conveniente su uso para el reemplazo del electrolito convencional de la celda. Con el fin de evitar el inconveniente presentado por los sólidos conductores de iones se estudiaron los electrolitos poliméricos que presentan flexibilidad y facilidad de formación de películas, sin embargo como el electrodo negativo de la celda de Grätzel es poroso, se dificulta el llenado de los poros con el polímero. Una de las opciones más recientes es el uso de sales fundidas a temperatura ambiente [26], que combinan las ventajas de los electrolitos basados en solventes y de los electrolitos poliméricos.

Los líquidos iónicos son una nueva clase de materiales que poseen propiedades como alta conductividad iónica (10^{-2} – 10^{-4} S/cm), volatilidad despreciable y excelente estabilidad térmica (en algunos casos superior a 400°C) [12], tales propiedades son las requeridas para el buen funcionamiento de una celda solar tipo Grätzel cuando opera por largos periodos de tiempo.

Entre las sales fundidas estudiadas se encuentran las de piridinio, imidazolio, pirimidinio, amonio, fosfonio, entre otras, siendo las más estudiadas las de imidazolio. Las sales de amonio y fosfonio han sido poco estudiadas debido a los altos puntos de fusión reportados, sin embargo en los últimos años se han sintetizado sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente [20], debido a ésta y otras características antes mencionadas que presenta esta familia de sales y al poco estudio que se tiene de las mismas se observa un gran potencial de aplicación para la fabricación de celdas solares.

La mayoría de las sales fundidas estudiadas hasta ahora para su posible aplicación en celdas solares presentan viscosidades relativamente altas para causar la alta difusión de la especie I^{-} ; un ejemplo de éstas son las sales de imidazolio y piridinio.

Entre los grupos de investigación que han estudiado las sales de tetraalquifosfonio se encuentran:

- ✓ Feshchenko, N. G. *et al.* que en el año de 1969 dieron a conocer la síntesis de yoduros de tetraalquifosfonio de bajo punto de fusión (80-97 °C), sin embargo no se investigaron las propiedades de estos compuestos [27].
- ✓ Weiss R. G. *et al.* (2000) se han dedicado a la síntesis y caracterización estructural de algunos haluros de tetraalquifosfonio de fórmula $R_3R'P^+ X^-$ en donde R_3 son tres cadenas alquílicas lineales (cuyo número de carbonos varía de 12 a 18), R' es una cadena de diferente número de carbonos que generalmente es 1, y X son aniones como cloruros, bromuros y en escasas ocasiones yoduros [28].
- ✓ CYTEC Industries (2002) publicó una patente en la cual da a conocer un conjunto de sales de fosfonio de fórmula $R^1R^2R^3R^4P^+ X^-$, donde el catión fosfonio tiene cadenas alquílicas con esqueletos carbonatados de diferentes tamaños y los aniones son tetrafluoroboratos, hexafluorofosfatos y tosilatos (en esta patente no se reportan sales que empleen haluros como aniones). Las sales reportadas presentan bajo punto de fusión, son estables térmicamente y pueden ser utilizadas como catalizadores, solventes o electrolitos [29].
- ✓ En el año de 1985 Imamura *et al.* estudió las propiedades eléctricas de una serie de bromuros de tetraalquifosfonio, los cuales son sólidos a temperatura ambiente, encontrando en ellos el cambio en la conductividad iónica en función de los sustituyentes del ion fosfonio [30].

En la siguiente sección de se da una breve introducción acerca de los líquidos iónicos así como de algunas de las propiedades que presentan.

1.10 Líquidos Iónicos

Los solventes orgánicos volátiles son el medio comúnmente utilizado para realizar la síntesis de una gran variedad de compuestos, estos en la mayoría de los casos son caros, difíciles de separar y remover de los productos de reacción, difíciles reciclar, reutilizar o disponer sin incurrir en gastos adicionales o afectar el medio ambiente [31].

Uno de los retos que afronta la industria química es el reemplazar los solventes orgánicos tóxicos e inflamables liberados a la atmósfera en los procesos sintéticos de las plantas químicas, provocando efectos perjudiciales al medioambiente y al ser humano. Una solución para resolver este problema es el replantear los procesos químicos actuales o diseñar nuevos, con el fin de disminuir los desechos generados a un mínimo [31].

Ante la urgente necesidad de reemplazar los solventes orgánicos de los procesos químicos actuales, es necesario evaluar nuevamente los procesos que en el siglo pasado eran considerados como satisfactorios y rediseñarlos, de manera que se proponen las siguientes cuatro alternativas para el reemplazo de los solventes orgánicos [32]:

- ✓ Síntesis en ausencia de solventes
- ✓ Uso de agua como solvente
- ✓ Uso de fluidos supercríticos como solventes
- ✓ Uso de líquidos iónicos (LI) como solventes

La mayoría de los líquidos con los que estamos familiarizados son moléculas ya sea polares o no polares, en 1980 se dio a conocer una clase de compuestos iónicos fundidos a temperatura ambiente, a los que se les llama líquidos iónicos (LI) [33]. El término líquidos iónicos se emplea para describir sales iónicas con puntos de fusión menores de 100°C [34]. Los LI son los candidatos más prometedores para el reemplazo de los compuestos orgánicos volátiles debido a que poseen presión de vapor despreciable, de manera que la pérdida por evaporación así como contaminación atmosférica es mínima [33, 35-38]. A diferencia de los líquidos moleculares, los LI están básicamente constituidos por iones [33, 35-38]. Este tipo de líquidos han recibido diferentes nombres como: líquidos iónicos fundidos a temperatura ambiente (LITA) (con punto de fusión menor a 25°C), líquidos iónicos (con punto de fusión superior a temperatura ambiente), líquidos iónicos no acuosos, sales fundidas, sales orgánicas líquidas y solventes diseñados, todos ellos describen estas sales en fase líquida [33].

Entre las principales características que poseen este tipo de compuestos se encuentran [33]:

- ✓ Tienen propiedades específicas de solvatación y puntos de fusión que pueden ser modificados al combinar diferentes pares de cationes y aniones.
- ✓ Son no volátiles, por lo tanto pueden ser utilizados en sistemas de alto vacío.
- ✓ Solvatan un amplio rango de sustancias orgánicas e inorgánicas, por lo tanto se puede realizar una gran combinación de reactivos en una sola fase, esto permitiría que se lleven a cabo reacciones tanto como convencionales como inusuales.

- ✓ Son inmiscibles con varios solventes orgánicos y tienen la característica de ser compuestos polares no acuosos.
- ✓ Se emplean como catalizadores activos para algunas reacciones.

Los LI no son compuestos nuevos, el primer reporte de una sal fundida a temperatura ambiente fue hecho por Walden en el año de 1914, quien encontró que el nitrato de etilamonio, con punto de fusión de 12-14°C, era formado al hacer reaccionar etilamina y ácido nítrico. [39]

Gracias a los esfuerzos realizados por los grupos de investigación de Osteryoung y Wilkes en la década de 1970 y de Hussey y Seddon en la década de 1980, se encontró el primer uso de líquidos iónicos como medio de reacción para la síntesis de compuestos orgánicos, y en 1990 en la catálisis bifásica [39].

A principios de 1990 Wilkes y colaboradores impulsaron el interés en este campo de investigación al reportar los primeros líquidos iónicos estables al aire y a la humedad, estos eran hexafluorofosfatos y tetrafluoroboratos de imidazolio [39].

La mayoría de los líquidos iónicos tienen 2 componentes, anión y catión, que pueden combinarse de manera que la sal puede ser diseñada para satisfacer una necesidad tal como disolver ciertos reactivos en una reacción o para extraer una molécula específica de una solución. En general un líquido iónico consiste de una sal donde uno o los dos iones son voluminosos y el catión tiene un bajo grado de simetría. Estos factores tienden a reducir la energía del enrejado cristalino de la sal y disminuir el punto de fusión de los mismos [37].

En sus inicios se esperaba que sales con el mismo catión tendrían una muy pequeña variación en sus propiedades al cambiar de anión, sin embargo ahora es bien conocido que el cambio de anión puede conducir a sales con propiedades

dramáticamente diferentes, por ejemplo el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]PF₆ es inmiscible en agua a temperatura ambiente mientras que el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim]BF₄ no lo es [36]. Este cambio en sus propiedades proveniente de unir 2 iones distintos concuerda con la descripción hecha por Seddon sobre los líquidos iónicos: “solventes diseñados” [40].

Debido a la gran variedad de cationes conocidos el número de líquidos iónicos que pueden ser producidos es enorme [41, 42]. Entre los cationes más estudiados para la síntesis de líquidos iónicos hasta el momento se encuentran [33]: el N-butilpirimidinio, el 1,3-alkilimidazolio, el tetraalkilamonio y el tetraalkilfosfonio (ver Figura 7).

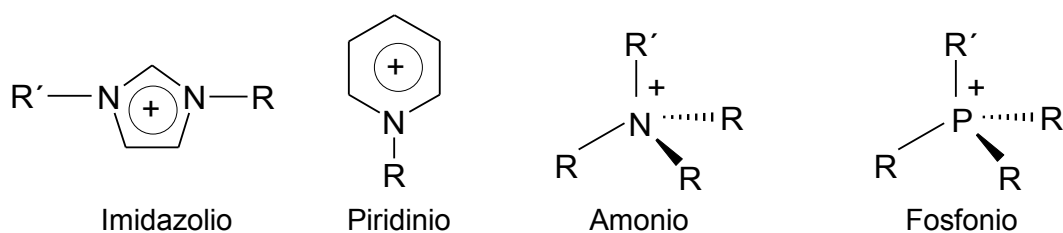


Figura 7. Cationes orgánicos típicos para la síntesis de líquidos iónicos

Entre los aniones más comúnmente empleados para la síntesis de líquidos iónicos se encuentran: hexafluorofosfato (PF₆⁻), tetrafluoroborato (BF₄⁻), cloruro (Cl⁻), bromuro (Br⁻), yoduro (I⁻), y el trifluorometanosulfonil (CF₃SO₂⁻) [4]

1.10.1 Métodos de Preparación

La síntesis de LI se divide en 2 secciones: la formación del catión de interés y el intercambio de anión; en la Figura 8 se presenta un esquema las rutas que pueden ser empleadas para la síntesis de LI. En algunos casos durante la formación del catión también se tiene el anión de interés, sin embargo, cuando se tiene una sal de bajo costo que posee el catión deseado pero no el anión de interés (generalmente una sal de haluros), se requiere el intercambio aniónico [41].

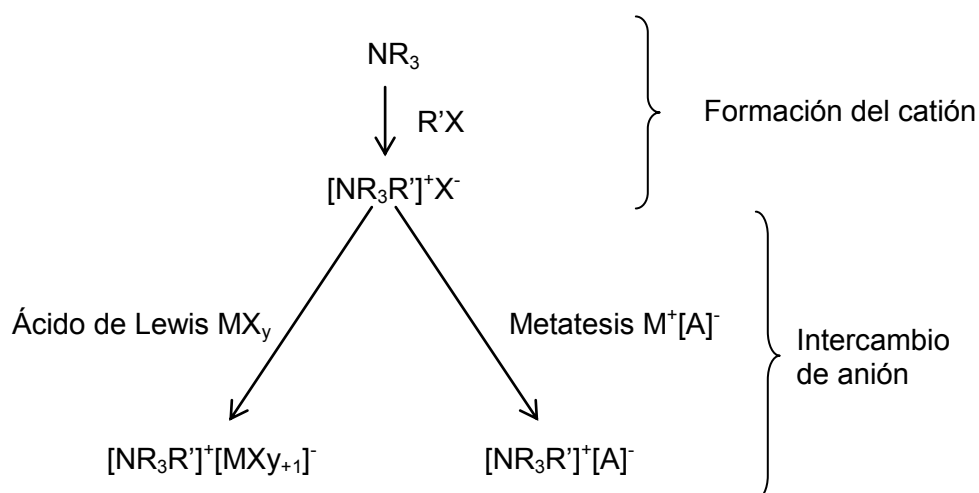


Figura 8. Rutas de síntesis para la preparación de un líquido iónico [41].

1.10.1.1 Formación de Cationes

La formación de cationes se puede llevar a cabo por medio de una protonación o por la cuaternización de una amina o una fosfina, frecuentemente realizada con haloalcanos. La reacción de protonación es empleada en la formación de sales como el nitrato de etilamonio, formado al añadir HNO_3 3M a una solución fría de etilamina, el exceso de amina debe ser removido con agua al calentarla a 60°C a vacío. Un método

similar ha sido reportado por la preparación de sales de bajo punto de fusión de cloruros, nitratos y tetrafluoroboratos de 1-alquilimidazolio sustituido con cadenas alquílicas grandes. Estos últimos se llevan a cabo con exceso de ácido y los productos obtenidos son cristalinos a temperatura ambiente. En todos los casos se recomienda que la adición de ácido se realice cuando la solución de amina se encuentre a baja temperatura, debido a que la reacción puede ser exotérmica [41].

El proceso de alquilación tiene las siguientes ventajas: existe un amplio rango de haloalcanos de bajo costo y las reacciones de sustitución generalmente ocurren a temperaturas relativamente bajas. Las sales de haluros sintetizadas pueden ser fácilmente convertidas en sales con otros aniones. En general la reacción se lleva a cabo con cloroalcanos, bromoalcanos o bien yodoalcanos; las condiciones de reacción son más suaves a medida que se utilizan los siguientes aniones Cl, Br, I. La metodología empleada para llevar a cabo reacciones de cuaternización es sencilla: la amina se mezcla con el haloalcano, posteriormente la mezcla de reacción se agita y se somete a un tratamiento térmico. La temperatura de reacción y el tiempo son dependientes del haloalcano empleado, siendo los cloroalcanos menos reactivos y los iodoalcanos los más reactivos; la reactividad de los haloalcanos decrece generalmente con el incremento en el tamaño de la cadena [41].

Diferentes metodologías para la síntesis de líquidos iónicos se han reportado, pero en la mayoría se emplea un matraz bola y un condensador para realizar un reflujo y permitir que se lleve a cabo la reacción de cuaternización. La exclusión del agua es importante si se desea un producto incoloro o cuando los productos sean higroscópicos. La mezcla de reacción se puede preparar sin solventes siempre y cuando los reactivos sean líquidos y miscibles. En caso de que los reactivos no sean miscibles se recomienda el uso de solventes como tricloroetano, etilenoato o tolueno. En la mezcla de reacción con o sin solventes la sal producida debe ser inmisible, de

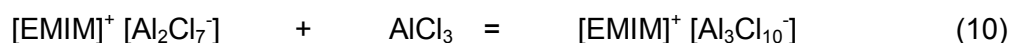
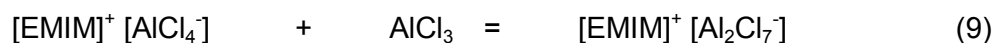
manera que ocurra una separación de fases entre productos y la mezcla de reacción. Generalmente las sales de haluros son más densas que los solventes, de manera que la remoción del solvente en exceso se lleva a cabo por decantación, o al calentar la sal a vacío. En esta última etapa debe tenerse cuidado de no sobrecalentar los productos ya que puede ocurrir la reacción inversa a la cuaternización [41].

En la mayoría de los casos la síntesis de los líquidos iónicos se realiza con el empleo del método térmico, con el que se obtienen altos porcentajes de conversión y productos de pureza aceptable. Una alternativa al método térmico es la síntesis empleando radiación de microondas, empleando este método se han alcanzado altos porcentajes de rendimiento en tiempos pequeños de reacción (minutos), sin embargo, ésta solo se ha realizado empleando pequeñas cantidades de reactivos [41].

1.10.1.2 Reacciones de Intercambio de Anión

Las reacciones de intercambio de anión en líquidos iónicos se divide en dos categorías: el tratamiento directo de las sales de haluros con ácido de Lewis y la formación de líquidos iónicos empleando metatesis [41].

1.10.1.2.1 Líquidos Iónicos Ácido-Base de Lewis. El tratamiento de sales cuaternarias de haluros (Q^+X^-) con un ácido de Lewis (MX_n) produce sales en las que están presentes más de una especie aniónica, estas especies son dependientes de las proporciones de ambos reactivos. Este comportamiento se ilustra por unas serie de equilibrios entre el cloruro de etilmetilimidazolio ($[EMIM]^+Cl^-$) con $AlCl_3$ (Ver Ecuaciones 8-10) [41].



El equilibrio que predomine en mezcla de reacción depende de las cantidades en que se añadan, por ejemplo cuando el [EMIM]Cl esté presente en exceso con respecto al AlCl_3 , solo el primer equilibrio debe ser considerado, y se dice que el líquido iónico producido es básico. Cuando se añade un exceso de AlCl_3 con respecto al [EMIM]Cl se forma un líquido iónico ácido y predominan el segundo y el tercer equilibrio. Los cloroaluminatos no son los únicos líquidos iónicos preparados de esta manera, de manera que algunos de los ácidos de Lewis empleados son: AlEtCl_2 , BCl_3 , CuCl y SnCl_2 [41].

La metodología más comúnmente utilizada para la preparación de estos líquidos iónicos es mezclar el ácido de Lewis y la sal de haluro, de manera que al contacto de los dos reactivos se forme el líquido iónico. Este tipo de reacciones normalmente son exotérmicas, por lo tanto se deben de tomar ciertas precauciones al añadir el uno al otro, ya que aunque las sales son relativamente estables con la temperatura, un exceso de calentamiento local puede resultar en descomposición o cambio de coloración en el producto. Es recomendable enfriar el recipiente donde se lleva a cabo la reacción o bien añadir los reactivos poco a poco de manera que el calor puede ser disipado. Debido a que los reactivos y el producto son sensibles al agua se sugiere llevar a cabo la reacción en una caja seca [41].

1.10.1.2.2 Metatesis del Anión. La preparación de líquidos iónicos estables al aire y a la humedad esta basado en cationes de 1,3-dialquilimidazolio reportado por primera vez por Wilkes y Zaworotko en 1992 [43], la síntesis involucra una reacción de metatesis entre el [EMIM]I y una serie de sales de plata (AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 y AgSO_4) en metanol o una solución acuosa de metanol. Durante la reacción se produce la formación del líquido iónico de interés y de AgI, ya que este último es insoluble en este solvente éste se separa por simple filtración y remoción del solvente de reacción,

permitiendo la separación de los líquidos iónicos con grandes porcentajes de rendimiento así como alta pureza. Este método es el más eficiente para la síntesis de líquidos iónicos solubles en agua, sin embargo este método está limitado por el alto costo de las sales de plata. Dos años después se realizó el primer reporte de líquidos iónicos insolubles en agua con la síntesis del [EMIM][PF₆] sintetizado a partir del [EMIM]Cl y HPF₆ en una solución acuosa [41].

El principal objetivo de todas las reacciones de intercambio de aniones es la formación de los líquidos iónicos puros, lo cual es más sencillo para líquidos iónicos inmiscibles en agua. La metodología empleada para la preparación de líquidos iónicos inmiscibles en agua es preparar primeramente una solución acuosa de la sal de haluro con el catión deseado, posteriormente se realizará el intercambio aniónico con un ácido o una sal que contenga en anión apropiado. Ahora bien si se obtienen subproductos tales como HCl, HBr o HI deben ser removidos al lavar con agua hasta que el residuo acuoso esté neutro, ya que trazas de ácido producen la descomposición de las sales con el tiempo; si se emplearon sales alcalinas en la síntesis es recomendable verificar la presencia de haluros en las soluciones de lavado al agregar AgNO₃. Este tipo de reacciones se deben de llevar a cabo en baño de hielo ya que son extremadamente exotérmicas [41].

La preparación de líquidos iónicos miscibles en agua es un proceso más complicado, ya que algunas veces es difícil separar las sales de interés de las sales no deseadas; a pesar de que el uso de sales de plata en estas reacciones permite la preparación de sales con altos porcentajes de rendimiento y elevada pureza, su uso se ve restringido por el alto costo de las mismas, dado a esto han surgido una serie de metodologías en las que se emplean sales más económicas para la reacción de metatesis, entre estas se encuentra la propuesta por Welton y colaboradores [44] en la que sintetiza el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] (esta metodología

puede ser empleada para la síntesis de cualquier sistema soluble en agua) a partir del [BMIM]Cl y HBF_4 en solución acuosa, una vez ocurrida la reacción el producto es extraído con CH_2Cl_2 y la fase orgánica es lavada con pequeñas cantidades de agua desionizada hasta que el pH de la misma sea neutro. El CH_2Cl_2 se remueve con una evaporador rotatorio y el líquido iónico es entonces purificado con al mezclarse con carbón activado por 12 horas. Finalmente el líquido es filtrado a través de una columna de alúmina acidita o neutra y secada a vacío [41].

1.10.2 Líquidos Iónicos con Cationes Fosfonio

Probablemente una de las publicaciones que despertó el interés de las industrias sobre los líquidos iónicos fue un artículo titulado “Designer Solvents” publicado por C&E News en Marzo de 1998, en el que los autores Ken Seddon, Robin Rogers, Tom Welton, Helene Olivier y colaboradores, describen el potencial de los líquidos iónicos para reemplazar los solventes orgánicos [40]. Este artículo resalta principalmente los líquidos iónicos basados en compuestos nitrogenados y se hace una breve referencia en la cual Ken Seddon afirma que los líquidos iónicos con cationes fosfonio son una fuente potencial de numerosos líquidos iónicos, esta breve referencia de los líquidos iónicos de fosfonio es representativa de la fracción de publicaciones relacionada con estas sales. Con excepción de de los artículos y patentes publicados por George Parshall a mediados de 1970 y John Knifton y colaboradores en el año de 1990, casi toda la literatura de líquidos iónicos se refiere a compuestos nitrogenados, en particular en sales con cationes de 1,3-alquilimidazolio. [46]. La falta de publicaciones de líquidos iónicos base fosfonio se debió principalmente a que no se encontraban comercialmente disponibles las fosfinas.

El catión fosfonio contiene 4 sustituyentes, los cuales pueden tener distintos grupos orgánicos, de manera que al combinarlos con las diferentes clases de aniones se obtendría una gran cantidad de posibles sales. Aun cuando se sinteticen sales de fosfonio con únicamente la fórmula $[R_3PR']^+$, la cantidad de posibles sales es enorme. Sin embargo no todas las sales de fosfonio sintetizadas serán líquidas a temperatura ambiente, por lo tanto se tendrá que realizar una cuidadosa selección de los sustituyentes R y R', así como del anión, actualmente se han encontrado sales de fosfonio en estado líquido a temperatura ambiente y muchas otras que caen dentro de la definición de líquidos iónicos, es decir sales con puntos de fusión menor a 100°C. [46].

Comparados con sus análogos base nitrógeno los líquidos iónicos que tienen cationes de fosfonio son muy raros. En los últimos años los líquidos iónicos base cationes de amonio han sufrido investigaciones exhaustivas para su empleo en innumerables aplicaciones, sin embargo los estudios de los sistemas de sales de fosfonio cuaternarias son muy escasos [39].

1.10.3 Síntesis de Sales de Tetraalquilfosfonio

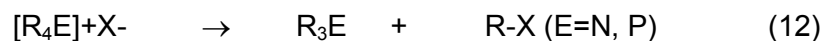
La fórmula de un típico catión fosfonio es $[R'PR_3]^+$, en el cual tres de los grupos alquílicos son idénticos y el cuarto es diferente, debido a que se emplea se sintetizan a partir de fosfinas terciarias homologas (Ver Ecuación 1). Los cationes de fosfonio también pueden tener fórmulas como $[RR'_2R''P]^+$ y $[R_2R'R''P]^+$ si se sintetizan a partir de alquilfosfinas primarias y secundarias (RPH_2 , R_2PH), las cuales serán convertidas a fosfinas terciarias por adición de radicales libres a olefinas y finalmente a sales de fosfonio [39].



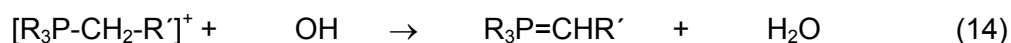
Los haluros de tetraalquilfosfonio asimétricos $[R'PR_3]^+ X^-$, son típicamente preparados por adición nucleofílica (S_N2) de fosfinas terciarias (R_3P) a haloalcanos $[R'X (X= Cl, Br, I)]$ (Ver ecuación 11), aunque existen otros métodos de síntesis. [47]

1.10.4 Propiedades de los Líquidos Iónicos de Fosfonio

Una de las principales diferencias entre las sales de fosfonio y las de amonio es su estabilidad con respecto a la degradación bajo varias condiciones. Por ejemplo, aunque ambas se descomponen a altas temperaturas, (Ver ecuación 12) las sales de fosfonio son generalmente más estables térmicamente que las sales de amonio [39].



En presencia de una base las sales de amonio pueden experimentar una eliminación Hoffman, y las sales de fosfonio pueden descomponerse en un óxido de fosfina y alcanos en condiciones alcalinas y en algunas ocasiones, dependiendo de la naturaleza de las cadenas alquílicas (R, R'), se pueden formar fosforanos estables, como los reactivos de Witting (ver ecuación 14) [39].



El punto de descomposición de los líquidos iónicos puros al ser sometidos a altas temperaturas varía dependiendo del tipo de anión, los análisis termogravimétricos indican estabilidad térmica dinámica superior a 300°C para una gran cantidad de especies, sin embargo se ha encontrado que las estabilidades térmicas dinámicas normalmente reportados para los líquidos iónicos son típicamente menores que sus respectivas estabilidades térmicas estáticas, entonces la mayoría de los líquidos iónicos no son estables por largos períodos de tiempo. En la Figura 9 se presenta el gráfico de estabilidad térmica para el tetrafluoroborato de trihexiltetradecilfosfonio, que presenta el comportamiento típico de las sales de fosfonio [39].

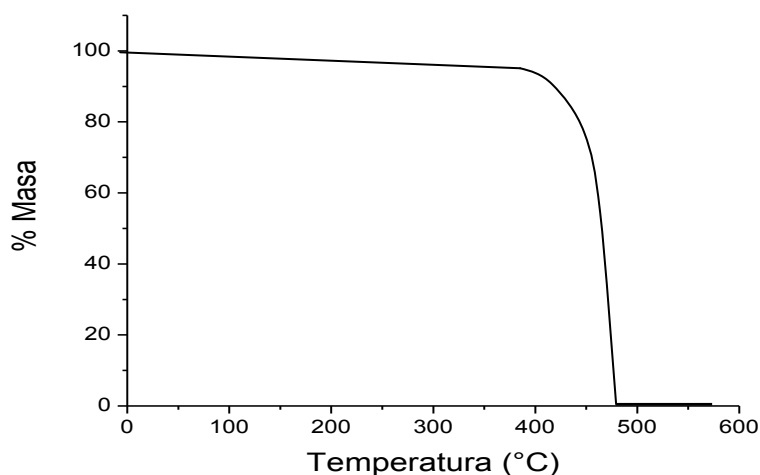


Figura 9. Estabilidad con respecto a la temperatura del tetrafluoroborato de trihexiltetradecilfosfonio [39].

La viscosidad es una característica importante para los solventes empleados en aplicaciones industriales. Los líquidos iónicos con catión fosfonio tienden a tener viscosidades mayores que las sales de amonio a temperaturas ambiente. Sin embargo, la viscosidad decrece a menos de 1 P a la temperatura típica de las reacciones industriales (70-100 °C) [39].

Una diferencia importante entre las sales de imidazolio y las sales de fosfonio es que las sales de imidazolio tienen protones ácidos, de aquí los cationes imidazolio no son completamente inertes y pueden interactuar con otros reactivos por medio de puentes de hidrógeno o a través de anillo aromático del sistema. Las sales de fosfonio no tienen protones ácidos o anillos aromáticos y por lo tanto tienen menor potencial de interacción con solutos [39].

1.10.5 Uso de los Líquidos Iónicos con Cationes Fosfonio

Los artículos relacionados con temas acerca de líquidos iónicos con cationes fosfonio son pocos, existen dos áreas relacionadas con éste tema y son: líquidos cristalinos y catálisis. Con respecto a la línea de investigación de catálisis se han reportado hasta el momento tres temas principalmente que son:

- ✓ Tosilatos de tetraalquifosfonio como solventes para hidroformilación
- ✓ Haluros de tetraalquifosfonio como solventes en reacciones de Heck catalizadas con paladio.
- ✓ Cloruro de trihexiltradecilfosfonio como solvente en reacciones Suzuki cross-coupling mediadas con paladio [39].

Contrastante con la poca literatura publicada en journals, existen numerosas patentes acerca del uso de líquidos iónicos base fosfonio en una gran cantidad de aplicaciones, por ejemplo una gran cantidad de usos de líquidos iónicos para el reprocesamiento de combustibles nucleares son protegidos por patentes (British Nuclear Fuels Plc., así como el empleo de líquidos iónicos en tintas de plumones, para impresoras con inyección de tinta [39].

1.11 Conductividad iónica

El paso de la corriente a través de una solución va acompañado por el movimiento independiente de las diferentes especies en la misma, de manera que la conductividad es realmente la suma de contribuciones de todas las especies iónicas i . Cada componente de la conductividad es proporcional a la concentración del ion, la magnitud de su carga $|z_i|$ y a su velocidad de migración [48].

1.11.1 Ley de Stokes

La interpretación más simple de los valores de conductividad se obtiene si imaginamos un solo ion sumergido en un fluido y sujeto a un campo eléctrico. El único retraso que experimenta el ion se debe a la viscosidad del fluido. Si el ion es una esfera de radio r_i , la fuerza de fricción que se opone a este movimiento está dada por la ley de Stokes [49]:

$$f = 6\pi \eta r_i v_i \quad (15)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad del medio, v_i es la velocidad del ion. Al equilibrar estas fuerza con la fuerza eléctrica que actúa sobre el ion, $z_i e E$:

$$z_i e E = 6\pi \eta r_i v_i \quad (16)$$

De esta ecuación se obtiene la movilidad,

$$u_i = \frac{v_i}{E} = \frac{z_i e}{6\pi \eta r_i} \quad (17)$$

Combinando este resultado con la definición de conductividad iónica, $\lambda_i = z_i F u_i$ se obtiene:

$$\lambda_i = \frac{F e z_i^2}{6 \pi \eta r_i} \quad (18)$$

que es el valor predicho por la ley de Stokes para la conductividad iónica molar [49]. La conductividad molar de un electrolito está dada por $\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$ de forma que:

$$\Lambda = \frac{F e}{6 \pi \eta} \left(\frac{\nu_+ z_+^2}{r_+} + \frac{\nu_- z_-^2}{r_-} \right) \quad (19)$$

Sin embargo existen dificultades para expresar la λ_i por la ley de Stokes, ya que según ésta el radio del ion litio es de mayor tamaño que el radio del ion cesio. La única cantidad de la Ecuación 19 que depende del medio es η , así que para un ion dado en diferentes disolventes se debería tener la relación $\lambda_i \eta = \text{constante}$, que es la regla de Walden [49]. En especial a dilución infinita,

$$\lambda_i^\infty \eta_0 = \text{constante} \quad (20)$$

donde η_0 es el coeficiente de viscosidad para el disolvente puro. Si comparamos el producto de Walden para un ion específico en distintos solventes encontramos que el producto es constante sólo para iones relativamente grandes como el $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, la constancia del producto $\lambda_i^\infty \eta_0$ es muy buena. Si se excluye al agua, la constancia del producto $\lambda_i^\infty \eta_0$ para iones pequeños es sólo regular, siendo quizás un 20% del promedio [49].

La dificultad con los iones pequeños surge del hecho de que los iones se encuentran solvatados. Un ion está unido a moléculas de disolvente que son acarreadas por el ion a medida que se mueve. El radio efectivo de los iones, es por lo tanto más grande que su radio cristalográfico y es diferente en cada solvente. La cantidad de disolvente unido al ion es menor para iones más grandes (pues el campo eléctrico debido al propio ion es más pequeño), así que el radio efectivo es prácticamente el mismo para diferentes disolventes; en consecuencia, la regla de

Walden es más precisa para iones grandes. Si se incluye al agua en los disolventes que se están comparando, el producto $\lambda\eta$ en el agua suele ser bastante diferente que para los otros, indicando una mayor solvatación del agua [49].

1.11.2 Conductividad del ion hidrógeno

La conductividad molar del ion hidrógeno y del ion hidroxilo son mucho mayores que las de otros iones. En tanto que los otros iones se mueven como esferas que pasan a través de un medio viscoso, los valores tan grandes de las conductividades iónicas molares observadas para el H^+ y el OH^- se han explicado desde el punto de vista de la transferencia de un protón de una especie a otra. Para la conducción del ion H^+ se presenta el esquema mostrado en la Figura 10. Un protón se transfiere del ion H_3O^+ a una molécula de agua adyacente convirtiendo a la molécula de agua en un ion H_3O^+ . El proceso se repite, el ion H_3O^+ recientemente formado transfiere un protón a la siguiente molécula de agua, y así sucesivamente. La ocurrencia de este proceso deja a la molécula de agua en una orientación desfavorable; para que el proceso ocurra de nuevo, deben de rotar 90° . El estado inicial se muestra en la Figura 10 (a), una etapa intermedia en la Figura 10 (b) y es estado final en la Figura 10 (c) [49, 50].

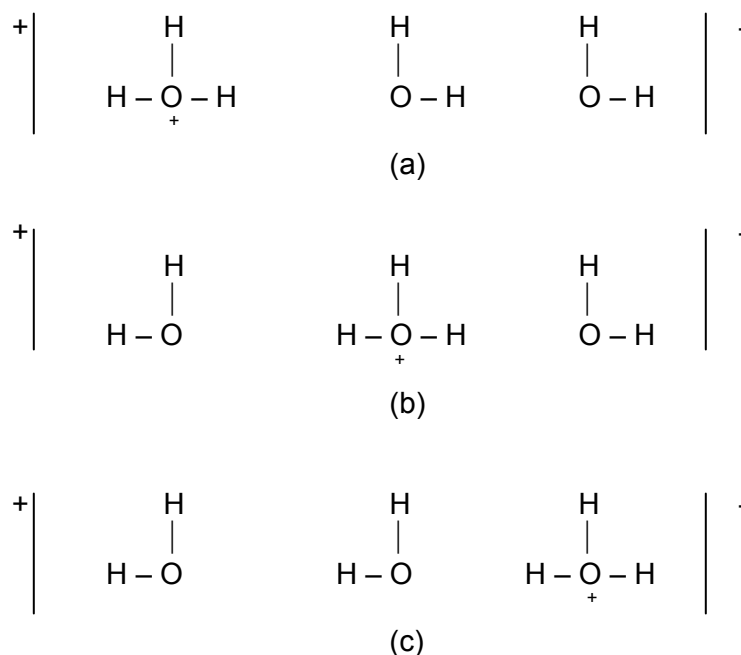


Figura 10. Mecanismo de conducción del ion hidrógeno (a) etapa inicial, (b) etapa intermedia y (c) estado final [49].

1.11.3 Ecuación de Onsager

Si la solución del electrolito no es infinitamente diluida, el ion se retrasa en su movimiento debido a la atracción eléctrica entre los iones de signo opuesto (efecto de asimetría), y debido a que los iones positivos y negativos se mueven en direcciones opuestas cada uno de ellos acarreando disolvente (efecto electroforético). Ambos efectos se intensifican a medida que aumenta la concentración del electrolito, de manera que las fuerzas retardadoras aumentan y la conductividad disminuye [49].

La teoría de Debye-Huckel de soluciones iónicas, proporciona el concepto de atmósfera iónica que rodea cada ion. En ausencia de un campo aplicado, esta atmósfera iónica puede imaginarse como una esfera de carga opuesta de radio $r_a = 1/\chi$, la longitud de Debye. En ausencia de un campo la atmósfera se encuentra distribuida simétricamente alrededor del ion, de manera que no ejerce una fuerza neta sobre el.

En presencia de un campo, a medida que el ion se mueve en una dirección, la atmósfera no tiene tiempo de ajustarse para permanecer distribuidas esféricamente alrededor del ion, y se retarda. Como resultado, el ion se retarda en su movimiento debido a la atmósfera iónica que no puede seguir la marcha. El efecto de la atmósfera iónica es menor cuando $1/\chi$, es grande, esto es, cuando la atmósfera iónica está lejos; excepto en disolventes de constante dieléctrica grande, ya que la fuerza entre los iones disminuye con una constante dieléctrica elevada; y menos cuando kT es grande, ya que un aumento en la temperatura produce una atmósfera iónica menos coherente. El efecto de asimetría reduce la conductividad molar (Λ) en un término $B\Lambda^\infty c^{1/2}$. La constante $B=8.20 \times 10^5/(\epsilon_r T)^{3/2}$, donde ϵ_r es la constante dieléctrica del disolvente [49].

El efecto electroforético procede del movimiento de la atmósfera en la dirección opuesta a la del ion. Tanto la atmósfera como el ion atraen disolvente con ellos, y ambos están, de hecho nadando contra la corriente de disolvente atraída por los movimientos mutuos. Este retraso es menor en disolventes muy viscosos, ya que el movimiento de la atmósfera y del ion se retarda. La expresión para el retardo electroforético tiene la forma, para electrolitos univalentes, $Ac^{1/2}$, donde $A=8.249 \times 104/(\epsilon_r T)^{1/2}\eta$, donde η es el coeficiente de viscosidad del disolvente. Cuando el retraso electroforético se escribe con detalle, se parece a la Ecuación 19; tiene la forma [49]:

$$\Lambda = \frac{Fe}{6\pi\eta} \left(\frac{v_+ z_+^2}{r_a} + \frac{v_- z_-^2}{r_a} \right) = \frac{Fe(v_+ z_-^2 + v_+ z_+^2)\chi}{6\pi\eta} \quad (21)$$

ya que el radio de la atmósfera es $r_a=1/\chi$. Si restamos este término de Λ^∞ para obtener Λ , y utilizamos la Ecuación 19 para Λ^∞ , obtenemos

$$\Lambda = \frac{Fe}{6\pi\eta} \left(\frac{v_+ z_+^2}{r_+} - \frac{v_+ z_+^2}{r_a} + \frac{v_- z_-^2}{r_-} - \frac{v_- z_-^2}{r_a} \right) \quad (22)$$

La Ecuación 22 implica que el efecto del movimiento de la atmósfera es aumentar el radio efectivo de cada ion a:

$$(r_+)_{ef} = r_+ \left(1 + \frac{r_+}{r_a - r_+} \right) \quad (r_-)_{ef} = r_+ \left(1 + \frac{r_-}{r_a - r_-} \right) \quad (23)$$

A medida que el radio de la atmósfera disminuye, el radio efectivo del ion aumenta, y el movimiento del ion se desacelera [49].

La expresión final para Λ , que incluye el efecto de asimetría y el efecto electroforético, es (para electrolitos univalentes):

$$\Lambda = \Lambda^\infty - \left[\frac{8.249 \times 10^{-4}}{(\epsilon_r T)^{3/2} \eta} + \frac{8.20 \times 10^5 \Lambda^\infty}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \right] \sqrt{c} \quad (24)$$

que es la ecuación de Onsager y suele abreviarse a:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - (A + B\Lambda^\infty) \sqrt{c} \quad (25)$$

donde c es la concentración en mol/L. Al comparar los valores experimentales de Λ con lo valores predichos por la ecuación de Onsager para varias sales en agua, la concordancia es usualmente excelente en soluciones muy diluidas, hasta 0.02 M. En soluciones más concentradas, la conductividad suele ser más alta de lo que podríamos predecir por la ecuación de Onsager [49].

El concepto de la atmósfera iónica está también respaldado por el efecto de Wien y el efecto de Debye-Falkenhagen. A campos muy altos, $E > 10^7$ V/m, se observa un aumento de la conductividad (efecto Wien), resultado del hecho de que se requiere un tiempo finito para que se forme la atmósfera alrededor del ion. A campos muy altos, el ion se mueve tan rápido que pierde efectivamente su atmósfera; la atmósfera no tiene tiempo para formarse y, por tanto, no se puede retardar el ion. El efecto de asimetría desaparece y la conductividad aumenta [49].

Por la misma razón, la conductividad aumenta a frecuencias altas, 3×10^6 Hz (efecto de Debye-Falkenhagen). El ion cambia su dirección de movimiento con tanta rapidez que la atmósfera, más lenta, no puede ajustarse y seguir el movimiento del ion. El ion se mueve como si no tuviera atmósfera, y la conductividad aumenta. A altas

frecuencias, tanto el efecto de asimetría como el efecto electroforético están ausentes [49].

Los principios que gobiernan la conductividad en disolventes no acuosos son los mismos, por supuesto, que para las disoluciones acuosas. En disolventes que tienen constantes dieléctricas bajas, hay una disminución del grado de disociación de varias sustancias. Los electrolitos que se disocian completamente en agua, pudieran disociarse sólo en parte en un disolvente de constante dieléctrica baja. Supongamos que comparamos la energía de interacción de dos iones que tienen cargas $+ze$ y $-ze$ a una distancia r en un medio de constante dieléctrica ϵ_r [49]. Esta energía es:

$$V = -\frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (26)$$

Si ϵ_r es grande, los iones deben acercarse antes de que la energía de activación sea apreciable. Si escogemos al alcohol etílico ($\epsilon_r=24$), entonces a la misma distancia de acercamiento, la energía de activación será 3.3 veces mayor que en el agua. Como resultado, ya que la mayoría de los disolventes presentan constantes dieléctricas mucho menores que la del agua, los efectos debidos a la interacción iónica son mucho mayores que en el agua [49].

La interacción iónica grande hace que la ecuación de Onsager sea inútil (todavía se la supone correcta) para extrapolar y obtener Λ^∞ . Sin embargo, las soluciones para las que la relación de Onsager es válida son tan diluidas que no es posible obtener mediciones confiables de su conductividad [49].

En disolventes de constante dieléctrica baja, tiene lugar asociación de iones. La aparición de pares iónicos $A^+ B^-$ y tercias iónicas $A^+ B^- A^+$ y $B^- A^+ B^-$ da como resultado una variación rápida de la conductividad con la concentración, lo cual se discutirá en la siguiente sección [49].

1.11.4 Pares Iónicos

A inicios del desarrollo del campo de los electrolitos no era posible la interpretación de datos los experimentales obtenidos sino hasta que se desarrollaron conceptos como el ion y se tuvo conocimiento de la dimensión y la estructura de la materia. Posteriormente era difícil de explicar como era que existían iones libres bajo las fuerzas de Coulomb. En 1850 Clausius sugirió que en los electrolitos solo una pequeña proporción estaban disociados en iones libres, sin embargo, las investigaciones de Hittorf y Kohlrausch indicaron que una pequeña proporción de iones libres no era suficiente para explicar sus resultados. En 1880 Arrhenius asumió que los electrolitos están completamente disociados en iones a dilución infinita y atribuyó el decremento en la conductancia con el incremento en la concentración a la asociación de iones para formar moléculas neutras. También asumió que la interacción de un ion con otro y con moléculas neutras se llevaba a cabo de acuerdo a la ley de acción de masas. La teoría de Arrhenius se aplicaba muy bien a soluciones de ácidos y bases débiles en agua, pero fallaba completamente en el caso de electrolitos, ácidos y bases fuertes. Debye y Hückel en 1923 y después Onsager asumieron que los electrolitos fuertes estaban completamente disociados en iones en una solución acuosa. Entre los químicos de aquel momento que no llegaron a esa conclusión se encontraba Bjerrum quien desarrolló una teoría que toma en cuenta la interacción de los iones a corto alcance, introdujo el concepto de par iónico y mostró como la constante de acción de masas en el equilibrio entre los iones depende de la constante dieléctrica del solvente, de la temperatura y del tamaño de los iones [51].

La teoría de Bjerrum no reproduce los resultados experimentales de una manera estrictamente cuantitativa, sin embargo se aproxima a ellos y es muy útil para

interpretar los resultados como una función de la constante dieléctrica y la temperatura. Esta teoría relaciona la constante de disociación, K , en equilibrio entre un ion y un par iónico con la constante dieléctrica, D , y la temperatura absoluta por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{K} = \frac{4\pi N}{1000} \frac{e^2}{DkT} Q(b) \quad (27)$$

Donde

$$b = \frac{e}{aDkT} \quad (28)$$

En estas ecuaciones N es el número de Avogadro, e es la unidad e carga y a es un parámetro empírico. Los valores de $Q(b)$ han sido establecidos por Bjerrum de 1 a 15 y por Fous and Kraus entre 15 y 80. El parámetro a se interpreta como la distancia entre los centros de carga de los iones en el par iónico cuando los iones están en contacto. De manera que K está relacionada con D y T a través del parámetro a [51].

1.11.4.1 Dependencia de la Constante de Disociación de la Constante Dieléctrica

Los fenómenos que se observan en soluciones electrolíticas que tienen solventes de baja constante dieléctrica son más variados y complejos que los observados en solventes con altas constantes dieléctricas, ya que a valores pequeños de constantes dieléctricas se generan interacciones entre los iones que favorecen la formación de nuevas especies iónicas y moleculares que están se encuentran en equilibrio. Un solvente con constante dieléctrica elevada es aquel que posee propiedades altamente aislantes para disminuir la atracción entre iones de carga opuesta cuando están solvatados [52].

Generalmente conforme la constante dieléctrica decrece (35-50) se deben tomar en cuentas las interacciones de corto alcance que conducen a la formación de pares iónicos o dipolos (un catión y un anión fuertemente unidos por fuerzas de atracción). Cuando el valor de D se aproxima a 20 hay interacciones entre iones con pares iónicos formándose iones triples y en solventes de menor constante dieléctrica ocurre interacción entre los dipolos para formar cuadrupolos o estructuras poliónicas más complejas. Bjerrum llegó a la conclusión de que cada sal tiene un valor particular límite de valor de constante dieléctrica sobre el cual no ocurre asociación de los iones [52].

En la Figura 11 se presenta un proceso de asociación para el bromuro de tetrabutilamonio (Bu_4NBr) desde que el electrolito se encuentra no asociado en un solvente de alta constante dieléctrica hasta aumentar el estado de asociación, esto es cuando se disminuye el valor de D de manera que $D > D_c$. En la Figura 11 el grado de asociación ($1-\gamma$) se presenta como porcentaje [51].

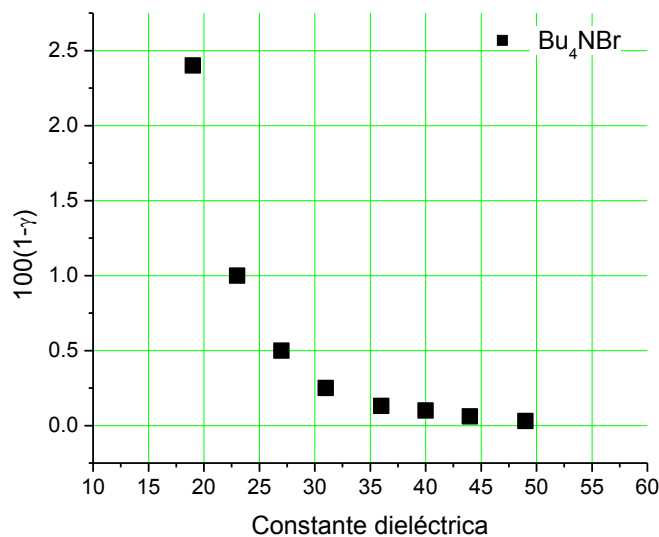


Figura 11. Porcentaje de asociación vs constante dieléctrica (D) [51]

A medida que se concentra una solución las cargas iónicas en esta interactúan de manera que primeramente se forman pares iónicos y posteriormente gracias a estas interacciones se forman estructuras poliiónicas. Por ejemplo en soluciones en benceno la primera interacción para la formación de asociados mayores a los pares iónicos es entre un ion y un par iónico para formar iones triples, cuya formación es evidente por la aparición de un mínimo en un gráfico de conductancia vs concentración, cabe mencionar que el fenómeno anterior no es exclusivo cuando se emplea benceno, sino que también se presenta en otro tipo de solventes. [51]

La formación de estructuras poliiónicas mayores (cuadрупolos) depende del momento dipolar del par iónico así como de su tamaño, por ejemplo, si el momento dipolar es grande y los iones son grandes se favorecerá la formación de cuadрупolos; si los iones son grandes y el momento dipolar es pequeño, entonces la formación de cuadрупolos se llevará a cabo en menor grado; si el momento dipolar es grande y el catión es pequeño la asociación para formar cuadрупolos es muy grande de manera que la etapa de formación de cuadрупolos se dará por terminada para comenzar la formación de nuevas especies poliiónicas. De lo anterior se deduce que el grado de asociación de todas las sales se incrementa al aumentar la concentración de la solución, sin embargo esto no se cumple a todas las concentraciones ya que existe una determinada concentración, llamada concentración crítica (C_m) en la que la ley de acción de masas se revierte de manera que el grado de asociación decrece con el aumento de concentración. [51]

1.11.4.2 Sistemas en los que Actúan Fuerzas Distintas a las de Coulomb.

En algunos sistemas las interacciones que ocurren entre los iones que forman el par iónico no son debidas a las fuerzas de Coulomb, este tipo de sistemas se caracterizan por que la estabilidad del par iónico es mucho mayor de la que se esperaría y además la constante de disociación del equilibrio en el par iónico es extremadamente pequeña así como también el parámetro a de la ecuación de Bjerrum. Este tipo de fuerzas diferentes a las de Coulomb son los puentes de hidrógeno y la disociación ácido-base. [51]

1.11.4.3 Dependencia de la Constante de Disociación con la Temperatura

La ecuación 27 también proporciona información útil con respecto a la dependencia de K y a la temperatura. El valor de K depende del valor del producto DT . En solventes de elevada constante dieléctrica, el valor de D decrece marcadamente con el incremento de la temperatura y el producto DT decrece con la temperatura. En este tipo de solventes K decrece con el incremento de la temperatura, en otras palabras la asociación de los iones se incrementa con la temperatura. En solventes de baja constante dieléctrica el producto DT se incrementa con la temperatura, ya que el valor de D cambia ligeramente. En estos solventes el valor de K se incrementa con T , es decir la asociación decrece con el aumento de la temperatura. [51]

1.11.4.4 Cambio en el Proceso de Asociación en Soluciones Altamente Concentradas

Tomando en cuenta el efecto de la atmósfera iónica la ley de acción de masas se aplica satisfactoriamente a disoluciones electrolíticas diluidas. Aun a altas concentraciones el equilibrio entre el ion y el par iónico cumple cualitativamente con la ley de acción de masas en la que el grado de asociación de los iones se incrementa con el aumento en la concentración. Sin embargo este proceso de asociación no continua indefinidamente, ya que al final se llega a tener una sal fundida y los iones en estas no están asociados.

Supóngase una disolución de una sal típica en un solvente dado con determinada constante dieléctrica en la que ocurre asociación de los iones a bajas concentraciones, y a ésta se le concentrará poco a poco hasta llegar a una concentración C_m , en la cual el grado de asociación es máximo, de manera que si a esta disolución de concentración C_m y se le diluye el grado de asociación disminuiría y cuando la disolución se concentra el grado de disociación también disminuiría [51].

Fouss y Krauss demuestran el fenómeno anterior al estudiar el un sistema de una sal de cloruro de triiso-amilamonio ($i\text{-Am}_3\text{NHCl}$) en bromo a 25°C , es estudio comprende en la medición de la conductancia (Λ), viscosidad (η) y producto de Walden ($\Lambda\eta$) desde soluciones diluidas de la sal hasta la sal fundida. En este sistema es bien conocido que la sal y el bromo forman un complejo muy estable que es el $i\text{-Am}_3\text{NHClBr}_2$. En la Figura 12 se presentan los parámetros anteriormente mencionados como función de la fracción molar de la sal. Con respecto a la curva de conductividad de conductividad vs la fracción molar de la sal se observa que presenta un máximo de 4.23 a un fracción molar de 0.1 (equivalente a 12 moles de bromo por 1 mol de sal), al incrementarse la concentración hasta llegar a la sal fundida la conductancia cae poco a poco hasta alcanzar un valor de 0.08.

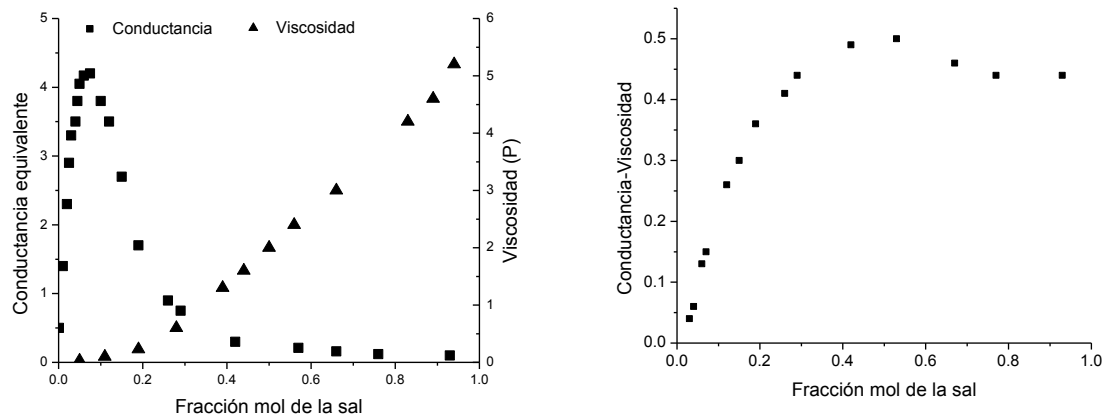


Figura 12. Gráfico de conductancia (Λ), viscosidad (η) y producto $\Lambda\eta$ como función de la fracción molar de $i\text{-Am}_3\text{NHCl}$ en bromo.

En la Figura 12 también se presenta la curva de viscosidad como función de la fracción molar de la sal, esta curva asciende con el incremento de la fracción molar, ya que la viscosidad de la sal es 600 veces la viscosidad del bromo.

Y finalmente se presenta la curva del producto de Walden ($\Lambda\eta$) como función de la fracción molar de la sal. Para la sal fundida $\Lambda\eta$ es igual a 0.439 y al aumentarse el contenido de bromo en la muestra el producto $\Lambda\eta$ alcanza un valor máximo de 0.504 (equivalente a 1 mol de bromo por 1 mol de sal), a partir de este máximo el producto $\Lambda\eta$ se mantiene relativamente estable y alcanza valores de 0.431 (equivalente a 2.5 moles de bromo por 1 mol de sal), al seguir diluyendo la sal con bromo el producto $\Lambda\eta$ empieza a caer rápidamente hasta llegar a valores muy pequeños para soluciones muy diluidas.

Según la regla de Walden el producto $\Lambda\eta$ se mantiene aproximadamente constante si el grado de disociación del electrolito y la movilidad iónica no cambian; por lo tanto ya que a partir de una fracción molar equivalente a 2,5 moles de bromo por 1 mol de sal que corresponde a un valor de 0.431 del valor del producto $\Lambda\eta$ en adelante el producto se mantiene relativamente constante se deduce que en estas soluciones la

sal existe como iones completamente disociados y que el decremento en el valor del producto $\Lambda\eta$ en las soluciones diluidas se debe a la formación de pares iónicos [51].

Fouss y Krauss dividen la curva obtenida al graficar conductancia vs concentración en cuatro regiones bien definidas, dentro de las cuales se encuentra la aparición de un mínimo el cual según sus teorías lo atribuyen a la presencia de iones triples en la solución. Y encuentran que a medida que se tenga un electrolito fuerte o un solvente con mayor constante dieléctrica, menores serán el número de regiones que aparecen en la curva conductancia-concentración en un rango de concentración [53]. El cambio en la ley de acción de masas que ocurre en disoluciones altamente concentradas no ha podido ser explicado hasta el momento.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se investigó el uso de una serie de sales líquidas base fosfonio como electrolitos en una celda solar tipo Grätzel. La síntesis de las sales se llevó a cabo empleando radiación ultrasónica como fuente de energía. Para la caracterización electroquímica de las sales se hizo uso de técnicas de Impedancia Electroquímica, Ciclovoltamperometría y Cronoamperometría. Otras técnicas empleadas fueron: Espectroscopia de Infrarrojo, Análisis Termogravimétrico, Calorimetría de Barrido Diferencial y Análisis Térmico Diferencial Simple de Baja Temperatura.

2.1 Síntesis de las Sales Cuaternarias de Fosfonio

2.1.1 Fundamento

La radiación ultrasónica ocurre a una frecuencia superior a 16 kHz, mayor que la frecuencia audible del oído humano. La frecuencia de la radiación está relacionada inversamente con el poder de salida, de manera que en aplicaciones en donde se requiere de una evaluación no destructiva o un análisis médico se emplea radiación

ultrasónica de baja intensidad y alta frecuencia ultrasónica (en escala de MHz), ya que de esta manera no se altera el estado del medio a través de la cual viaja la radiación. Sin embargo, radiación ultrasónica de baja frecuencia y gran intensidad altera el estado del medio y es la requerida para los equipos de ultrasonido que se emplean para aplicaciones de sonoquímica [54].

Cuando la radiación ultrasónica de gran intensidad (más de $1/3 \text{ W/cm}^2$ para agua a temperatura ambiente) se aplica a un líquido, se produce una ebullición fría también conocida como cavitación (formación de cavidades). El fenómeno de liberar energía durante el proceso de formación y colapso de una burbuja es llamado cavitación [54].

La radiación ultrasónica produce ciclos alternos de compresión adiabática y rarefacción en el medio irradiado [ver Figura 13 (a)]. Durante el ciclo de rarefacción (presión baja) hay formación de micoburbujas [ver Figura 13 (b)] que contienen líquido vaporizado o gas previamente disuelto en el líquido, las burbujas formadas pueden ser estables es decir, cuando se mantienen por varios ciclos en su tamaño promedio, o bien transitorias esto es cuando crecen a cierto tamaño y estallan violentamente durante la compresión adiabática [ver Figura 13 (c)]. El tamaño crítico de la burbuja depende del líquido y de la frecuencia de la radiación. La explosión de la burbuja es la parte importante para la sonoquímica, ya que la energía impuesta al líquido para formar la micoburbuja es liberada durante la compresión, creando altas presiones locales (superiores a 1000 atm) y altas temperaturas transitorias (superiores a 5000 K). El colapso de las burbujas en el medio produce efectos químicos y mecánicos [55].

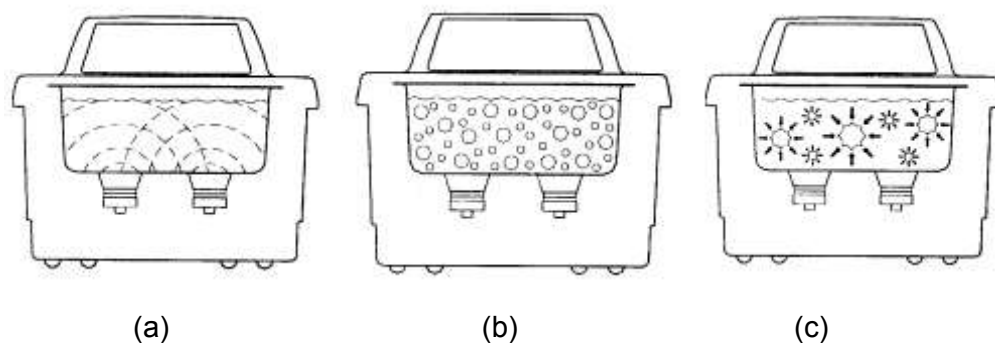


Figura 13. Etapas del proceso de cavitación en un baño de ultrasonido [56].

2.1.2 Metodología

Los reactivos empleados para la síntesis de las sales de fosfonio fueron: tri-n-hexilfosfina marca TCI Tokyo Kasei, tri-n-octilfosfina (90%), 1-yodoetano (99%), 1-yodobutano (99%), 1-yodo-2-metilpropano (97%), 1-yodohexano (98%), 1-yodooctano (98%), todos ellos de la marca Aldrich.

La síntesis de las sales de fosfonio se realizó al hacer reaccionar una tri-n-alquilfosfina con un yodoalcano (Ver reacción 11 en la sección 1.10.3). En la TABLA 1 se presentan las combinaciones de reactivos para la síntesis de cada una de las sales.

TABLA 1

REACTIVOS EMPLEADOS Y PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA SÍNTESIS DE LAS SALES CUATERNARIAS DE FOSFONIO

Reactivos		Producto
Trialkilfosfina	yodoalcano	Sal de fosfonio
Tri-n-hexilfosfina	1-yodoetano	yoduro de etil-tri-n-hexilfosfonio (EH ₃ PI)
	1-yodobutano	yoduro de butil-tri-n-hexilfosfonio (BH ₃ PI)
	2-metil-1-yodopropano	yoduro de tri-n-hexilisobutilfosfonio (iBH ₃ PI)
	1-yodohexano	yoduro de tetra-n-hexilfosfonio (H ₄ PI)
	1-yodooctano	yoduro de tri-n-hexiloctilfosfonio (OH ₃ PI)
Tri-n-octilfosfina	1-yodoetano	yoduro de etil-tri-n-octilfosfonio (EO ₃ PI)
	1-yodobutano	yoduro de butil-tri-n-octilfosfonio (BO ₃ PI)
	2-metil-1-yodopropano	yoduro de isobutil-tri-n-octilfosfonio (iBO ₃ PI)
	1-yodohexano	yoduro de hexil-tri-n-octilfosfonio (HO ₃ PI)
	1-yodooctano	yoduro de tetra-n-hexilfosfonio (O ₄ PI)

Para fines de facilitar la lectura y comprensión de ésta tesis se les asignó un nombre trivial a cada una de las sales sintetizadas, cada vez que nos refiramos a éstas acudiremos al nombre trivial de la misma. El nombre trivial asignado a cada compuesto aparece entre paréntesis en la TABLA 1.

Cantidades estequiométricas de los reactivos se mezclaron en un vial, posteriormente se agitaron manualmente para asegurar una mezcla de reacción homogénea. Debido a que los yodoalcanos son sensibles a la luz, los viales fueron cubiertos.

Antes que se realizase un tratamiento a las muestras, se permitió que la mezcla de reacción estuviera en reposo por un periodo de 12-15 horas con el propósito de observar su comportamiento. En algunos casos se observó que la reacción entre la tri-n-alkilfosfina y el yodoalcano ocurría espontáneamente, en caso contrario la muestra recibía un tratamiento por ultrasonido, realizado en un baño de limpieza de ultrasonido (Branson 1510R-MTH) a una frecuencia de $42 \pm 6\%$ KHz.

2.2 Purificación de Sales Cuaternarias de Fosfonio

2.2.1 Fundamento

La transferencia de un soluto desde un solvente a otro es llamada extracción, ésta es una técnica rápida y versátil utilizada para purificar un compuesto. La separación de los componentes por extracción depende de la diferencia en solubilidades de un compuesto en dos fases mutuamente inmiscibles. Los aspectos matemáticos de la extracción se resumen en la ley de distribución (ver Ecuación 29) [57]:

$$K = \frac{C_a}{C_b} \quad (29)$$

Donde K es la constante de partición o coeficiente de distribución y C_a y C_b son las concentraciones del soluto en los solventes a y b. Esta ley establece que en el equilibrio un soluto se distribuirá en las dos fases inmiscibles, a y b, de manera que el ratio de concentraciones en las dos fases es constante a una temperatura dada. Por lo tanto si se desea extraer un soluto que se encuentra en el solvente b, es conveniente seleccionar un solvente a en el que el valor de K sea lo más grande posible [57].

El coeficiente de distribución tiene un valor constante para cada soluto considerado y depende de la naturaleza del solvente utilizado en cada caso. Desafortunadamente no hay una manera segura de predecir el valor de K, por lo tanto debe tenerse cuidado en elegir adecuadamente el solvente para realizar una extracción eficiente [57].

Los métodos de extracción más utilizados son: el líquido-líquido y sólido-líquido. En la extracción líquido-líquido el proceso de agitación y separación son efectuados dentro del embudo de separación en una sola etapa. En la extracción sólido-líquido el sólido se trata con un solvente dado, posteriormente se decanta o filtra el solvente extractor de la muestra sólida, hay otras maneras de llevar a cabo a esta extracción, pero la antes mencionada es la más simple [57].

2.2.2 Metodología

Para la purificación de las sales se empleó la técnica de extracción sólido-líquido o bien líquido-líquido, utilizando radiación ultrasónica como fuente de agitación. Para el empleo de ésta técnica es necesario un solvente extractor, se encontró que el éter de petróleo era apto para utilizarse para la purificación de las sales. El éter de petróleo fue eficaz para la purificación de todos los yoduros de tetralaquilfosfonio, exceptuando al O₄PI en la cual se empleó éter etílico. El extracto obtenido después de las extracciones se analizó por espectroscopia de UV-Vis con el propósito de verificar la extracción del compuesto de interés. Las extracciones se realizaron hasta la desaparición del olor a los reactivos en las sales.

2.3 Caracterización Estructural de las Sales Cuaternarias de Fosfonio

2.3.1 Fundamento

A temperaturas superiores al cero absoluto los átomos en una molécula vibran continuamente uno con respecto a otro, cuando la frecuencia de una vibración específica es igual a la frecuencia de la radiación infrarroja irradiada a la molécula, la molécula absorbe esta radiación. El espectro infrarrojo de un compuesto orgánico proporciona una huella única, con características que se distinguen fácilmente de los modelos de absorción del resto de compuestos. Un espectro de IR es característico de una molécula entera [58].

2.3.2 Metodología

La caracterización estructural de las sales de fosfonio se realizó empleando la espectroscopia de infrarrojo (Perkin Elmer Paragon 1000 PC).

Para realizar el análisis las muestras:

- a) Sólidas. La muestra se mezcló y homogeneizó con KBr (compuesto transparente al IR) en proporción 1:50 respectivamente, posteriormente la mezcla obtenida se prensó (Prensa hidrostática Carver 4350) a un intervalo de 6-7 toneladas durante 4 minutos.
- b) Líquidas. La muestra se colocó entre dos placas paralelas de NaCl (compuesto transparente al IR) y después se realizó el análisis.

Para cada muestra se realizaron 15 barridos, los cuales son promediados por el equipo y de manera que el espectro presentado es el promedio de estas mediciones. Cada barrido se llevó a cabo desde 4400 hasta 450 cm^{-1} , con una velocidad de 2 cm^{-1}/s .

2.4 Mediciones de Punto de Fusión

2.4.1 Fundamento

En esta sección se presenta el fundamento de las técnicas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Calorimetría de Barrido Diferencial (CBD).

2.4.1.1 Análisis Térmico Diferencial.

El análisis térmico diferencial es una técnica donde se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra T_m aumenta linealmente con el tiempo. Se monitorea la diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_m$) y se representa frente a la temperatura para dar un termograma diferencial tal como se muestra en la Figura 14 [59].

La Figura 14 muestra un termograma diferencial ideal obtenido por calentamiento de un polímero en un intervalo de temperaturas suficiente para provocar su total descomposición. La disminución inicial de ΔT es debida a la transición vítrea (T_g) que es la temperatura característica a la cual los polímeros amorfos vitrificados se hacen flexibles debido a que se inicia el movimiento simultáneo de largos segmentos de moléculas de polímero. Los dos picos máximos mostrados en el termograma son el resultado de los procesos exotérmicos en los que el calor se desprende de la muestra, el primero es debido a la formación de cristales y el otro es el resultado de la oxidación exotérmica del polímero y sólo se hace presente si el calentamiento se lleva a cabo en presencia de aire o de oxígeno. El mínimo llamado fusión es la consecuencia de un proceso endotérmico en el que el calor es absorbido por el analito e implica la fusión de los cristales formados en el proceso exotérmico inicial. El cambio negativo en el ΔT es debido a la descomposición endotérmica del polímero para dar lugar a una gran variedad de productos [59].

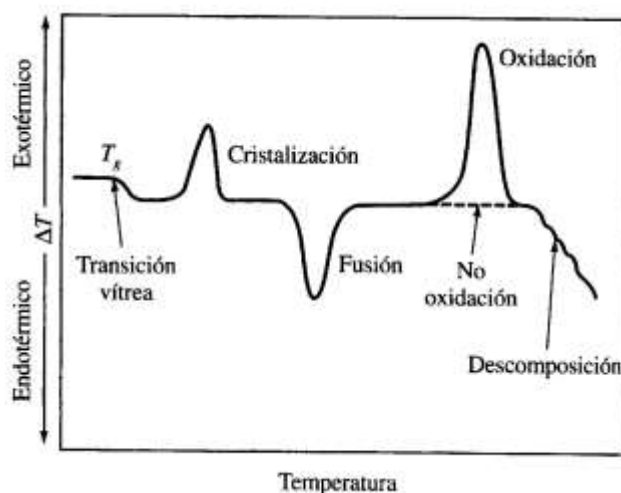


Figura 14. Gráfico típico de un termograma diferencial que muestra los eventos característicos detectables en una muestra analizada por ATD [59].

Los picos de análisis térmico diferencial resultan tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicos. Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en atmósfera inerte y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno y la polimerización [59].

2.4.1.2 Calorimetría de Barrido Diferencial

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el cual se miden diferencias de energía. Por el contrario, en el análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura. En la calorimetría de barrido diferencial de flujo de calor se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta o disminuye linealmente [59].

2.4.2 Metodología

Por medio de un análisis de calorimetría de barrido diferencial (Shimadzu DSC-50) se determinaron los puntos de fusión de las sales sólidas a temperatura ambiente, el evento térmico es representado por un pico endotérmico.

Las muestras sólidas se analizaron bajo las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento de 10 °C/min, atmósfera de argón con un flujo de 30 mL/min, la referencia empleada fue Al_2O_3 y los portamuestras de aluminio.

La medición de los puntos de fusión de las sales líquidas a temperatura ambiente (25 °C) se llevó a cabo por medio de un análisis térmico diferencial simple de baja temperatura, el equipo empleado para este análisis fue construido en el laboratorio (ver Apéndice A). El enfriamiento de las muestras se llevó a una velocidad de 350-400°C/min desde temperatura ambiente hasta los 200°C. Las muestras se analizaron desde -150 °C hasta 50 °C a una velocidad de calentamiento 10°C/min se empleó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referencia.

Durante los análisis de las muestras líquidas se realizaron observaciones de los fenómenos físicos transcurridos durante el enfriamiento y calentamiento de las muestras, con el propósito de corroborar los datos obtenidos en los termogramas, de manera que por medio de enfriamientos se encontró la temperatura de cristalización de los compuestos, y por medio del calentamiento se detectó su temperatura de fusión.

2.5 Estabilidad Térmica

2.5.1 Fundamento

En un análisis termogravimétrico continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción [59].

En la Figura 15 se presenta un termograma en donde se muestra la estabilidad de una sal de tetrafluoroborato de tetradecil(trihexil)fosfonio con respecto a la temperatura, la sal es estable hasta una temperatura de 350 °C.

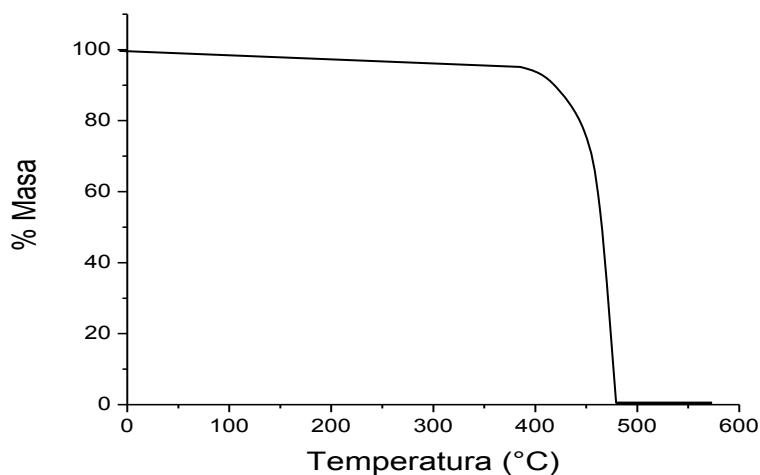


Figura 15. Termograma de una sal con respecto a la temperatura [39]

2.5.2 Metodología

La estabilidad térmica de las sales de fosfonio se determinó por medio de un análisis termogravimétrico (T.A. Instruments). El análisis de las muestras líquidas se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 450°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, atmósfera de aire con un flujo de 100 mL/min, se empleó como referencia un crisol de platino y la muestra se colocó en un crisol de platino.

2.6 Determinación de la Conductividad Iónica de las Sales de Fosfonio

2.6.1 Fundamento

La resistencia al igual que la impedancia es la medida de la habilidad de un circuito para resistir la corriente eléctrica. A diferencia de la resistencia, la impedancia no está limitada a las propiedades de la resistencia ideal, la cual sigue la Ley de Ohm en cualquier intervalo de corriente y voltaje; su valor de resistencia es independiente de la frecuencia y la respuesta de corriente y voltaje alternos a través del resistor están en fase. Ya que en el mundo real los elementos del circuito presentan un comportamiento complejo, se abandona el concepto de resistencia y en su lugar emplea el parámetro impedancia [60].

En esta técnica normalmente se aplica un voltaje alterno a una celda electroquímica y se determina la corriente a través de la celda. Si se aplica una señal de excitación sinusoidal a la celda, la respuesta a este potencial será una corriente alterna que tiene la frecuencia de excitación y su armónica. La señal de excitación empleada en los análisis de impedancia electroquímica es muy pequeña, esto con el fin de que la respuesta de la celda sea pseudo lineal. En un sistema lineal (o pseudolineal) la respuesta de corriente debido al potencial sinusoidal será sinusoidal con la misma frecuencia pero con cierto grado de desfase [60].

La señal de excitación expresada como una función del tiempo es la siguiente:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (30)$$

Donde E_t es el potencial al tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia

radial. En un sistema lineal la señal de la respuesta, I_t , esta desfasada (ϕ) (ver Figura 16) y tiene una amplitud diferente, I_0 :

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (31)$$

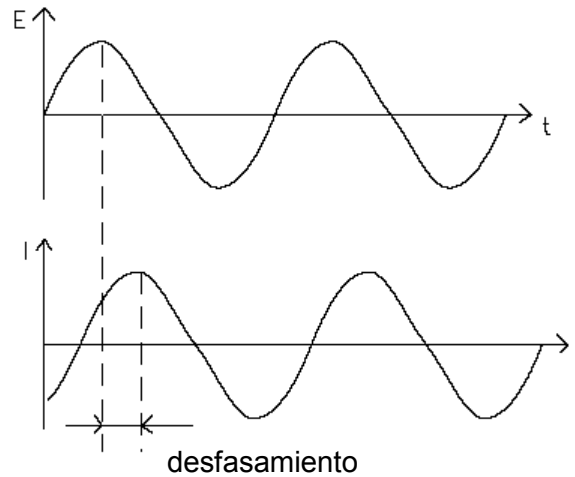


Figura 16. Respuesta de corriente al aplicar un voltaje sinusoidal a un sistema [60].

Una expresión análoga a la Ley de Ohm permite calcular la impedancia del sistema tal como se muestra en la Ecuación 32:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t - \phi)} \quad (32)$$

De esta manera la impedancia esta expresada en términos de magnitud, Z_0 , y un desfasamiento, ϕ y en donde $\omega = 2\pi f$.

Si se grafica el potencial sinusoidal aplicado en el eje X y la señal de respuesta, I_t , en el eje Y, se obtiene una curva con forma de ovalo, éste ovalo es conocido como el gráfico de Lissajous (ver Figura 17).

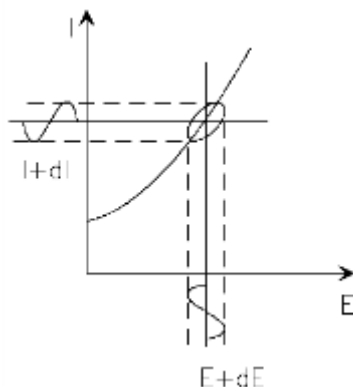


Figura 17. Gráfico de Lissajous [60]

Con la relación de Euler es posible expresar la impedancia como una cantidad vectorial definida en términos de un número complejo. La expresión para $Z(\omega)$ esta compuesta por una parte real y una imaginaria, tal como se muestra en la Ecuación 33 [60]:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \text{sen} \phi) \quad (33)$$

Si la parte real esta graficada en el eje Z y la parte imaginaria sobre el eje Y del obtendremos el gráfico de Nyquist (ver Figura 18) [60].

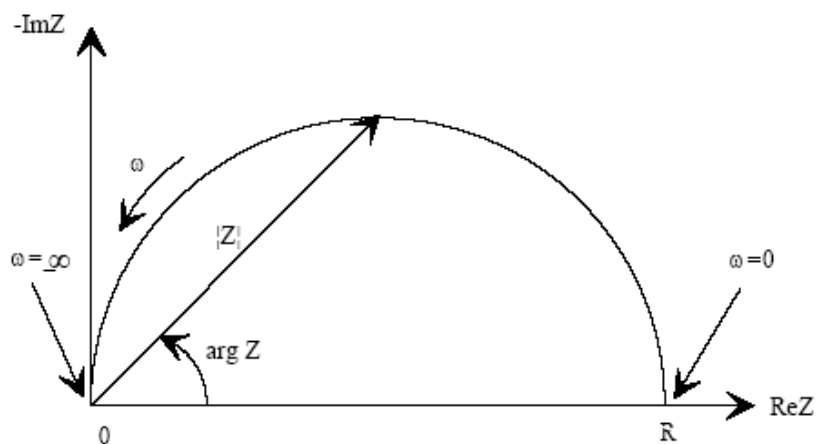


Figura 18. Gráfico de Nyquist [60].

En este gráfico el eje Y siempre es negativo y cada punto de la curva representa la impedancia a una frecuencia. Las mediciones a baja frecuencia se presentan del lado derecho del gráfico y las de alta frecuencia a la izquierda. En el gráfico de Nyquist la impedancia puede ser representada como un vector de longitud $|Z|$. El ángulo entre este vector y el eje X es ϕ , donde $\phi = \arg(Z)$. Este gráfico tiene el inconveniente de que no presenta el valor de frecuencia en el cual fue obtenido determinado punto de la curva. El gráfico de Nyquist de la Figura 18 se deriva de un circuito eléctrico que se presenta en la Figura 19. El semicírculo es característico de una constante de tiempo. Los gráficos de un análisis de Impedancia Electroquímica pueden contener varias constantes de tiempo y en algunas ocasiones solo una parte de los semicírculos puede ser observada [60].

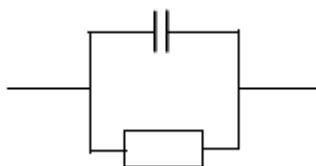


Figura 19 Circuito equivalente que describe el comportamiento del gráfico de Nyquist de una sustancia [60].

2.6.2 Metodología

La conductividad iónica de las sales se determinó por medio de un análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica empleando un analizador de impedancias (Gamry PC4/750) controlado por una computadora.

En el análisis de impedancia electroquímica se empleó una celda con un arreglo de dos electrodos de platino, estos tenían una configuración paralela y caras planas; ésta celda fue construida en el laboratorio (ver Figura 20). Las mediciones se realizaron en un intervalo de frecuencias de 100 kHz hasta 7 mHz.

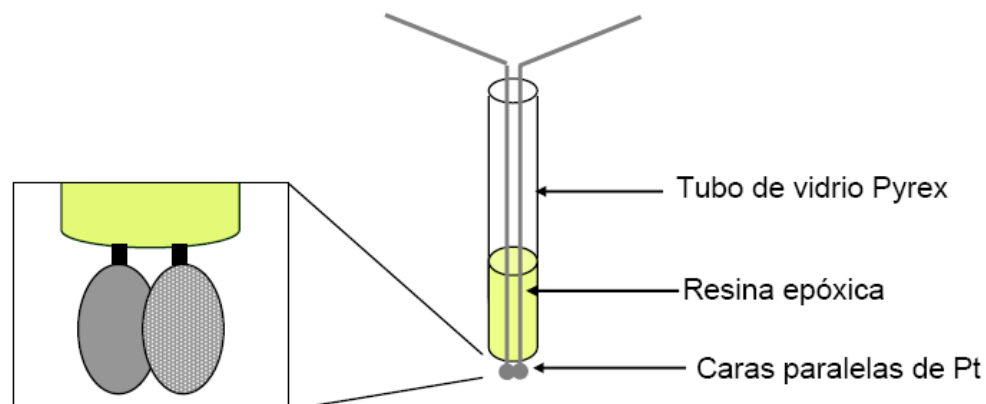


Figura 20. Celda empleada para el análisis de conductividad iónica

La constante de la celda se determinó antes de cada análisis. Se utilizó la celda antes mencionada con una solución estándar 0.1 N de KCl, para esta solución se tenían los valores de conductividad a diferentes temperaturas. Los cálculos se realizaron de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_{celda} = \sigma R_{CD} \quad (34)$$

dónde K_{celda} es la constante de celda, σ es la conductividad de la solución de KCl a una determinada temperatura y R_{CD} es la resistencia a corriente directa obtenida del gráfico de Nyquist.

La conductancia de las sales se calculó con el inverso de la resistencia a corriente directa del gráfico de Nyquist, posteriormente para calcular la conductividad se multiplicó la conductancia por la constante de celda.

A partir de los gráficos de Nyquist se determinó la resistencia de la muestra analizada. El valor de resistencia obtenido fue transformado en conductancia al calcular su inverso y posteriormente se determinó la conductividad iónica al multiplicar la conductancia por la constante de la celda.

Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, en un intervalo de 23 a 72 °C; en estas mediciones se mantuvo constante la temperatura, de manera que la máxima variación permitida fue de ± 0.1 °C.

Las mediciones de impedancia electroquímica se realizaron a:

- a) Cuatro sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente. Las sales antes del análisis se sometían a vacío durante 24 horas.
- b) Mezclas de yoduro/triyoduro de tetraalquifosfonio en proporción 100:1 mol para cada una de las sales líquidas. A cada una de estas mezclas se le determinó su impedancia a diferentes temperaturas.
- c) Mezclas de yoduro/triyoduro de tetraalquifosfonio:solvente, las adiciones del solvente 3-metoxipropionitrilo fueron desde alícuotas de 5 % hasta 90% en peso de la mezcla de sales, después de cada adición se realizaba el análisis de impedancia a las diferentes temperaturas.
- d) Serie de soluciones electrolíticas preparadas según la formulación de Grätzel. Ver sección 2.10 para información detallada de la preparación de estas soluciones.

Con los datos de temperatura y conductividad se obtuvieron gráficos tipo Arrhenius de log de la conductividad vs 1000 veces el inverso de la temperatura para cada una de las muestras, tal como el que se presenta en la Figura 21 se presenta un gráfico de Arrhenius típico de los líquidos iónicos.

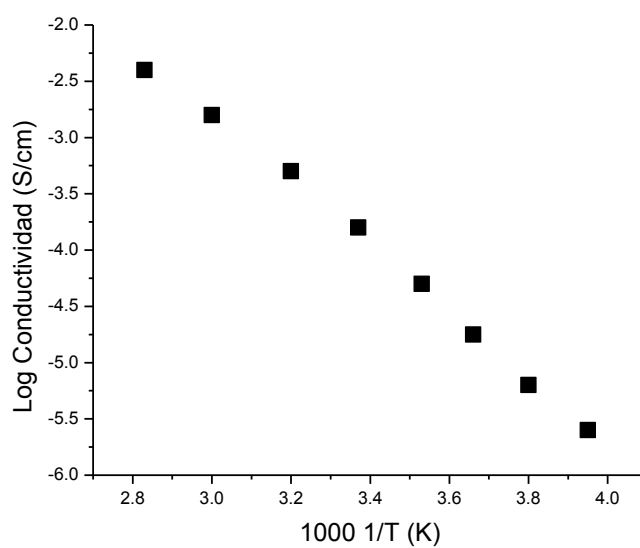


Figura 21. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs temperatura para una sal de yoduro de 1-metil-3-hexilimidazolio [26]

En el caso de las mezclas sal de fosfonio-I₂-solvente se obtuvieron diagramas de log conductividad vs %p solvente (3-metoxipropionitrilo). A partir de estos gráficos se seleccionó la mezcla yoduro de fosfonio-I₂-solvente que cumpliera con dos características importantes: alta conductividad iónica y un bajo contenido de solvente.

2.7 Determinación de la Reversibilidad del Par Redox

2.7.1 Fundamento

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica que involucra aplicar un barrido de potencial en una dirección y en determinado momento invertirlo, cuando simultáneamente se mide la corriente en el electrodo. Aplicando diferentes velocidades de barrido se monitorea la corriente resultante de barrer el potencial en el sentido de la reducción y luego invertir retomando el potencial en la dirección positiva hasta el potencial de partida (o cercano a este). La curva i - R obtenida de ésta medición manifiesta el control por difusión al electrodo de la especie electroactiva por la aparición de picos de corriente en la dirección de barrido inicial; el barrido inverso puede identificar la detección de cualquier especie electroactiva generada en el barrido directo siempre que ésta sea estable y/o no sufra reacción química con componentes del medio [61, 48].

La especie electroactiva de interés se analiza en concentraciones de milimol por litro de solución en presencia de un electrolito soporte para minimizar la contribución al transporte por migración de esta especie a la corriente faradaica total, es importante que la solución se mantenga sin movimiento con respecto a la superficie del electrodo de trabajo, para evitar la contribución del transporte por convección [61, 48].

Este análisis requiere del uso de una celda que consta de tres electrodos: trabajo, referencia y auxiliar. El potencial del electrodo de trabajo es controlado con respecto al electrodo de referencia, sin que fluya corriente por el electrodo de

referencia. Por lo tanto la corriente es forzada a fluir entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, con este arreglo se tienen dos beneficios: proteger el electrodo de referencia por cambios electroquímicos internos ocasionados por la corriente y además los errores relacionados con la resistencia de la solución se mantienen en un mínimo [61, 48].

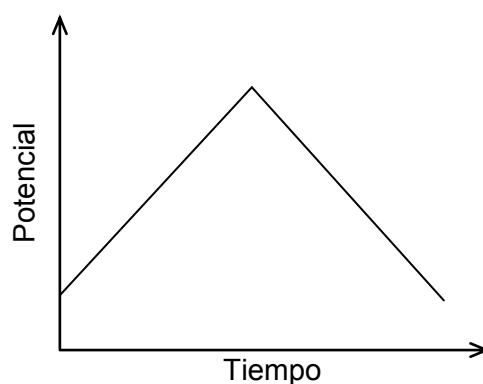


Figura 22. Gráfico de Potencial vs tiempo empleado en una voltamperometría cíclica [61].

La voltamperometría implica la selección de la velocidad de barrido de potencial adecuada, la cual es dependiente de las velocidades de los procesos de transferencia electrónica implicados. Los parámetros que se obtienen en un voltameperograma cíclico son las magnitudes de las corrientes pico anódico (i_{pa}) y catódico (i_{pc}) y los potenciales a los cuales se forman los picos E_{pa} y E_{pc} [61].

Un par redox electroquímicamente reversible (ambas especies intercambian rápidamente los electrones) el voltameperograma cíclico correspondiente se distingue porque la diferencia de potencial entre los potenciales de pico cumple con la siguiente expresión [61]:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.059}{n} V \quad (35)$$

donde n es el número de electrones transferidos y E_{pa} y E_{pc} son los potenciales en Volt de los picos anódico y catódico, respectivamente, esta expresión se cumple a 25°C. Para un par reversible esta separación no depende de las velocidades de barrido aplicadas y es ligeramente dependiente del potencial al cual se inicia el barrido en dirección contraria y del número de ciclos [61].

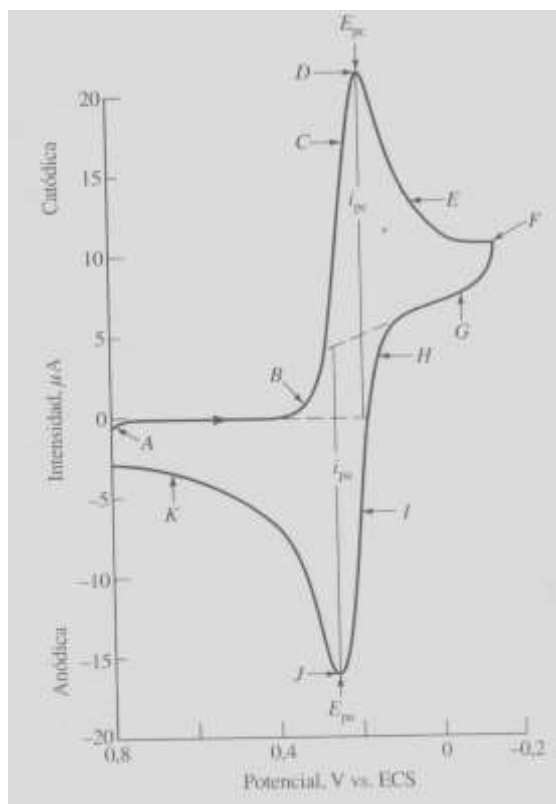


Figura 23. Voltamperograma típico de una solución de hierro [61].

Este tipo de sistemas cumplen con las siguientes características [61]:

1. El potencial formal del electrodo está dado por la semisuma de los dos potenciales de de pico, o sea:

$$E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (36)$$

2. Las corrientes de i_{pa} e i_{pc} se incrementan con la velocidad de barrido v , en proporción $v^{1/2}$.

3. Los valores de i_{pa} e i_{pc} son similares en magnitud siempre que el par redox reversible no presente complicaciones cinéticas en su mecanismo de manera que:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1 \quad (37)$$

La irreversibilidad electroquímica causada por el intercambio electrónico lento de la especie electroactiva con el electrodo de trabajo no cumple con la ecuación anterior porque la separación entre sus picos es mayor que $0.059/n$ y depende de la velocidad de barrido [61].

2.7.2 Metodología

Para los análisis de voltampertometría cíclica (Gamry PC4/750) de las sales de fosfonio se hizo uso de una celda con un arreglo de 3 electrodos: un electrodo de trabajo de platino de cara plana (0.00198 cm^2), el electrodo auxiliar de platino (0.1 cm^2) y un electrodo de cuasi referencia de platino.

El área del electrodo se determinó por medio de un análisis de cronoamperometría realizado a una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de concentración y coeficiente de difusión conocido.

Este análisis se realizó con el propósito de conocer el valor de potencial en el cual ocurre la reacción de reducción que limita el proceso de conversión de energía eléctrica de la celda:



Para determinar el potencial de ésta reacción primeramente es necesario identificar la reacción electroquímica correspondiente a cada uno de los picos presentes en el voltamperograma, por lo tanto se analizaron una par de soluciones en diferentes condiciones.

Se analizaron las siguientes soluciones: una disolución 12 mM del yoduro de tri-n-hexilisobutilfosfonio ($i\text{BH}_3\text{PI}$), 1.2 M de tetrafluoroborato de butilmetilimidazolio (bmImBF_4) en 3-metoxipropionitrilo, una disolución 12 mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$, 3 mM de I_2 y 1.2 M en bmImBF_4 en 3-metoxipropionitrilo. El solvente empleado para estas mediciones fue el 3-metoxipropionitrilo y como electrolito soporte se utilizó el tetrafluoroborato de butilmetilimidazolio (bmImBF_4), estos presentaron suficiente ventana electroquímica en la región de potencial de interés.

Para los análisis se realizaron barridos de potencial de -0.5 V hasta 0.7 V con respecto al electrodo de cuasi-referencia de Pt, la dirección del barrido (anódico o catódico) se determinó en base al proceso electroquímico de interés.

Con los ciclovoltamperogramas se determinaron las reacciones electroquímicas de cada uno de los picos, una vez identificada cada reacción se seleccionó el potencial de la reacción de reducción del ion triyoduro al ion yoduro.

2.8 Construcción de Celdas Solares

2.8.1 Fundamento

Se recomienda ver la sección 1.8 para conocer más a detalle el funcionamiento de la celda solar.

2.8.2 Metodología

Algunas de las características de los materiales y reactivos empleados para la construcción de la celda solar tipo Grätzel se presentan a continuación:

- a. Vidrio conductor de electricidad: vidrio sódicocalcico (PV-TCO) recubierto con una película de óxido de estaño dopado con fluor, ésta tenía un grosor de 7500 Å, según lo reporta el proveedor (AFG Industries).
- b. El TiO_2 empleado (NanoTek, 99.5%) consistía en una mezcla de 80% anatasa y 20% de rutilo.
- c. El colorante empleado fue el N3 (Solterra Fotovoltaico).

Durante la construcción de la celda se debe tener cuidado con el manejo de los vidrios conductores, en general estos se cortaron de un tamaño de 2.5 X 2.5 cm. Posteriormente son sumergidos en acetona y lavados en el baño de ultrasonido durante 20 minutos, esta operación se repitió empleando etanol absoluto, después de esto son secados al aire y posteriormente tratados térmicamente a una temperatura de 120°C, con la finalidad de eliminar sustancias que incrementen la resistividad del vidrio y la humedad presente en su superficie. Una vez que el tratamiento ha terminado el vidrio solo debe ser manipulado con pinzas.

Para facilitar la comprensión en el procedimiento empleado para la construcción de las celdas solares esta sección fue dividida en 3 sub-secciones.

2.8.2.1 Electrodo Negativo.

A continuación se presenta la metodología empleada para la preparación del electrodo negativo:

Para depositar el TiO_2 sobre el vidrio conductor se prepara una dispersión de TiO_2 en agua acidulada ($\text{pH}=3-4$) en proporción 1.66:1[62], la mezcla fue colocada en un baño de ultrasonido (Branson) por 30 minutos para homogeneizar la dispersión y evitar la formación de grumos en la película.

En los vidrios limpios se detecta el lado conductor al medir la resistividad de las caras del vidrio por medio de un multimetro, posteriormente se sujetan a una superficie firme por medio de cinta adhesiva, manteniendo en el vidrio un área libre de 1cm^2 sobre la cual se depositará la película nanoporosa de TiO_2 [13].

La deposición de la película de TiO_2 en la superficie del vidrio conductor se lleva a cabo al colocar dos gotas de la dispersión de TiO_2 y el posterior esparcimiento de la misma en el vidrio con la ayuda de un agitador el cual es colocado sobre el vidrio y rotado sobre la superficie libre de cinta adhesiva. Una vez colocada la película de TiO_2 se deja secar al aire, después se retiran las cintas y el vidrio se somete a un tratamiento térmico [13].

El sinterizado de las partículas se lleva a cabo en una mufla (Carbolite CWF1200) a una temperatura de 450°C durante 30 minutos. Una vez que la mufla alcanzó los 250°C se introdujo el vidrio con la película de TiO_2 . Se permitió que la temperatura del horno se alcanzara 450°C en un lapso de 11 minutos y ahí se mantuvo por un periodo de 28 minutos. Una vez que se cumplió con el tiempo establecido el electrodo fue retirado del horno para que el enfriamiento fuera de manera rápida [63].

Se preparó una solución de colorante N3 (Solterra Fotovoltaico) 3×10^{-4} M en metanol. El vidrio recubierto con TiO_2 fue sometido a una temperatura de 70°C e inmediatamente después sumergido en la solución del colorante. El electrodo se dejó reposar durante 12 horas en ausencia de luz. Después que el tiempo de coloreado se cumplió el electrodo fue lavado con etanol absoluto y secado a 50°C [6]. El electrodo seco se sumergió en 4-ter-butilpiridina por 15 minutos y se secó bajo atmósfera de N_2 [64].

2.8.2.2 Electrodo Positivo.

Al vidrio conductor limpio se le recubrió con una solución 5×10^{-4} M de Pt, preparada a partir de $\text{H}_2\text{Pt}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en isopropanol, después se dejó secar al aire. El vidrio fue sometido a un tratamiento térmico a 385°C por 15 minutos, posteriormente se dejó que alcanzara temperatura ambiente [63].

2.8.2.3 Electrolito.

La solución electrolítica convencional empleada en las celdas de Grätzel se preparó a partir del TPAI 0.5 M, I_2 5 mM en 3-metoxipropionitrilo. Ver sección 2.8 para ver una descripción más detallada [12].

2.8.2.4 Armado de la Celda.

Una vez que los electrodos están terminados se dispusieron en configuración de sándwich, estando en contacto la película nanoporosa de TiO_2 coloreada y el Pt depositado sobre el vidrio, es importante que los vidrios sean dispuestos de manera que quede expuesta al aire una pequeña área del vidrio.

Los vidrios se sujetan por medio de clips con el fin de mantener fija la celda. Es entonces cuando una o dos gotas de la solución electrolítica se inyectan entre los electrodos, el exceso de solución electrolítica fue retirado con un papel filtro. Finalmente la celda queda dispuesta tal y como se muestra en la Figura 24.

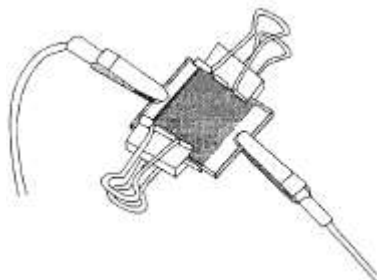


Figura 24. Representación del armado de una celda solar tipo Grätzel [13]

2.9 Uso de Electrolitos de Fosfonio en la Celda Solar Tipo Grätzel

2.9.1 Metodología

Las soluciones electrolíticas seleccionadas para su empleo en la celda solar tipo Grätzel fueron tres, éstas se prepararon con base a la formulación de Grätzel.

La sal de yoduro utilizada para la preparación de las soluciones electrolíticas fue el $i\text{BH}_3\text{PI}$ (yoduro de tri-n-hexilisobutilfosfonio), sal sintetizada en este trabajo que presentó mejores propiedades para su empleo en la celda solar de Grätzel.

La composición de las soluciones electrolíticas estudiadas en este trabajo se presenta en la TABLA 2.

TABLA 2

CONCENTRACIONES Y COMPOSICIONES DE LAS SOLUCIONES EMPLEADAS
COMO ELECTROLITO EN LA CELDA SOLAR TIPO GRÄTZEL

Solución Electrolítica	Sal de yoduro	Concentración de yoduro	Concentración de I ₂	Solvente
Convencional Grätzel	TPAI	0.5 M	40 mM	PC:AcN
Tipo Grätzel	iBH ₃ PI	0.5 M	40 mM	PC:AcN
Tipo Grätzel	iBH ₃ PI	0.5 M	40 mM	3-MPN

TPAI: Yoduro de tetrapropilamonio

iBH₃PI: Yoduro de trihexilisobutilfosfonio

2.10 Caracterización de las Celdas Solares Tipo Grätzel

2.10.1 Fundamento

Una celda fotovoltaica es un dispositivo que convierte la luz incidente en energía eléctrica, debido a la capacidad del sistema fotovoltaico para producir una diferencia de potencial entre sus electrodos y corriente a través de un contacto externo [65].

Cada celda fotovoltaica tiene una respuesta característica para cada tipo de luz (azul, verde, roja, etc.) que se le haga incidir, esta es llamada respuesta espectral de la celda fotovoltaica. Cuando una celda fotovoltaica opera al aire libre bajo la luz del sol, esta responde al espectro de radiación del sol [65].

Las celdas fotovoltaicas son caracterizadas por la curva corriente potencial de la celda con una iluminación y temperatura establecidas (ver Figura 25), ya que estos dos parámetros influyen el desempeño de la celda [65].

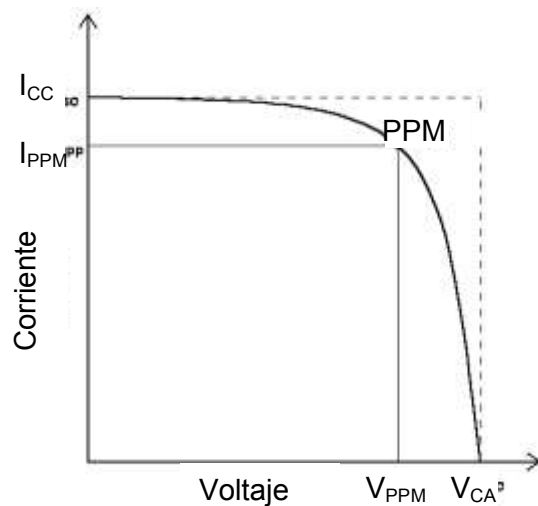


Figura 25. Curva corriente-potencial típica de una celda fotovoltaica.

Cuando en la celda se genera un corto circuito y ésta se encuentra iluminada se produce la máxima corriente o bien la corriente de corto circuito (I_{CC}) y cuando se encuentra en condiciones de circuito abierto la corriente no puede fluir y el voltaje se mantiene en un valor máximo, éste voltaje es llamado voltaje a circuito abierto (V_{CA}) [65]. El punto en la curva corriente potencial que permita el obtener el producto máximo de corriente y voltaje es llamado punto de poder máximo (PPM) [65].

Otra característica importante en el desarrollo de la celda solar es el Factor de llenado (FLI) definido como:

$$FLI = \frac{V_{PPM} \cdot I_{PPM}}{V_{CA} \cdot I_{CC}} \quad (39)$$

Con el factor de llenado se calcula el máximo poder de salida de la celda solar, de manera que:

$$P_{MAX} = V_{AC} \cdot I_{CC} \cdot FLI \quad (40)$$

Cuando la celda se expone a una fuente de luz la corriente de corto circuito generada (I_{CC}) por la celda es el producto de su respuesta a una determinada longitud de onda (R_λ) y el contenido espectral (intervalo de longitudes de onda) de la luz incidente (E_λ) integrado con respecto a λ desde la longitud de onda inicial (λ_a) hasta la longitud de onda final (λ_b) [65]:

$$I_{CC} = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} E_\lambda R_\lambda d\lambda \quad (41)$$

La eficiencia de conversión de energía (η) de una celda solar se determina al dividir poder máximo producido por la celda (P_{MAX}) entre la integral de la energía correspondiente a cada longitud de onda (E_λ) desde la longitud de onda inicial (λ_a) de la luz incidente hasta la final (λ_b), mejor conocida como poder de la luz incidente (P_{LUZ}) [65].

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{LUZ}} \quad (42)$$

Aun cuando el principio de operación de los diferentes tipos de celdas solares son diferentes, la curva corriente potencial de cada una de ellas es similar y éstas pueden ser caracterizadas y comparadas en términos de Factor de Llenado, Voltaje a circuito abierto y Corriente de corto circuito [65].

La eficiencia de la celda solar es función de la temperatura de la celda y de la calidad de iluminación, debido a esto se establecieron condiciones estándares de

medición para facilitar la comparación de resultados en celdas construidas en diferentes laboratorios. En las condiciones estándar empleadas para las mediciones de eficiencia en celdas solares la intensidad de la luz es de 1000 W/m^2 , la distribución espectral de la fuente de luz es la del espectro solar estándar global Air Mass 1.5 (AM 1.5) y la temperatura de la celda es de 25°C . El poder de salida de la celda solar en estas condiciones es el poder nominal de la celda o módulo y es reportado en watts pico (Wp). En la práctica se emplean simuladores solares especiales como fuente de luz para realizar las mediciones en las condiciones estándares [65].

2.10.2 Metodología

La metodología de esta sección será dividida en tres sub-secciones con el propósito de facilitar la lectura y comprensión de la misma.

2.10.2.1 Curvas Corriente-Potencial.

En la Figura 26 se presenta un esquema en donde se muestra la manera en como debe ser conectada la celda solar a los multimetros (voltímetro, amperímetro) y resistencias, para realizar la medición de las curvas corriente-potencial.

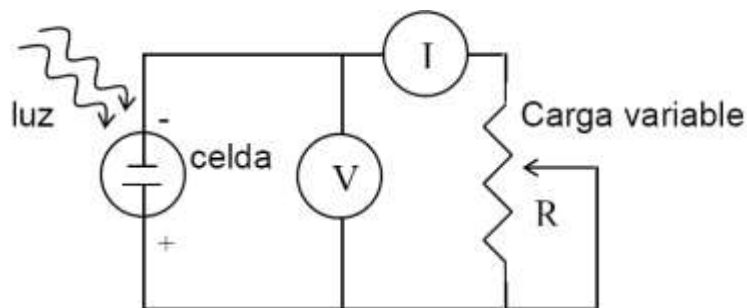


Figura 26. Esquema representativo del circuito empleado para las mediciones de las curvas corriente-potencial en las celdas solares [13].

Emplear este modelo para realizar las mediciones consume mucho tiempo y es poco práctico, y ya que no contamos con un medidor de curvas corriente potencial y que el potenciostato (Gamry PC4/750) mostró un buen desempeño para la realización de estas mediciones, éste fue el que se empleó en este trabajo. La caracterización de las celdas solares construidas en el laboratorio se llevó a cabo por medio de la medición de las curvas corriente-potencial generadas para cada celda a diferentes intensidades de luz.

En las mediciones realizadas primeramente se determinó el voltaje a circuito abierto de la celda al estar iluminada, a partir de este valor se permitió una variación en el voltaje entre los electrodos de la celda por medio del cambio de resistencias del circuito de la Figura 26 y se midió la intensidad de corriente generada en cada punto. La medición se dio por finalizada cuando la diferencia de voltaje entre los electrodos fue igual a cero.

Cuando en la celda hay un corto circuito y ésta se encuentra iluminada se genera la máxima corriente o bien la corriente de corto circuito (I_{CC}) y cuando se encuentra en condiciones de circuito abierto la corriente no puede fluir y el voltaje se mantiene en su máximo, éste voltaje es llamado voltaje a circuito abierto (V_{CA}).

Una vez determinada la curva corriente –potencial para cada una de las celdas iluminadas a diferentes intensidades se observó que cada una de ellas presentaba diferentes formas, a este fenómeno se le trató de dar una explicación con base a la teoría del funcionamiento de la celda.

2.10.2.2 Determinación de la Potencia de la Luz Fluorescente.

En este trabajo se emplearon tres lámparas (cada una por separado) con diferentes intensidades de luz para iluminar la celda y con ellas simular la luz del sol (ya que no se contaba con un simulador solar), ya que era desconocida la intensidad de la luz para cada una de las lámparas fue necesario determinarla. En este trabajo se utilizó un foto-radiómetro (Delta Ohm HD9224) para determinar la intensidad de las lámparas empleadas para la caracterización de las celdas. El rango espectral captado por el foto-radiómetro es de 400 a 1050 nm, considerando que en esta zona el radiómetro es capaz de detectar el 90 % de la radiación proveniente de las lámparas (ver Figura 27).

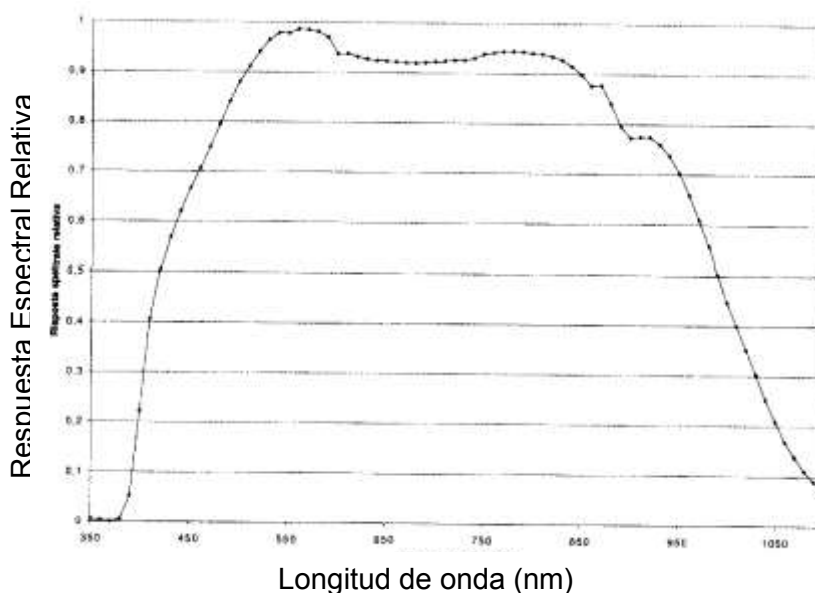


Figura 27. Gráfico de Longitud de onda versus respuesta espectral del irradiómetro empleado en la caracterización de la celda [66].

Con el propósito de mantener la lámpara a la misma distancia de las celdas en todas las mediciones que se realizaron se construyó una especie de cabina de medición, la cual se presenta en la Figura 28.

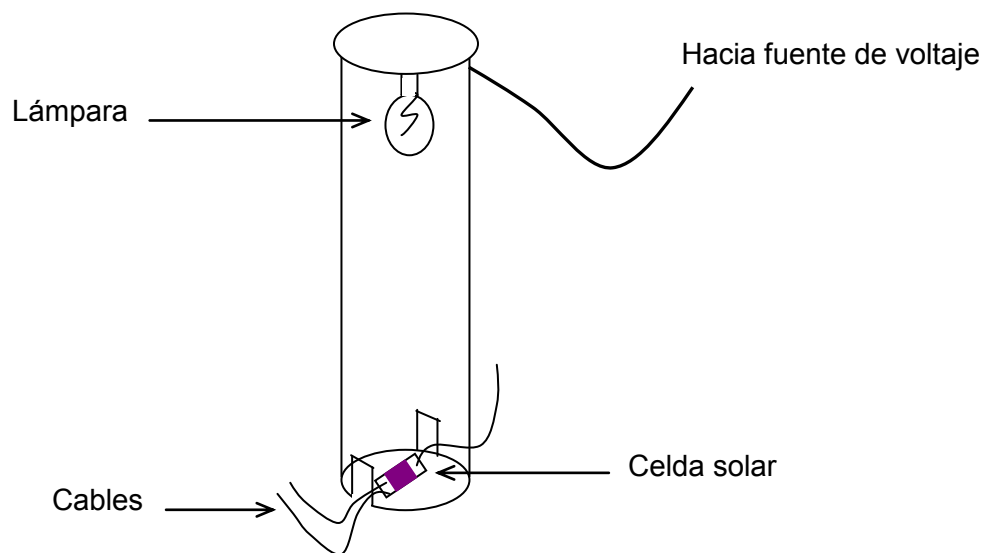


Figura 28. Cabina de medición de la curva corriente-potencial.

2.10.2.3 Determinación de la eficiencia en la celda tipo Grätzel

La eficiencia presentada por cada una de las celdas construidas en el laboratorio fue calculada a partir los valores de corriente (I_{PPM}) y voltaje (V_{PPM}) en el punto de poder máximo (PPM) de la curva corriente potencial (Ver Figura 25), así como por el poder de la luz incidente sobre el área representativa de la celda (P_{LUZ}).

Se realizaron comparaciones entre las celdas en las que se empleó la solución electrolítica convencional y las celdas en las que se empleó la solución electrolítica sugerida en este trabajo.

CAPÍTULO 3

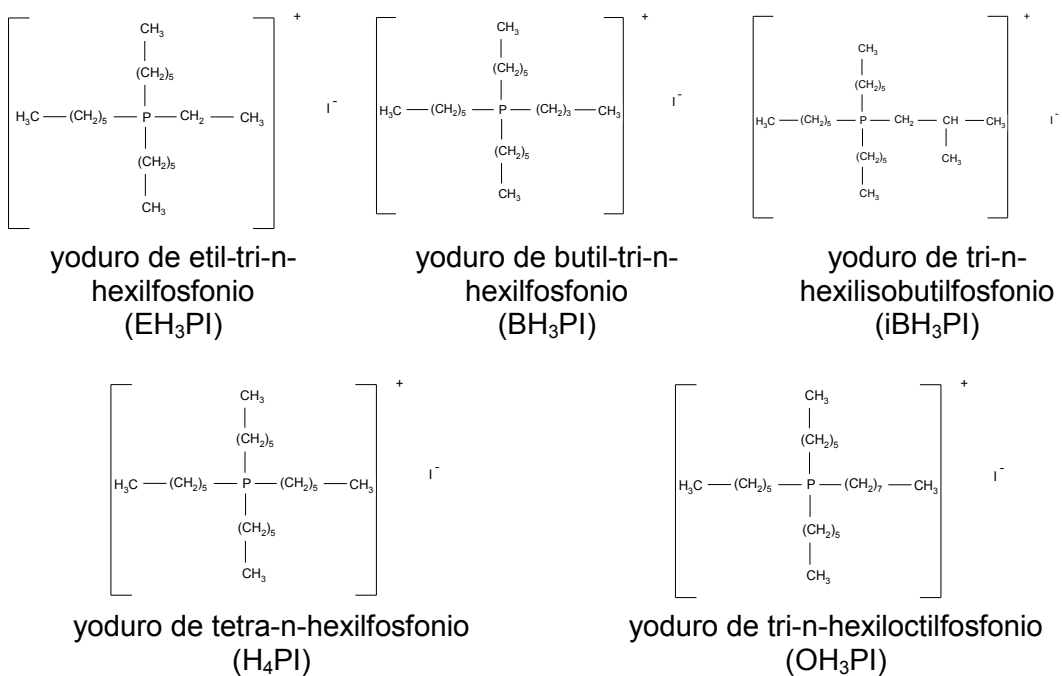
RESULTADOS

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en este trabajo, éstos fueron obtenidos al seguir la metodología que se presenta en el Capítulo 2.

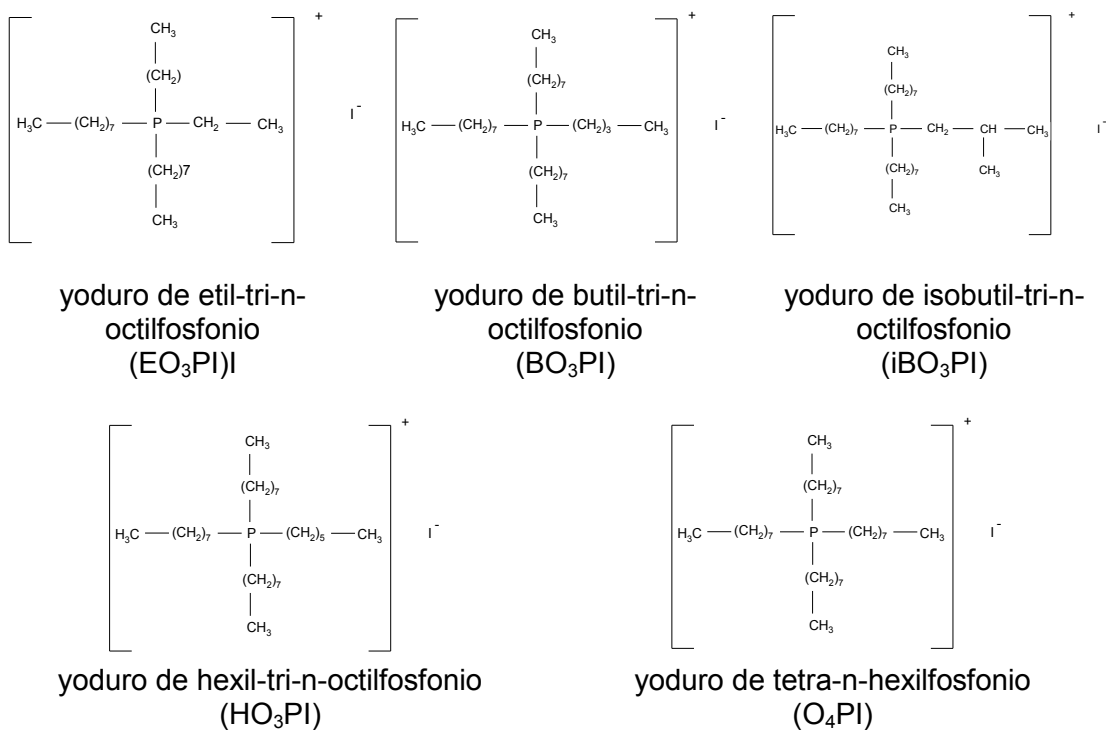
3.1 Síntesis de las Sales Cuaternarias de Fosfonio

Se sintetizaron 2 series de sales (ver Figura 29), la primera serie consistió sales de yoduros de alquil tri-n-hexilfosfonio y la segunda en sales de yoduros de alquil tri-n-octilfosfonio. Uno de los sustituyentes del catión fosfonio se modificó en tamaño así como en ramificaciones para observar el efecto de éste sobre el punto de fusión de la sal y así encontrar sales con menores puntos de fusión. En la Figura 3.1 se presenta la fórmula, nombre y nombre trivial asignado a cada una de las sales sintetizadas.

Para fines de facilitar la lectura y comprensión de ésta tesis se les asignó un nombre trivial a cada una de las sales sintetizadas (ver TABLA 1), cada vez que nos refiramos a éstas acudiremos al nombre trivial de la misma.



(a)



(b)

Figura 29. Fórmulas, nombres y asignatura de las sales de sintetizadas
(a) yoduros de alquil tri-n-hexilfosfonio y,
(b) yoduros de alquil tri-n-octilfosfonio.

Cada una de las diferentes sales se sintetizó bajo condiciones diferentes, las que se presentan en la TABLA 3.

TABLA 3

CONDICIONES BAJO LAS CUALES SE SINTETIZARON LAS SALES CUATERNARIAS DE FOSFONIO

Sal de Fosfonio	Reacción espontánea	Ultrasonido	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo (h)	Producto	
					S	L
EH ₃ PI	✓*	✓	15	18/1 ^a	✓	
BH ₃ PI	✓	X	20			✓
iBH ₃ PI	X	✓	25			✓
H ₄ PI	✓	X	15	12	✓	
OH ₃ PI	✓	X	20			✓
EO ₃ PI	✓	X	15	14	✓	
BO ₃ PI	✓*	✓	15	3/4 ^b	✓	
iBO ₃ PI	X	✓	57	6		✓
HO ₃ PI	✓	X	14	12	✓	
O ₄ PI	✓	X	20	12	✓	

S: sólido

L: líquido

a: requirió 18 horas a la temperatura indicada y 1 hora en el ultrasonido

b: requirió 3 horas a la temperatura indicada y 4 hora en el ultrasonido

3.2 Purificación de sales cuaternarias de fosfonio

El producto crudo obtenido después de la síntesis tenía un fuerte olor a reactivos, y para continuar con la caracterización y posterior estudio de las sales fue necesario la purificación de éstos.

Los espectros de absorción de UV-Vis de una serie de extractos (éter de petróleo con las impurezas disueltas) consecutivos obtenidos en las etapas finales de la purificación, así como una solución patrón de 1-yodobutano (5ppm) en el mismo solvente se presentan en la Figura 30.

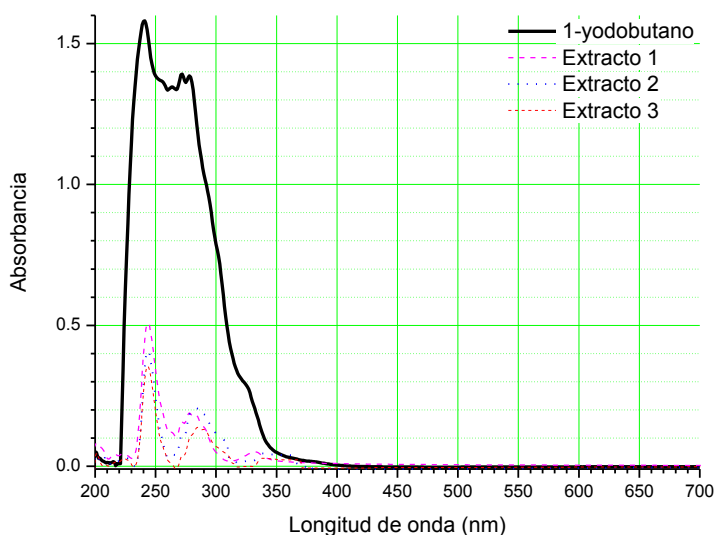


Figura 30. Espectro de absorción de UV-Vis

En los espectros se presentan principalmente 2 máximos de absorción: la banda a 230 nm y la de 259 nm, los cuales concuerdan con los presentes en el espectro de absorción del 1-yodobutano, reactivo empleado en la síntesis de la sal.

Después de las extracciones se obtuvieron compuestos sin olor, característica importante de un líquido iónico puro, ya que son compuestos no volátiles.

3.3 Caracterización estructural de las sales cuaternarias de fosfonio

En esta sección se presentan los espectros de Infrarrojo de los reactivos empleados para la síntesis así como del producto líquido obtenido de ésta. Los espectros de los reactivos se identificaron parcialmente, es decir solamente se mencionan las bandas que de alguna manera ayudan a identificar la estructura de los productos sintetizados.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos sólidos a temperatura ambiente se presentan en el Apéndice B.

En la Figura 31 se presentan la serie de espectros de infrarrojo correspondientes a la síntesis del BH_3PI .

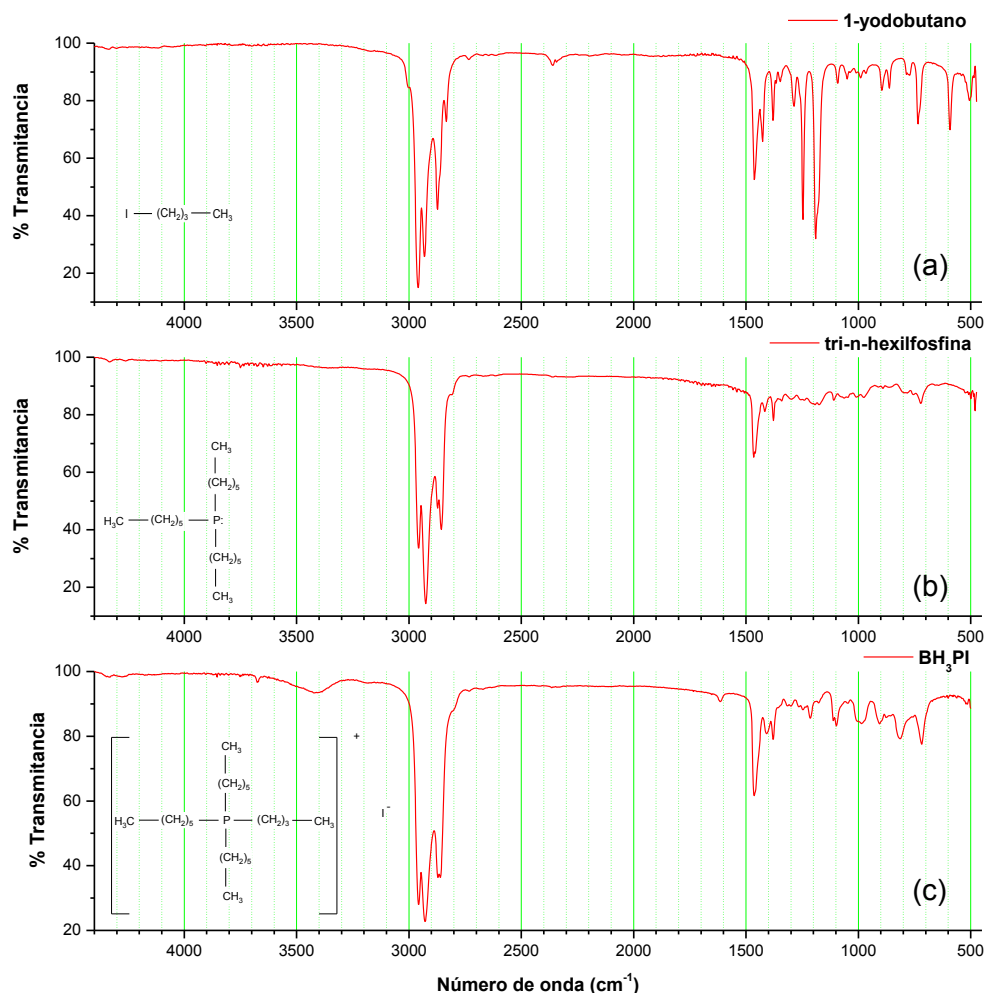


Figura 31. Espectros infrarrojo de:

- (a) 1-yodobutano. Estiramientos C-I: 1205 cm^{-1} , 591 cm^{-1} , 505 cm^{-1} .
 (b) Tri-n-hexilfosfina. Estiramientos C-H: 2957 cm^{-1} v_{as} CH_3 , 2872 cm^{-1} v_{s} CH_3 , 2925 cm^{-1} v_{as} CH_2 , 2856 cm^{-1} v_{s} CH_2 . Flexiones C-H: 1465 cm^{-1} δ_{s} CH_3 , 1456 cm^{-1} δ_{as} CH_3 , 1378 cm^{-1} δ_{s} CH_2 . Flexión en un plano C-H: 722 cm^{-1} ρ CH_2 . Estiramiento P- CH_2 -: 1417 cm^{-1} .
 (c) BH_3PI . Estiramientos C-H: 2956 cm^{-1} v_{as} CH_3 , 2871 cm^{-1} v_{s} CH_3 , 2928 cm^{-1} v_{as} CH_2 , 2859 cm^{-1} v_{s} CH_2 . Flexiones C-H: 1465 cm^{-1} δ_{s} CH_3 , 1456 cm^{-1} δ_{as} CH_3 , 1378 cm^{-1} δ_{s} CH_2 . Flexión en un plano C-H: 718 cm^{-1} ρ CH_2 . Estiramiento P- CH_2 -: 1405 cm^{-1} .

En la Figura 32 se presentan la serie de espectros de infrarrojo correspondientes a la síntesis del $i\text{BH}_3\text{PI}$.

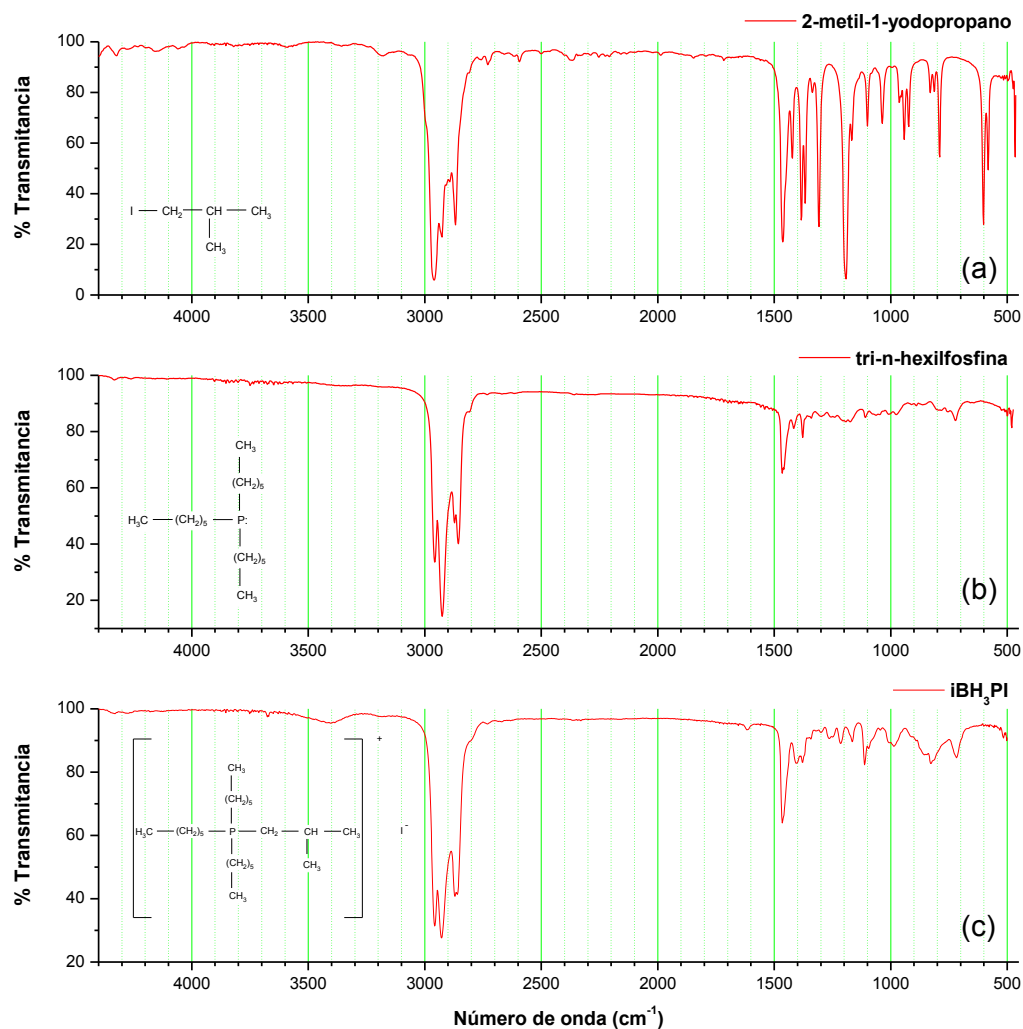


Figura 32. Espectros de infrarrojo de:

- (a) 2-metil-1-yodopropano. Estiramientos C-I: 1200 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 581 cm^{-1} , 471 cm^{-1} .
- (b) Tri-n-hexilfosfina. Estiramientos C-H: 2957 cm^{-1} $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$, 2872 cm^{-1} $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$, 2925 cm^{-1} $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$, 2856 cm^{-1} $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_2$. Flexiones C-H: 1465 cm^{-1} $\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$, 1456 cm^{-1} $\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$, 1378 cm^{-1} $\delta_{\text{s}} \text{ CH}_2$. Flexión en un plano C-H: 722 cm^{-1} $\rho \text{ CH}_2$. Estiramiento P-CH₂: 1417 cm^{-1} .
- (c) $i\text{BH}_3\text{PI}$. Estiramientos C-H: 2955 cm^{-1} $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$, 2872 cm^{-1} $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$, 2924 cm^{-1} $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$, 2859 cm^{-1} $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_2$. Flexiones C-H: 1465 cm^{-1} $\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$, 1450 cm^{-1} $\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$, 1387 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} $\delta_{\text{s}} \text{ CH}_2$. Flexión en un plano C-H: 718 cm^{-1} $\rho \text{ CH}_2$. Estiramiento P-CH₂: 1405 cm^{-1} .

En la Figura 33 se presentan la serie de espectros de infrarrojo correspondientes a la síntesis del OH₃PI.

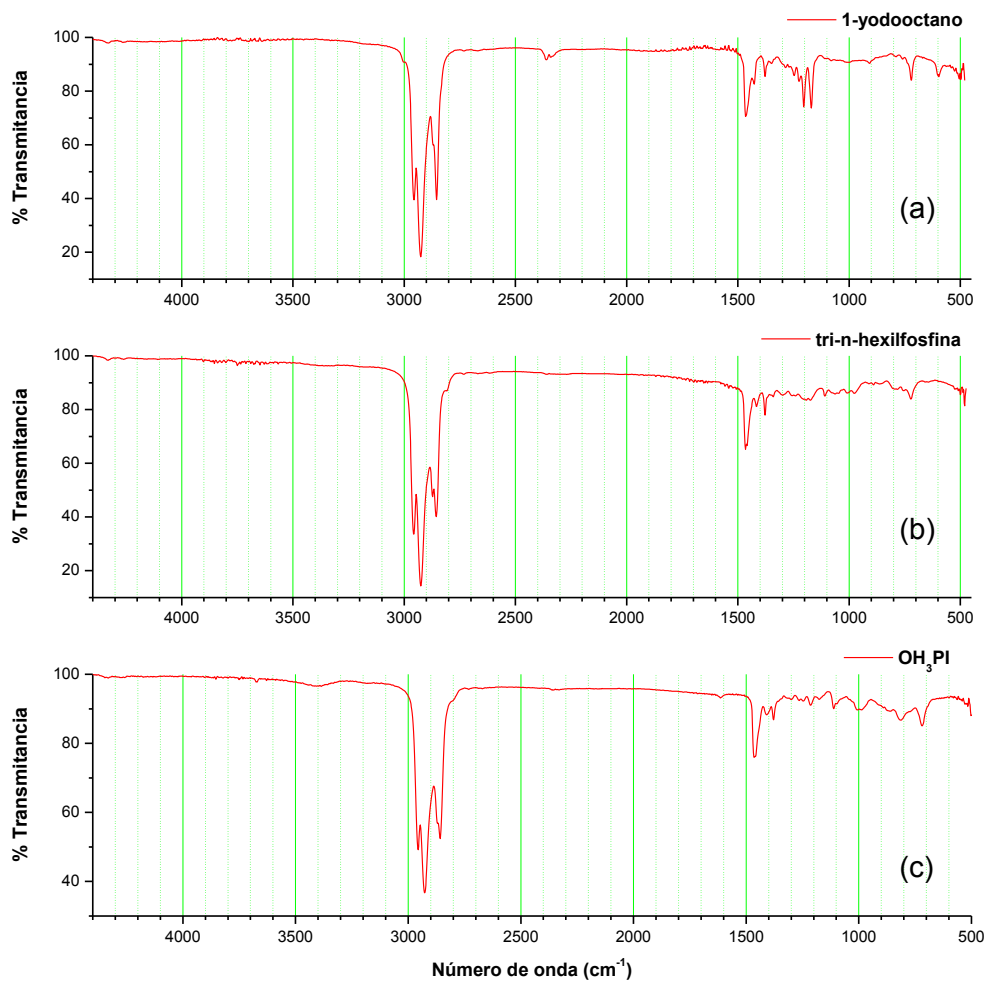


Figura 33. Espectros de infrarrojo de:

- (a) 1-yodooctano. Estiramientos C-I: 1210 cm⁻¹, 593 cm⁻¹, 505 cm⁻¹.
- (b) Tri-n-hexilfosfina. Estiramientos C-H: 2957 cm⁻¹ *v*_{as} CH₃, 2872 cm⁻¹ *v*_s CH₃, 2925 cm⁻¹ *v*_{as} CH₂, 2856 cm⁻¹ *v*_s CH₂. Flexiones C-H: 1465 cm⁻¹ *δ*_s CH₃, 1456 cm⁻¹ *δ*_{as} CH₃, 1378 cm⁻¹ *δ*_s CH₂. Flexión en un plano C-H: 722 cm⁻¹ *ρ* CH₂. Estiramiento P-CH₂: 1417 cm⁻¹
- (c) OH₃PI. Estiramientos C-H: 2955 cm⁻¹ *v*_{as} CH₃, 2869 cm⁻¹ *v*_s CH₃, 2925 cm⁻¹ *v*_{as} CH₂, 2856 cm⁻¹ *v*_s CH₂. Flexiones C-H: 1465 cm⁻¹ *δ*_s CH₃, 1456 cm⁻¹ *δ*_{as} CH₃, 1378 cm⁻¹ *δ*_s CH₂. Flexión en un plano C-H: 722 cm⁻¹ *ρ* CH₂. Estiramiento P-CH₂: 1405 cm⁻¹

En la Figura 34 se presenta los espectros del 2-metil-1-yodopropano, tri-n-octilfosfina y del iBO_3PI .

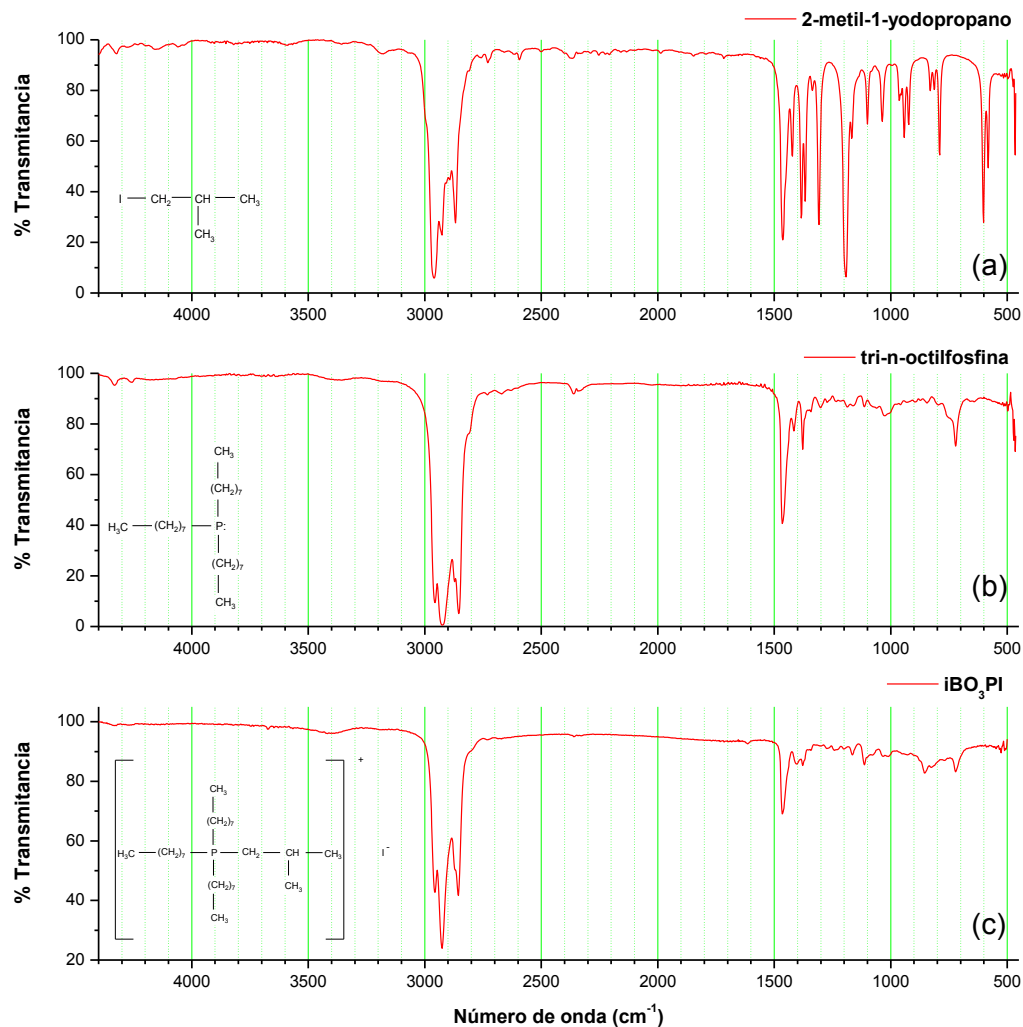


Figura 34. Espectros infrarrojo de:

- (a) 2-metil-1-yodopropano. Estiramientos C-I: 1200 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 581 cm^{-1} , 471 cm^{-1} .
- (b) Tri-n-octilfosfina. Estiramiento P- CH_2 -: 1417 cm^{-1}
- (c) BH_3PI . Estiramientos C-H: 2955 cm^{-1} $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$, 2869 cm^{-1} $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_3$, 2925 cm^{-1} $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$, 2855 cm^{-1} $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_2$. Flexiones C-H: 1465 cm^{-1} $\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$, 1456 cm^{-1} $\delta_{\text{as}} \text{ CH}_3$, 1378 cm^{-1} $\delta_{\text{s}} \text{ CH}_2$. Flexión en un plano C-H: 722 cm^{-1} $\rho \text{ CH}_2$. Estiramiento P- CH_2 -: 1403 cm^{-1}

3.4 Mediciones de Punto de Fusión

Por medio de un análisis de calorimetría de barrido diferencial (Shimadzu DSC-50) se determinaron los puntos de fusión de las sales sólidas a temperatura ambiente, el evento térmico es representado por un pico endotérmico, mientras que los puntos de fusión de las sales líquidas a temperatura ambiente se determinaron empleando la técnica de análisis térmico diferencial simple de baja temperatura (equipo construido en el laboratorio). En los termogramas obtenidos se presentaron una serie de eventos térmicos a los que se les asignó una determinada propiedad de la sustancia con base a: la forma del pico, su orientación (endo o exotérmico), así como también por la observación de los fenómenos transcurridos durante los procesos de enfriamiento y calentamiento de la muestra. En los termogramas de las sales líquidas a temperatura ambiente se encontraron dos eventos endotérmicos que representan la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión de la sal (T_f).

Durante los experimentos las muestras líquidas a temperatura ambiente fueron enfriadas rápidamente con N_2 líquido, en todas ellas se observaron dos fases, una matriz amorfa con cristales embebidos dentro de ella. En los termogramas correspondientes a estas muestras, se observó un evento correspondiente a la temperatura de transición vítrea y después de este evento observamos un pico endotérmico correspondiente a la fusión de los cristales formados.

En la TABLA 4 se presentan los puntos de fusión (T_f), así como las temperaturas de transición vítrea (T_g) de cada uno de los compuestos sintetizados, determinados por medio de los eventos térmicos que se presentan en los termogramas de la Figura 35.

TABLA 4

PESOS MOLECULARES DEL CATIÓN, PUNTOS DE FUSIÓN Y TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREA DE LAS SALES DE TETRAALQUILFOSFONIO.

Sal	Peso molecular del catión (g/mol)	Punto de Fusión (°C)	Transición vítrea (°C)
(EH ₃ PI)	315.54	49.0	---
(BH ₃ PI)	343.59	-5.5	-94
(iBH ₃ PI)	343.59	-79.3	-98.5
(H ₄ PI)*	371.64	50.6 (48-50)*	---
(OH ₃ PI)	399.70	11.1	-84.1
(EO ₃ PI)	399.70	57.3	---
(BO ₃ PI)	427.77	57.1	---
(iBO ₃ PI)	427.77	-80.5	-106
(HO ₃ PI)	455.81	62.5	---
(O ₄ PI)*	483.86	91.1 (87-88)*	---

* Sales sintetizadas y puntos de fusión (entre paréntesis) reportados por Feschenko y colaboradores. [27]

En la Figura 35 se presentan los termogramas para las cuatro sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente sintetizadas, así como para el CH_3CN grado HPLC, éste último medido con el propósito verificar el buen funcionamiento del equipo empleado para las mediciones.

Los termogramas de las sales sólidas a temperatura ambiente se presentan en el Apéndice C.

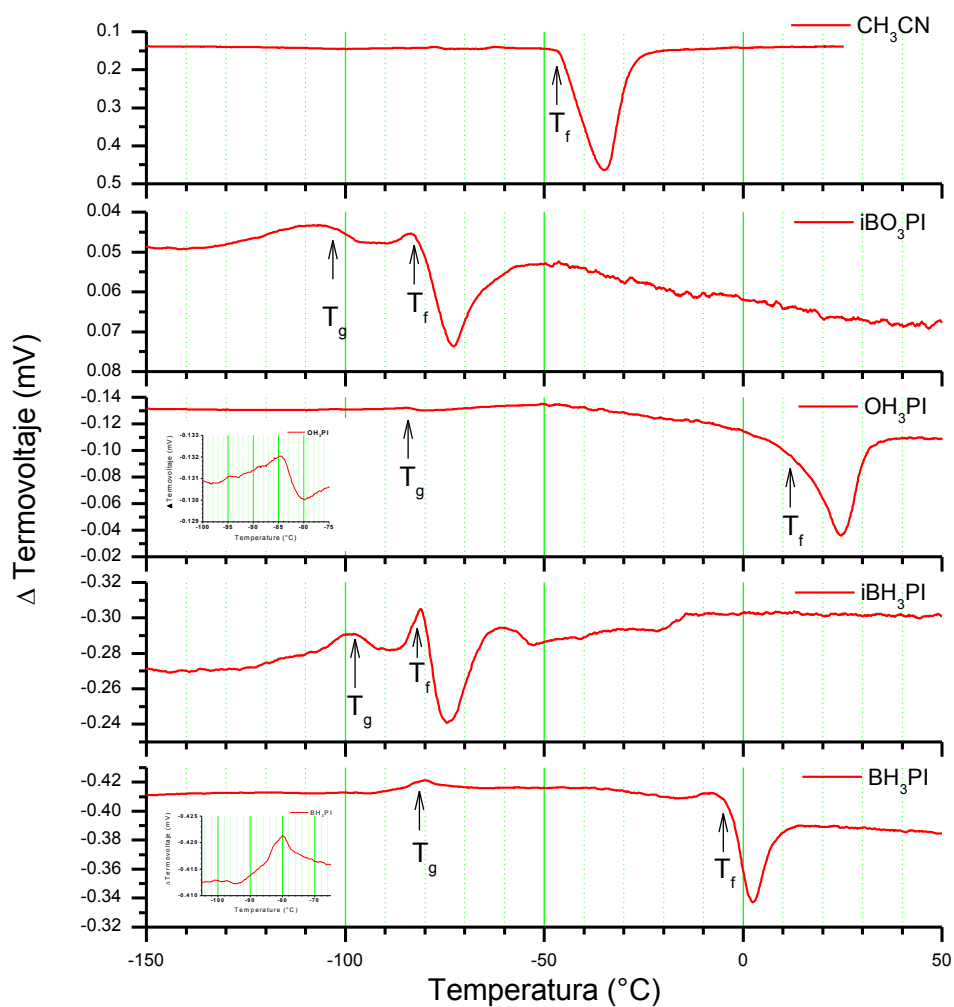


Figura 35. Termogramas de los compuestos líquidos a temperatura ambiente

A partir de los resultados obtenidos en la TABLA 4 se seleccionaron las sales que presentaron puntos de fusión menores a 25°C para estudios posteriores.

3.5 Estabilidad Térmica

En la Figura 36 se presentan los termogramas realizados a las sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente. Se observa que en todos los compuestos se inicia la descomposición térmica a temperaturas cercanas a 300°C y a partir de 340°C se lleva a cabo la rápida y total descomposición de los mismos.

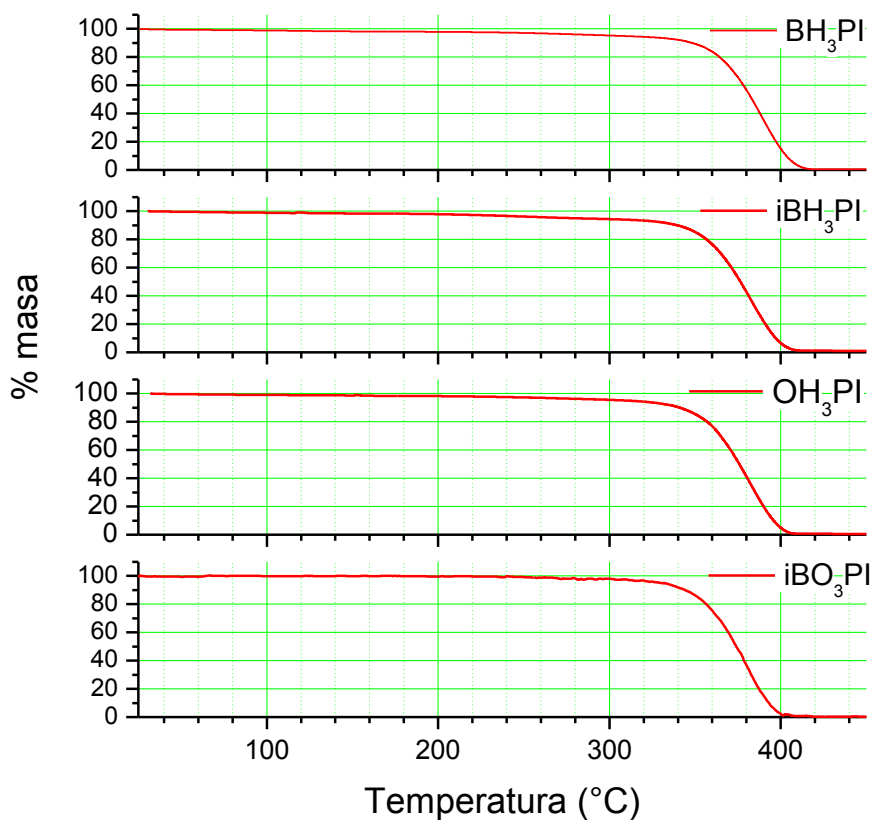


Figura 36. Termogramas de las sales de fosfonio líquidas a temperatura ambiente del (a) BH₃PI, (b) iBH₃PI, (c) OH₃PI y (d) iBO₃PI

3.6 Determinación de la Conductividad Iónica de las Sales

Los resultados de conductividad iónica para las sales de fosfonio sintetizadas se presentan en la Figura 37. En este gráfico se observa que la conductividad iónica se incrementa con la temperatura y que la conductividad de las sales crece en el siguiente orden $i\text{BO}_3\text{PI} < \text{OH}_3\text{PI} < \text{BH}_3\text{PI} < i\text{BH}_3\text{PI}$.

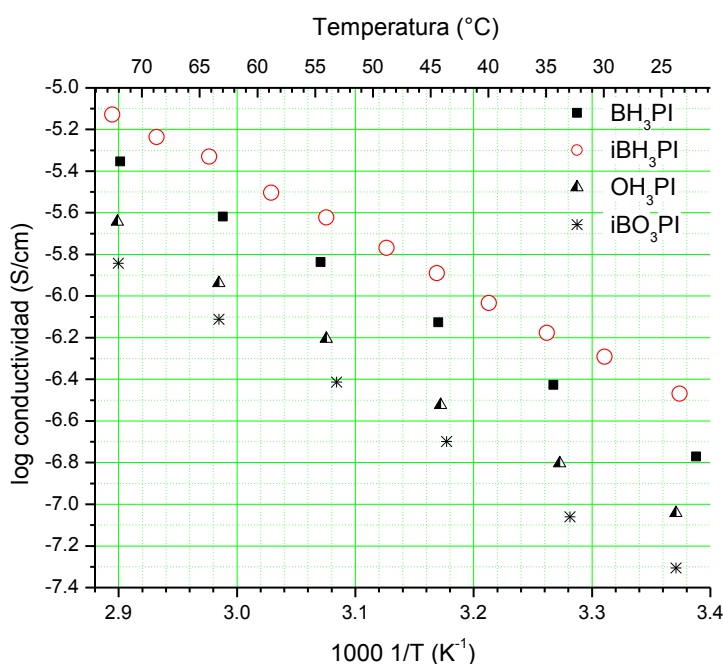


Figura 37. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs 1000 el inverso de la temperatura para los cuatro líquidos iónicos puros bajo estudio.

Posteriormente a estas sales se les adicionó I_2 y 3-MPN en las proporciones que se definen en la TABLA 5 y a cada una de las disoluciones preparadas se les realizó un análisis de espectroscopia de impedancia. Los resultados de conductividad obtenidos para las sales de tetraalquilfosfonio puras, así como para las mezclas yoduro de tetraalquilfosfonio: I_2 [100:1 mol], y para esta última con adiciones de solvente se presentan a manera de gráficos tipo Arrhenius del log conductividad

(S/cm) vs 1000 veces el inverso de la temperatura en escala de Kelvin. En estos gráficos [ver Figuras 38-41] se observa la dependencia de la conductividad de las muestras con respecto a la temperatura de las mismas.

TABLA 5

COMPOSICIÓN Y NOMBRE ASIGNADO A CADA UNA DE LAS SOLUCIONES QUE SE LES REALIZÓ ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Nombre asignado	Composición de la solución	
	% R'R ₃ PI ⁺ :I ₂ (100:1 mol)	% 3-MPN
1	100	---
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20
6	75	25
7	70	30
8	50	50
9	30	70
10	10	90

* Cualquiera de las 4 sales líquidas sintetizadas en este trabajo

En la Figura 38 se presenta el gráfico tipo Arrhenius para toda la serie de mezclas preparadas a partir del BH₃PI. Las curvas mostradas en este gráfico indican que la conductividad de las muestras aumenta con la temperatura. En el caso de la sal pura la conductividad iónica es del orden de 10⁻⁷ a 10⁻⁵ S/cm y ésta se ve incrementada en un orden de magnitud con la adición de I₂, de manera que su conductividad es de 10⁻⁶ a 10⁻⁴ S/cm. Cuando a la muestra de BH₃PI:I₂ (100:1 mol)

se le adicionó un 5% del solvente 3-MPN, la conductividad de la muestra se vuelve a incrementar pero en menor magnitud en comparación con la adición de I_2 , esta tendencia se sigue manifestando con las posteriores adiciones de solvente. Al comparar las curvas correspondientes a las muestras con solvente se observa que el incremento de la conductividad es más marcado a baja temperatura ($25\text{ }^\circ\text{C}$) que a alta temperatura ($75\text{ }^\circ\text{C}$).

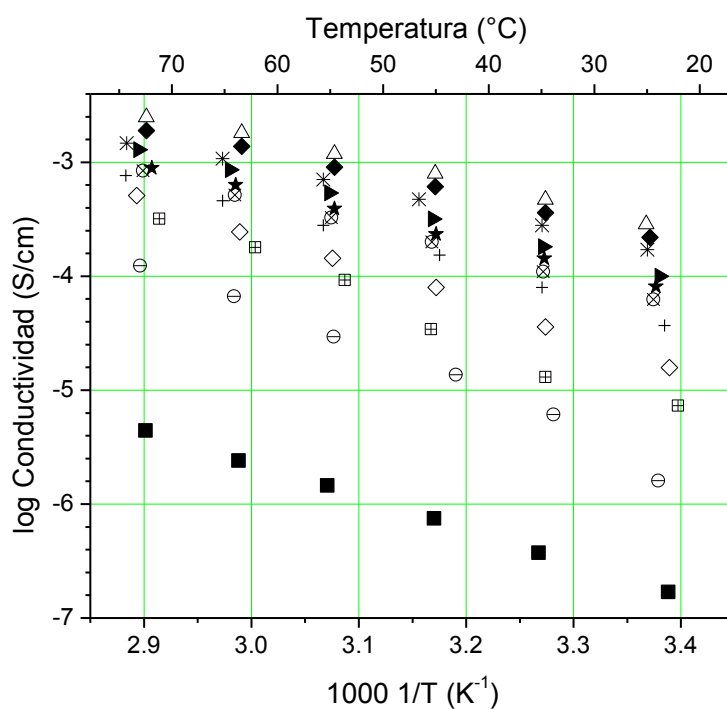


Figura 38. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs $1000\ 1/T$ para una serie de soluciones preparadas a partir del BH_3PI .

\blacksquare BH_3PI , \ominus 1, \boxplus 2, \diamond 3, $+$ 4, \otimes 5, \star 6, \blacktriangleright 7, \ast 8, \blacklozenge 9, \triangle 10.

La composición de cada solución y el nombre asignado a cada una de ellas se presenta en la TABLA 5.

En la Figura 39 se presenta el gráfico tipo Arrhenius para la serie de soluciones preparadas a partir del iBH_3PI . Las curvas mostradas en este gráfico indican que la conductividad de las muestras aumenta con la temperatura. En el caso de la sal iónica pura la conductividad iónica es del orden de 10^{-7} a 10^{-5} S/cm y

ésta se ve incrementada en un orden de magnitud con la adición de I_2 , de manera que su conductividad es de 10^{-6} a 10^{-4} S/cm. Cuando a la muestra de $iBH_3PI:I_2$ (100:1 mol) se le adicionó un 5% (p/p) del solvente 3-MPN, la conductividad de la muestra se vuelve a incrementar pero en menor magnitud en comparación con la adición de I_2 , esta tendencia se sigue manifestando con las posteriores adiciones de solvente hasta llegar a un 20% de solvente, a partir de la adición 25 % de solvente se manifiesta un ligero descenso en la conductividad, pero con la siguiente adición de 50% de solvente se vuelve a presentar la tendencia de aumento de la conductividad con la adición de solvente.

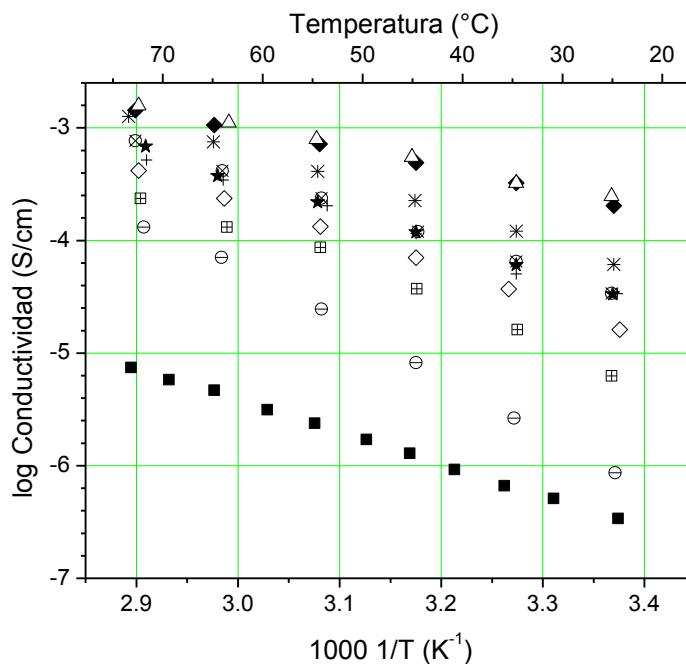


Figura 39. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs $1000 1/T$ para una serie de soluciones preparadas a partir del iBH_3PI

■ iBH_3PI , ⊖ 1, ⊕ 2, ◇ 3, + 4, ⊗ 5, ★ 6, * 8, ◆ 9, Δ 10.

La composición de cada solución y el nombre asignado a cada una de ellas se presenta en la TABLA 5.

En la Figura 40 se presenta el gráfico tipo Arrhenius para toda la serie de mezclas preparadas a partir del OH_3PI . En el caso de la sal pura la conductividad iónica es del orden de 10^{-7} a 10^{-6} S/cm y ésta se ve ligeramente incrementada con la adición de I_2 , de manera que su conductividad es de 10^{-6} a 10^{-5} S/cm. Cuando a la muestra de $\text{BH}_3\text{PI}:\text{I}_2$ (100:1 mol) se le adicionó un 5% del solvente 3-MPN, la conductividad de la muestra se vuelve a incrementar pero en menor magnitud en comparación con la adición de I_2 , esta tendencia se manifiesta hasta una adición de solvente de 25 %, con las posteriores adiciones de solvente se observa que la conductividad permanece constante.

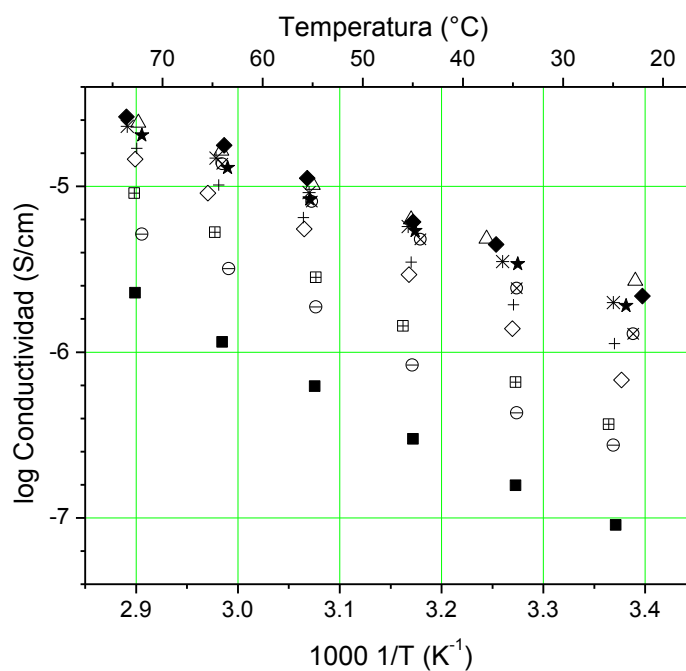


Figura 40. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs $1000 1/T$ para una serie de soluciones preparadas a partir del OH_3PI

■ OH_3PI , ⊖ 1, ⊕ 2, ◇ 3, + 4, ⊗ 5, ★ 6, ✱ 8, ◆ 9, Δ 10.

La composición de cada solución y el nombre asignado a cada una de ellas se presenta en la TABLA 5.

En la Figura 41 se presenta el gráfico tipo Arrhenius para la serie de soluciones preparadas a partir del $i\text{BO}_3\text{PI}$. En el caso de la sal iónica pura la conductividad iónica es del orden de 10^{-6} a 10^{-5} S/cm y ésta se ve incrementada en un orden de magnitud con la adición de I_2 , de manera que su conductividad es de 10^{-6} a 10^{-4} S/cm. Cuando a la muestra de $i\text{BO}_3\text{PI}:\text{I}_2$ (100:1 mol) se le adicionó un 5% (p/p) del solvente 3-MPN, la conductividad de la muestra se vuelve a incrementar pero en menor magnitud en comparación con la adición de I_2 , esta tendencia se sigue manifestando con las posteriores adiciones de solvente hasta llegar a un 10% de solvente, a partir de la adición del 15 % de solvente se manifiesta un ligero descenso en la conductividad, pero con la siguiente adición de 20% de solvente se vuelve a presentar la tendencia de aumento de la conductividad que se mantiene hasta el 90% con la adición de solvente.

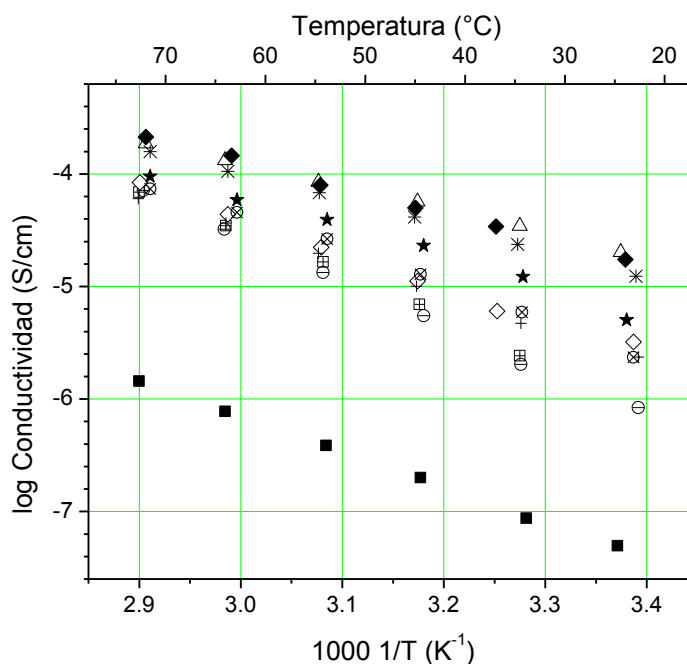


Figura 41. Gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs $1000 1/T$ para una serie de soluciones preparadas a partir del $i\text{BO}_3\text{PI}$.

■ $i\text{BO}_3\text{PI}$, ⊖ 1, ⊕ 2, ◇ 3, + 4, ⊗ 5, ★ 6, * 8, ◆ 9, △ 10.

La composición de cada solución y el nombre asignado a cada una de ellas se presenta en la TABLA 5.

Algunos de los gráficos tipo Nyquist, así como los gráficos de conductividad iónica vs frecuencia, empleados para la obtención de los puntos en los gráficos tipo Arrhenius se muestran en el Apéndice D.

3.7 Determinación de la Reversibilidad del Par Redox

Con el propósito de conocer si la sal de fosfonio sintetizada es electroactiva y que además presenta un comportamiento adecuado para su empleo en la celda solar, se analizaron una serie de soluciones preparadas a partir del $i\text{BH}_3\text{PI}$ por medio de un análisis de voltamperometría cíclica.

Antes de que se realizaran estos experimentos, las soluciones preparadas fueron analizadas por medio de un análisis de espectroscopía de UV-Vis.

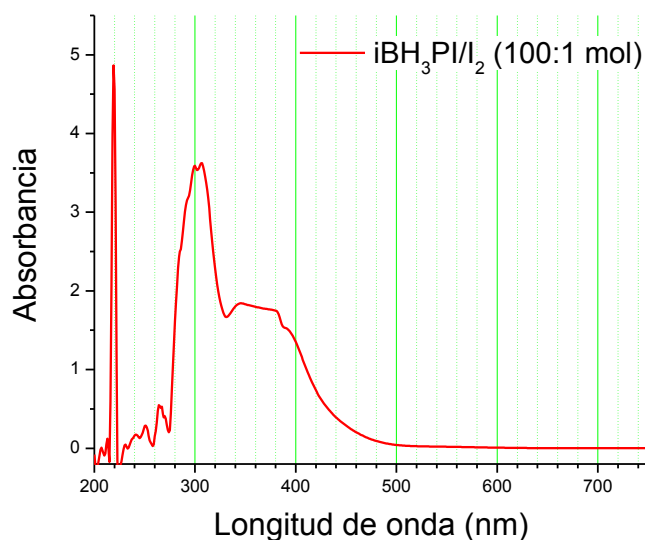
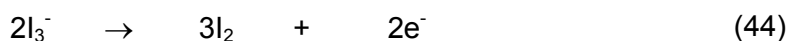
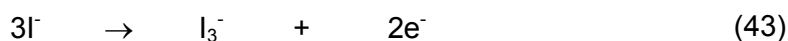


Figura 42. Espectro de UV-Vis de una solución 12 mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$ y 3 mM de I_2 en 3-MPN

En el espectro de la Figura 42 se presenta principalmente 2 picos correspondientes a los máximos de absorción del ion triyoduro 293 nm y 363 nm [67]. Este espectro además de proporcionarnos información útil sobre las especies de interés que están presentes en la solución al inicio de la voltamperometría, también son una evidencia de que los productos sintetizados efectivamente son yoduros, que al estar en presencia de I_2 forman la especie ion triyoduro (I_3^-); también se observa en este espectro la ausencia de las bandas del I_2 que se manifiesta principalmente por una banda ancha a 462 nm y 290 nm.

En el espectro UV-Vis de la solución de iBH_3PI en 3-MPN también se presenta una banda angosta y bien definida a 226 nm correspondientes al máximo de absorción del ion yoduro.

De acuerdo a las especies con las que contamos inicialmente en la solución se pueden estimar las reacciones electroquímicas que se esperan y que se manifestarán en picos de oxidación y reducción en el ciclo voltamperograma, de manera que al realizar el barrido de potencial en la dirección anódica se espera que ocurran las siguientes reacciones:



Y al barrer en la dirección catódica las reacciones inversas a (43) y (44).

A partir de este momento los valores de voltajes mencionados en esta sección son referidos al electrodo de cuasi-referencia de Pt.

Primeramente se determinó la ventana electroquímica de una solución 1.2 M de tetrafluoroborato de butilmetilimidazolio ($bmlmBF_4$) en 3-MPN que es la solución del electrolito soporte en el solvente empleado para estos análisis, se encontró que la ventana electroquímica fue de 0.7 V a 1.5 V con respecto al electrodo de cuasi-referencia de Pt. Después se realizaron experimentos preeliminares a la solución 12

mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$ y 1.2 M de bmImBF_4 en 3-MPN a una velocidad de 100 mV/s, en estos que se observaron que los picos correspondientes a las reacciones presentes aparecen en un intervalo de 0.7 V a -0.5 V, por lo tanto los experimentos posteriores solo se realizaron en este intervalo de potencial.

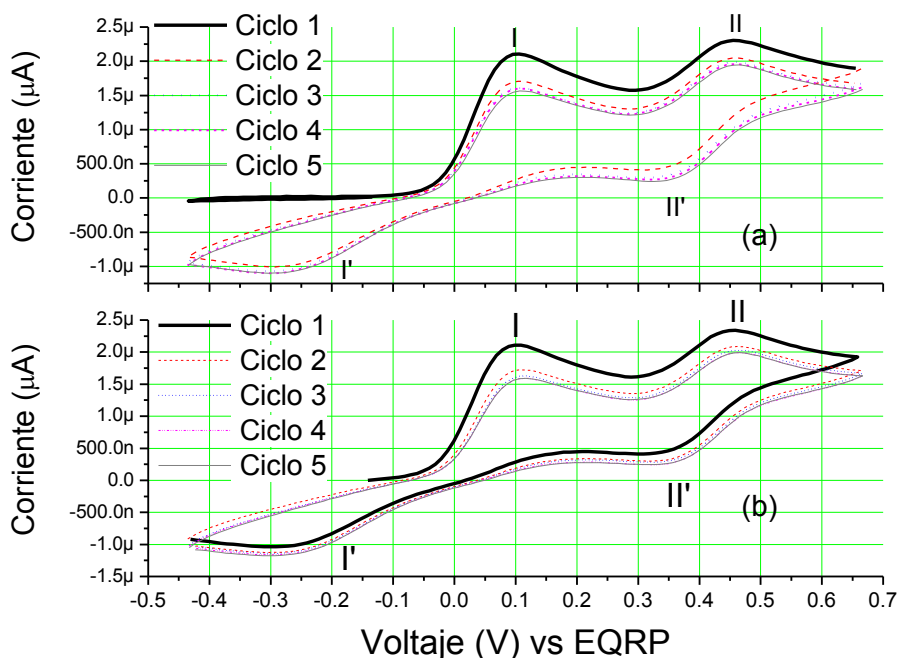


Figura 43. Ciclo voltamperograma de una solución 12 mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$ y 1.2 M de bmImBF_4 en 3-MPN, (a) barrido en la dirección catódica, 100 mV/s, (b) barrido en la dirección anódica, 100 mV/s.

A la solución 12 mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$ y 1.2 M de BmImBF_4 en 3-MPN se le realizó una voltamperometría cíclica (ver Figura 43) iniciando en la dirección catódica del potencial a circuito abierto (V_{CA}) hasta -0.44 V, posteriormente se continuó el barrido en la dirección anódica hasta llegar a 0.66 V y nuevamente se barrió en el sentido de reducción y así sucesivamente hasta completar un determinado número de ciclos, este experimento se realizó a 100 mV/s (velocidad previamente seleccionada). En este experimento se observan 3 picos (I, II y II') durante el primer barrido (ver Figura 43 (a)), dos de ellos anódicos (0.11 V y 0.5 V) y uno catódico (0.45 V) y en barridos posteriores

se manifiesta un pico catódico extra (I' , -0.2 V). El pico I' , que aparece a partir del segundo barrido se atribuye a la reducción de una especie que no estaba inicialmente presente en la solución, es decir que fue generada durante el barrido de oxidación. Es importante mencionar que si en este mismo experimento el barrido se inicia en la dirección anódica [Ver Figura 43 (b)] este fenómeno no se presenta, es decir en todos los ciclos se presentan los 4 picos que se observan a partir del segundo ciclo del experimento anterior.

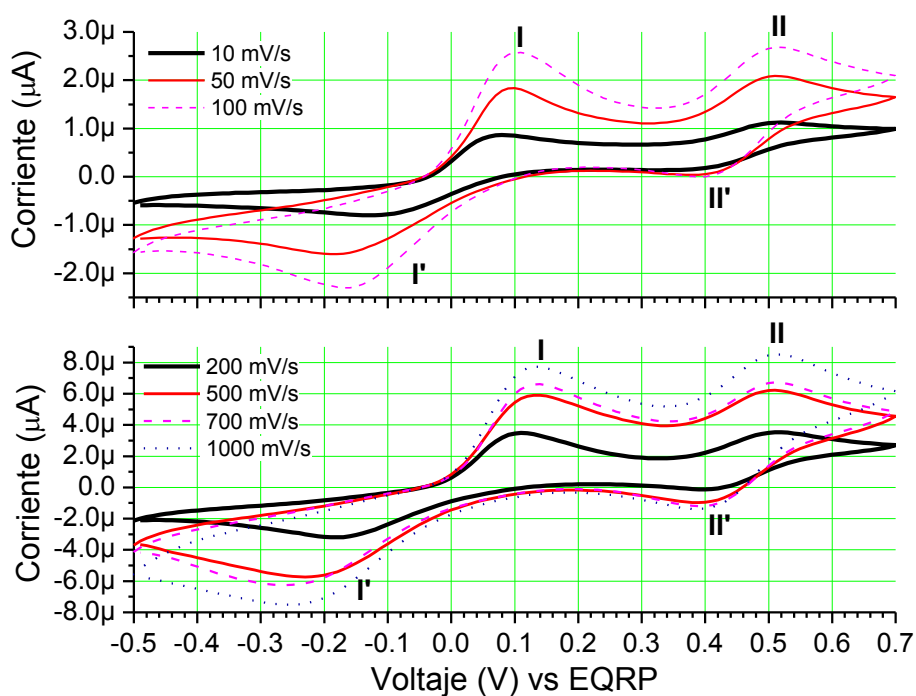


Figura 44. Ciclovoltamperograma de una solución 12 mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$, 3mM de I_2 y 1.2 M de bmlmBF_4 en 3-MPN, (a) a 10, 50 y 100 mV/s, (b) 200, 500, 700 y 1000 mV/s.

A una solución 12 mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$, 3 mM de I_2 y 1.2 M de bmImBF_4 en 3-MPN se le realizó una serie de análisis de voltamperometría cíclica, estos se llevaron a cabo a diferentes velocidades de barrido (10, 50, 100, 200, 500, 700 y 1000 mV/s) con el propósito de optimizar el resultado de esta técnica (detectar reacciones electroquímicas lentas y rápidas). En esta serie de experimentos el barrido se realizó en la dirección anódica desde el potencial a circuito abierto (V_{CA}) hasta 0.7 V con respecto al electrodo de Pt, posteriormente se continuó el barrido en la dirección catódica hasta llegar a -0.5 V y nuevamente se barrió en el sentido de reducción y así sucesivamente hasta completar un determinado número de ciclos. En todos los experimentos se observan 2 picos anódicos (0.11 V y 0.5 V) y 2 picos catódicos, (0.45 V y -0.2 V). Los picos anódicos fueron denominados como I y II y los mismos testados se refieren a los picos catódicos.

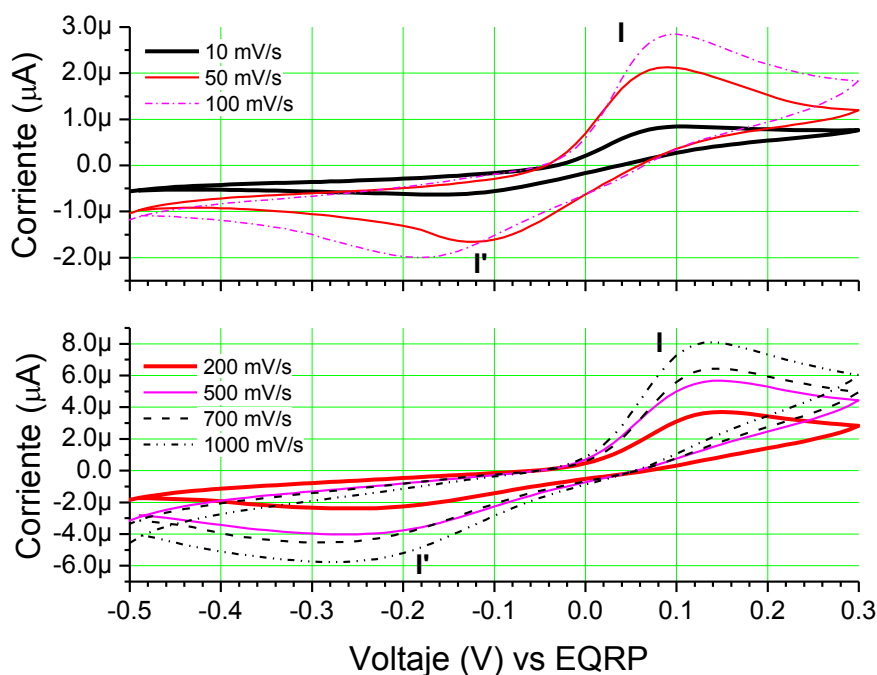


Figura 45. Voltamperogramas de la solución 12mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$, 3 mM de I_2 y 1.2 M de bmImBF_4 : (a) 10, 50 y 100 mV/s, (b) 200, 500, 700 y 1000 mV/s.

En la Figura 45 se presentan los voltamperogramas realizados a la solución 12 mM de $i\text{BH}_3\text{PI}$, 3 mM de I_2 y 1.2 M de bmlmBF_4 en 3-MPN en los que solamente se consideró la reacción 1 (reacción de interés), estas mediciones se realizaron a diferentes velocidades de barrido con el propósito de corroborar que estos picos corresponden a una reacción químicamente reversible y el comportamiento del par redox en estudio.

3.8 Construcción de Celdas Solares Tipo Grätzel

Una de las etapas más importantes en la construcción de la celda fue la preparación del electrodo negativo, en esta sección se presentan algunos análisis realizados al TiO_2 con los que se verificó que la película cumplía con los requisitos necesarios.

En la Figura 46 se presentan los patrones de difracción del TiO_2 empleado en la construcción de la celda antes y después de la realización del tratamiento térmico a 450°C . En estos se observan la presencia de dos de las fases polimórficas del TiO_2 , rutilo y anatasa que se diferencian en el patrón de rayos-X. Se puede observar que después del tratamiento térmico las reflexiones de las fases presentan menor intensidad.

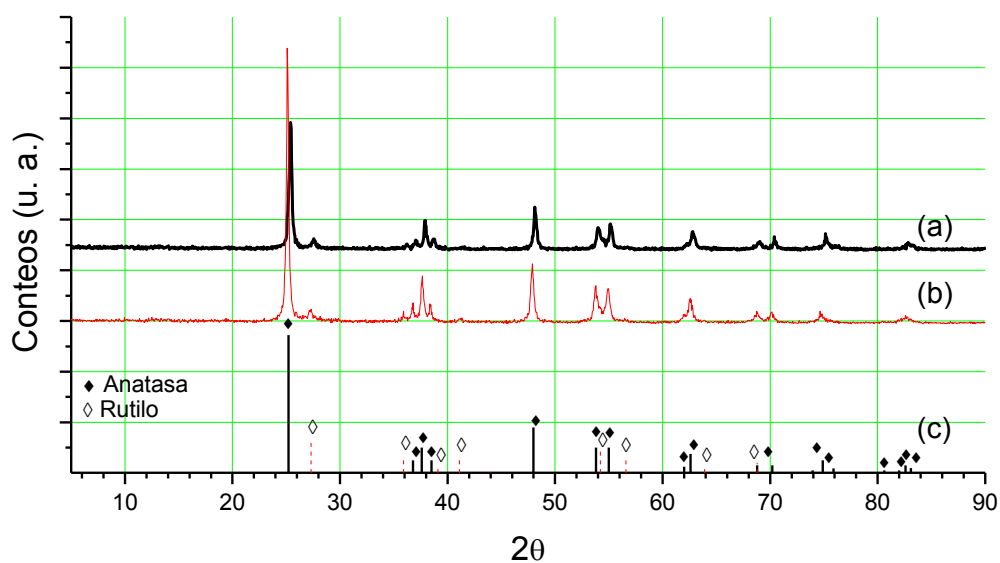


Figura 46. Patrones de DRX para el TiO₂ (a) después y (b) antes del sinterizado a 450°C, (c) reflexiones del rutilo y anatasa [21-1276 y 21-1272 respectivamente de acuerdo al Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD)].

En la Figura 47 se presenta una micrografía de la película de TiO₂ después del sinterizado a 450°C. En esta se observa la formación de cuellos entre las nanopartículas de TiO₂.

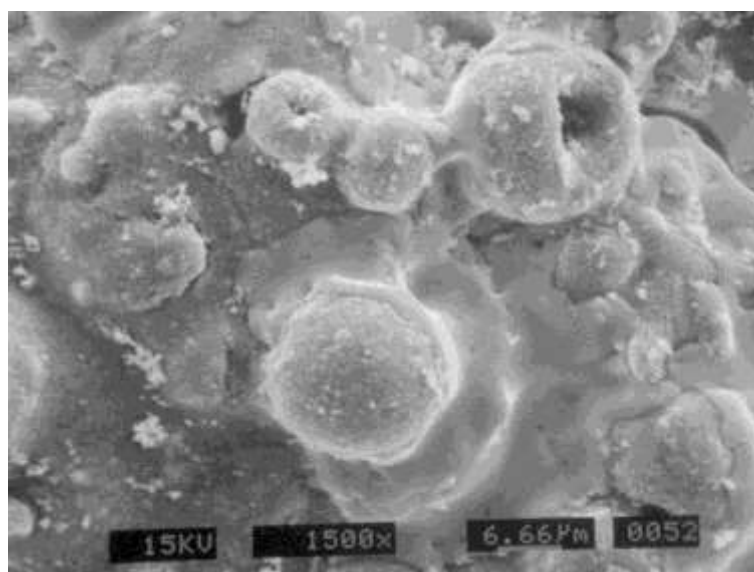


Figura 47. Micrografía del TiO₂ después del sinterizado, ésta se obtuvo de un Microscopio de Barrido Electrónico

Después de teñir la película con el colorante ésta adquirió un color púrpura y el electrodo continúa con apariencia translúcida.

Con respecto al electrodo positivo se observa que después de la deposición de Pt sobre el vidrio conductor transparente, éste presenta algunas manchas grises debidas a una mayor concentración de Pt en las orillas del sustrato, lo cual no afecta la celda ya que esta sección era utilizada para hacer contacto entre los caimanes y el vidrio.

3.9 Uso de Electrolitos de Fosfonio en una Celda Solar Tipo Grätzel

Se prepararon cuatro diferentes soluciones cuya composición y concentración se presentan en la TABLA 2. En la Figura 48 se presentan los gráficos tipo Arrhenius para las soluciones preparadas para su empleo como electrolitos en la celda tipo Grätzel.

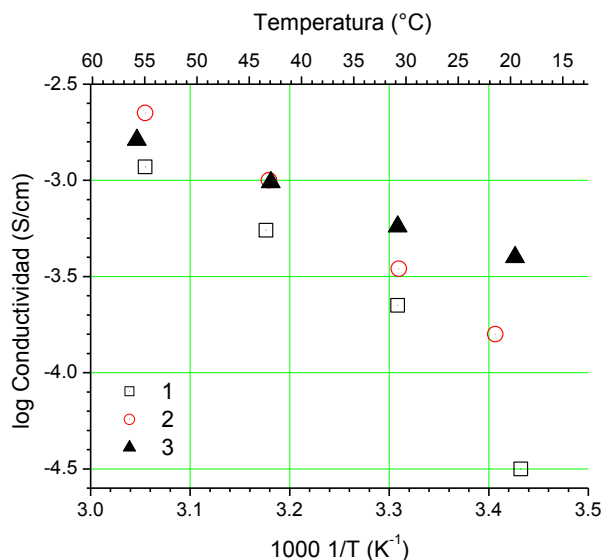


Figura 48. Gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs temperatura para: 1) 0.5 M de TPAI, 0.04 M de I₂ en PC:AcN (4:1 v/v), 2) 0.5 M de iBH₃PI, 0.04 M de I₂ en PC:AcN (4:1 v/v) y 3) 0.5 M de iBH₃PI, 0.04 M de I₂ en 3-MPN

En este gráfico se observa que la solución que presenta mayor conductividad es la solución electrolítica preparada según la formulación de Grätzel a partir de iBH₃PI/I₂ en 3-MPN, sin embargo a altas temperaturas se observa que la solución electrolítica preparada según la formulación de Grätzel en la que se empleó iBH₃PI en PC:AcN presenta mayor conductividad a mayores temperaturas (55 °C). Con respecto a la solución electrolítica convencional empleada por Grätzel se observa que ésta presenta menor conductividad que la solución preparada a partir del iBH₃PI en el mismo solvente y con la misma cantidad de I₂.

3.10 Caracterización de las Celdas Tipo Grätzel

Esta sección se divide en cuatro sub-secciones en las que se presentan las respuestas de las celdas solares tipo Grätzel cuando en ellas se utilizan cuatro tipos de soluciones electrolíticas.

3.10.1 Solución Electrolítica Convencional TPAI/I₂ en PC:AcN

En la Figura 49 se presenta una curva corriente-potencial de la celda solar tipo Grätzel construida en este trabajo, en esta celda se emplea la solución electrolítica convencional de Grätzel preparada a partir de la sal de TPAI y I₂ en PC:AcN

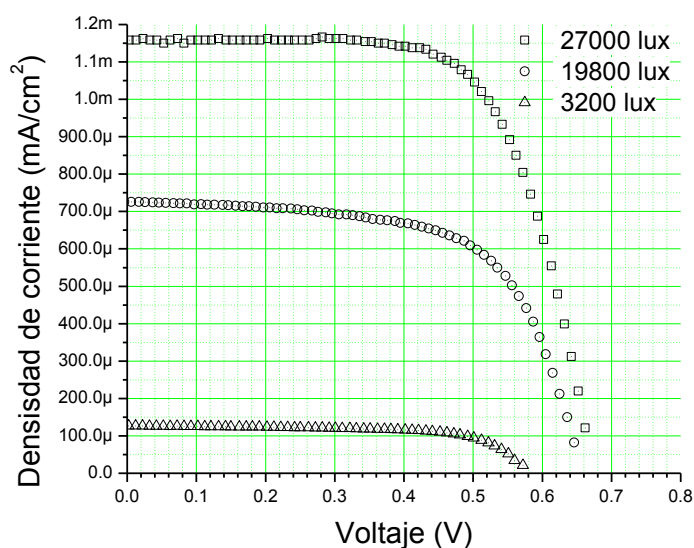


Figura 49. Curva corriente-potencial para una celda solar tipo Grätzel.
Electrolito: TPAI y I₂ en PC:AcN

En la TABLA 6 se presentan los parámetros que caracterizan al sistema fotovoltaico en el que se emplea la solución electrolítica preparada a partir de TPAI, I₂ y PC:AcN.

TABLA 6

PARÁMETROS DE LAS CELDAS CONSTRUIDAS: TPAI y I₂ en PC:AcN

A 27000 lux, P luz= 8.9 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.690	1.09	0.510	1.01	0.52	0.68	5.84
Celda 2	0.680	1.16	0.500	1.05	0.53	0.66	5.96
Celda 3	0.685	0.97	0.520	0.88	0.46	0.69	5.17
Celda 4	0.665	1.06	0.495	0.97	0.48	0.68	5.39
Promedio	0.680	1.07	0.506	0.98	0.50	0.68	5.59
Desviación Estándar	0.011	0.08	0.011	0.07	0.03	0.01	0.37
A 19800 lux, P luz= 7.5 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.660	0.68	0.505	0.48	0.24	0.55	3.20
Celda 2	0.660	0.72	0.503	0.6	0.30	0.63	4.00
Celda 3	0.680	0.55	0.501	0.49	0.24	0.66	3.20
Celda 4	0.670	0.58	0.520	0.54	0.28	0.71	3.73
Promedio	0.668	0.63	0.507	0.53	0.27	0.64	3.53
Desviación Estándar	0.010	0.08	0.009	0.05	0.03	0.07	0.40
A 3200 lux, P luz= 1.4 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.560	0.11	0.502	0.08	0.038	0.58	2.71
Celda 2	0.580	0.12	0.500	0.1	0.05	0.69	3.57
Celda 3	0.595	0.09	0.505	0.08	0.039	0.74	2.79
Celda 4	0.590	0.1	0.510	0.08	0.0408	0.69	2.91
Promedio	0.581	0.11	0.504	0.09	0.04	0.68	2.71
Desviación Estándar	0.015	0.01	0.004	0.01	0.01	0.07	0.39

3.10.2 Solución Electrolítica de $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ en PC:AcN

En la Figura 50 se presenta la curva corriente-potencial que caracteriza la celda solar tipo Grätzel preparada empleando la solución electrolítica a partir de la sal de $i\text{BH}_3\text{PI}$ y I_2 en PC:AcN

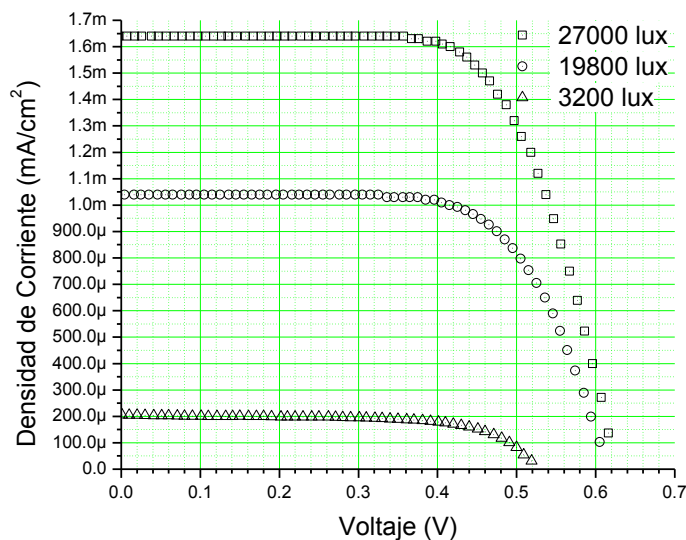


Figura 50. Curva corriente-potencial para una celda solar tipo Grätzel. Electrolito $i\text{BH}_3\text{PI}$ y I_2 en PC:AcN

En la TABLA 7 se presentan los parámetros que caracterizan al sistema fotovoltaico en el que se emplea la solución electrolítica preparada a partir de $i\text{BH}_3\text{PI}$, I_2 y PC:AcN.

TABLA 7

PARÁMETROS DE LAS CELDAS CONSTRUIDAS $i\text{BH}_3\text{PI}$ y I_2 en PC:AcN

A 27000 lux, P luz= 8.9 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.610	1.62	0.400	1.28	0.51	0.82	5.73
Celda 2	0.615	1.6	0.400	1.3	0.52	0.53	5.84
Celda 3	0.620	1.6	0.400	1.33	0.53	0.54	5.96
Celda 4	0.620	1.6	0.410	1.3	0.53	0.54	5.96
Promedio	0.616	1.61	0.403	1.30	0.52	0.61	5.87
Desviación Estándar	0.005	0.01	0.005	0.02	0.01	0.14	0.11
A 19800 lux, P luz= 7.5 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.590	1.06	0.400	0.82	0.33	0.52	4.40
Celda 2	0.595	1.06	0.405	0.81	0.33	0.52	4.40
Celda 3	0.600	1.02	0.400	0.82	0.33	0.54	4.40
Celda 4	0.600	1.02	0.405	0.82	0.33	0.54	4.40
Promedio	0.596	1.04	0.403	0.82	0.33	0.53	4.40
Desviación Estándar	0.005	0.02	0.003	0.00	0.00	0.01	0.00
A 3200 lux, P luz= 1.4 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.525	0.2	0.405	0.16	0.063	0.59	4.50
Celda 2	0.550	0.2	0.430	0.16	0.069	0.63	4.93
Celda 3	0.540	0.2	0.445	0.14	0.062	0.58	4.43
Celda 4	0.525	0.2	0.440	0.15	0.066	0.63	4.71
Promedio	0.535	0.20	0.430	0.15	0.07	0.61	4.64
Desviación Estándar	0.012	0.00	0.018	0.01	0.00	0.03	0.23

3.10.3 Solución Electrolítica de $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ en 3-MPN

En la Figura 51 se presenta la curva corriente-potencial que caracteriza la celda solar tipo Grätzel preparada empleando la solución electrolítica a partir de la sal de $i\text{BH}_3\text{PI}$ y I_2 en 3-MPN

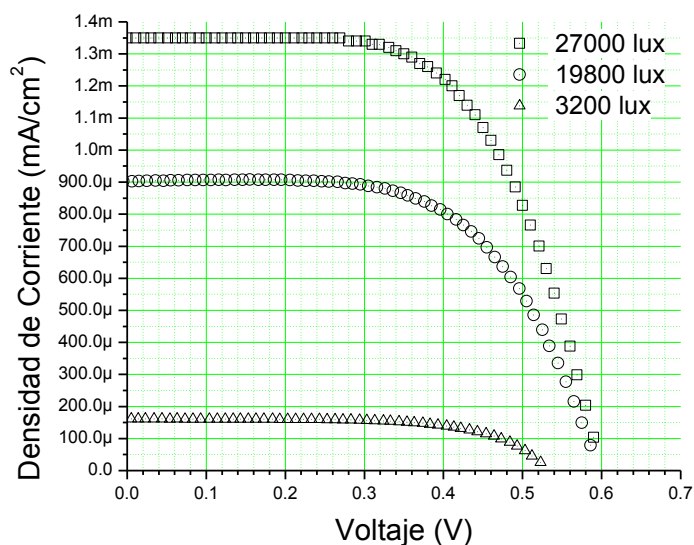


Figura 51. Curva corriente-potencial para una celda solar tipo Grätzel.
Electrolito: $i\text{BH}_3\text{PI}$ y I_2 en 3-MPN.

En la TABLA 8 se presentan los parámetros que caracterizan al sistema fotovoltaico en el que se emplea la solución electrolítica preparada a partir de $i\text{BH}_3\text{PI}$, I_2 y 3-MPN.

TABLA 8

PARÁMETROS DE LAS CELDAS CONSTRUIDAS: $i\text{BH}_3\text{PI}$ y I_2 en 3-MPN

A 27000 lux, P luz= 8.9 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.565	1.36	0.390	1.2	0.47	0.60	5.28
Celda 2	0.600	1.35	0.420	1.17	0.49	0.60	5.51
Celda 3	0.610	1.38	0.395	1.12	0.44	0.52	4.94
Celda 4	0.555	1.4	0.405	1.2	0.48	0.62	5.39
Promedio	0.583	1.37	0.403	1.17	0.47	0.59	5.28
Desviación Estándar	0.027	0.02	0.013	0.04	0.02	0.04	0.24
A 19800 lux, P luz= 7.5 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.595	0.90	0.380	0.76	0.29	0.54	3.87
Celda 2	0.570	0.99	0.360	0.78	0.28	0.49	3.73
Celda 3	0.600	0.89	0.390	0.74	0.29	0.53	3.87
Celda 4	0.545	0.86	0.405	0.63	0.26	0.54	3.47
Promedio	0.578	0.91	0.384	0.73	0.28	0.53	3.73
Desviación Estándar	0.025	0.06	0.019	0.07	0.01	0.02	0.19
A 3200 lux, P luz= 1.4 mW/cm ²							
	V _{CA} (V)	I _{CC} (mA)	V _{PPM} (V)	I _{PPM} (mA)	P celda (mW/cm ²)	Factor de llenado	Eficiencia (%)
Celda 1	0.535	0.16	0.460	0.11	0.051	0.59	3.64
Celda 2	0.495	0.18	0.405	0.12	0.049	0.54	3.50
Celda 3	0.530	0.16	0.425	0.11	0.046	0.57	3.29
Celda 4	0.460	0.17	0.375	0.11	0.041	0.53	2.93
Promedio	0.505	0.17	0.416	0.11	0.05	0.56	3.34
Desviación Estándar	0.035	0.01	0.036	0.01	0.00	0.03	0.31

CAPÍTULO 4

DISCUSIONES

En este capítulo se da una explicación a los fenómenos descritos en el Capítulo 3, esta tarea se basó en libros y artículos de arbitraje internacional. Este capítulo al igual que el 2 y el 3 esta dividido en 10 secciones, de manera que la numeración de cada una de ellas es acorde para un tema determinado, tal disposición se realizó con el propósito de facilitar la lectura de este trabajo.

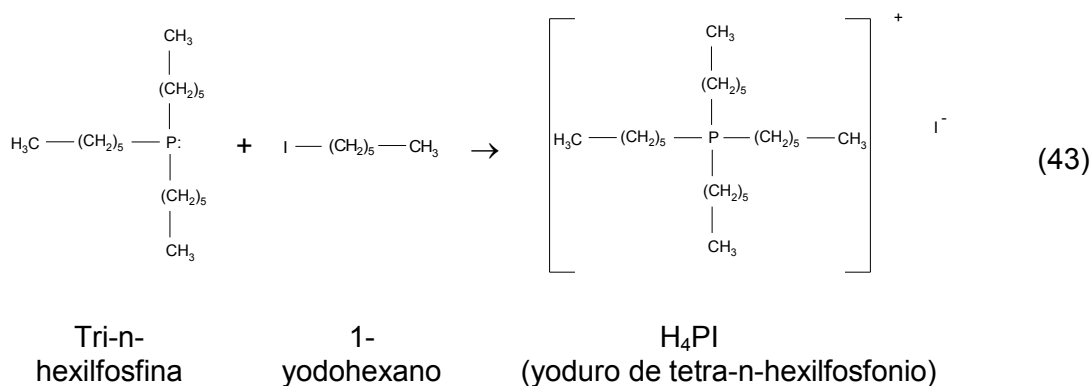
4.1 Síntesis de las Sales Cuaternarias de Fosfonio

En el año de 1969 Feshchenko *et al.* [27] reportaron la síntesis de yoduros de tetraalquilfosfonio con cationes simétricos, así como sus puntos de fusión; a partir de este trabajo surgió la idea de sintetizar nuevas sales con menor punto de fusión, en las que los cationes de éstas tuvieran menor simetría que los reportados por Feshchenko *et al.*

La modificación estructural planeada para disminuir el punto de fusión consistió en modificar el tamaño de una de las cuatro cadenas alquílicas iguales con las que contaba el catión fosfonio simétrico y de esta manera obtener sales con cationes con

tres cadenas alquílicas iguales y una diferente. Ya que la síntesis se llevaría a cabo a partir de una tri-n-alquilfosfina con tres cadenas iguales y de un yodoalcano, entonces se seleccionaron del trabajo de Feshchenko 2 sales simétricas que tuvieran puntos de fusión relativamente bajos (ya que partimos de la hipótesis que esta sal simétrica sería la de mayor punto de fusión) y así seleccionar el tipo de fosfina que se utilizaría para la síntesis, las sales seleccionadas fueron el H_4PI con punto de fusión $48-50^\circ C$ y el O_4PI con punto de fusión de $87-88^\circ C$, de manera que las fosfinas empleadas fueron: la tri-n-hexilfosfina y la tri-n-octilfosfina. Con respecto a los yodoalcanos, cuyo grupo alquílico sería la cadena diferente en el cation fosfonio, se seleccionaron aquellos que fueran de bajo peso molecular (ya que generalmente a menor peso fórmula menor punto de fusión), los yodoalcanos seleccionados fueron: 1-yodoetano, 1-yodobutano, 2-metil-1-yodopropano, 1-yodohexano y 1-yodooctano.

La síntesis de las sales cuaternarias de fosfonio se realizó al hacer reaccionar una tri-n-alquilfosfina con un yodoalcano, según se muestra en la Ecuación 43, donde se ejemplifica la reacción de formación de la sal de H_4PI , una de las sales sintetizadas por Feshchenko *et al.* en el año de 1969 [27].



Entre los métodos de síntesis de líquidos iónicos más conocidos se encuentra el método convencional, que consiste en tratar térmicamente la mezcla de reactivos, el método cuenta con dos variantes: en presencia de solventes orgánicos y en ausencia de los mismos [33, 41]; también se encontró la síntesis asistida por microondas [68-70], que consiste en someter la mezcla de reacción a radiación de microondas (empleando un horno de microondas doméstico) y finalmente la síntesis asistida por ultrasonido, que consiste en someter la mezcla de reacción a radiación ultrasónica [71, 72].

Debido a la preocupación ecológica y económica que existe a nivel mundial por el uso de solventes orgánicos y su liberación a la atmósfera, así como por la naturaleza de los reactivos empleados, se descartaron los métodos de síntesis que emplean solventes para la preparación de las sales de fosfonio. De acuerdo con lo anterior, primeramente se descartó la variable del método convencional en la que se empleaba solvente, por lo tanto se contaba con tres opciones; al investigar las propiedades de los reactivos con los que se partiría para la síntesis se observó que los yodoalcanos presentaban tendencia a descomponerse con la temperatura y con la luz, por lo tanto el método a utilizar sería alguno sobre el que se pudiera tener un control estricto de la temperatura, de entre estos el método del microondas casero, aunque presentaba numerosas ventajas, era el único que no cumplía con este requisito [68-70]. Con respecto al método convencional observamos que de ser empleado, se debería tener cuidado del intervalo de temperatura que se utilizaría durante la síntesis, sin embargo ya que se desconocía la temperatura a la cual se llevaría a cabo la reacción (que podía ser temperatura ambiente) y como se afectaría la síntesis con el incremento de la temperatura, se consideró como primera opción la síntesis de las sales por la simple mezcla de reactivos sin tratamiento térmico (solamente mantener la mezcla de reacción a temperatura ambiente), y la segunda opción sería la síntesis asistida por

ultrasonido. En ambos métodos fue posible mantener la mezcla de reacción en ausencia de luz.

La reacción de formación de las sales de fosfonio se realizó en ausencia de solventes, empleando el método de síntesis con radiación ultrasónica cuando la reacción no se llevaba a cabo espontáneamente.

Aun cuando no es el objetivo de esta investigación el encontrar el mecanismo de reacción bajo el cual se lleva a cabo la síntesis de las sales, es importante tener una idea del mismo. En base a lo reportado por Robertson *et al.* en el año 2020 [47] y Balema *et al.* en el año 2002 [73-75], la síntesis de este tipo de sales se lleva a cabo por un mecanismo de sustitución nucleofílica alifática, específicamente S_N2 , reacción característica de los halogenuros de alquilo, ya que son excelentes sustratos para la sustitución nucleofílica y la fosfina es un nucleófilo que tiene su característico par de electrones sin compartir.

4.2 Purificación de Sales Cuaternarias de Fosfonio

El producto crudo obtenido después de la síntesis tenía un fuerte olor a reactivos, y para continuar con la caracterización y posterior estudio de las sales fue necesario la purificación del mismo. El método de purificación de las sales de fosfonio fue el de extracción ya que es una técnica rápida y versátil. Debido a la naturaleza de las sales sintetizadas se realizaron extracciones líquido-líquido así como extracciones sólido-líquido. El solvente extractor empleado para la mayoría de las sales fue el éter de petróleo y el éter etílico para el O_4PI . Estos solventes fueron elegidos debido a que

son solubles en las impurezas (reactivos) e insolubles en los productos. La agitación se realizó en el baño de ultrasonido.

Para corroborar la purificación de las sales, se realizaron análisis de absorción ultravioleta/visible al solvente extractor después de cada extracción, se encontró que las bandas de absorción mostradas en el espectro eran las mismas que presentaba el yodoalcano. Se observa que después de cada extracción la intensidad de los picos principales va decayendo con el número de extracciones que se realiza a la muestra, es decir después de cada extracción la cantidad de yodoalcano extraído es menor, por lo tanto suponiendo un equilibrio del soluto entre las dos fases inmiscibles y una constante de partición mayor a uno, entonces la concentración de yodoalcano extraído debe ser mayor que la que se encuentra presente en la sal y esta es menor a 5 ppm, según se observa al comparar la magnitud de las bandas del espectro de una solución estándar de yodoalcanos con el de las bandas de la muestra (ver Figura 30). Esto concuerda con la pérdida de olor a yodoalcano en la sal.

La purificación de las sales se realizó hasta que en los espectros de absorción ultravioleta/visible no se presentaran cambios significativos en la intensidad de las bandas de absorción después de cada extracción. Se corroboró la eficiencia de la purificación con la pérdida olor en las sales.

4.3 Caracterización Estructural de las Sales Cuaternarias de Fosfonio

Al comparar los enlaces que se esperan en los compuestos sintetizados con los enlaces de las fosfinas empleadas como reactivos, se puede esperar que ambos espectros de sean muy similares, ya que las bandas que estarán presentes en el espectro de los mismos serán las correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H y C-C de las cadenas alquílicas (alcanos) y la correspondiente al enlace P-CH₂. En cambio al comparar los enlaces del yodoalcano con los de las sales de fosfonio encontraríamos que la principal diferencia sería el enlace C-I, que no debe presentarse en la sal de fosfonio.

El espectro de IR de un alcano puede ser interpretado en términos de cuatro vibraciones: estiramientos y flexiones de los enlaces C-C y C-H. Las flexiones C-C ocurren a frecuencias menores a 500 cm⁻¹ y por lo tanto no aparecen en el espectro de IR. Las bandas que relacionan el estiramiento de los enlaces C-C son débiles y aparecen a frecuencias de 1200-800 cm⁻¹ y son generalmente de poco valor en la identificación de un espectro [58, 76, 77]. Las vibraciones características de los alcanos son los estiramientos y flexiones de los enlaces C-H.

4.3.1 BH₃PI

En la Figura 31 se presentan los espectros de infrarrojo del BH₃PI y de los dos reactivos empleados en su síntesis, al comparar el espectro del 1-yodobutano con el del BH₃PI se observa la desaparición de las bandas correspondientes a los enlaces C-I en la sal de fosfonio, esto corrobora la formación de la sal de fosfonio en la que no hay

un enlace molecular C-I ($500-600\text{ cm}^{-1}$), sino un enlace iónico entre el ion fosfonio y el ion yoduro y como este enlace es debido a la atracción entre los iones no se espera ver una señal en el espectro de infrarrojo.

Si se comparan los espectros de la tri-n-hexilfosfina con el del BH_3PI , se observa que todas las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-H de la fosfina aparecen en el espectro de la sal de fosfonio, sin embargo las intensidades de algunas de las bandas son diferentes, esto debido a que hay un cambio en la relación $\text{CH}_2:\text{CH}_3$ de la fosfina al fosfonio. El espectro también revela que en la sal de fosfonio hay un incremento de la cantidad de $-\text{CH}_2-$ con respecto a la fosfina, que se manifiesta por un incremento en la intensidad de la banda que se ubica cerca de los 720 cm^{-1} , esta banda es debida al balanceo en el plano del $-\text{CH}_2-$.

Con respecto al enlace $\text{P}-\text{CH}_2-$ se observa que hay un ligero desplazamiento en la señal (con respecto al número de onda) de la fosfina a la sal de fosfonio, esto puede ser atribuido a que en la sal de fosfonio hay un enlace $\text{P}-\text{CH}_2-$ más que en la fosfina. Este fenómeno ocurre al comparar los espectros de todas las sales de esta sección con las fosfinas empleadas como reactivo de partida en la síntesis.

4.3.2 iBH_3PI

En la Figura 32 se muestran los espectros de absorción en el infrarrojo del 2-metil-1-yodopropano, la tri-n-hexilfosfina y del iBH_3PI , al comparar el espectro del 2-metil-1-yodopropano con el del iBH_3PI podemos observar la desaparición de las bandas correspondientes a los enlaces C-I (1200 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 581 cm^{-1} , 471 cm^{-1}) en la sal de fosfonio, debido al enlace iónico entre el ion fosfonio y el ion yoduro.

A diferencia de los espectros de la tri-n-hexilfosfina con el BH_3PI , la comparación de los espectros de la tri-n-hexilfosfina con el del iBH_3PI presenta diferencias más marcadas, entre éstas la banda correspondiente a la flexión simétrica del $-\text{CH}_3$ es aguda en la fosfina (1375 cm^{-1}), mientras que la sal de fosfonio presenta un doblete (1370 cm^{-1} y 1385 cm^{-1}), señal debida al enlace $-\text{CH}-$ (metino) que se manifiesta principalmente en un doblete de la banda correspondiente a la flexión simétrica del $-\text{CH}_3$, esto concuerda con el hecho de que en la estructura del fosfonio hay una cadena ramificada. Otra de las diferencias que se presentan en la comparación de estos espectros es el desplazamiento de la banda correspondiente al enlace $\text{P}-\text{CH}_2-$, en la fosfina este enlace parece a 1417 cm^{-1} mientras que en el fosfonio a 1405 cm^{-1} .

La señal que aparece alrededor de 720 cm^{-1} se atribuye al balanceo en el plano del $-\text{CH}_2-$ y se observa un cambio en las intensidades de ésta banda al comparar la fosfina y la sal de fosfonio, esto debido a que el fosfonio presenta más grupos $-\text{CH}_2-$ que la fosfina. Cabe mencionar que esta banda aparece solamente cuando la cantidad de $-\text{CH}_2-$ es mayor a 4, es por esto que esta banda no se presenta en el 2-metil-1-yodopropano.

4.3.3 OH_3PI

En la Figura 33 se presentan los espectros de infrarrojo de los reactivos empleados para la síntesis del OH_3PI , así como también el espectro de este último. Al comparar el espectro del 1-yodooctano con el del OH_3PI se observa la desaparición de las bandas correspondientes a los enlaces $\text{C}-\text{I}$ en la sal de fosfonio, debido a que no hay un enlace molecular $\text{C}-\text{I}$, sino un enlace iónico entre el ion fosfonio y el ion yoduro.

La interpretación del espectro del OH_3PI es muy similar a la del BH_3PI , ya que la única diferencia en estos es el tamaño de la cuarta cadena alquílica del fosfonio. Se sugiere ver la explicación en la sección 4.3.1.

4.3.4 iBO_3PI

En la Figura 34 se presentan los espectros de IR para el 2-metil-1-yodopropano, la tri-n-octilfosfina y del iBO_3PI , al comparar el espectro del 2-metil-1-yodopropano con el del iBO_3PI se observa la desaparición de las bandas correspondientes a los enlaces C-I (1200 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , 581 cm^{-1} , 471 cm^{-1}) en la sal de fosfonio, debido al enlace iónico entre el ion fosfonio y el ion yoduro.

De igual manera que en la comparación de espectros de la tri-n-hexilfosfina y el iBH_3PI (ver sección 4.3.2) en los espectros de la tri-n-octilfosfina y el iBO_3PI la banda correspondiente a la flexión simétrica del $-\text{CH}_3$ es aguda en la fosfina (1375 cm^{-1}), mientras que en la sal de fosfonio presenta un doblete (1370 cm^{-1} y 1385 cm^{-1}) debido a la presencia de una cadena ramificada en la estructura del fosfonio. Al igual que en los otros espectros de las sales de fosfonio mostrados anteriormente se presenta un ligero desplazamiento de la banda correspondiente al enlace P- CH_2 -, en la fosfina este enlace aparece a 1418 cm^{-1} mientras que en el fosfonio la banda se ubica a 1405 cm^{-1} .

Al igual que en los casos anteriores hay un incremento en la intensidad de la banda que aparece alrededor de 720 cm^{-1} atribuida a un aumento en la cantidad de $-\text{CH}_2$ - en el fosfonio en comparación con la fosfina.

4.4 Mediciones de Punto de Fusión

En este trabajo se sintetizaron 10 yoduros de fosfonio, ocho de los cuales son compuestos nuevos y solamente dos (H_4PI y O_4PI) están reportados en literatura, los puntos de fusión de estas dos sales, sintetizadas en este trabajo, concuerdan con los reportados por Feschenko (ver TABLA 4). Con respecto a las otras sales esta es la primera vez que se reporta su punto de fusión.

Con el propósito de corroborar la asignación de los eventos térmicos para cada termograma (ver Figura 35) se hizo cristalizar cada muestra, observándose el crecimiento de los cristales a temperaturas cercanas a las de fusión que sugerían los termogramas. Los cristales formados se sometieron a temperaturas superiores a sus puntos de fusión, observándose la fusión de los mismos y registrándose la temperatura en la que ocurrió el evento.

Bajo las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos no se observó un pico correspondiente a la cristalización (ver Figura 35) de la porción de la muestra que se encontraba en estado amorfo, se cree que esto es debido a la dificultad que tienen esta clase de compuestos asimétricos en cristalizar y al pequeño periodo de tiempo dado para que este fenómeno ocurriera.

Los puntos de fusión de la serie de sales de los yoduros de alquil tri-n-hexilfosfonio disminuye en el siguiente orden: $H_4PI > EH_3PI > OH_3PI > BH_3PI > iBH_3PI$, a partir de esto se puede inferir la eficiencia de la cadena de diferente tamaño del catión para desestabilizar el estado sólido de las sales con respecto al estado líquido, de manera que la eficiencia aumenta en el siguiente orden: hexil < etil < octil < butil < isobutil.

En la Figura 52 se presenta un esquema en donde se muestra como se ve influenciado el punto de fusión de la sal al cambiar un catión simétrico por uno asimétrico (es decir al añadir una cadena alquílica diferente al n-hexilo a la tri-n-hexilfosfina). En este grafico observamos que una cadena ramificada en el catión disminuye el punto de fusión de la sal; con respecto a las cadenas lineales, un mínimo se presenta cuando la cadena es de 4 átomos de carbono y a medida que el tamaño de la cadena aumenta o disminuye el punto de fusión se incrementa ligeramente. Con esta serie se comprueba la hipótesis de que la sal simétrica es la que presenta el mayor punto de fusión comparada con las sales de cationes asimétricos. El incremento del punto de fusión con la adición de una cadena más pequeña que la de 4 carbonos se atribuye a un mejor empaquetamiento del compuesto en el retículo cristalino y por lo tanto un aumento en el punto de fusión. Solamente se sintetizó un compuesto con una cadena ramificada ($i\text{BH}_3\text{PI}$) y este presentó el menor punto de fusión de la serie, produciéndose un cambio dramático en el punto de fusión (una diferencia de temperatura mayor a 120°C) con respecto a la sal simétrica.

Para la serie de yoduros de alquil tri-n-octilfosfonio podemos observar que los puntos de fusión de las sales disminuye en el siguiente orden: $\text{O}_4\text{PI} > \text{HO}_3\text{PI} > \text{EO}_3\text{PI} > \text{BH}_3\text{PI} > i\text{BH}_3\text{PI}$, de manera que se deduce que la eficiencia de la cadena alquílica de diferente tamaño para dificultar el empaquetamiento de las sales aumenta en el siguiente orden: octil < hexil < etil < butil < isobutil.

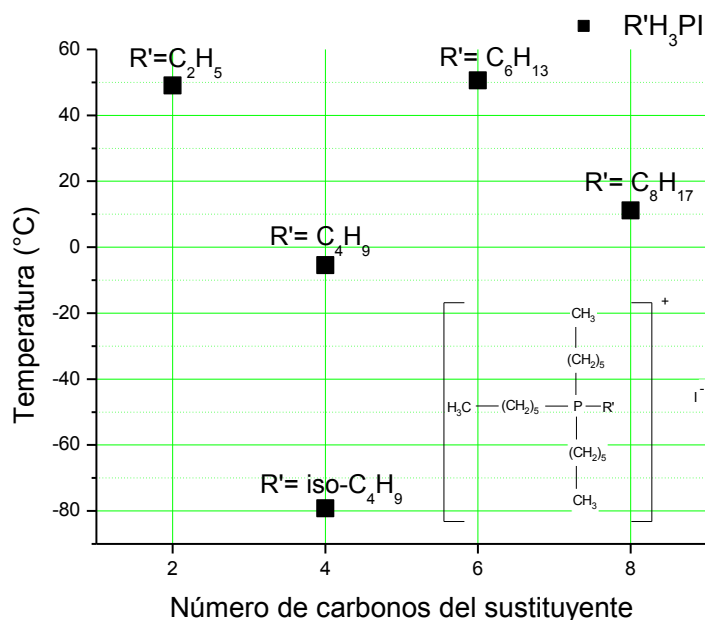


Figura 52. Puntos de fusión de las sales sintetizadas a partir del tri-n-hexilfosfina como función del número de carbonos de una de las cadenas alquílicas.

En la Figura 53 se presenta un esquema en donde se expone como se ve influenciado el punto de fusión de la sal al cambiar el catión simétrico por uno asimétrico, (el catión se modificó al añadir a la tri-n-octilfosfina un grupo alquílico diferente al n-octilo). Una cadena lineal en el catión asimétrico disminuye parcialmente el punto de fusión de la sal con respecto a sal simétrica, sin embargo los cationes asimétricos formados no presentan un cambio significativo en el valor del punto de fusión al variar el tamaño del grupo alquílico añadido. Con respecto a la adición de una cadena ramificada se observa como ésta altera considerablemente su punto de fusión, de manera que la diferencia en temperaturas entre la sal simétrica y la sal con cadena ramificada es cercana a 170°C.

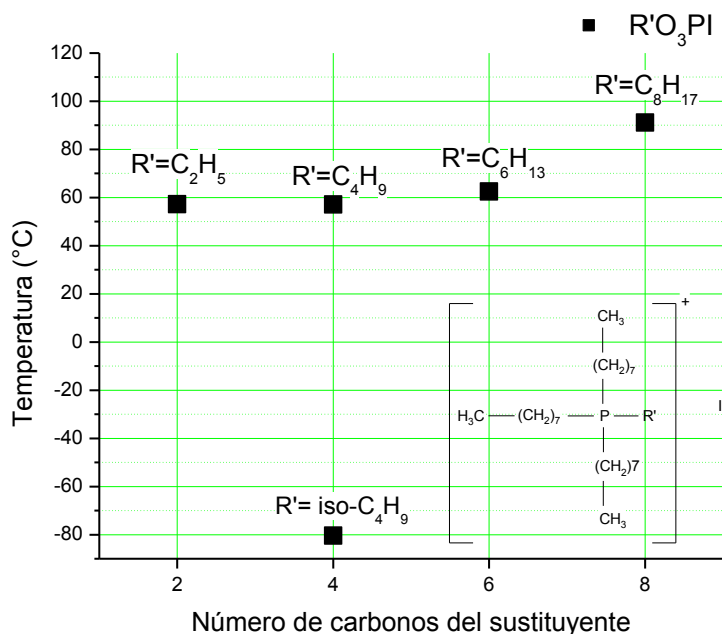


Figura 53. Puntos de fusión de las sales sintetizadas a partir del tri-n-octilfosfina como función del número de carbonos de una de las cadenas alquílicas.

Se puede observar que en ambas series los compuestos simétricos, es decir aquellos que cuentan con cuatro cadenas alquílicas iguales, son los que presentan mayor punto de fusión en cada serie; lo que se atribuye a que la alta simetría del catión le confiere al compuesto un mejor acomodo en el retículo cristalino, de manera que se requiere de mayor temperatura a la cual la energía térmica de las partículas sea suficientemente grande para vencer las fuerzas intercristalinas que las mantienen en una disposición muy ordenada y cambiar a una disposición desordenada que caracteriza a los líquidos. Con la formación de compuestos con cationes asimétricos cambia el acomodo (menos compacto) de las partículas en el retículo cristalino, de tal manera que se necesita de menor energía térmica (con respecto a la sal simétrica) para vencer los enlaces iónicos que mantienen a la sal en el estado sólido.

En los termogramas correspondientes a estas muestras (ver Figura 35) se observó un evento correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g) que se asoció a un cambio en la rigidez de la matriz amorfa del compuesto. En la Figura 54 se presenta un gráfico de peso fórmula del catión contra la temperatura de transición vítrea (esta gráfica solo considera a las sales líquidas a temperatura ambiente), en éste observamos que para la serie de sales sintetizadas a partir de la tri-n-hexilfosfina la temperatura de transición vítrea decrece a medida disminuye el peso fórmula, esto se atribuye a una disminución en las fuerzas de Van der Waals [78]; en los cationes que presentan el mismo peso molecular se observa que la T_g disminuye con la ramificación de una de las cadenas del catión fosfonio, fenómeno atribuido a un descenso en las fuerzas de atracción de Coulomb (debido a que el catión ramificado apantalla más al P^+ , de manera que no es atraído con la misma fuerza por el anión y viceversa) [78].

No se estableció una relación de las T_g con el peso fórmula del iBO_3PI con sus sales análogas $[RO_3PI]$, ya que a estas últimas no se les determinó su temperatura de transición vítrea. Al comparar las T_g de las sales iBH_3PI e iBO_3PI observamos que el iBO_3PI presenta menor temperatura de transición vítrea que el iBH_3PI , esto se atribuye a que el descenso en las fuerzas de Coulomb tuvo una contribución mayor que el aumento en las fuerzas de Van der Waals.

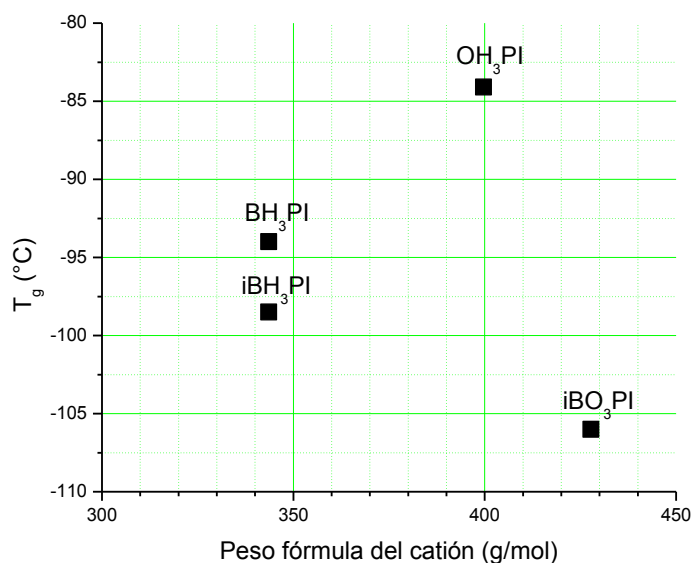


Figura 54. Gráfico de peso fórmula del catión vs la temperatura de transición vítrea

En las sales que tienen cationes con 4 cadenas lineales se observa que los eventos asociados a los picos de T_g y T_f concuerdan con la regla de los 2/3 propuesta por Sakka and Mackenzie en 1971 [79], en la que la relación $T_g/T_f = 2/3$ por lo tanto ésta se considera otra manera de corroborar la correcta asignación de los eventos observados en los termogramas [80]. Las sales que tienen cationes con una cadena ramificada no cumplen con esta regla, se cree que esto es debido a que tienen una mayor tendencia a permanecer en el estado vítreo que los compuestos con sus cuatro cadenas lineales; esto lo relacionamos con la dificultad que tiene la sal para cristalizar dada su asimetría.

Una vez conocidos los puntos de fusión de las dos series de sales sintetizadas en este trabajo, se seleccionaron las sales que presentaron puntos de fusión menores a 25°C para estudios posteriores, ya que el objetivo del trabajo es encontrar una sal que en estado líquido tenga propiedades adecuadas para su utilización tanto como electrolito y solvente en la celda solar tipo Grätzel.

4.5 Estabilidad Térmica

Los resultados obtenidos de los análisis termogravimétricos revelan que la descomposición de las sales de fosfonio se lleva a cabo en un solo paso. Ya que las muestras son estables térmicamente hasta temperaturas cercanas a 320 °C podemos confiar en que estas sales son adecuadas para su empleo en la preparación de la solución electrolítica de la celda solar ya que la temperatura máxima que alcanza una celda solar que se encuentra expuesta al sol en una azotea es de hasta 82 °C [81].

En la Figura 55 se presenta un gráfico donde se muestran dos termogramas, uno de una sal de imidazolio, la cual empieza a descomponerse a una temperatura de 420°C; el otro termograma corresponde al $i\text{BH}_3\text{PI}$, en este gráfico se observa que el $i\text{BH}_3\text{PI}$ inicia su descomposición a 100 °C antes de la descomposición de la sal de imidazolio.

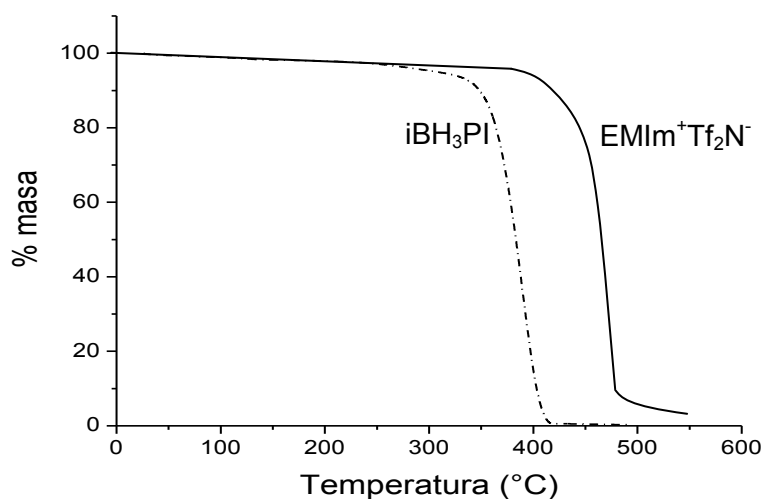


Figura 55. Termogramas de una sal de imidazolio [82] y del $i\text{BH}_3\text{PI}$.

4.6 Determinación de la Conductividad Iónica de las Sales

La conductividad iónica depende de las cargas iónicas, de la concentración de los iones en el medio (que no necesariamente es proporcional a la concentración del electrolito) y de la movilidad de los mismos [50].

La movilidad iónica depende de: la naturaleza del disolvente, del potencial eléctrico, el tamaño del ion, la naturaleza del ión, de la viscosidad del medio y de la temperatura en que se llevó a cabo el experimento [48]. Para establecer el efecto de la movilidad de los iones sobre la conductividad iónica se tomaron en cuenta todos los parámetros anteriores, exceptuando el efecto del potencial aplicado, el cual se mantuvo constante en todos los experimentos de impedancia electroquímica como voltaje sinusoidal de 10 mV.

Naturaleza del ion. Tomando en cuenta que el catión fosfonio tiene la carga positiva en su centro y que las cadenas orgánicas que se encuentran a su alrededor son muy largas (es decir el P^+ se encuentra apantallado) y poco polarizables (ver Figura 56), se infiere que se dificultará su migración en el medio durante la aplicación de un campo eléctrico, lo que afectará su velocidad de migración. El anión yoduro al no estar apantallado por otros grupos debe en principio ser atraído con mayor facilidad por el campo eléctrico

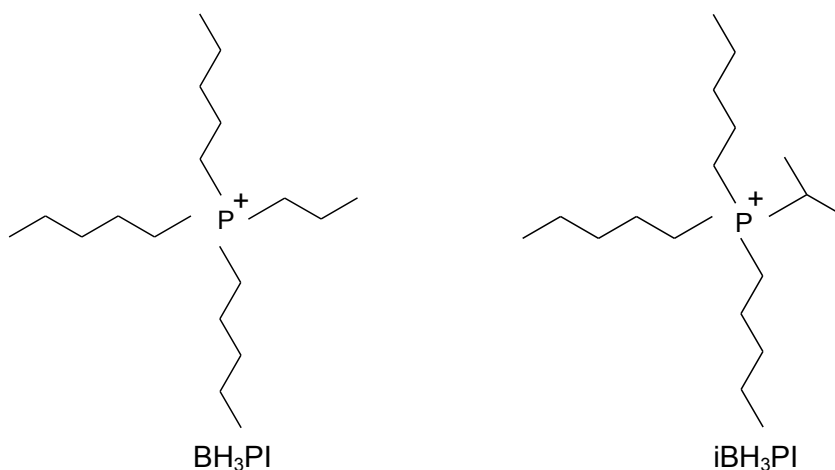


Figura 56. Estructuras esperadas de los cationes BH_3P^+ y del iBH_3P^+

Naturaleza del disolvente. En este trabajo se realizaron experimentos de conductividad a líquidos iónicos puros y a líquidos iónicos con disolvente, de manera que se consideraron las atracciones entre los iones (efecto de asimetría, ver sección 1.11.3) y las interacciones entre las cargas de los iones en el disolvente, para dar una explicación de los fenómenos observados.

Tamaño del ion. Los iones que se encuentran presentes en la determinación de conductividad de las sales iónicas puras son los cationes fosfonio y los aniones yoduro y se espera que los aniones yoduro tengan una movilidad mayor que los cationes fosfonio ya que el yoduro tiene menor tamaño. Los cationes fosfonio de las sales tienen diferentes tamaños, por lo tanto esperamos que a medida que aumente el tamaño del catión disminuya su movilidad iónica y por lo tanto la conductividad de la sal. Ahora bien, considerando que el anión es el mismo en todas las sales y que lo único que varía es el tamaño del catión, al tratar de dar una explicación de los comportamientos de las curvas en los gráficos tipo Arrhenius, el efecto del anión será considerado como constante. Con la adición de I_2 a la sal de yoduro se presenta la formación del anión triyoduro, el cual tiene menor densidad de carga y mayor tamaño que el ion yoduro, de manera que se espera que disminuya la movilidad del mismo por el aumento en su

tamaño y por otro lado que disminuya la atracción por el catión fosfonio facilitando así su migración por el medio; sin embargo, ya que la cantidad de I_2 que se agrega es muy pequeña con respecto a la cantidad del yoduro de fosfonio, se considera en primera instancia que tendrá un efecto despreciable en la conductividad iónica de la mezcla $sal:I_2$.

Viscosidad. La conductividad iónica de un compuesto se ve afectada por la viscosidad del medio, ya que de ella depende la facilidad con la que migren los iones. En este estudio no se llevaron a cabo mediciones de viscosidad, sin embargo se consideraron a las temperaturas de transición vítreas y a los puntos de fusión de cada una de las sales como indicadores de sus viscosidades, ya que la viscosidad es un proceso térmicamente activado. A menor temperatura de transición vítrea se espera que el compuesto en el estado líquido sea más fluido a temperatura ambiente; con respecto a los puntos de fusión, se espera que entre más alejada se encuentre la temperatura de fusión del compuesto de la temperatura a la cual se lleva a cabo la medición de la conductividad, menor será la viscosidad del líquido.

4.6.1 Líquidos Iónicos Puros

En la Figura 37 se presenta un gráfico tipo Arrhenius de conductividad vs temperatura, en este se observan las curvas de los cuatro líquidos iónicos a los cuales se les realizaron análisis de impedancia electroquímica. Cada curva presenta una determinada pendiente y valor de conductividad. En el caso de las sales sintetizadas a partir de la tri-n-hexilfosfina (RH_3PI), se observa que la conductividad se incrementa en el siguiente orden: $OH_3PI < BH_3PI < iBH_3PI$ (ver Figura 37). De las sales de fosfonio

sintetizadas a partir de la tri-n-octilfosfina (RO_3PI) sólo se midió la conductividad del iBO_3PI por ser la única sal de la serie líquida a temperatura ambiente.

La pendiente de una curva de un gráfico tipo Arrhenius es proporcional a la energía de activación del proceso. La energía de activación es la energía mínima que hay que proporcionar a los iones para que migren por el medio; es decir se puede asociar la movilidad de los iones con la energía de activación del proceso. Según la Figura 37, la energía de activación de las sales se disminuye en el siguiente orden: $\text{iBO}_3\text{PI} > \text{OH}_3\text{PI} > \text{BH}_3\text{PI} > \text{iBH}_3\text{PI}$; con base a la energía de activación del proceso, el tamaño de los iones, la naturaleza del catión, la naturaleza del medio y la viscosidad se dará una explicación del por qué de este comportamiento. En la TABLA 9 se presentan algunos de los datos útiles para establecer el comportamiento de las curvas en el gráfico tipo Arrhenius.

TABLA 9

ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN, TEMPERATURAS DE TRANSICIÓN VÍTREAS, TEMPERATURAS DE FUSIÓN Y CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE CUATRO SALES DE FOSFONIO LÍQUIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE.

	BH_3PI	iBH_3PI	OH_3PI	iBO_3PI
Ea (KJ/mol)	55.62	54.15	57.05	60
Ea (eV)	0.57	0.56	0.59	0.62
Tg (°C)	-94	-98.5	-84	-106
Pf (°C)	-5.5	-79.25	11.5	-80.4
$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ ($\mu\text{S/cm}$)	0.213	0.380	0.0933	0.055

Considerando que los cationes fosfonios sintetizados en este trabajo tienen carga 1^+ , que los yoduros tienen carga 1^- y que las muestras son sales fundidas puras en las que sus iones están libres, se considera en primera instancia que la conductividad se ve afectada solamente por la movilidad de los iones en la muestra.

El $i\text{BH}_3\text{PI}$ es la sal que presenta la mayor conductividad de este grupo de sales, este fenómeno se puede explicar en base a que requiere de menor energía (en comparación con el resto de las sales de esta sección) para que sus iones migren por el medio, este requerimiento de energía es menor que en el resto de las sales ya que según la T_g y punto de fusión, esta sal debe tener una viscosidad relativamente baja, además se estima que el catión $i\text{BH}_3\text{P}^+$ es el que tiene menor tamaño (comparado con el resto de las sales líquidas sintetizadas en este trabajo), ver Figura 60. El catión $i\text{BH}_3\text{P}^+$ cuenta con una cadena ramificada de cuatro carbonos lo que provoca que el P^+ esté más apantallado, lo que facilita la posible migración del catión por el medio debido a que disminuyen las atracciones tipo Colulomb entre el catión y el anión yoduro.

El BH_3PI presenta menor conductividad iónica que el $i\text{BH}_3\text{PI}$ y requiere de mayor energía de activación para que se lleve a cabo la migración de los iones, lo anterior se explica con base a las estimaciones de viscosidad realizadas en ambas fases, en las que el $i\text{BH}_3\text{PI}$ en las que presenta menor T_g y menor temperatura de fusión que el BH_3PI . También se estima que el tamaño del catión $i\text{BH}_3\text{P}^+$ es menor que el del BH_3P^+ (ver Figura 60). Otro factor que afecta la conductividad iónica en este tipo de sales son las fuerzas de atracción de tipo Van der Waals entre las cadenas orgánicas de los cationes fosfonio que se encuentran próximos entre si, dificultando de esta manera la migración del catión por el medio.

El OH_3PI es la sal que presenta menor conductividad con respecto a las sales sintetizadas a partir de la tri-n-hexilfosfina y además presenta una energía de activación mayor que las otras dos sales antes mencionadas, esto se atribuye a que su

T_g y punto de fusión se presentan a temperaturas más elevadas, lo que sugiere mayor viscosidad en el estado líquido, además al ser un catión de cadenas más largas (en comparación que el BH_3PI e iBH_3PI) tendrá más apantallada de la carga positiva del catión debilitando así su atracción por el campo eléctrico. También se espera que aunque disminuyan las fuerzas de Coulomb entre catión-anión (por el apantallamiento que ofrecen las cadenas alquílicas al fosfonio), aumenten las fuerzas de atracción de van der Waals por el mayor tamaño de sus cadenas.

La baja conductividad iónica que presenta el iBO_3PI se atribuye a que requiere de mayor energía para que los iones migren en el medio bajo la fuerza del campo eléctrico y aunque su T_g y temperatura de fusión indican que debe poseer baja viscosidad, éste cuenta con un tamaño de catión grande lo cual disminuye la movilidad del mismo en el medio. Con respecto a las fuerzas de atracción entre los iones esperamos que las fuerzas de atracción de Coulomb disminuyan debido al apantallamiento por cadenas alquílicas que tiene el catión fosfonio, sin embargo debido a que el catión cuenta con cadenas orgánicas más largas, la energía de atracción de tipo van der Waals debe verse incrementada considerablemente.

En la Figura 57 se observa que en las sales análogas ($\text{R}'\text{H}_3\text{PI}$), a menor energía de activación, mayor es la conductividad que presentan. No se realiza una comparación de este tipo para las sales sintetizadas a partir de la tri-n-octilfosfina ya que solamente se estudió una sal de este tipo, sin embargo podemos observar que presenta la misma tendencia que las sales de $\text{R}'\text{H}_3\text{PI}$, es decir ya que este compuesto tiene una alta energía de activación presenta una conductividad menor que el resto de las sales.

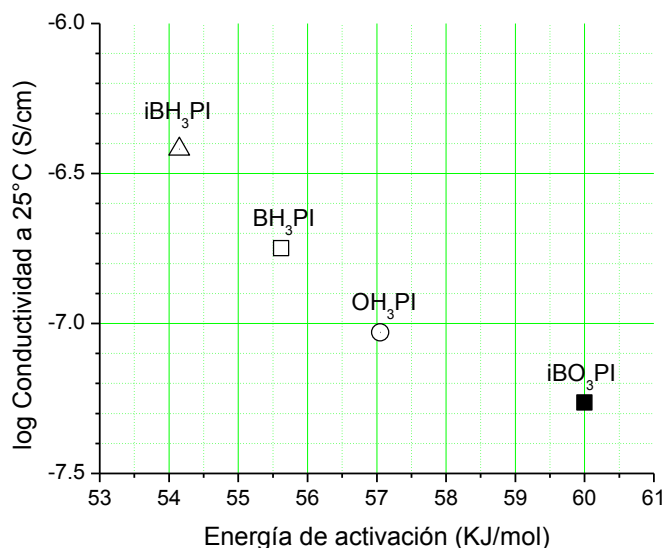


Figura 57. Gráfico de conductividad a 25°C vs energía de activación

En la Figura 58 se muestra un gráfico de conductividad vs temperatura de transición vítrea; considerando la T_g como una medida de la viscosidad de la muestra se puede decir que: a medida que un líquido es menos viscoso presenta mayor conductividad, tal como se muestra para la serie de sales homologas de RH_3PI . Con respecto al iBO_3PI se observa que a pesar de ser una sal muy fluida (en comparación con el resto de las sales sintetizadas en este trabajo) su conductividad iónica es inferior al resto de las sales. Cabe destacar que en este trabajo no se realizaron mediciones de viscosidad y se refiere a mayor viscosidad o mayor fluidez en base a la deducción de que la viscosidad de las sustancias vítreas en la T_g es del orden de 10^{-13} dPa s [83], sin embargo no se puede asegurar que la viscosidad de una muestra a temperaturas superiores a la de la T_g seguirá el mismo comportamiento que el que presenta a la T_g , ya que con un solo punto no se determina que tan marcado es el tipo de dependencia de la viscosidad de la temperatura.

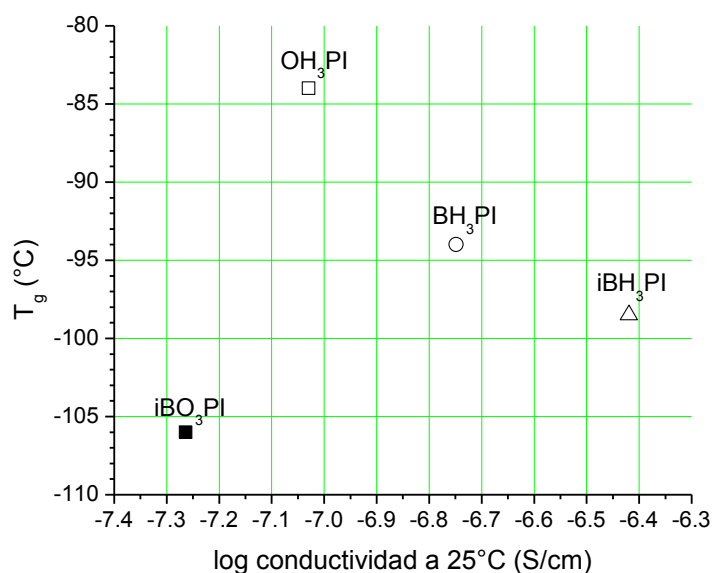


Figura 58. Gráfico de log de conductividad a 25 °C vs temperatura de transición vítrea.

En la Figura 59 se presenta un gráfico tipo Arrhenius de log de conductividad vs temperatura en donde se muestran las curvas que presentan otro tipo de sales y la de una de las sales sintetizadas en este trabajo, con el fin de realizar una comparación en cuanto a las conductividades iónicas de las mismas. En ésta se observa que otras sales de yoduro presentan mayor conductividad que la de una de las sales sintetizadas en este trabajo, lo que se atribuye a una diferencia en los tamaños y tipo de estructuras de los cationes. Matsumoto y colaboradores [84] estudiaron una serie de sales que contenían diferentes cationes con estructuras planas, tales como el imidazolio y el pirrolidinio a la que posteriormente se les compararon sus conductividades con la de sales cuaternarias de amonio que tenían el mismo anión (TFSI, trifluorometilsulfonilamida) y el mismo peso molecular; llegaron a la conclusión de que la planaridad del catión es un factor importante para que la sal presente alta conductividad y alta fluidez. Esto se atribuye a que es más sencillo que se desplace un catión planar en un plano, a que se desplace un catión cuaternario que posee cuatro cadenas alquílicas largas y que puede presentar anudamientos entre los diversos

cationes. De esta manera se explica que la sal de imidazolio tenga mayor conductividad que la sal de fosfonio. Al comparar las dos sales que tienen cationes de fosfonio podemos observar que ambas presentan un comportamiento similar, aún cuando la sal de bromuro se encuentra en el estado sólido, comportamiento que no se justificaría desde el punto de vista que el yoduro de fosfonio en esa gráfica es líquido a temperatura ambiente, por lo tanto atribuimos este fenómeno a que el ion bromuro aunque es más polarizable que el ion yoduro posee menor tamaño, lo cual facilita su migración bajo el campo eléctrico.

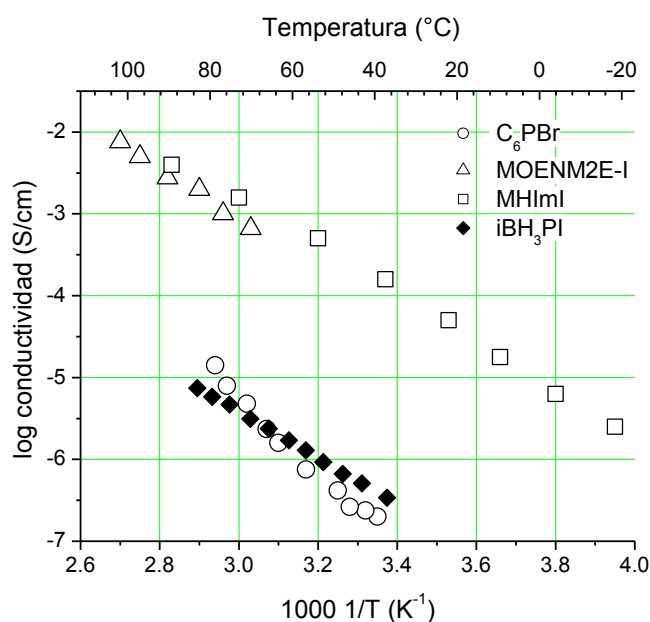


Figura 59. Gráficos tipo Arrhenius para una serie de líquidos iónicos
 C_6PBr : Bromuro de tetra-*n*-hexilfosfonio [30], MOENM2E-I: yoduro de metoxi-etildimetiletilamonio [78], MHImI: Yoduro de metilhexilimidazolio [26], iBH_3PI : yoduro de trihexilisobutilfosfonio.

En la actualidad se requieren líquidos iónicos que posean alta fluidez y elevada conductividad a bajas temperaturas, este objetivo se puede lograr al disminuir las fuerzas de cohesión a un punto óptimo. La alta energía de cohesión induce a la formación de líquidos viscosos, misma que está asociada a las fuerzas electrostáticas.

A medida que se disminuye el tamaño de los iones, hay mayor fuerza de cohesión, por lo tanto, si se incrementa la suma de los radios iónicos efectivos para disminuir las atracciones de Coulomb entre estos se podría lograr alta fluidez; sin embargo, a medida que se incrementa el tamaño de las partículas se hacen presentes las interacciones de van der Waals. Una manera recientemente propuesta por Angell et al. [78] de monitorear estos efectos, es emplear la temperatura de transición vítrea como un indicador de la cohesión, es decir, a menor T_g serán menores las fuerzas de cohesión. De esta manera se deduce que debe existir un mínimo en la relación de la suma de los radios y la T_g . Debido a la dificultad de obtener el radio iónico efectivo de las fórmulas estructurales, la suma efectiva del radio se representa como la raíz cúbica del volumen molar $[(r^+ + r^-) \sim V_m^{1/3}]$. Estrictamente el volumen molar para esta aplicación debe ser medido a la temperatura de transición vítrea, sin embargo las mediciones de densidades normalmente se llevan a cabo a temperatura ambiente, pero considerando que el efecto de la temperatura en el volumen a temperatura ambiente y en el de la T_g es siempre muy pequeño ($> 2\%$), se toman los volúmenes molares a temperatura ambiente. Una vez que se tienen tanto el volumen molar (V_m) como la temperatura de transición vítrea para una serie de líquidos iónicos (ver Figura 60) se puede observar si las combinaciones de aniones y cationes conducen a mínimos en los valores de T_g , posteriormente con la identificación de las buenas combinaciones tendremos una idea de la manera de predecir las propiedades de un determinado líquido iónico, de modo que obtengamos el compuesto con las propiedades necesarias para la aplicación que se requiera.

En la Figura 60 podemos observar que las sales de fosfonio sintetizadas en este trabajo salen de la tendencia que presenta la curva, esto se atribuye a que la curva fue construida para iones y cationes poco polarizables, y que en nuestro caso tenemos un anión polarizable. De manera que la línea punteada que se muestra en la

Figura 60 se cree que es una parte de la tendencia que presentaría una curva en donde se tuviera un catión poco polarizable con un anión polarizable, de aquí se sugiere el estudio de otras sales similares para completar esta curva. Según Angell [78] el mínimo de este tipo de curvas para especies iónicas más polarizables se debe presentar a valores menores del V_m con respecto al mínimo que se presenta en la curva de especies poco polarizables. Considerando lo anterior el mínimo de la curva que empezamos a construir con las sales sintetizadas en este trabajo debe estar por debajo de los $250 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y por lo tanto estamos retirados del mínimo (valor óptimo) de esta curva y por esta razón las sales sintetizadas tienden a ser viscosas afectando así las conductividades de las mismas.

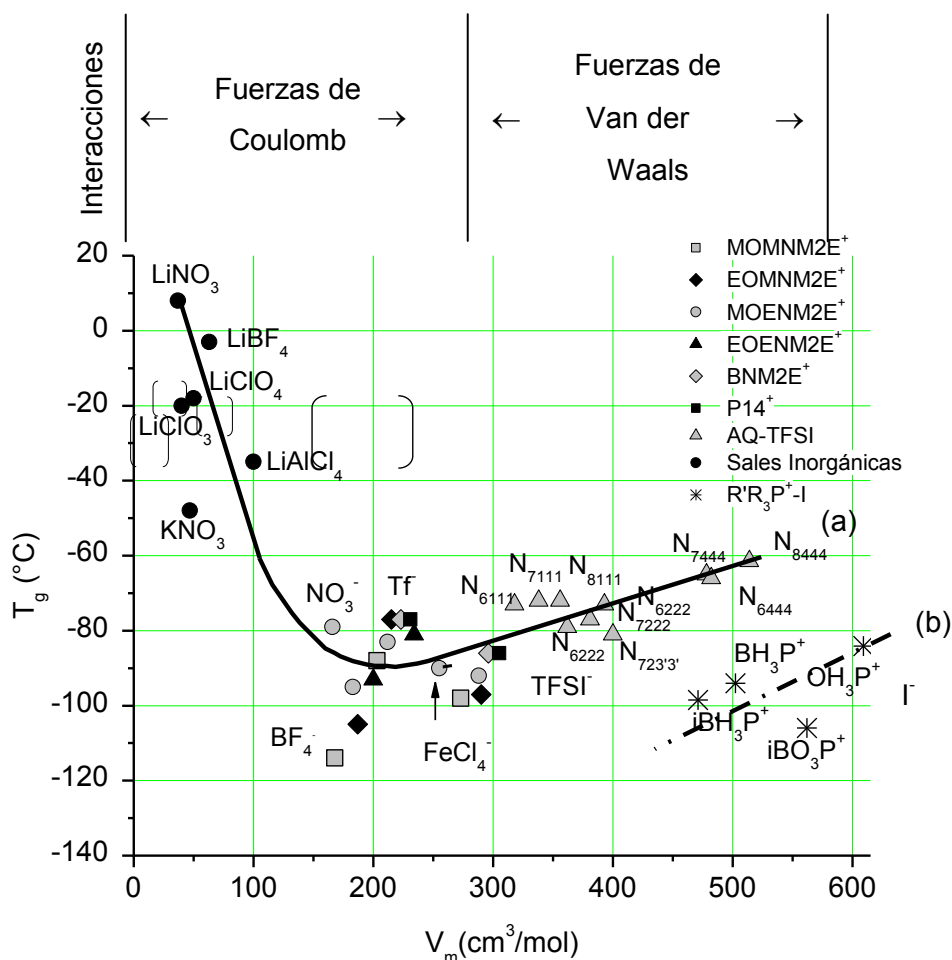


Figura 60. Gráfico de volumen molar vs temperatura de transición vítrea, (a) el mínimo en esta curva corresponde a un volumen molar de $250 \text{ cm}^3/\text{mol}$, que corresponde a una separación interiónica de 0.6 nm [78]; (b) sales de fosonio sintetizadas en este trabajo.

La obtención de líquidos iónicos con conductividades iónicas relativamente bajas se atribuye a que las grandes fuerzas de atracción de van der Waals que existen entre las cadenas orgánicas del catión, ya que a mayores fuerzas de atracción entre los iones se dificultará la migración de los mismos.

Los valores obtenidos de V_m en la Figura 60 dan una idea de la suma de radio iónico en la sal, por tanto considerando que el radio iónico del anión yoduro es constante ya que es el mismo anión usado en todas las sales, entonces el cambio en el volumen molar debiera ser atribuido solamente al incremento del radio iónico del catión, de aquí que según los valores de volumen molar, el radio iónico de los cationes fosfonio sintetizados a partir de la tri-n-hexilfosfina se incrementa en el siguiente orden $i\text{BH}_3\text{P}^+ < \text{BH}_3\text{P}^+ < \text{OH}_3\text{P}^+$. El radio iónico del catión $i\text{BO}_3\text{P}^+$ no se incluye dentro de la serie anterior por ser una sal sintetizada a partir de la tri-n-octilfosfina.

4.6.2 Mezclas $\text{R}'\text{R}_3\text{PI}:\text{I}_2$

En esta sección se compararán las curvas de las sales de triyoduro de tetralaquilfosfonio con los de la mezcla de yoduro/triyoduro de tetraalquilfosfonio para estudiar la influencia del ion triyoduro en la muestra. Después de determinar la conductividad de los líquidos iónicos puros se adicionó una cantidad medida de I_2 a cada uno de ellos, de manera que la proporción de $\text{I}^-:\text{I}_2$ fue de 100:1. Con la adición de I_2 al yoduro de tetraalquilfosfonio esperamos la formación del triyoduro de tetraalquilfosfonio (Ver Figura 42). Las mediciones de conductividad realizadas a estas muestras se presentan en las Figuras 38-41. Al comparar las curvas de los gráficos tipo Arrhenius de la mezcla de $\text{R}'\text{R}_3\text{PI}:\text{I}_2$ con la sal $\text{R}'\text{R}_3\text{PI}$, se observan cambios en sus comportamientos, los cuales se atribuyen a la presencia del ion triyoduro. Por lo tanto se tiene en la muestra tres iones diferentes: el catión fosfonio ($\text{R}'\text{R}_3\text{P}^+$), el anión yoduro (I^-) y el triyoduro (I_3^-). Para llevar a cabo la interpretación de los gráficos tipo Arrhenius se consideró que: el ion triyoduro (I_3^-) es de mayor tamaño que el yoduro y por tanto se espera que presente un decremento tanto en su movilidad como en la conductividad

de la sal; sin embargo, este anión tiene menor densidad de carga que el ion yoduro y se espera que éste se vea atraído con menor intensidad con el catión fosfonio y viceversa y de esta manera se facilite su migración en el medio.

Al comparar las curvas del $i\text{BH}_3\text{PI}$ con el $i\text{BH}_3\text{PI}:\text{I}_2$ (ver Figura 39), se observa que esta última presenta una conductividad superior a la del líquido iónico puro, sin embargo requiere de mayor energía de activación. El aumento en la energía de activación nos indica que se requiere de energía extra para que los iones triyoduro migren por el medio, esto concuerda con el hecho de que el ion triyoduro es de mayor tamaño que el ion yoduro y por lo tanto se espera que tenga una menor movilidad. Por otra parte, en las Figuras 38-41 observamos que la conductividad iónica de la mezcla $\text{R}'\text{R}_3\text{PI}:\text{I}_2$ aumenta en algunos casos hasta en un orden de magnitud con respecto a la sal de yoduro pura.

La conductividad iónica total de la muestra se debe a la contribución de cada uno de los iones, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

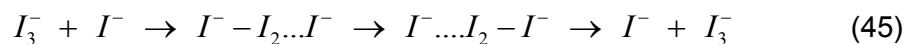
$$\kappa = F \left| z_{\text{R}'\text{R}_3\text{P}^+} \right| u_{\text{R}'\text{R}_3\text{P}^+} C_{\text{R}'\text{R}_3\text{P}^+} + F \left| z_{\text{I}^-} \right| u_{\text{I}^-} C_{\text{I}^-} + F \left| z_{\text{I}_3^-} \right| u_{\text{I}_3^-} C_{\text{I}_3^-} \quad (44)$$

donde κ es la conductividad iónica, F es la constante de Faraday, z es la carga del ion, u es la movilidad de los iones y C es la concentración de la especie. Para la interpretación de estos datos también se consideró que la contribución del catión fosfonio en la conductividad total se mantiene constante y que el incremento de la misma se debe a un cambio en algunos de los factores correspondientes al ion yoduro o triyoduro. Al añadir yodo a la sal de yoduro (100:1 molar de $\text{R}'\text{R}_3\text{PI}:\text{I}_2$), algunos de los iones yoduro reaccionan con el yodo para formar el ion triyoduro, por lo tanto la concentración de iones yoduro decrecerá y aumentará la concentración de iones triyoduro, manteniéndose la misma cantidad de aniones en el medio. Debido a que la concentración de iones triyoduro en la muestra es muy pequeña y que la concentración

del ion yoduro para fines prácticos es muy similar a la que se tenía sin la adición de yodo, entonces el aumento en la conductividad iónica debe estar asociado a un cambio en la movilidad del ion triyoduro, que en base a los argumentos dados con anterioridad debiera ser menor que la del ion yoduro y por tanto disminuir su conductividad iónica. Es decir se esperaría que la contribución del ion triyoduro en la conductividad total fuera despreciable o inclusive que disminuyera, por lo tanto, el fenómeno observado no concuerda con la explicación de la migración de iones en las sales fundidas, dado en la sección anterior. Por esta razón, nos avocamos a la literatura para buscar otras posibles explicaciones del extraño fenómeno; de aquí se encontró que Papageorgiou *et al.* [26], así como Paulsson *et al.* [85] han propuesto que este fenómeno se debe a un cambio en el mecanismo de transferencia de masa o carga y sugieren un mecanismo de transferencia de carga tipo Grotthus.

Papageorgiou *et al.* [26] estudiaron en el año de 1996 dos sistemas de una sal de yoduro/triyoduro de imidazolio diluida con dos tipos de solventes, la comparación entre ambos sistemas se llevó a cabo con la relación de Einstein–Stokes ($D\eta/T$), la cual es más comúnmente conocida como el producto de Walden ($D\eta$) a temperatura constante. El producto de viscosidad y coeficiente de difusión (producto de Walden) es aproximadamente constante para un soluto dado en varios solventes a la misma temperatura. La regla de Walden solo es válida si el radio efectivo del ion no cambia en las soluciones a diferentes viscosidades y si no existe asociación entre los iones. Según la regla de Walden las movilidades iónicas en una solución electrolítica concentrada disminuye a medida que se forman agregados iónicos en la solución, sin embargo esto es opuesto a los resultados obtenidos por Papageorgiou y colaboradores [26], en los que el producto de Walden aumenta con el incremento de la concentración. De manera que el coeficiente de difusión del ion triyoduro en una solución diluida es 16.5 veces menor que el coeficiente de difusión del ion triyoduro en la sal sin solvente

(es decir en una solución más concentrada). Para ellos estos resultados ejemplifican el cambio en el mecanismo de transferencia de masa o carga, por un mecanismo de transferencia de portadores de carga tipo Grotthus, el cual se ve influenciado por el incremento de concentración de I^- . El mecanismo tipo Grotthus puede ser ilustrado como sigue:



En este mecanismo el movimiento efectivo del triyoduro involucra la formación y rompimiento de enlaces entre el yodo con un grupo iones yoduro que se encuentran a su alrededor. Este mecanismo se aplicó originalmente para explicar el transporte de carga del protón en el agua [50], el protón a pesar de ser un ion muy pequeño tiene una conductividad molar muy grande. Lo cual no concuerda con el hecho de que los iones pequeños a pesar de que se ven atraídos con gran intensidad por el campo eléctrico tienen un radio de Stokes (o radio hidrodinámico) muy grande, lo cual afecta de manera significativa su conductividad iónica. El mecanismo de Grotthus justifica el comportamiento de este fenómeno al proponer que el movimiento del protón en la solución involucra la formación y rompimiento de enlaces del protón con un grupo de moléculas de agua que se encuentran a su alrededor.

En este trabajo la idea de un cambio en mecanismo de transporte de masa la atribuimos a un cambio en la pendiente y a un incremento en la magnitud de la conductividad en el gráfico de tipo Arrhenius en la muestra que contenía la mezcla yoduro/triyoduro de tetraalquilfosfonio con respecto a la muestra de yoduro de tetraalquilfosfonio (ver Figuras 4.8-4.10), fenómeno que no pudo ser justificado por medio de la teoría de transporte de iones en la sal fundida.

4.6.3 Mezcla R'R₃PI/I₂: solvente

Debido a las conductividades no satisfactorias (inferiores a 10^{-4} S/cm requeridos para el electrolito de la celda solar tipo Grätzel [63]) que presentan estas sales con la adición de I₂, se decidió añadir a las mismas una cantidad de solvente con el fin de aumentar su conductividad. El solvente empleado para los análisis de conductividad fue el 3-metoxi-propionitrilo (3-MPN) dado a que además de cumplir con los requisitos necesarios para conformar el electrolito de la celda presenta baja toxicidad en comparación con el acetonitrilo [21].

Para facilitar la discusión de los datos de esta sección, se construyeron diagramas de log de conductividad contra el porcentaje de solvente agregado (ver Figuras 61 y 62), a partir de los datos de conductividad obtenidos para cada una de las series de disoluciones preparadas a partir de cada sal (ver Figuras 38-41). De los cuatro diagramas obtenidos en este trabajo solo se presentarán dos en esta sección, ya que solo se manifestaron dos tipos de comportamientos, los otros dos diagramas se muestran en el Apéndice E y sus comportamientos se explican de manera similar a los dos gráficos mostrados en esta sección, esto se realizó con el propósito de facilitar la lectura de este trabajo.

En la Figura 61 se presenta el diagrama construido para el BH₃PI/I₂, en el que se observa como se ve incrementada la conductividad de la muestra con la adición de solvente, esto se puede explicar debido a que un aumento en la fluidez de la muestra. La misma explicación se sugiere para el diagrama construido a partir del OH₃PI que se encuentra en el Apéndice E.

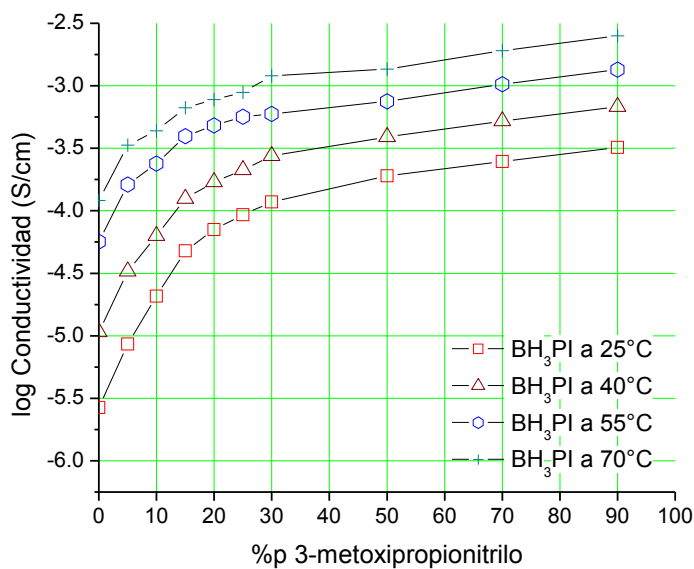


Figura 61. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de $\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ (100:1) a diferentes temperaturas. Las líneas que unen cada punto son sólo una guía para el ojo.

En la Figura 62 se presenta el diagrama construido para el $\text{iBH}_3\text{PI}/\text{I}_2$, en el que se observa un incremento apreciable de la conductividad de la muestra con la adición de solvente hasta llegar a un 20%, lo que se puede explicar debido al incremento de fluidez de la muestra con la adición de solvente; sin embargo, a partir de 20% se observa un decremento en la conductividad y posteriormente una recuperación del incremento de la misma pero mucho menos significativo que el presentado inicialmente.

Tomando en cuenta que las propiedades de las soluciones electrolíticas tienen su origen en las interacciones resultantes de las cargas de los iones, es decir si se encuentran libres o asociados, se dará una explicación a éste fenómeno en base a los trabajos de Fuoss y Kraus [51, 53]. Considerando que se tiene una sal fundida en la que los iones se encuentran libres y no asociados y cuando se añade un solvente de moderada o baja constante dieléctrica, se espera que ocurra un proceso de asociación

de iones, el que depende de la constante dieléctrica del solvente. En general si se añade a una sal fundida un solvente de alta constante dieléctrica no ocurrirá asociación de iones, pero si se agrega un solvente de baja constante dieléctrica a un electrolito ocurre asociación rápidamente. El valor de constante dieléctrica que debe poseer el solvente para que ocurra asociación de iones depende del tipo de electrolito es decir si es fuerte o débil.

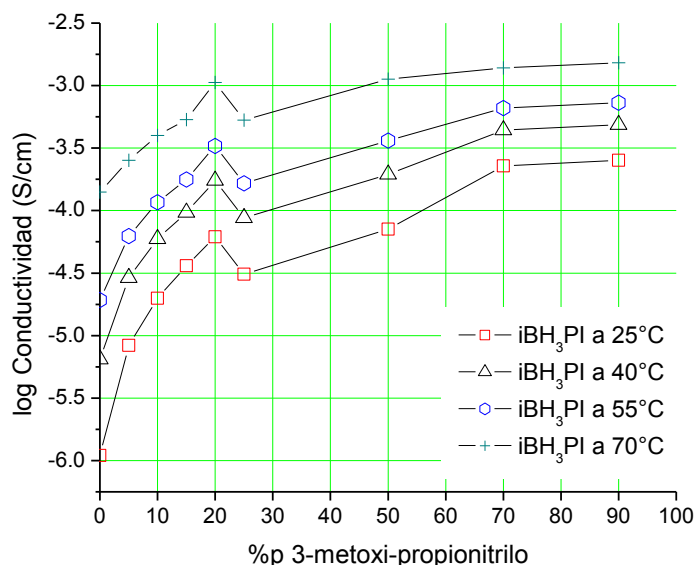


Figura 62. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de $i\text{BH}_3\text{PI}$ / $i\text{BH}_3\text{PI}_3$ (100:1) a diferentes temperaturas. Las líneas que unen cada punto son sólo una guía para el ojo.

De nuevo, considerando el diagrama de la Figura 62 se puede explicar que la caída en conductividad cuando se añade un 20 %p de solvente puede ser atribuida a la formación de grupos de iones asociados que forman especies moleculares no conductoras (cuadrupolos o mayores), disminuyendo así la concentración de especies conductoras en la solución. Después de este descenso en la conductividad se observa nuevamente el incremento de la misma el cual se cree que es debido a dos factores, el

primero la conversión de grupos de iones no conductores a grupos conductores (tercias iónicas) y el segundo debido a un incremento en la fluidez de la muestra con la adición de solvente. La misma explicación se sugiere para el diagrama construido a partir del iBO_3PI que se presenta en el Apéndice E.

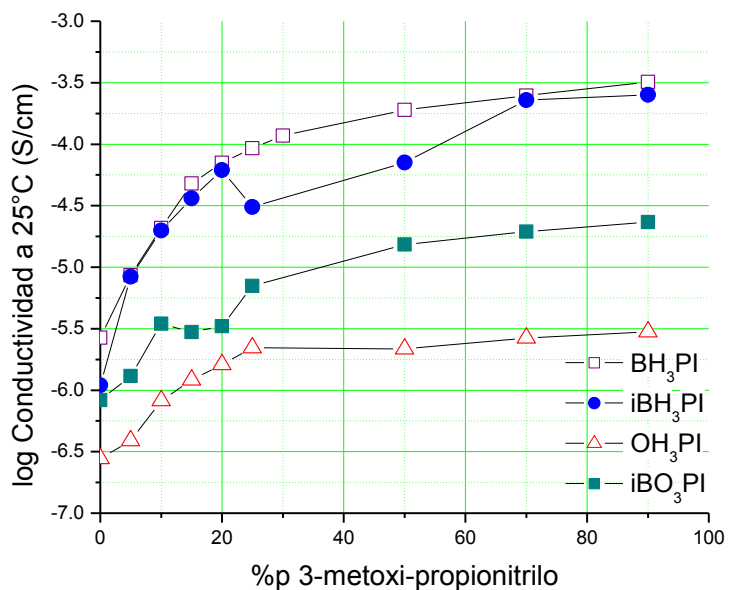


Figura 63. Diagrama comparativo de las soluciones preparadas a partir de las 4 sales de fosfonio sintetizadas en este trabajo a 25°C.

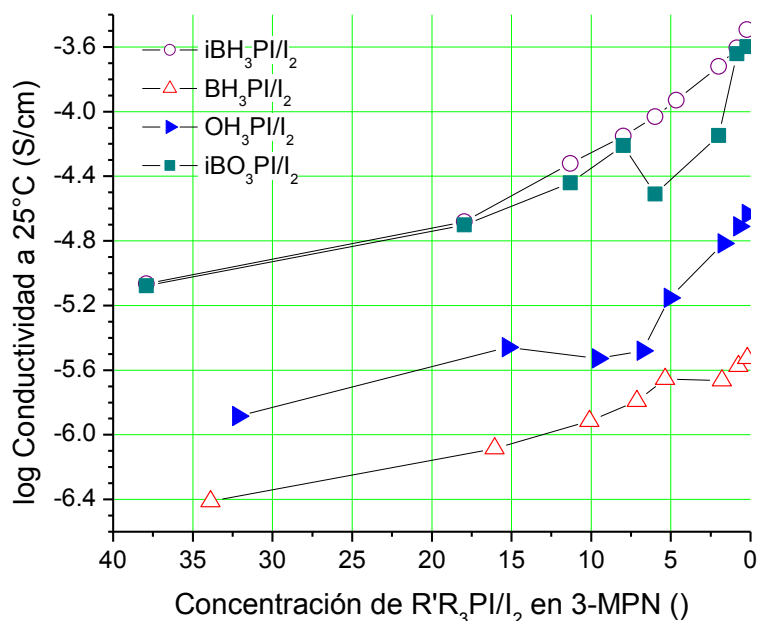


Figura 64. Gráfico de concentración de sal de fosfonio en 3-MPN vs el log de la conductividad.

Los fenómenos observados en las Figuras 61 y 62 se presentan nuevamente en la Figura 64 ahora mostrando la conductividad en función de la concentración molar de la mezcla $R'R_3PI/I_2$.

Ahora bien, si comparamos los diagramas de concentración vs log de conductividad de las diferentes sales (ver Figura 63 y Figura 4.H), podemos observar que las sales que poseen cuatro cadenas lineales no presentan mínimos en sus diagramas, mientras las sales que tienen una de cadena ramificada si lo presentan. Según Fouss y Graus [53] el número de regiones que aparecen en una curva conductancia vs concentración es dependiente de la sal y de la constante dieléctrica del solvente que se empleen, según ellos, si tenemos un electrolito fuerte al que se le agrega solvente, entre mayor sea la constante dieléctrica del mismo, menor será la cantidad de segmentos que aparecerán en la curva. Ya que el solvente empleado en todas las mediciones fue el mismo, podríamos decir que el BH_3PI y el OH_3PI son

electrolitos más fuerte que el $i\text{BH}_3\text{PI}$ y el $i\text{BO}_3\text{PI}$. Sin embargo, a pesar de que las sales con las cuatro cadenas lineales son electrolitos más fuertes y no presentaron formación de pares iónicos, estas no poseían los puntos de fusión requeridos para cumplir con el objetivo de este trabajo.

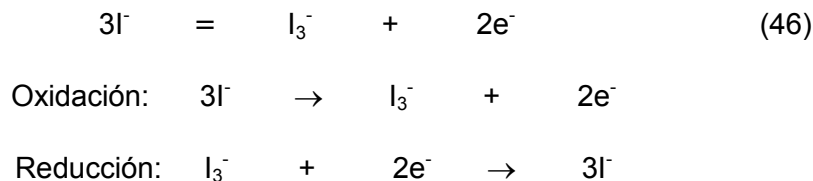
Con respecto a la Figura 64 podemos observar que las adiciones de 5% de solvente al inicio del experimento fueron muy grandes y por lo tanto hubo ciertas zonas en las que hicieron falta mediciones para asegurar que no hubo formación de pares iónicos en estos intervalos.

4.7 Determinación de la Reversibilidad Electroquímica del Par Redox

A continuación se presentan algunas de las evidencias en las que se basó la asignación de reacciones a cada pico:

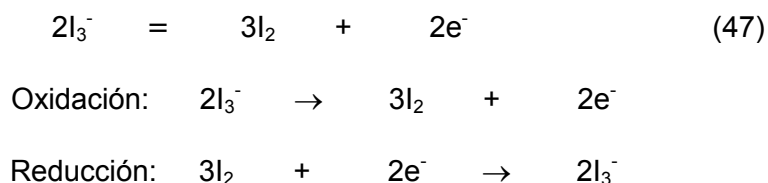
Para la deducción de las reacciones correspondientes a cada pico se creyó conveniente iniciar por la reacción ocurrida en el pico I', ya que éste es el único que presenta un comportamiento diferente dependiente de la dirección inicial del barrido en la solución de $i\text{BH}_3\text{PI}$ (Ver Figura 43). En ésta solución inicialmente se encuentra presente el ion yoduro (I^-), por lo tanto si el barrido se realiza en el dirección catódica podríamos esperar que este ion no sufriera reacción electroquímica, ya que esta especie se encuentra en su estado máximo reducido, sin embargo después de que se realiza el barrido de potencial en la dirección anódica se presenta un pico de reducción a -0.2 V que no apareció durante el primer ciclo. En este voltamperograma el pico I' probablemente se debe a la reducción de la especie generada en el pico I, ya que la

pequeña diferencia de voltaje entre los picos II y II' indica la posibilidad de que éstos dos últimos se deban a una reacción químicamente reversible. Para comprobar si el pico I' se manifiesta debido a la reducción de la especie generada en el pico I se realizó un experimento en el que únicamente se permitió que se llevara a cabo la reacción de oxidación correspondiente al pico I (Ver Figura 45), esto es del V_{CA} se barrió en la dirección catódica hasta -0.5 V y posteriormente en la dirección anódica hasta 0.3 V. De acuerdo a este experimentos el pico I' corresponde a la reducción de la especie generada en el pico I. En base a estos experimentos se sugieren las siguientes reacciones para los picos I y I':



Para confirmar este hecho se estudió la solución de iBH_3PI/I_2 en la que se encuentra inicialmente el ion yoduro (I^-) y el ion triyoduro (I_3^-) (Ver Figura 42), de estas especies el I_3^- sería la especie que puede ser reducida al iniciarse el barrido en la dirección catódica, tal como se muestra en la Figura 43. Entonces de acuerdo a las reacciones propuestas, la solución de iBH_3PI no presenta durante el primer barrido catódico el pico I' debido a que inicialmente no se encuentra presente en la solución el ion triyoduro (I_3^-) y aparece en el voltamperograma hasta que se lleva a cabo el proceso de oxidación correspondiente al pico I. Ahora bien, con respecto a la solución de iBH_3PI/I_2 en la que se encuentran presentes el ion yoduro y el ion triyoduro al barrer en la dirección catódica se presenta el pico I' debido a la presencia del ion triyoduro.

Las reacciones que suceden en los picos II y II' se atribuyen a las de un proceso químicamente reversible, considerando que la especie formada en el pico I es el ion triyoduro y que este puede ser oxidado a I_2 , se puede estimar que estas son las reacciones:



La atribución de reacciones a cada uno de los picos en los voltamperogramas de este trabajo (ver sección 3.7) concuerda con la propuesta por Hanson y Tobias [67] en el año de 1987 para una solución de KI en propilén carbonato (PC).

Con el fin de determinar si los procesos que se observan en los voltamperogramas son electroquímicamente reversibles, es necesario que se cumplan tres requisitos (ver sección 2.7.1), el primero es verificar que la reacción de interés es reversible químicamente y que en el voltamperograma se observen los dos picos correspondientes a la reacción de reducción y oxidación de la especie de interés. Este requisito se cumple para las dos reacciones que se llevan a cabo.

El segundo de los requisitos es que la diferencia de potencial entre ambos procesos sea menor a:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0.0542}{2} V = 0.0271 V \quad (48)$$

este valor fue calculado a 13°C. Este requisito no lo cumplen ninguna de las dos reacciones.

El tercer requisito que debe de cumplirse para determinar si el par es reversible es que la relación i_{pa}/i_{pc} sea aproximadamente igual a 1, para verificar si se cumple con este requisito en la TABLA 10 se presentan las corrientes de pico para cada uno de los eventos de los voltamperogramas, al comparar las corrientes de los picos I y I' se observa que estas difieren en la intensidad de corriente, lo mismo sucede al comparar los picos II y II'; por lo tanto estas reacciones no cumplen con este requisito característico de las reacciones electroquímicamente reversibles.

TABLA 10

CORRIENTES DE PICO DE LOS EVENTOS I, I', II Y II' MOSTRADOS EN LOS VOLTAMPEROGRAMAS DE LA FIGURA 44

Velocidad de barrido, v (mV/s)	i_{pa} (μA) I	i_{pc} (μA) I'	i_{pa} (μA) II	i_{pc} (μA) II'
10	0.7	0.4	0.27	0.27
50	1.5	1.0	0.66	0.63
100	2.1	1.54	0.9	0.9
200	2.8	2.2	1.3	1.3
500	4.2	3.5	2	2.6
700	4.8	3.6	2.2	2.9
1000	5.5	3.8	2.5	3.6

Debido a que nuestro sistema solo cumple con uno de los tres requisitos que debe de cumplir un par reversible, se considera que las reacciones son electroquímicamente quasireversibles.

La corriente de pico de una reacción electroquímicamente reversible es linealmente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido según la ecuación de Randles-Sevcik (Ecuación 49). Con el fin de confirmar el comportamiento del par redox que se manifiesta en los picos I y I', se graficó la intensidad de corriente de los picos anódico y catódico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido [Ver Figura 65 (a) y (b)], en ambos gráficos se observa que la linealidad se pierde al sobrepasar velocidades de 100 mV/s. Con respecto a las curvas de la Figura 65 (b) y (c) para los picos II y II' se observa que la linealidad se pierde a 200 mV/s por lo tanto estas gráficas nos sugieren un comportamiento quasi-reversible para las reacciones 1 y 2.

$$i_p = 0.4463nFAC \left[\frac{nF}{RT} \right]^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (49)$$

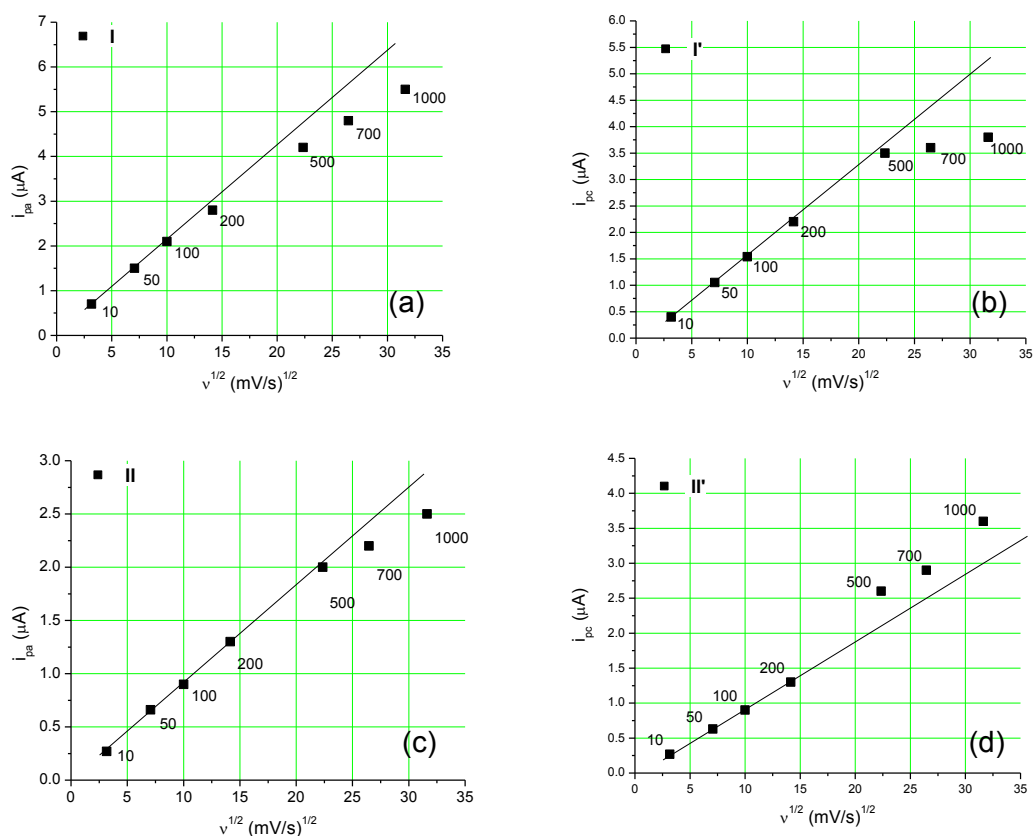


Figura 65. Gráfico de corriente de pico vs la raíz de la velocidad de barrido para: (a) Pico I, (b) Pico I', (c) Pico II y (d) Pico II'

Las curvas se desvían de la linealidad cuando la velocidad de barrido es superior a la velocidad de la reacción, por lo tanto para la reacción 1 a 200 mV/s la velocidad de reacción ya fue superada, mientras que para la reacción 3 hasta los 500 mV se supera la velocidad de la reacción, por lo tanto la reacción 1 es lenta en comparación de la reacción 2. De aquí se deduce que las velocidades óptimas de barrido de potencial para la reacción 1 son hasta a 100 mV/s y para la reacción 2 hasta velocidades de 200 mV.

El potencial de medio pico de una reacción electroquímicamente reversible es independiente de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido con la que se realizan los

experimentos (Ver Ecuación 50). En la Figura 66 (a) y (b) se presentan los gráficos de potencial de medio pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los picos I y I', en estos se observa que el potencial de medio pico cambia con las velocidades de barrido, lo mismo sucede para los picos II y II' [ver Figura 4.10 (c) y (d)], por lo tanto se puede afirmar que ambos procesos son electroquímicamente quasi-reversibles.

$$E_p = E_{Ox/red}^{\circ} - \frac{0.029}{n} \quad (50)$$

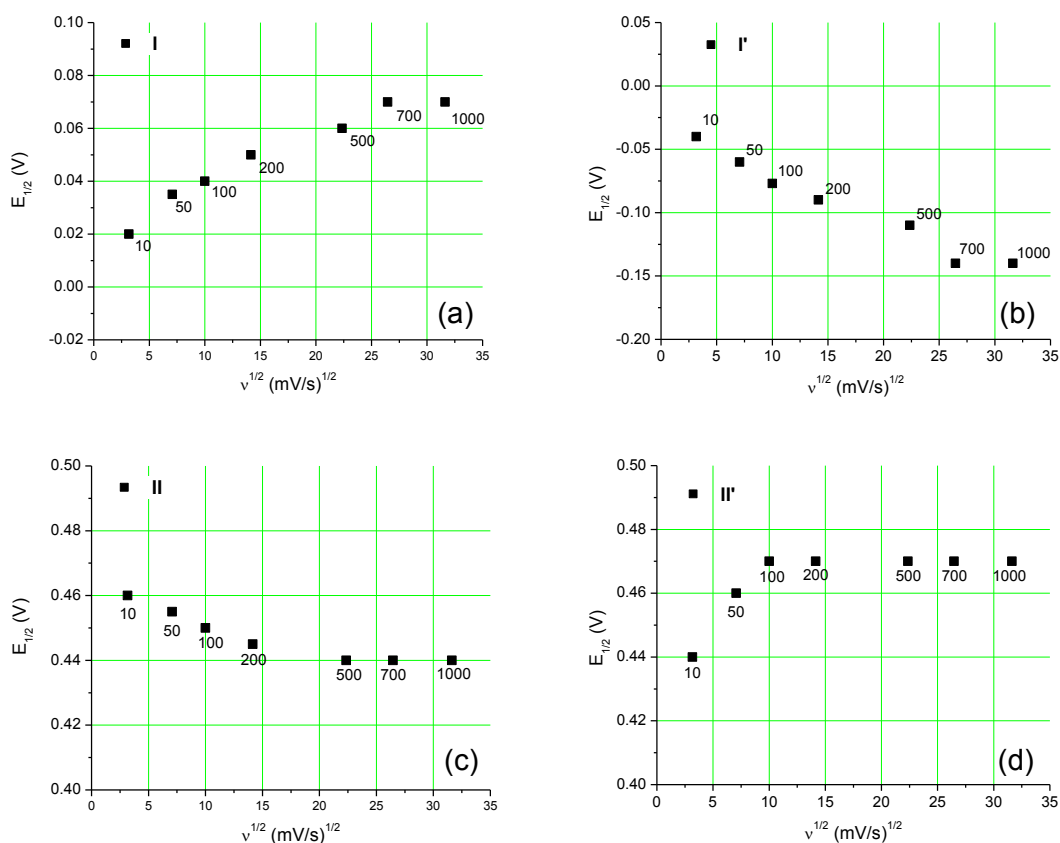


Figura 66. Gráfico de potencial de medio pico vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para los picos (a) I, (b) I', (c) II y (d) II'

Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con los de Hanson y Tobias [67], quienes llegaron a la conclusión que la reacción 1 está limitada cinéticamente ya que la forma y la posición de los picos dependen de la velocidad de barrido.

4.8 Construcción de Celdas Solares

Se realizó un análisis cualitativo por medio de la técnica de difracción de rayos x en polvos al TiO_2 empleado en la construcción del electrodo negativo de la celda solar (ver Figura 46), con el propósito de verificar que contuviera las dos fases que indicaba el proveedor (80% anatasa y 20% rutilo), aunque no se realizó un análisis cuantitativo para verificar la proporción en que se encontraban cada una de éstas, la intensidad de las reflexiones nos dan una idea de que la anatasa se encuentra en mayor proporción que el rutilo. También se analizó por esta técnica el TiO_2 después de ser tratado térmicamente con el fin de verificar que no hubiera transformación de fases y se observó que efectivamente no ocurrieron transformaciones polimórficas.

Es necesario que la película de TiO_2 en el vidrio conductor sea depositada de una manera tal que no se presenten fracturas en la misma y que tenga apariencia translúcida para asegurar el buen funcionamiento de la celda, características que se cumplieron en los experimentos realizados en este trabajo.

La deposición de la película de TiO_2 sobre el vidrio conductor se llevó a cabo empleando un método artesanal, lo cual condujo a inhomogeneidades en el grosor en una misma película, presentándose un mayor grosor en las esquinas del vidrio conductor así como en el área donde caía la primera gota de la dispersión de TiO_2 . Dado lo anterior, se manifestaron diferencias en las respuestas de las celdas preparadas en las mismas condiciones. Aún cuando se realizaron una amplia serie de repeticiones en la construcción del electrodo negativo para minimizar estas diferencias no se logró que todos los electrodos tuvieran una película homogénea. La diferencia en la deposición de las películas se observaba después de teñir la película con el

colorante de manera que ciertas áreas de ésta quedaban con una coloración más fuerte que las otras.

La película debe contar con un grosor de 10 μm , sin embargo en este trabajo no se pudo realizar esta medición ya que con la herramienta con la que contábamos para ese propósito (rugosímetro) rayaba la película de TiO_2 de manera que las mediciones realizadas no eran confiables.

En la micrografía de la Figura 47 se observa que después del sinterizado hay la formación de cuellos entre las partículas, lo cual es necesario para que ocurra el transporte electrónico durante el funcionamiento de la celda. También es importante recalcar que con el sinterizado no se busca eliminar la presencia de poros o incrementar el tamaño de las partículas ya que se requiere una película nanoporosa, no solo para aumentar el área superficial y por lo tanto la cantidad de colorante adsorbido, sino para que cada nanopartícula este aislada por el electrolito y que con el pequeño tamaño de éstas evitar la formación de zonas de carga dentro de ellas [15]. Con el sinterizado también se forma el contacto ohmico entre el vidrio conductor y las partículas del TiO_2 .

El tratamiento con 4-ter-butilpiridina que se le dio al electrodo negativo después de teñirlo con el colorante se realiza con el fin de estabilizar la superficie de TiO_2 contra el etanol o vapor de agua que pudieran haberse quedado internados dentro de la película nanoporosa, según Deb et al. [64], este tratamiento superficial aumenta el voltaje a circuito abierto (V_{CA}) de la celda.

4.9 Uso de Electrolitos Base Fosfonio en la Celda Solar Tipo Grätzel

El objetivo principal en este trabajo es el encontrar un electrolito no volátil que presente las propiedades necesarias para el reemplazo de la disolución electrolítica convencional en una celda tipo Grätzel.

Debido a que las sales sintetizadas con adiciones de yodo (para formación del par redox) no presentaron la conductividad iónica apropiada para su empleo en una celda solar tipo Grätzel se optó por añadir pequeñas cantidades de solvente a la mezcla sal:I₂, encontrándose que de las sales sintetizadas, la sal que cumplía con propiedades favorables para su empleo como electrolito en una celda solar (iBH₃PI), se llevaba a cabo la formación de pares iónicos que afectan el desempeño de la celda. Debido a que el fenómeno de formación de pares iónicos no ocurría en soluciones diluídas, se decidió emplear las sales sintetizadas en una disolución electrolítica en la que el solvente utilizado presentara de alto punto de ebullición.

La solución del iBH₃PI en el solvente de alto punto de ebullición se preparó con base a las concentraciones que emplea Grätzel en la solución electrolítica convencional. A partir del iBH₃PI se prepararon dos disoluciones electrolíticas en las que de acuerdo a la formulación de la solución convencional se reemplazó el TPAI por el iBH₃PI; en una de las disoluciones se empleó como solvente la mezcla de PC:AcN (4:1, mezcla propuesta por Grätzel) y en la segunda se empleó 3-MPN, en estas disoluciones se respetaron las concentraciones de I⁻ como de I₂, sugeridas por Grätzel.

También se preparó la disolución electrolítica convencional empleada por Grätzel con el fin de verificar si el desempeño de las celdas construidas en este trabajo era el mismo que el reportado por Grätzel [12].

Se optó por emplear como solvente el 3-MPN en la segunda disolución electrolítica tipo Grätzel y en la disolución electrolítica propuesta ya que es un solvente con alto punto de ebullición, y baja toxicidad. En contraste con el acetonitrilo y el propionitrilo, el 3-MPN no es tóxico y tiene un punto de ebullición de 160°C.

4.10 Caracterización de las Celdas Solares Tipo Grätzel

Debido a que no se contaba con la respuesta de la celda solar en las condiciones de irradiancia en las que se realizaron nuestros experimentos y con el propósito de verificar el desempeño de la celda solar tipo Grätzel preparada en nuestras instalaciones, se construyeron celdas solares convencionales tipo Grätzel, es decir aquellas que utilizan todos los componentes de la celda original. Con lo anterior se aseguró que la comparación que se realizara entre la celda convencional y las celdas construidas en este trabajo con las diferentes soluciones electrolíticas fuera lo más real posible, es decir todas las celdas tendrán la misma fuente de error y las mediciones se realizarán en las mismas condiciones de irradiancia.

La composición y las proporciones de los reactivos que se utilizaron para la preparación de cada una de las soluciones electrolíticas empleadas en este trabajo se presentan en la TABLA 2.

En la TABLA 11 se presenta una comparación de los datos de densidad de corriente y eficiencia para la celda convencional de Grätzel (reportada por Grätzel) y para las celdas construidas en este trabajo. En las primeras dos filas aparecen los datos para las dos celdas llamadas convencionales, los datos de la primera fueron obtenidos de una celda construida por Grätzel [12] y la otra la construida en las instalaciones de la U.A.N.L.; aparentemente la celda reportada por Grätzel presenta

una eficiencia mayor que la eficiencia de la celda solar construida en este trabajo, sin embargo hay que observar que las condiciones de irradiancia en las que se llevaron a cabo mediciones en este trabajo son hasta 10 veces menores que la empleada por Grätzel [12]. Lo anterior no significa que toda la pérdida en eficiencia se atribuya a las condiciones de irradiancia, sino también a la contribución de otros factores involucrados en la preparación de los electrodos y el armado de la celda. La comparación entre las celdas construidas en este trabajo se realizara con respecto a la celda convencional que también se construyó en este trabajo, de manera que todas las mediciones tendrán la misma fuente de error.

Ahora bien, para comparar el efecto de cambio de sal en del electrolito de la celda, se construyó y comparó la celda convencional (construida en este trabajo) con la celda en la que se empleó la disolución electrolítica preparada con la sal de fosfonio en el mismo solvente que en la celda convencional; en la TABLA 11 se observa que hay un ligero incremento en la eficiencia de la última.

Al comparar las dos celdas construidas con disolución electrolítica preparada a partir de la sal de fosfonio (con el propósito de observar el efecto del cambio de solvente en las celdas), se observa que hay un cambio en las eficiencias de las celdas al cambiar el solvente de la disolución, lo cual se atribuye a diferencias en la viscosidad del solvente utilizado en las disoluciones electrolíticas.

Al comparar la eficiencia de la celda convencional con la de la celda en la que se empleó la sal de fosfonio disuelta en el solvente de alto punto de ebullición (3-MPN), se observa que hay un ligero decremento en su eficiencia, lo cual se atribuye de nuevamente al cambio de solvente.

TABLA 11

DATOS DE DENSIDAD DE CORRIENTE Y EFICIENCIA PARA CELDAS SOLARES
TIPO GRÄTZEL EN DIFERENTES CONDICIONES DE IRRADIACIÓN

Celda	Solución electrolítica	Irradiancia (mW/cm ²)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Eficiencia (%)
Convencional *	TPAI:I ₂ en PC:AcN	100	18	7.9% [12]]
Convencional **	TPAI:I ₂ en PC:AcN	8.9	1.07	5.59
Tipo Grätzel	iBH ₃ PI:I ₂ en PC:AcN	8.9	1.61	5.87
Tipo Grätzel	iBH ₃ PI:I ₂ en 3-MPN	8.9	1.37	5.28

* Celda solar convencional reportada por Grätzel

** Celda solar convencional construida en instalaciones U.A.N.L.

En la Figura 67 se presenta un gráfico de luminiscencia contra la corriente de corto circuito obtenida de la curva corriente potencial de la celda. En este gráfico se presenta una curva reportada por Papageorgiou y colaboradores [63] en la que se muestra que la relación entre la corriente de corto circuito y la luminiscencia no es lineal y que a partir de un punto el incremento en la eficiencia al aumentar la luminiscencia es muy pequeño; en este trabajo aparentemente no se alcanzó a detectar este punto debido a las condiciones de luminiscencia.

En la Figura 68 se presenta una gráfica de eficiencia de la celda con respecto a la luminiscencia empleada durante la medición, en las curvas se observa que la eficiencia de las celdas se incrementa con el aumento en la irradiancia. Cabe mencionar que las diferentes irradiancias empleadas para las mediciones en este trabajo (1.5 –9 mW/cm²) son mucho menores que la irradiancia estándar (100 mW/cm²) que se utiliza para en la caracterización de las celdas solares a nivel mundial.

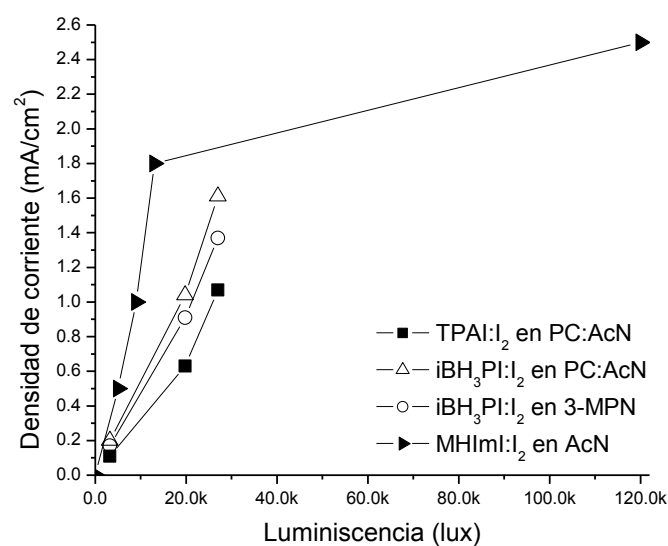


Figura 67. Gráfico de corriente de corto circuito en la celda solar contra la luminiscencia para el MHIml:I₂ [63] y los electrolitos preparados en este trabajo.

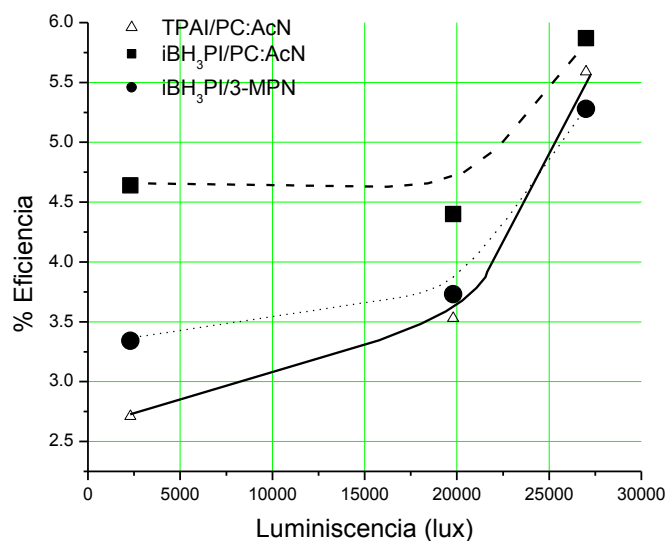


Figura 68. Gráfica de eficiencia de la celda contra la luminiscencia utilizada en los experimentos

Al comparar las celdas en las que se utilizaron diferentes electrolitos en el mismo solvente se puede observar que las celdas con TPAI en PC:AcN presentan mayor V_{CA} y menor fotocorriente que la celda en las que se empleó iBH_3PI en PC:AcN. Esto se atribuye a que el catión del TPAI se adsorbe más fuertemente al TiO_2 , brindándole una barrera protectora que evita la recombinación de los electrones que se encuentran en la superficie del TiO_2 con las especies redox en el electrolito (triyoduro). Ahora bien, el iBH_3PI al quedar adsorbido con menor fuerza en el TiO_2 disminuye la diferencia de potencial eléctrico en la capa de Helmholtz y por lo tanto se genera un incremento en el V_{CA} .

Al comparar las celdas en las que se emplearon soluciones electrolíticas con la misma sal pero en diferente solvente se observa que la celda que tiene el iBH_3PI en 3-MPN presenta valores ligeramente inferiores de voltaje y menor corriente que las celdas en las que se utilizó iBH_3PI en PC:AcN.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Del análisis de los resultados obtenidos durante esta investigación se derivan las siguientes conclusiones:

- ✓ Se encontró que la síntesis de las sales de fosfonio por el método de sonificación es una opción viable para la síntesis de estos compuestos, evitándose el empleo del método térmico, en el que dado a las condiciones del mismo existen posibilidades de descomposición de los haloalcanos.
- ✓ En las sales de fosfonio los cationes asimétricos desestabilizan el estado sólido con respecto al estado líquido y por lo tanto disminuyen los puntos de fusión con respecto a las sales con cationes simétricos.
- ✓ Las sales de fosfonio en estado puro presentaron conductividades de 10^{-7} a 10^{-5} S/cm. Al añadirse a las mismas yodo para la formación del par redox la conductividad iónica se incrementó de manera significativa (10^{-6} a 10^{-4}), sin embargo, esta no era la conductividad adecuada (10^{-3} S/cm) para aplicación como electrolito en las celdas solares tipo Grätzel, lo cual se atribuye principalmente a que los cationes fosfonio son cuaternarios y tienen cadenas alquílicas grandes, lo que dificulta la migración del mismo por el medio.

- ✓ Los electrolitos investigados en este trabajo consistieron de disoluciones diluidas de la sal de fosfonio y yodo en un solvente de alto punto de ebullición. Estas soluciones presentaron conductividades iónicas apropiadas para su aplicación en celdas solares.
- ✓ Se concluyó que el transporte de carga del ion triyoduro en soluciones concentradas de yoduro de fosfonio es por medio de un mecanismo de carga tipo Grotthus.
- ✓ El estudio de electrolitos de sales de fosfonio con adiciones de solvente y yodo revelaron que en soluciones que contenían altas concentraciones de sal de fosfonio se forman pares iónicos, su aparición se manifiesta con una caída en la conductividad iónica de la disolución. Los pares iónicos formados son poco estables, ya que al suministrar más solvente a la disolución la conductividad iónica empieza a recuperarse; fenómeno no se presenta en soluciones más diluidas.
- ✓ La celda solar convencional de Grätzel construida en las instalaciones de la U.A.N.L. presentó eficiencias de 5.59 % empleando una irradiancia de 9.8 mW/cm². Las celdas solares construidas en las mismas condiciones que la celda convencional, pero utilizando los electrolitos sintetizados en este trabajo, presentaron eficiencias de 5.28 a 5.87 % a una irradiancia de 9.8 mW/cm².

5.2 Recomendaciones

De esta investigación se derivan las siguientes recomendaciones:

- ✓ Se recomienda el empleo de sales fundidas con mayor conductividad iónica como componente mayoritario en los electrolitos, es decir emplear la mezcla de sal y yodo con pequeñas adiciones de solvente e inclusive sin él; para cumplir tal propósito la síntesis de sales de fosfonio debe llevarse a cabo empleando ya sea con radicales alquílicos más pequeños. Otra opción sería el estudio de sales con cationes planos tales como los imidazolio o trialquilsulfonios y aniones más voluminosos y menos polarizables tales como nitratos, tiocianatos, nitritos, clorosulfonatos o metanosulfonatos.
- ✓ Se recomienda determinar las viscosidades de las sales puras así como de los electrolitos para conocer con más certeza los mecanismos de transporte iónico.
- ✓ Se propone realizar estudios de ciclabilidad de la celda solar para determinar la vida útil de la celda con los electrolitos propuestos y el grado de corrosión del platino que se encuentra en el contraelectrodo debido a la presencia del par redox.
- ✓ Es recomendable estudiar otros métodos de deposición de la película de TiO_2 sobre el vidrio conductor con el propósito de obtener una película uniforme, ya que de esta tiene un papel muy importante en el funcionamiento de la celda.
- ✓ Realizar la caracterización de las celdas solares bajo las condiciones de irradiación estándar (AM 1.5, 100 mW/cm^2) con el fin de poder comparar los resultados obtenidos con los reportados por otros investigadores.

REFERENCIAS

1. Comisión Nacional para el Ahorro de Energía, 1-16, (Abril 2005).
<http://www.conae.gob.mx/wb/distribuidor.jsp?seccion=24>.
<http://www.conae.gob.mx/work/secciones/24/imagenes/semblanza.pdf>.
2. Secretaría de Energía, 1-35, (Julio 2005).
http://www.energia.gob.mx/wb2/Sener/Sene_154_renovables.
http://www.energia.gob.mx/work/resources/LocalContent/1835/1/e_renovables_mexico.pdf.
3. *Tratado Universal del medio ambiente*, Vol. 4, 1ª edición, Rezza Editores (1993).
4. Wu, B., Reddy, R. G., Rogers, R. D. Novel Ionic Liquid Thermal Storage for Solar Thermal Electric Power Systems, Proceedings of Solar Forum 2001, Solar Energy: The power to choose, Washington D.C. (2001).
5. Comisión Nacional para el Ahorro de Energía, (Abril 2005) 1-16.
<http://www.conae.gob.mx/wb/distribuidsr.jsp?seccion=606>
6. Janne Halme, Dye-Densitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests, Tesis, Helsinki University Of Technology, 1-60, (2002).
7. Bisquert J., Células Solares de Titanio Nanoestructurado Sensitivizado. Alternativas para la Generación Fotovoltaica, Universitat Jaume I, 1-9, (2002). <http://www.fotovoltaica.com/solarcell.pdf>
8. Kazmerski, L. L., Photovoltaics: A Review of Cell and Module Technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1, 71-170, (1997).

9. Shah, A., Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, *Science*, 285, 692-8, (1999).
10. Ravi Mosurkal, Molecules for Converting Sunlight Into Electricity: Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ based Photovoltaics. *Resonance*, 76-86, (2001).
11. McEvoy, A. J., Grätzel, M., Sensitization in Photochemistry and Photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 32 [3]: 221-227, (1994).
12. O'Regan B., Grätzel M., A Low Cost High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353, 737-740, (1991).
13. Smestad, G.P. y Grätzel Michael, Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Nature Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *J. Chem. Ed.*, 75 [6]: 752-756, (1998).
14. Matthews, D., Calculation of the Photocurrent-Potential Characteristic for Regenerative Sensitized Semiconductor Electrodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 44, 119-155, (1996).
15. Cahen D., Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2053-2059, (2000).
16. Laboratory for Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology, Switzerland, (2005). <http://ipi.epfl.ch/solarcellE.html>
17. Hagfeldt A., Grätzel M., Molecular Photovoltaics, *Acc. Chem. Res.*, 33 [5]: 269-277, (2000).
18. Solterra Fotovoltaico S.A., 2005. <http://www.solterra.ch/dye1a.htm>
19. Hagfeldt A., Grätzel M., Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.* 95, 49-68, (1995).

20. Wolfbauer, G., A Channel Flow Cell System Specifically Designed Test the Efficiency of Redox Shuttles in Dye Sensitized Solar Cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 70, 85-101, (2001).
21. Stanley, A., Minimizing the Dark Current at the Dye-Sensitized TiO₂ Electrode, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 52, 141-154, (1998).
22. Ferber, J., Investigation of the Long-Term Stability of Dye-Sensitized Solar Cells, *Proceedings of the 12th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion, Italy* (2000).
23. Rijnberg, E., Long term stability of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July, Austria (1998).
24. Smestad, G., Testing of Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells I: Experimental Photocurrent Output and Conversion Efficiencies, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 32 [3]:259-272, (1994).
25. *Environmental Science*, Nebel, B. J., Editorial Prentice May, Séptima Edición, 357-375, (2000).
26. Papageorgiou, N., Grätzel, M., The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications, *J. Electrochem. Soc.*, 143 [10]: 3099-3108, (1996).
27. Feshchenko, N.G., Mazepa, I.K., Makovetskii, Yu. P., Kirsanov, A.V. Trialkylphosphines and Tetraalkylphosphoniums Halides; *Zh. Obshch Khim.*, 39 [8]: 1886-7, (1969).
28. Weiss, R. G., Chen H., Kwait, D.C., Weslowski, B.T. y Abdalh, D. J., Phase Characterization and Properties of Completely Saturated Quaternary Phosphonium Salts. Ordered Room Temperature Ionic Liquids, *Chem. Mater.* 14, 4063-4072, (2002).
29. Robertson, A. J., Phosphonium Salts, World Intellectual Property Organization, International Application Number: PCT/US01/12780.

30. Imamura K., Nogami T., and Mikawa H., Bromide Anion of Quaternary Phosphonium Bromides Possessing Long Alkyl Chains, *Solid State Ionics*. 17 [1]:77-80, (1985).
31. Noble D., Here Today: Gone Tomorrow. Halogenated solvents in analytical chemistry, *Anal. Chem.* 65 [11]: 693-8, (1993).
32. Holbrey J.D., Seddon K.R., *Ionic Liquids, Clean Products and Processes*, 1, 223-236, (1999).
33. Azizov, A. H., Preparation Methods, Physicochemical and Solvent Properties of Low Temperature Ionic liquids, *Environmental Chemistry, Chem. Rev.*, 1-50, (2002).
34. Hardacre, C., Seddon, K. y McGrath J., Room Temperature Ionic Liquids, (2002)[<http://www.ch.qub.ac.uk/staff/hardacre/RAL%20annual%20report.PDF#search='Hardacre,%20C.,%20Seddon,%20K.y%20McGrath%20J.,%20Room%20Temperature%20ionic%20Liquids'>].
35. Bradley D., *Super Solvents, Technology Ireland*, (1999). [<http://quill.qub.ac.uk/pdf/ti.pdf#search='Super%20Solvents'>]
36. Davis, J.H. y Fox, P.A. From Curiosities to Commodities: Ionic Liquids Begin the Transition, *Chem. Comm.*, 1209-1212, (2003).
37. Seddon K. R. y Earle M. J., *Ionic Liquids. Green Solvents for Future*, *Pure Appl. Chem.*, 72, 1391-1398, (2000).
38. Koel, M., Physical and Chemical Properties of Ionic Liquids Based on the Dialkylimidazolium cation, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 49 [3]: 145-155, (2000).
39. Bradaric, C. J., Downard A., Robertson . J., *Phosphonium Ionic Liquids. Green Chemistry*, 5 [2]:143, (2003).
40. Freemantle, M., Eyes on Ionic Liquids, *Chem. Eng. News*, 78, 37 –50, (May 15 2000).

41. *Ionic Liquids in Synthesis*, Wasserscheid, P. y Welton T., Ed. Wiley-VCH, Alemania (2003).
42. Gorman, J., Faster, Better, Cleaner? New Liquids Take Aim at Old Fashioned Chemistry, *Science News*, 160 [10], (2001).
43. Wilkes, J. S. y Zaworotko, H., Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc.*, 965, (1992).
44. Welton, G.B. y Lancaster, L.N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2267, (2001).
45. Seddon K., Rogers, R., Welton, T., Olivier, H., *Designer Solvents*, C&ENews, (Marzo 1998).
46. Cytec –a pioner in Phosphorus Chemistry, Phosphonium Ionic Liquid, CYTEC,(1998).http://www.emdbiopharmaceuticals.info/servlet/PB/show/1319500/cytec_cph16aha2.pdf#search='Designer%20solvents,%20Seddon,%20C&E%20News%201998.
47. Bradaric C. J., Downard, A., Kennedy, C., Robertson, A. J. and Zhou, Y. Industrial Preparation of Phosphonium Ionic Liquids, Phosphine Technical Centre, *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, ACS Division of Industrial & Engineering Chemistry, 224th American Chemical Society National Meeting, August 18-22, (2002).
48. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Bard, A. J. y Faulkner, L. R., Ed. John Wiley & Sons, Inc, USA (1980).
49. *Fisicoquímica*, Gilbert W. Catellan, 2ª Edición, Ed. Addison Wesley Longman, Pearson, México (1998).
50. *Physical Chemistry*, Atkins P.W., Oxford University Press, 6ª edición (1998).
51. Kraus, Charles A., The ion-pair concept: its evolution and some applications, *Journal of Physical Chemistry*, 60 (1956).
52. Kraus, Charles A., Electrolytes: From dilute solutions to fused salts, *Journal of Physical Chemistry*, 58, 673, (1954).

53. Fouss, R. M. Y Kraus C. A., Properties of electrolytic solutions. IV. The conductance minimum and the formation of triple ions due to the action of Coulomb forces, *Journal of American Chemical Society*, 2387, (1933).
54. Thompson L. H. y Doraiswamy L. K., *Sonochemistry: Science and Engineering*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1215-1249, (1999).
55. Adewuyi, Y. G., *Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 4681-4715, (2001).
56. Branson, *Ultrasonic Cleaners, Operator's Manual*, (2000).
57. *Research Techniques in Organic Chemistry*, Bates, R. B. y Schaefer, J. P.; Prentice Hall, Inc.; N.J. (1971).
58. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Ed. R.A. Meyers, 10815-10837, (2000).
59. Skoog, D. A. y Leary, J. J. *Análisis Instrumental*, Ed. McGraw Hill, Cuarta Edición, México, (1994).
60. *Electrochemical Impedance Measurement Primer*, Gamry Instruments, (2005). http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm
61. *Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones*, J. M. Pingarrón Carrazón y P. Sánchez Batanero, Editorial Síntesis, Madrid, (1999).
62. Grätzel, M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.*, 35 , 1168-1178, (1996).
63. Papageorgiou, N., Graetzel, M. An Iodine/Triiodide reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media, *J. Electrochem. Soc.*, 144 [3]: 876-884, (1997).

64. Deb S.K., Ellingson R., Ferrere, S., Frank, A.J., Gregg, B. A., Nozik A. J., Park, N. y Schlichthörl, G., Photochemical Solar Sells Based on Dye-Sensitization of Nanocrystalline TiO₂, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, (1998).
65. Riordan C. y Hulstrom R., Outdoor Spectral Solar Radiation Variations, 2005 http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=6222971&query_id=1.
66. Manual de Operación de Foto-Radiómetro, Delta Ohm HD9224, (2005).
67. Hanson, K.J. y Tobias, C. W., Electrochemistry of Iodide in Propylene Carbonate, I. Cyclic Voltammetry Monitored by Optical Spectroscopy, J. Electrochem. Soc., 137[9]: 567-78, (1987).
68. Kiddle, J. J., Microwave Irradiation in Organophosphorus Chemistry. Part 2: Synthesis of Phosphonium Salts., Tetrahedron Letters 41, 1339- 1341, (2000).
69. Kiddle, J. J., Microwave Irradiation in Organophosphorus Chemistry. III. Moderate Scale Synthesis Reagents for Olefin Formation, Synthetic Comms. 31 [21]: 3377, (2001).
70. Khadilkar, B. M. y Rebeiro, G. L., Microwave-assisted Syntesis of Room Temperature Ionic Liquid Precursor in Closed Vessel, Organic Process Research & Development, 6, 826-828, (2002).
71. Namboodiri V. V., Varma, R. S., Solvent-Free Sonochemical Preparation of Ionic Liquids, Organic Letters, 4 [18]: 3161-3163, (2002).
72. Oxley, J.D., Prozorov, T., Suslick, K. S., Sonochemistry and Sonoluminescence of Room-Temperature Ionic Liquids, Journal of the American Chemical Society Communications, 125 [37], (2003).
73. Balema, V. P., Wiench, J. W., Pruski, M. y Pecharsky, V. K., Solvent-Free Mechanochemical Synthesis of Phosphonium Salts, Chemical Communication, 724-725, (2002).

74. *Ylides and Imines of Phosphors*, Johnson W.A., John Wiley & Sons, Inc. , New Cork, 1993.
75. *The Chemistry of Organophosphorus Compounds, Vol. 3, Phosponium Salts, Elides and Phosphoranes*, ed. F.R. Hartley, John Wiley & Sons, New Cork, Brisbane, Toronto, Singapore, (1994).
76. *Spectrometric Identification of Organics Compounds*, Silverstein R.M., Bassler G.C. y Morrill T.C., Ed. John Wiley & Sons Inc., Singapore, (1991).
77. Witschard, G. Y Griffin C. E.; *Infrared Absorption Characteristics of Alkyl and Aryl Susbstituted Phosponium Salts*, *Spectrochimica Acta*, 19, 1905-1910, (1963).
78. Angell, C. A.; Xu, W., Cooper, E. I., *Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures and Fragilities*, *J. Phys. Chem. B*, 107, 6170-6178, (2003).
79. *Chemistry of Solid State Materials, Solid State Electrochemistry*, Dunn Bruce, John W. Goodby y A.R. West, Cambridge University Press (1997).
80. Watanabe Masayoshi, *Design of Polymer Electrolytes Based on a Lithium Salt of a Weakly Coordination Anion to Realice High Ionic Conductivity with Phase Charge-Transfer reaction*, *J. Phys. Chem B.*, 108, 11995-12002, (2004).
81. Kay, A., Grätzel, M., *Low Cost Photovoltaic Modules Based on Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide and Carbon Powder*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 44, 99-117, (1996).
82. Bonhote P., Días, A.P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram K., Grätzel, M., *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-temperatura Molten Salts*, *Inorg Chem.* 35, 1168-1178, (1996).
83. *Introduction to Glass Science and Technology*, Shelby, J., The Royal Society of Chemistry, U.K. (1997)

84. Matsumoto, Room Temperature Molten Salts Based on Trialkylsulfonium Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Chemistry Letters*, 12, 1430, (2000).
85. Paulsson, H., Hagfeldt A. y Kloo L.; Molten and Solid Trialkylsulfonium Iodides and Their Polyiodides as Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem.* 107, 13665-13670, (2003).

APÉNDICES

APÉNDICE A

METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS DE FUSIÓN DE LOS COMPUESTOS LÍQUIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE

APÉNDICE A

METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE PUNTOS DE FUSIÓN DE LOS COMPUESTOS LÍQUIDOS A TEMPERATURA AMBIENTE

Equipo requerido para la construcción del DTA de baja temperatura:

- ✓ Computadora con software LabView6.
- ✓ Tarjeta National Instruments (D36B32).
- ✓ 2 termopares tipo T (OMEGA)
- ✓ Cilindro de aluminio (10 cm de diámetro en sus caras y 7 cm de largo), con tres perforaciones destinadas para la referencia, la muestra y cartucho controlador de la temperatura, además debe contar con un tornillo en el centro de la cara superior.
- ✓ Reóstato como controlador de temperatura (SE, PowerStat 116B)
- ✓ Resistencia
- ✓ Tubos de vidrio (Pyrex)
- ✓ Capilares de vidrio
- ✓ Cinta de teflón
- ✓ Termo Dewar

Otros equipos:

✓ Balanza analítica

Reactivos:

✓ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

✓ N_2 líquido

Preparación de portamuestras

El porta-muestra consta de un tubo de vidrio de 5 cm de diámetro en sus caras y 7 cm de largo. Este se obtiene al cortar una varilla de vidrio, uno de los extremos del tubo es sellado al fuego.

El porta-muestras se lava con acetona y se deja secar. Es importante que después del lavado del portamuestras no este en contacto con las manos.

Preparación de muestras

El $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Material Estándar, Shimadzu Corporation) fue empleado como material de referencia en todos los experimentos debido a que no presenta eventos térmicos en el intervalo de temperaturas que se empleará.

La cantidad de muestra que debe agregarse al portamuestra debe ser similar a la cantidad de Al_2O_3 que se empleará como referencia.

A un capilar sellado de un extremo se le lía de cinta de teflón, de manera que éste actúe como tapón y mantenga el capilar (donde se solocará el termopar) en el centro del tubo de vidrio (portamuestra) y evitar así el contacto del termopar con las paredes del portamuestra.

El capilar con el teflon se coloca dentro del portamuestras, verificándose que el capilar no toque las paredes del vidrio.

Mediciones de Punto de Fusión

El portamuestra con la referencia se colocó en el bloque de aluminio, en el que ya se encontraba la resistencia que controlaba la temperatura. Se permitió que el bloque de aluminio alcanzara -200°C con la ayuda de N_2 líquido.

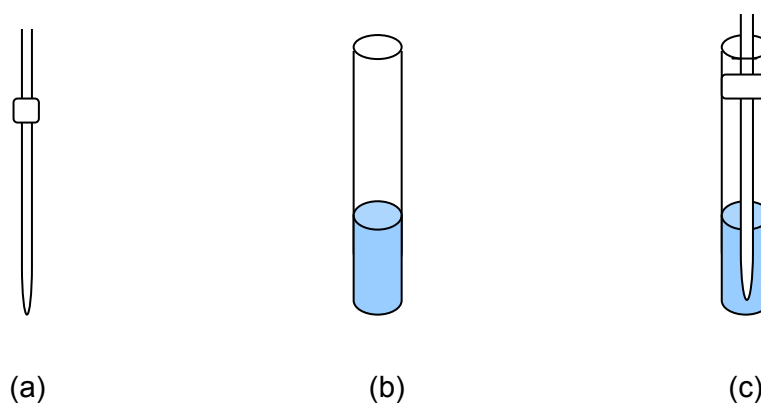


Figura 69. (a) Capilar liado con cinta de teflon, (b) portamuestras con muestra, (c) Portamuestras con capilar listo para la medición de eventos térmicos

La velocidad de enfriamiento de la muestra es dependiente de los eventos térmicos que se esperen encontrar en la muestra. En el caso de las

sales de fosfonio las muestras fueron enfriadas directamente con N_2 líquido a velocidades de alrededor de $350^\circ C/min$. Otra manera de enfriar las muestras más lentamente es al colocarla dentro del bloque de aluminio junto a la referencia y enfriar todo el bloque primeramente con CO_2 sólido y posteriormente con N_2 líquido; o bien emplear mezclas sal:solventes para mantener una determinada temperatura de interés. Una vez que la muestra ya recibió el tratamiento térmico correspondiente y alcanzó los $-200^\circ C$ ésta se colocó dentro del bloque de aluminio y se esperó que la temperatura de la muestra y referencia se estabilizaran a $-200^\circ C$.

Posteriormente se encendió el controlador de temperatura de manera que la velocidad de calentamiento de la muestra y referencia fuera de $10C/min$. A partir de este punto se empezaron a registrar los datos de temperatura del $\alpha-Al_2O_3$ así como la diferencia de termovoltaje entre la muestra y el $\alpha-Al_2O_3$.

Se graficó una curva de tiempo de la medición vs la temperatura de la muestra para determinar la velocidad de calentamiento con la que se llevó a cabo el experimento. Por otro lado se graficó la diferencia de termovoltaje entre la muestra y el $\alpha-Al_2O_3$ vs la temperatura de la muestra con el fin de observar los eventos térmicos ocurridos en la muestra.

En la Figura 1A se presenta un esquema del equipo construido en el laboratorio para la determinación de los puntos de fusión de las sales líquidas a temperatura ambiente.

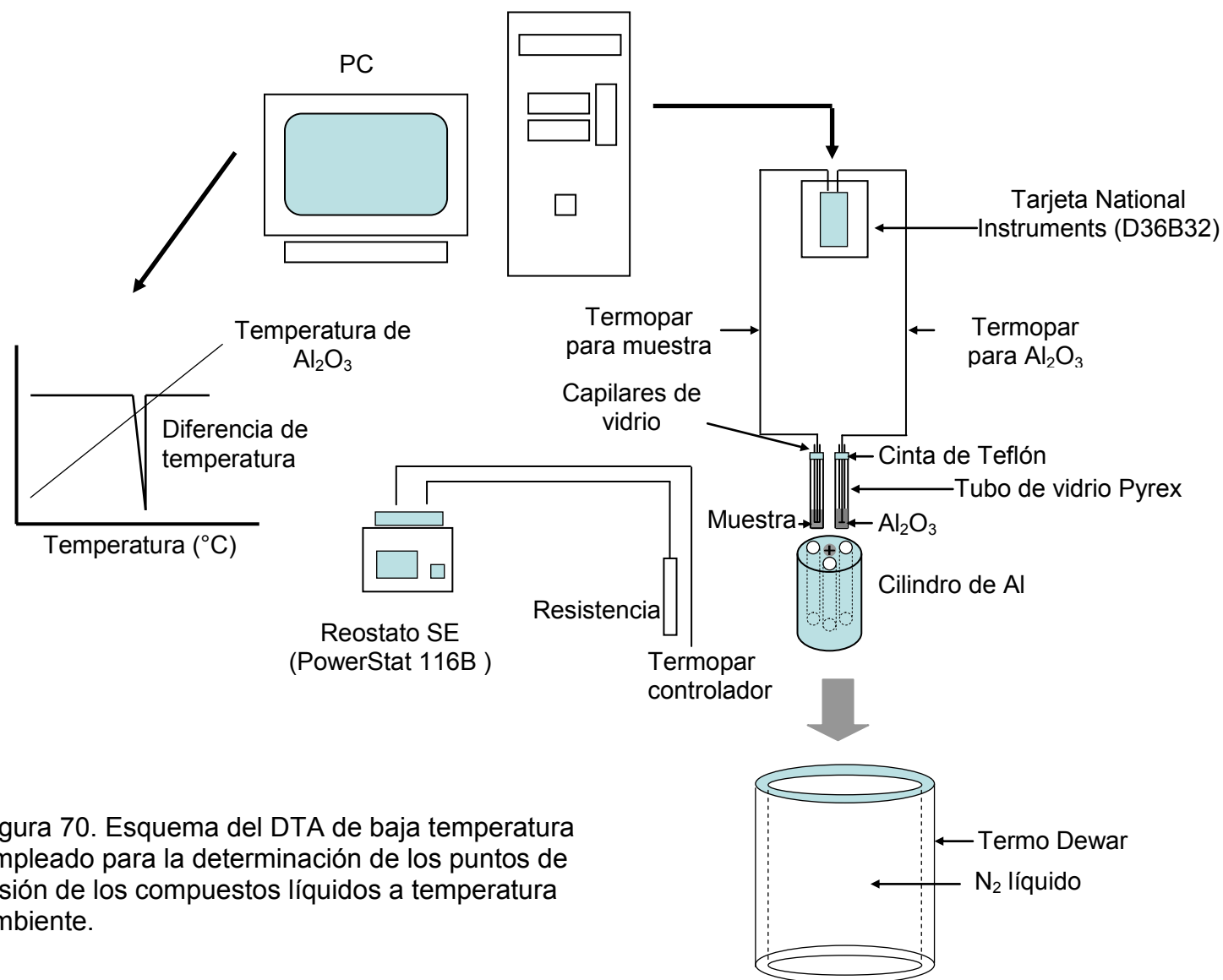


Figura 70. Esquema del DTA de baja temperatura empleado para la determinación de los puntos de fusión de los compuestos líquidos a temperatura ambiente.

APÉNDICE B

ESPECTROS INFRARROJO DE LAS SALES DE FOSFONIO SÓLIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE

APÉNDICE B

ESPECTROS INFRARROJO DE LAS SALES DE FOSFONIO SÓLIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE

En los siguientes Figuras se presentan los espectros de infrarrojo de las sales de fosfonio sintetizadas, así como de los reactivos empleados para su síntesis. Una explicación más detallada de éstos se presenta en la Sección 4.5.

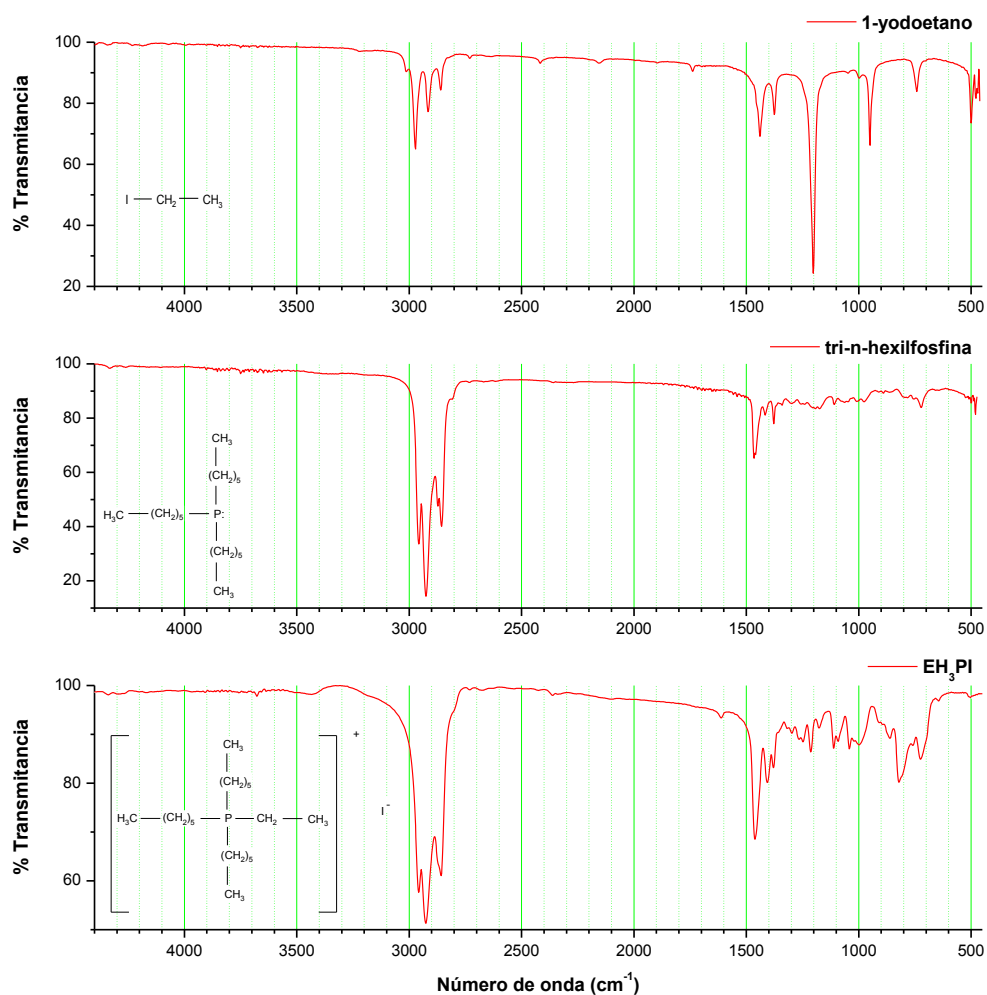


Figura 71. Espectro de infrarrojo de (a) yodoetano, (b) tri-n-hexilfosfina y (c) yoduro de etiltri-n-hexilfosfonio

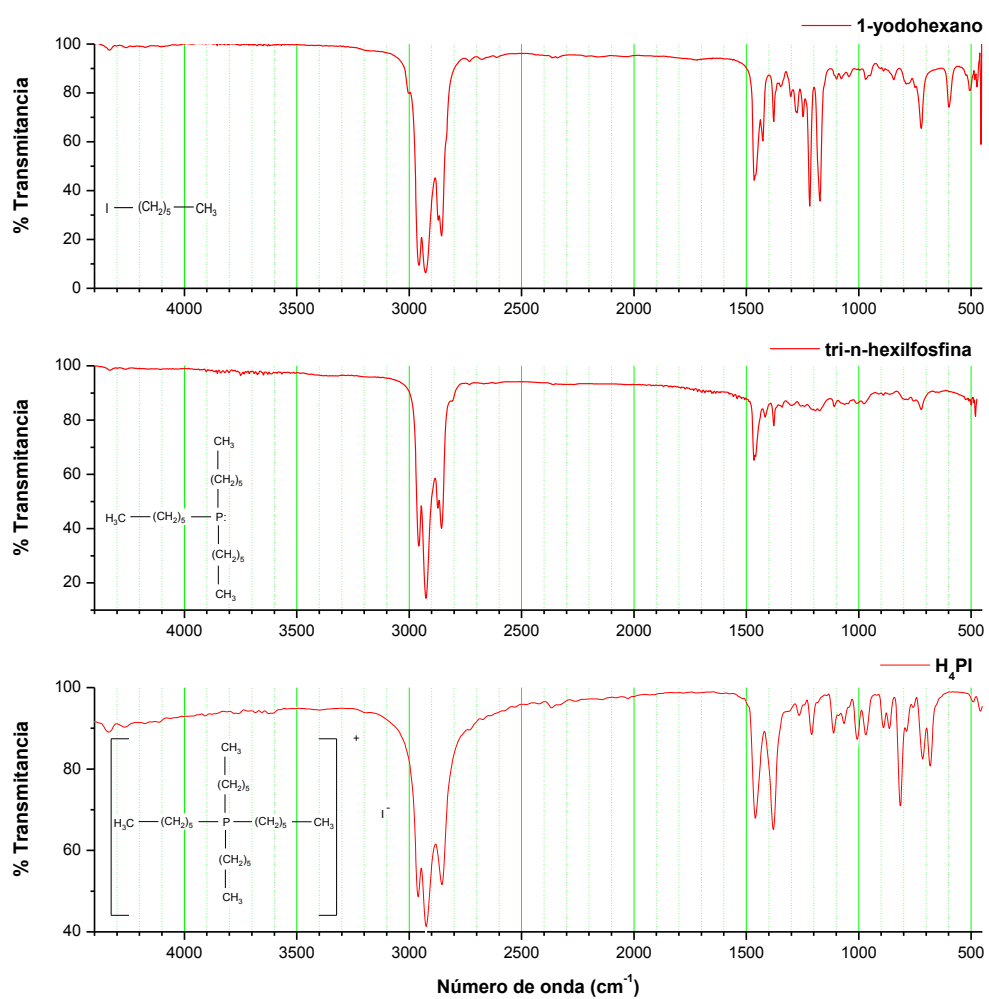


Figura 72. Espectro de infrarrojo de (a) yodohexano, (b) tri-n-hexilfosfina y (c) yoduro de tetra-n-hexilfosfonio

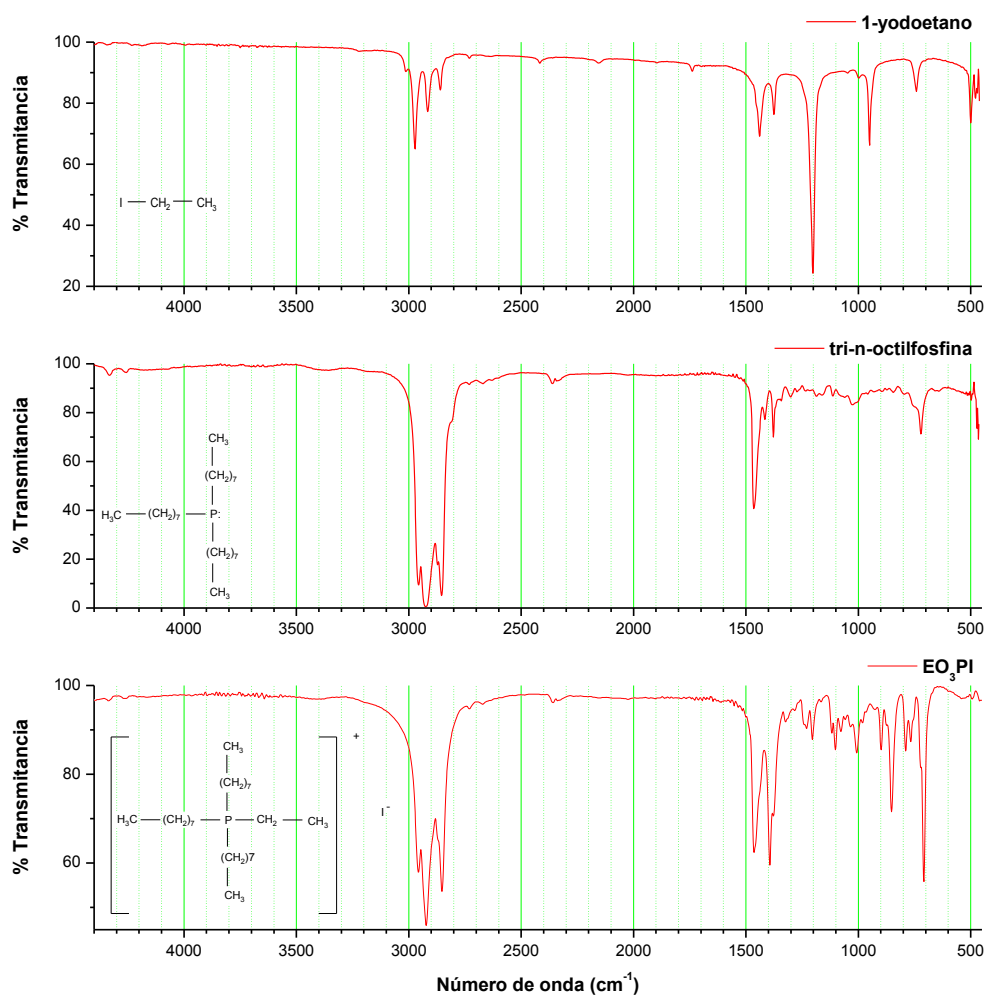


Figura 73. Espectro de infrarrojo de (a) yodoetano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de etil-tri-n-octilfosfonio

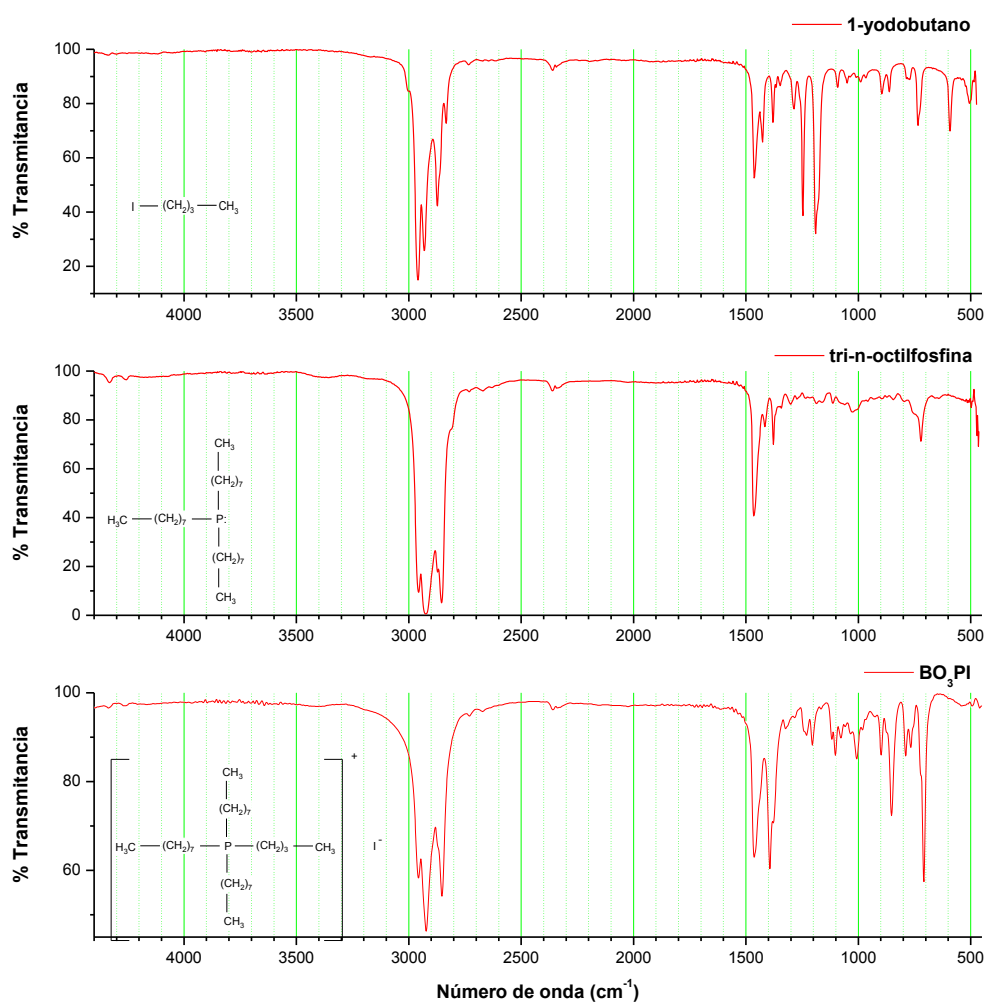


Figura 74. Espectro de infrarrojo de (a) yodobutano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de butil-tri-n-octilfosonio

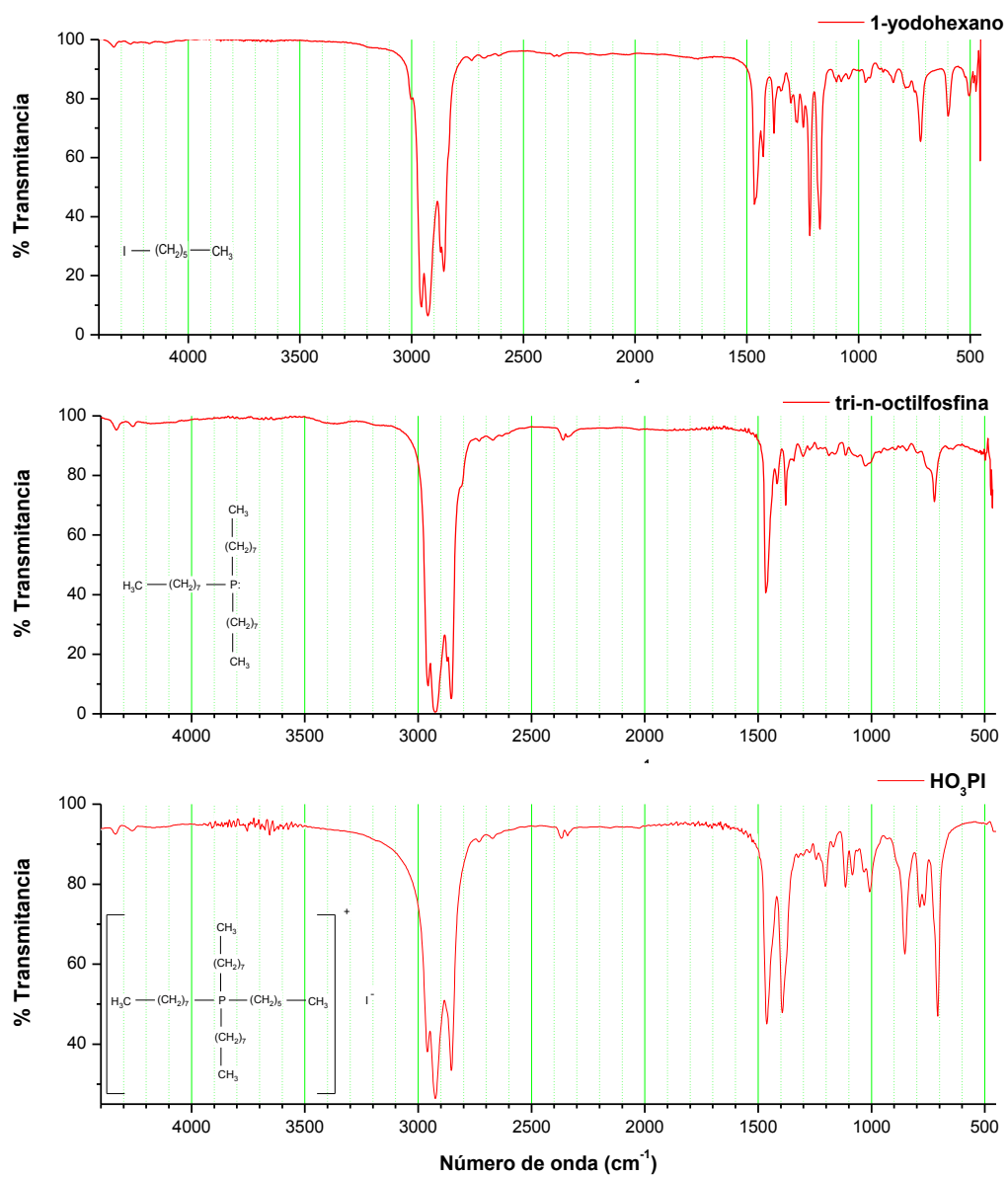


Figura 75. Espectro de infrarrojo de (a) yodohexano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de hexil-tri-n-octilfosfonio

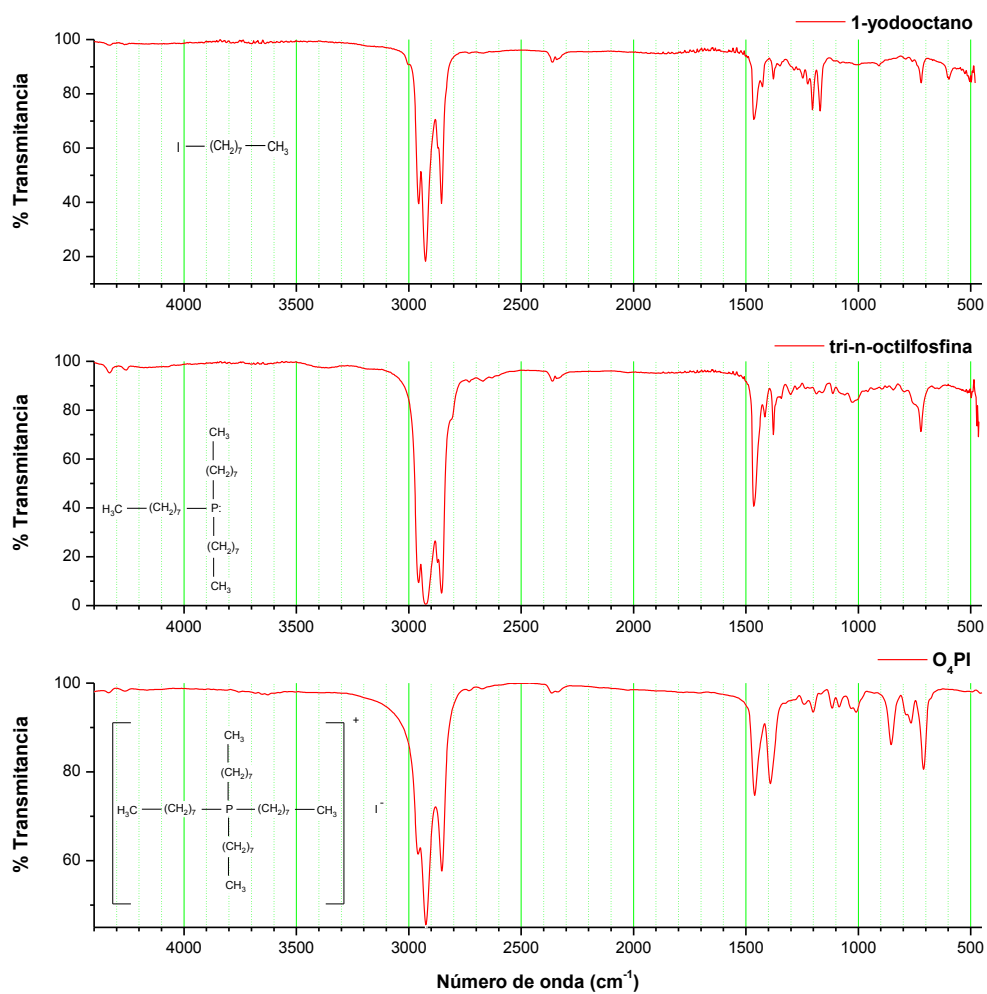


Figura 76. Espectro de infrarrojo de (a) yodooctano, (b) tri-n-octilfosfina y (c) yoduro de tetra-n-octilfosfonio

APÉNDICE C

PUNTOS DE FUSIÓN DE SALES DE FOSFONIO SÓLIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE

APÉNDICE C

PUNTOS DE FUSIÓN DE SALES DE FOSFONIO SÓLIDAS A TEMPERATURA AMBIENTE

En este apéndice se presentan los termogramas obtenidos de los análisis de calorimetría de barrido diferencia (CBD) realizados a las sales de fosfonio sólidas a temperatura ambiente. El evento endotérmico que se presenta en los termogramas corresponde al punto de fusión de cada una de las sales.

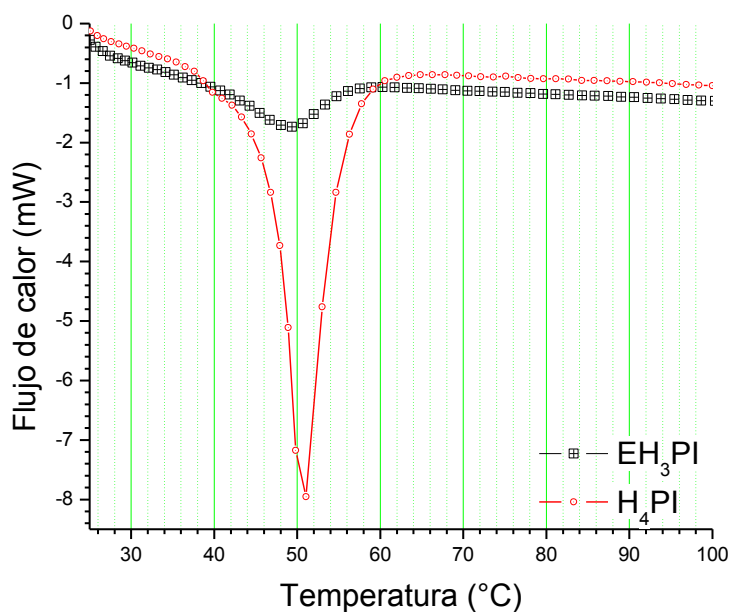


Figura 77. Gráfico de flujo de calor vs temperatura en el que se presentan los eventos térmicos endotérmicos correspondientes a los puntos de fusión de: EH₃PI y H₄PI

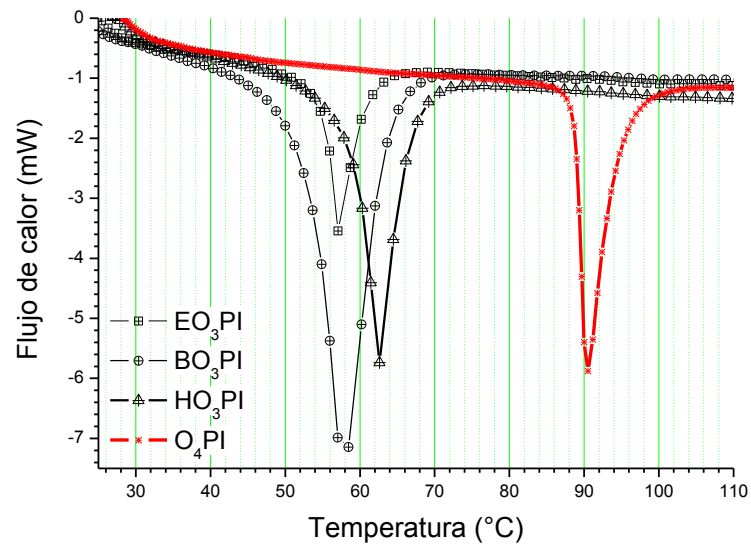


Figura 78. Gráfico de flujo de calor vs temperatura en el que se presenta el evento térmico endotérmico correspondiente al punto de fusión del: EO₃PI, BO₃PI, HO₃PI y O₄PI

APÉNDICE D

ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

APÉNDICE D

ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

En esta sección se presentan gráficos tipo Nyquist típicos y gráficos de frecuencia versus conductividad obtenidos al realizar los análisis de impedancia electroquímica a los electrolitos bajo estudio en este trabajo.

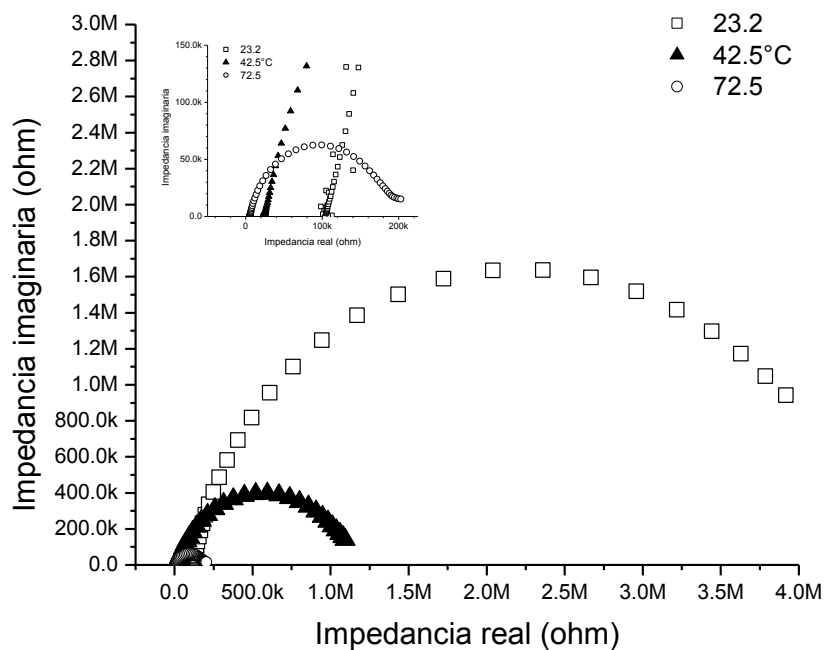


Figura 79. Gráficos tipo Nyquist para el $i\text{BH}_3\text{PI}$, los análisis fueron realizados a diferentes temperaturas; para facilitar la visualización de los mismos solo se presentan los resultados a 3 diferentes temperaturas.

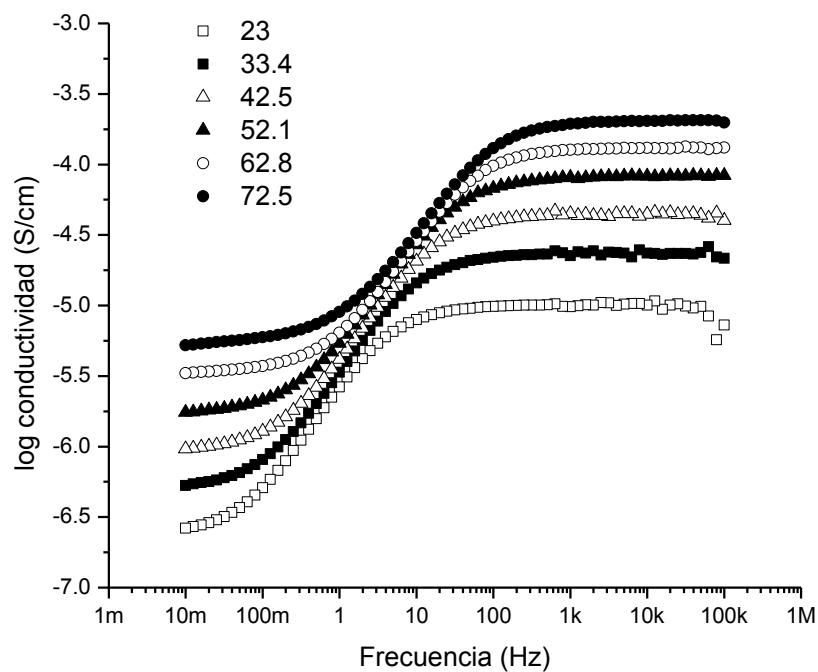


Figura 80. Gráficos de frecuencia vs conductividad obtenidos al realizar el análisis de impedancia electroquímica al $i\text{BH}_3\text{PI}$ a diversas temperaturas.

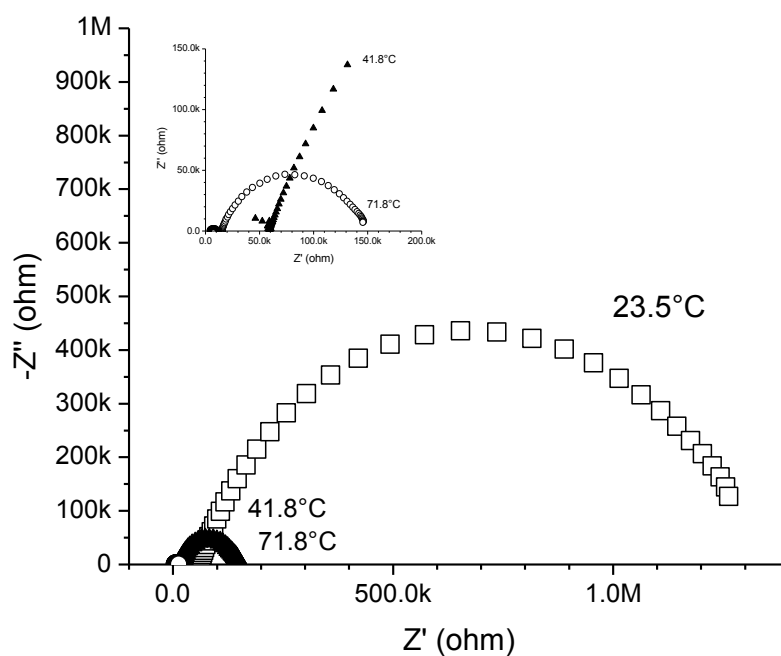


Figura 81. Gráficos tipo Nyquist para el $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$, los análisis fueron realizados a diferentes temperaturas.

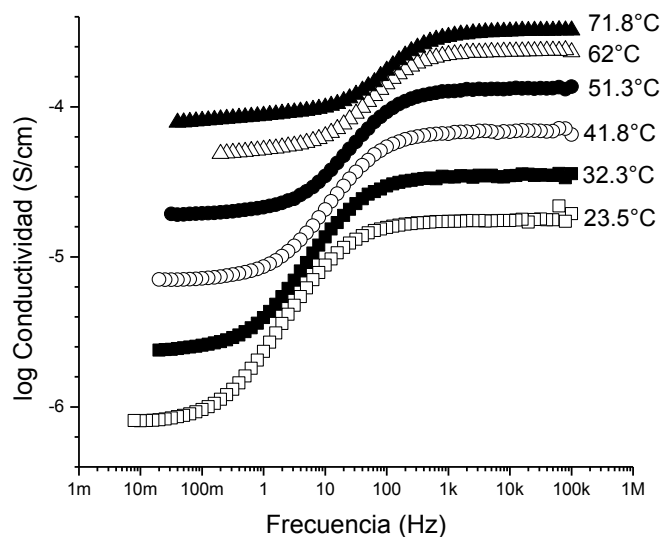


Figura 82. Gráficos de frecuencia vs conductividad obtenidos al realizar el análisis de impedancia electroquímica al $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ a diversas temperaturas.

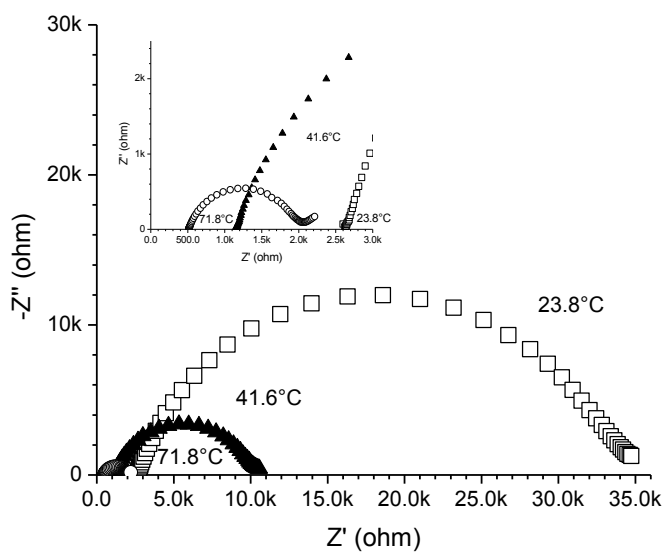


Figura 83. Gráficos tipo Nyquist para el $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ con una adición de 20% de 3-MPN, los análisis fueron realizados a diferentes temperaturas.

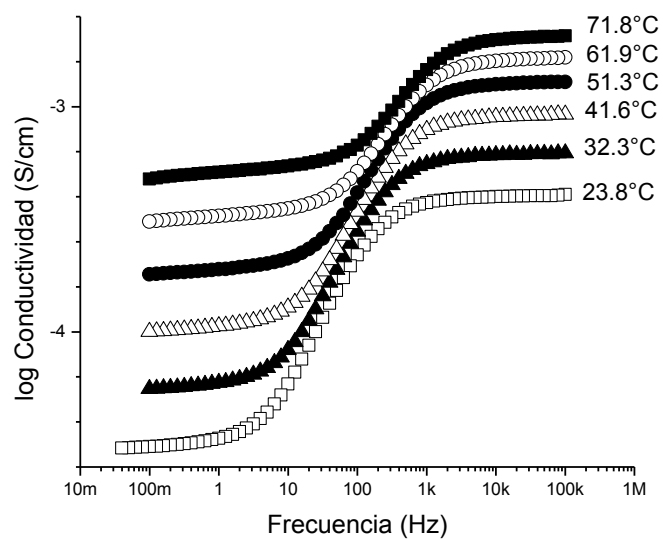


Figura 84. Gráficos de frecuencia vs conductividad obtenidos al realizar el análisis de impedancia electroquímica al $i\text{BH}_3\text{PI}/\text{I}_2$ con una adición de 20% de 3-MPN a diversas temperaturas.

ÁPÉNDICE E

DIAGRAMAS DE LOG DE CONDUCTIVIDAD VS PORCENTAJE EN PESO DE SOLVENTE AGREGADO

ÁPÉNDICE E

DIAGRAMAS DE LOG DE CONDUCTIVIDAD VS PORCENTAJE EN PESO DE SOLVENTE AGREGADO

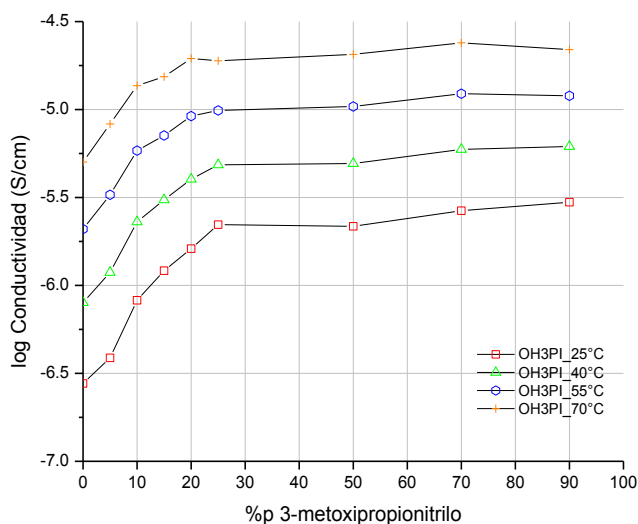


Figura 85. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de OH₃PI/ OH₃PI₃ (100:1) a diferentes temperaturas. Las líneas que unen cada punto son sólo una guía para el ojo.

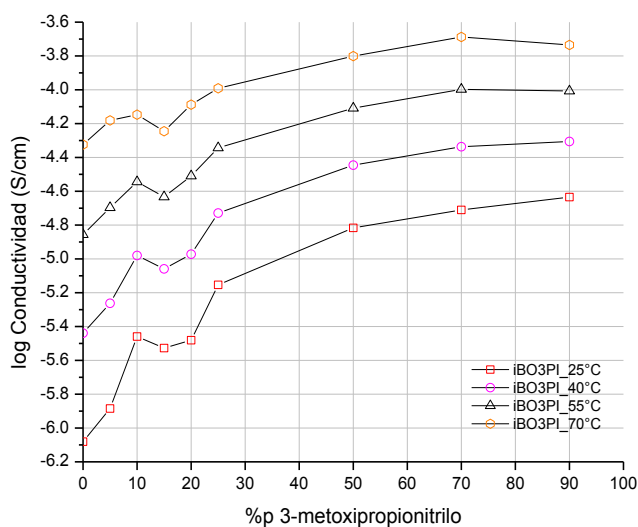


Figura 86. Diagramas de log de conductividad vs porcentaje en peso de solvente agregado a una mezcla de iBO₃PI/ iBO₃PI₃ (100:1) a diferentes temperaturas. Las líneas que unen cada punto son sólo una guía para el ojo.

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Rosa Elena Ramírez García

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Cerámica

Tesis: ESTUDIO DE ELECTROLITOS PARA SU USO POTENCIAL EN
CELDAS SOLARES TIPO GRÄTZEL

Campo de Estudio: Ciencia de Materiales

Biografía:

Datos Personales: Nacida en San Nicolás de los Garza, Nuevo León el 6 de Diciembre de 1980, hija de José Ramírez y Sara García.

Educación: Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciada en Química Industrial.

Experiencia Profesional: Químico Investigador desde Abril de 2005 a la fecha.