



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**DIRECCIÓN DE POSTGRADO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE**  
**MATERIALES**

**CELIDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTES BASADAS EN**  
**BiOCI**

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Por: LUIS ALBERTO PIZARRO CASTILLO

Profesor guía: Dra. Claudia A. Carrasco C.

Co-guía: Dr. Carlos A. Rodríguez R.

2025

Concepción, Chile

© 2025, LUIS ALBERTO PIZARRO CASTILLO. Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

A Marcela mi esposa  
y mis hijas Julieta y Josefa

## AGRADECIMIENTOS

Durante el transcurso de esta etapa, mi pilar fue mi esposa Marcela por lo que quisiera expresarle mi más sincero agradecimiento por estar siempre apodándome y acompañándome en momentos y decisiones difíciles, terminar el doctorado es tan merito tuyo como mío. A mis hijas que sin saberlo fueron un motor constante con sus abrazos y amor sincero. A mis padres por siempre apoyarme en lo que decida hacer.

A mi profesora guía Claudia Carrasco, por su apoyo, entrega de conocimiento y constante guía. Gracias por su comprensión en momentos difíciles y por apoyarme en momentos complejos durante el desarrollo y escritura de este manuscrito.

A mi profesor co-guía Carlos Rodríguez por confiar en mis capacidades, su dedicación y paciencia, además del conocimiento entregado, por motivarme a ir más allá desde que nos conocimos en mi memoria de pregrado.

A María Belén Villacampa, por recibirme durante mi pasantía en Zaragoza, su amabilidad y disposición tanto durante las jornadas de laboratorio, así como en el día a día, su forma de entregar conocimiento de forma humilde. Junto a Antonio hicieron de la pasantía una experiencia enriquecedora tanto profesional como personal.

A Javier quien termino convirtiéndose en un gran amigo, por tu constante apoyo durante toda mi estadía en Concepción y hacer más agradable las jornadas de trabajo.

Gracias a los integrantes del grupo TFEP con quienes compartí e hicieron más amena esta etapa. A los integrantes del grupo SENSOL, quienes ayudaron durante el desarrollo de esta tesis.

El apoyo financiero entregado por ANID a través de la beca de doctorado nacional 21220791, por el proyecto FONDECYT Regular 1230857 y a SERC Chile a través del proyecto FONDAP 1523A0006.

## Tabla de Contenido

Resumen .....	12
<i>Capítulo 1: Introducción</i> .....	14
1. Introducción .....	15
1.1. Hipótesis .....	21
1.2. Objetivo General .....	21
1.3. Objetivos Específicos.....	21
Capítulo 2: Fundamentos básicos.....	22
2.1. Materiales semiconductores .....	23
2.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante, DSSC .....	30
Capítulo 3: Obtención de Polvos de BiOCl .....	39
3.1. Estado del arte.....	40
3.2. Desarrollo experimental.....	45
3.3. Resultados.....	48
3.3.1. Obtención de morfología jerarquizada .....	49
3.3.2.Crecimiento preferencial en el plano (001) .....	57
3.3.3. Polvos de BiOCl obtenidos por método solvotermal .....	73
3.4. Conclusiones capítulo 3.....	78
Capítulo 4: Películas de BiOCl.....	79
4.1. Estado del arte.....	80
4.2. Desarrollo experimental.....	83
4.2.3. Caracterización de las películas de BiOCl .....	87
4.4. Resultados.....	90
4.4.1. Películas obtenidas por Screen printing.....	90
4.4.2. Películas obtenidas por SILAR .....	116
4.5. Conclusiones capítulo 4.....	129
Capítulo 5: DSSC basadas en BiOCl.....	131
5.1. Estado del arte.....	132
5.2. Desarrollo experimental.....	133

5.2.1. Montaje de celdas .....	134
5.2. Resultados .....	137
5.2.1. Estrategias de pasivación del fotoánodo .....	145
5.2.2. Interacción semiconductor/colorante .....	156
5.2.3. Implementación de mejoras propuestas .....	160
5.4. Conclusiones capítulo 5 .....	176
<i>Capítulo 6: Conclusiones generales</i> .....	178
6.1. Conclusiones .....	179
6.2. Prospectos .....	181
<i>Capítulo 7: Resultados de producción</i> .....	183
7.1. Publicaciones durante el doctorado .....	184
7.2. Participación en eventos científicos: .....	185
Capítulo 8: Referencias .....	187

## Índice de Figuras

<b>Fig. 1:</b> Esquema de la teoría de bandas en materiales. ....	24
<b>Fig. 2:</b> Brecha energética directa e indirecta en un semiconductor (creación propia).....	26
<b>Fig. 3:</b> Procesos ópticos que ocurren en un material semiconductor con la luz. ....	26
<b>Fig. 4:</b> Estructura típica de una DSSC (creación propia). ....	30
<b>Fig. 5:</b> a) Principio de operación y b) dinámica de transporte electrónico de una DSSC (creación propia). ....	33
<b>Fig. 6:</b> Circuito equivalente de una DSSC [46]. ....	35
<b>Fig. 7:</b> Curva J-V de una celda solar. ....	35
<b>Fig. 8:</b> Espectro de IPCE. ....	38
<b>Fig. 9:</b> Estructura cristalina del BiOCl [52]. ....	40
<b>Fig. 10:</b> Proceso de referencia para la obtención de polvos BiOCl. ....	46
<b>Fig. 11:</b> Diagrama de flujo metodología experimental. ....	47
<b>Fig. 12:</b> Imágenes SEM obtenidas para los polvos: a-b) Et20, c-d) Et25 y e-f) Et30. ....	50
<b>Fig. 13:</b> Difractogramas de las muestras Et20, Et25 y Et30. ....	51
<b>Fig. 14:</b> Polvos de BiOCl: a) imagen SEM y b) difractograma. ....	53
<b>Fig. 15:</b> Imágenes SEM de los polvos obtenidos a pH: a) 0,35 (ácido acético glacial), b) 0,35 (10 mL de ácido acético), c) 1, d) 2 y e) 3. ....	55
<b>Fig. 16:</b> Difractogramas de los polvos obtenidos a valores de pH 0,35, 1, 2 y 3. ....	56
<b>Fig. 17:</b> Imágenes SEM de los polvos: a) BiOCl-2, b) BiOCl-4, c) BiOCl-8, d) BiOCl-10, e) BiOCl-20, f) BiOCl-40, g) BiOCl-60, h) BiOCl-80. ....	59
<b>Fig. 18:</b> Histogramas de los polvos: a) BiOCl-2, b) BiOCl-4, c) BiOCl-8, d) BiOCl-10, e) BiOCl-20, f) BiOCl-40, g) BiOCl-60, h) BiOCl-80. ....	60
<b>Fig. 19:</b> Composición química semicuantitativa mediante EDS de los polvos obtenidos. ....	61
<b>Fig. 20:</b> Tendencias de relaciones de elementos de los polvos de BiOCl. ...	62
<b>Fig. 21:</b> Mecanismo de crecimiento propuesto de las microesferas de BiOCl. ....	64
<b>Fig. 22:</b> a) Difractogramas de los polvos de BiOCl obtenidos variando la cantidad de KCl, b) posición 24,5-34° ..... 66	66
<b>Fig. 23:</b> Gráfico de Williamson-Hall (W-H) de los polvos de BiOCl obtenidos con distintas concentraciones de KCl. ....	68
<b>Fig. 24:</b> Polvo obtenido utilizando HCl como precursor de Cl: a) micrografías y b) histograma. ....	71
<b>Fig. 25:</b> Difractograma del polvo de BiOCl usando HCl como fuente de Cl <sup>-</sup> . 72	72

<b>Fig. 26:</b> Síntesis solvotermal de BiOCl.	74
<b>Fig. 27:</b> Polvo de BiOCl-S: a-b) imágenes SEM, c) distribución de tamaño de partícula y d) difractograma.	75
<b>Fig. 28:</b> Diagrama de flujo metodología experimental.	84
<b>Fig. 29:</b> Etapas de síntesis de películas por screen printing.	86
<b>Fig. 30:</b> Síntesis de películas mediante SILAR.	87
<b>Fig. 31:</b> Películas de BiOCl obtenidas con diferentes relaciones de etanol/ $\alpha$ -terpineol 40x.	92
<b>Fig. 32:</b> Películas de BiOCl obtenidas con diferentes relaciones de etanol/ $\alpha$ -terpineol a magnificación 400x.	94
<b>Fig. 33:</b> Película de BiOCl obtenida con relación de etanol/ $\alpha$ -terpineol propuesta: a) 40x y b) 400x.	95
<b>Fig. 34:</b> Películas de BiOCl con diferentes programas de sinterizado: B0 (sin tratamiento), B1 (60 min), B2 (90 min) y B3 (120 min).	97
<b>Fig. 35:</b> Espectro FTIR de las películas B0 y B3.	98
<b>Fig. 36:</b> Perfil de espesores y ondulación de las películas: a) C, b) H y c) S.	100
<b>Fig. 37:</b> Imágenes FESEM y distribución de elementos de las muestras: a) C, b) H y c) S.	103
<b>Fig. 38:</b> Difractogramas de las películas C, H y S.	106
<b>Fig. 39:</b> a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica de Tauc de las películas C, H y S.	109
<b>Fig. 40:</b> Espectros de FTIR de las películas C, H y S obtenidas.	111
<b>Fig. 41:</b> Caracterización electroquímica de películas C, H y S: a) potencial de circuito abierto (OCP), b) gráfico de frecuencias, c) fotocorriente, d) gráfico de Mott-Schottky, e) gráfico de Nyquist medido en oscuridad (símbolos llenos) e iluminación (símbolos huecos).	113
<b>Fig. 42:</b> Fotografías de las muestras de BiOCl producidas mediante SILAR con distinto número de ciclos: a) SLR15, b) SLR30, c) SLR45 y d) SLR60.	117
<b>Fig. 43:</b> Película SLR45: a) a x1000, b) x5000 y c) histograma de aglomerados presentes en la película.	117
<b>Fig. 44:</b> Patrón de difracción de película SLR45.	118
<b>Fig. 45:</b> Películas de BiOCl obtenidas mediante SILAR con distintos contenidos de ácido acético (%v/v): a) SLR-A5, b) SLR-A10, c) SLR-A15 y d) SLR-A20.	120
<b>Fig. 46:</b> Micrografías SEM de las películas SLR-A5, SLR-A10, SLR-A15 y SLR-A20, observadas a 1000x (primera fila) y 5000x (segunda fila).	120
<b>Fig. 47:</b> Patrones de difracción de las películas SLR-A5, SLR-A10, SLR-A15 y SLR-A20.	122

<b>Fig. 48:</b> a) Espectro de reflectancia difusa, b) gráfica de Tauc y c) espectro de FTIR de las películas obtenidas mediante SILAR.....	124
<b>Fig. 49:</b> Caracterización electroquímica de película SLR-A20: a) potencial de circuito abierto (OCP), b) gráfico de frecuencias, c) fotocorriente, d) gráfico de Mott-Schottky, e) gráfico de Nyquist medido en oscuridad (símbolos llenos) e iluminación (símbolos huecos).....	126
<b>Fig. 50:</b> Esquema de desarrollo experimental del capítulo 5.....	133
<b>Fig. 51:</b> Etapas de montaje de una DSSC.....	136
<b>Fig. 52:</b> a) Curvas J-V y b) curva P-V de las celdas C-N719, H-N719 y SLR-N719.....	139
<b>Fig. 53:</b> Diagrama de bandas de las películas de BiOCl obtenidas, colorante N719 y electrolito.....	141
<b>Fig. 54:</b> Espectros de XPS de las películas C, H y S: a) barrido completo, b) Bi 4f, c) Cl 2p, d) C 1s y e) O 1s.....	144
<b>Fig. 55:</b> Curva J-V de celdas H-N719 y HO-N719.....	148
<b>Fig. 56:</b> Películas H: a) antes de depósito de ZnS y b) post depósito de ZnS.....	151
<b>Fig. 57:</b> Curva J-V de las celdas H-N719 y HZ-N719.....	151
<b>Fig. 58:</b> Curva J-V de la serie HT junto a la celda H-N719.....	154
<b>Fig. 59:</b> Películas C sensibilizadas junto a sus espectros de reflectancia difusa: a) sensibilizadas con N719 y b) sensibilizadas con AT-SIL.....	158
<b>Fig. 60:</b> Caracterización fotovoltaica de las celdas CN-2h, HN-2h y SN-2h: a) curvas J-V y b) IPCE.....	161
<b>Fig. 61:</b> a y b) Diagrama de Nyquist y c) diagrama de Bode de las celdas CN-2h, Hn-2h, SN-2h y TiO <sub>2</sub> .....	164
<b>Fig. 62:</b> Ajuste de los gráficos de Nyquist mediante circuito equivalente de las celdas CN-2h, HN-2h y SN-2h.....	165
<b>Fig. 63:</b> Seguimiento de los parámetros fotovoltaicos de las celdas CN-2h, Hn-2h y SN-2h.....	171
<b>Fig. 64:</b> Curva J-V de celdas CA-1h y HA-1h y b) IPCE.....	172

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1:</b> Detalle de preparación de la solución B para la obtención de BiOCl. .....	58
<b>Tabla 2:</b> Parámetros estructurales de los polvos de BiOCl sintetizados con distintas concentraciones de KCl.....	69
<b>Tabla 3:</b> Condiciones de medida para las diferentes mediciones electroquímicas. ....	89
<b>Tabla 4:</b> Formulaciones de pastas estudiadas. ....	91
<b>Tabla 5:</b> Programas de sinterizado de películas de BiOCl. ....	96
<b>Tabla 6:</b> Tamaño de cristalitas, distancia interplanar experimental y deformación porcentual en los planos (001) y (110) de las películas C, H y S. ....	108
<b>Tabla 7:</b> Composición de las celdas solares ensambladas. ....	138
<b>Tabla 8:</b> Parámetros fotovoltaicos de DSSC basadas en BiOCl. ....	140
<b>Tabla 9:</b> Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos H-N719 y HO-N719. .....	148
<b>Tabla 10:</b> Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos H-N719 y HZ-N719. .....	152
<b>Tabla 11:</b> Principales parámetros fotovoltaicos obtenidos por la serie HT. .....	155
<b>Tabla 12:</b> Comparación de parámetros fotovoltaicos entre DSSC. ....	162
<b>Tabla 13:</b> Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste del circuito equivalente. ....	166
<b>Tabla 14:</b> Parámetros fotovoltaicos de celdas CA-1h y HA-1h.....	173

## Resumen

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) se han establecido como una de las alternativas sencillas y de bajo costo de producción capaces de funcionar en condiciones de baja luminosidad. Estas celdas están compuestas típicamente de un fotoánodo en base a  $\text{TiO}_2$ , un electrolito y un contraelectrodo. A la fecha no han superado el 15 % de eficiencia de conversión energética, siendo los procesos de recombinación asociados a la reducida movilidad electrónica que presenta el  $\text{TiO}_2$ , una de las principales problemáticas que limitan el rendimiento.

En este sentido, el  $\text{BiOCl}$  es un semiconductor ampliamente investigado en aplicaciones fotocatalíticas, debido a sus propiedades similares al  $\text{TiO}_2$  y presentar una estructura anisotrópica en la dirección [001] responsable de la generación de un campo electrostático interno que favorece la separación eficiente de pares electrón-hueco. Esta investigación se centra en la síntesis de películas de  $\text{BiOCl}$  con morfologías jerarquizadas, para ser aplicadas como fotoánodos en DSSC, con el objetivo de reducir los procesos de recombinación.

A lo largo del trabajo, se establecieron las condiciones de síntesis necesarias para obtener  $\text{BiOCl}$  con morfologías jerarquizadas y crecimiento preferencial mediante coprecipitación. Además, se desarrollaron protocolos de sinterizado y formulación de pasta que permitieron obtener películas libres de fracturas y con uniformidad superficial, optimizando las condiciones de montaje de las celdas. Se fabricaron DSSC bajo diferentes estrategias de sensibilización y tratamiento superficial, evaluando el desempeño fotovoltaico y las propiedades fotoelectroquímicas de las películas. Los resultados mostraron valores de  $V_{oc}$  comparables a los reportados para dispositivos basados en  $\text{TiO}_2$  (alcanzando un valor récord de 650 mV) y la mayor eficiencia registrada para celdas con

BiOCl (0,1 %). Sin embargo, el desempeño permaneció limitado principalmente por la recolección de carga. El análisis de EIS sugiere que la transferencia de carga deficiente en la interfaz BiOCl/FTO, junto con un mecanismo de recombinación asistido por trampas evidenciado por factores de idealidad  $m > 2$  y elevadas capacitancias químicas, restringen la vida media de los portadores de carga ( $\tau \sim 0,2$  ms). Estos factores estructurales y cinéticos que restringieron la obtención de valores más altos de  $J_{sc}$  y FF.

Este escenario indica que la ventaja teórica asociada a la alta movilidad del BiOCl tiende a verse contrarrestada por problemas de inyección de portadores y procesos de recombinación rápida, manteniendo el rendimiento acotado a pesar de las ganancias en voltaje.

# ***Capítulo 1: Introducción***

## 1. Introducción

La energía solar se ha consolidado como una fuente sostenible, capaz de responder a la creciente demanda eléctrica sin agravar los efectos negativos asociados al uso de combustibles fósiles. Cada año, el sol entrega aproximadamente  $1,7 \times 10^{14}$  kW de potencia a la superficie terrestre; incluso una pequeña fracción de esta cantidad bastaría para cubrir las necesidades energéticas globales [1]. La energía solar destaca por su versatilidad, ya que puede implementarse en una amplia gama de aplicaciones, desde soluciones domiciliarias hasta plantas de gran escala. El aprovechamiento abarca tanto la generación eléctrica, a través de tecnologías fotovoltaicas, como la producción de energía térmica, útil en procesos de baja y alta temperatura [2]. Este recurso renovable presenta beneficios tanto medioambientales como económicos. La utilización disminuye la dependencia de combustibles fósiles y, con ello, las emisiones de gases de efecto invernadero. En el ámbito económico, impulsa la diversificación de la matriz energética y favorece un desarrollo más sostenible. Estos atributos la posicionan como una alternativa estratégica para afrontar los desafíos energéticos y ambientales actuales.

Las tecnologías desarrolladas para aprovechar los beneficios de la energía solar incluyen colectores solares térmicos y celdas solares fotovoltaicas. Entre los diversos dispositivos fotovoltaicos que existen para aprovechar la radiación solar como fuente de energía, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, del inglés *Dye Sensitized Solar Cells*) se han consolidado como una alternativa sencilla y de bajo costo frente a las tradicionales de silicio. A diferencia de estas últimas, pueden operar eficientemente bajo distintas condiciones de iluminación y ofrecen mayor versatilidad en integración a diferentes tipos de sustratos, incluidos aquellos de carácter transparente o flexible. Además de su versatilidad estructural, estas celdas ofrecen una amplia gama de colores según el colorante utilizado, lo que abre posibilidades

de integración arquitectónica y en dispositivos portátiles. En el plano técnico, destacan por emplear materiales abundantes e inocuos, como el  $\text{TiO}_2$ , depositados en capas activas de 6-12  $\mu\text{m}$ , un espesor significativamente menor al de las capas de silicio tradicionales, que suelen alcanzar alrededor de 300  $\mu\text{m}$  [3, 4].

Si bien la investigación en este tipo de dispositivos ha despertado gran interés, hasta ahora solo se ha alcanzado una eficiencia máxima de conversión energética del 15,2 % en DSSC co-sensibilizadas que utilizan  $\text{TiO}_2$  como material activo en el fotoánodo [5]. El  $\text{TiO}_2$  se ha consolidado como el semiconductor más eficaz para fotoánodos en DSSC, gracias a sus propiedades ópticas, fotoestabilidad bajo condiciones de operación, bajo costo, reducida toxicidad y estabilidad química [6]. No obstante, su desempeño presenta limitaciones asociadas a un coeficiente de difusión relativamente bajo ( $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) y a una movilidad electrónica reducida ( $\sim 0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) atribuidas a la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Estos factores provocan un transporte lento de cargas y favorecen procesos de recombinación de los electrones fotogenerados, ya sea en defectos o impurezas de la película semiconductor, o en las interfaces  $\text{TiO}_2/\text{colorante}$  y  $\text{TiO}_2/\text{electrolito}$  [7, 8]. En conjunto, estas desventajas restringen la eficiencia global de estos dispositivos, siendo uno de los principales desafíos que enfrentan las DSSC [9].

Considerando estas limitaciones, la atención se ha centrado en la síntesis de la película semiconductor de  $\text{TiO}_2$  empleada en el fotoánodo, considerada un factor determinante en el desempeño de las DSSC y objeto de creciente interés en diversos grupos de investigación [10, 11]. En este contexto, se han definido características esenciales que deben cumplir dichas películas: a) una nanoestructura uniforme y con gran área superficial que favorezca la máxima adsorción del colorante, b) transparencia óptica que no afecte la absorción de luz por parte del colorante, c) un transporte electrónico eficiente para reducir

las pérdidas por recombinación, d) una longitud de difusión de electrones que permita incrementar el espesor de la película sin comprometer el rendimiento y e) una porosidad adecuada que garantice el acceso completo del electrolito a la superficie activa [12].

En este ámbito, se han estudiado diversas estrategias orientadas a optimizar las propiedades que presenta la película semiconductor, entre las que destacan: la modificación de la morfología, el dopaje con elementos seleccionados y la exploración de semiconductores alternativos al  $\text{TiO}_2$ , enfoques que se abordan en detalle a continuación.

i) Tipos de morfología

La eficiencia de las DSSC depende en gran medida de la morfología del semiconductor que conforma el fotoánodo, ya que parámetros como la dispersión de luz, la adsorción de moléculas de colorante y la transferencia de carga están estrechamente vinculados a esta característica [13]. Diversos métodos de síntesis han permitido obtener distintas arquitecturas de  $\text{TiO}_2$  cuyo efecto en el desempeño fotovoltaico ha sido ampliamente estudiado.

Las estructuras unidimensionales (1D) de  $\text{TiO}_2$ , como *nanorods* [14], nanotubos [15] y nanoalambres [16], han recibido particular atención debido a sus elevadas tasas de transporte de carga, que favorecen la separación eficiente de pares electrón-hueco y reducen los procesos de recombinación. Sin embargo, presentan limitada área superficial que restringe la adsorción de moléculas de colorante en el fotoánodo, lo que disminuye la corriente de corto circuito,  $J_{sc}$ , y por consiguiente restringe la eficiencia de conversión energética (PCE, del inglés *Power Conversion Efficiency*) del dispositivo [10].

Para contrarrestar esta limitación, se han desarrollado nanoestructuras jerárquicas capaces de incrementar el área superficial y mejorar la dispersión de luz dentro de la película semiconductor. Ejemplos destacados son las microesferas [17], *hollow sphere* [18] y *yolk shell* [19], que exhiben una mayor

capacidad de dispersión óptica y, como resultado, permiten obtener valores más altos de  $J_{sc}$  y de eficiencia de conversión en las DSSC fabricadas con este tipo de morfologías.

Como estrategia adicional, se han empleado configuraciones de fotoánodos bifuncionales o de doble capa, en las que se combinan diferentes nanoestructuras con funciones específicas: una capa superior con elevada área superficial y capacidad de dispersión de luz, y una capa inferior optimizada para el transporte electrónico. No obstante, la creación de interfaces entre capas puede introducir barreras energéticas que dificulten el transporte de cargas y limiten el rendimiento del dispositivo [20].

En síntesis, si bien la modificación morfológica del fotoánodo permite incrementar diversos parámetros fotovoltaicos, la recombinación con el colorante y el electrolito persiste como una de las principales limitaciones de estos dispositivos. Por lo tanto, aún es necesario profundizar en estrategias de modificación del fotoánodo que contribuyan a mitigar este fenómeno y, con ello, posibilitar la obtención de mayores PCE.

#### ii) Dopaje del semiconductor

El dopaje se ha consolidado como una estrategia efectiva para modificar el borde de la banda de conducción del  $TiO_2$  mediante la introducción de cationes como dopantes para aumentar la velocidad de transferencia de portadores de carga y reducir la pérdida de electrones debido a procesos de recombinación electrón/electrolito, resultando en un incremento de los valores de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) [8, 11]. El  $TiO_2$  ha sido dopado con diferentes cationes, entre los que se encuentran W (PCE~9.10 %) [21], Nb (PCE~8.7 %) [22], Ce (PCE~7.65 %) [23], Sc (PCE~9.6 %) [24], Cr (PCE~8.4 %) [25] y Sb (PCE~8.13 %) [26]. De igual manera, se ha modificado la superficie de la película del semiconductor con óxidos metálicos, tales como  $ZrO_2$  [27],  $SrTiO_3$

[28], SnO<sub>2</sub> [29], así como la introducción de materiales de carbono que incrementan el transporte de electrones fotogenerados [30].

Si bien estas estrategias contribuyen a reducir los procesos de recombinación y a mejorar algunos parámetros fotovoltaicos, el bajo coeficiente de difusión del TiO<sub>2</sub> continúa siendo una limitación intrínseca que restringe el incremento sostenido de la PCE [12].

### iii) Reemplazo del semiconductor

Las limitaciones intrínsecas del uso de TiO<sub>2</sub>, incluso tras numerosas estrategias de modificación, han impulsado la búsqueda de materiales alternativos como semiconductores activos en fotoánodos. Entre los candidatos estudiados destacan el ZnO [31], el SnO<sub>2</sub> [32], el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [33] y el SrTiO<sub>3</sub> [34]. Sin embargo, ninguno de ellos ha logrado superar la eficiencia de conversión alcanzada con TiO<sub>2</sub>, siendo el ZnO el competidor más cercano, con un valor reportado de 8,03 % de PCE [35]. Pese a presentar mayor movilidad electrónica, el ZnO presenta inconvenientes como la agregación del colorante en la película y disolución en contacto con el electrolito, lo que genera iones Zn<sup>2+</sup> que reducen tanto la eficiencia de conversión como la estabilidad del dispositivo [7, 9].

Ante este escenario, resulta necesario identificar un semiconductor que combine alta movilidad electrónica, resistencia a la corrosión y alta área superficial, de modo que favorezca la captación de colorante y permita superar las limitaciones del TiO<sub>2</sub> [6]. En este contexto, el oxiclورو de bismuto (BiOCl) ampliamente estudiado en procesos fotocatalíticos [36], emerge como un material prometedor para aplicaciones en fotoánodos de DSSC. El amplio *band gap*, estructura anisotrópica responsable de una separación eficiente de cargas y notable estabilidad química sugieren que podría reducir las pérdidas por recombinación y mejorar el rendimiento fotovoltaico.

Cabe señalar que, los estudios disponibles sobre el uso de BiOCl en DSSC son aún muy escasos. Luz *et al.* [37] reportaron la obtención de nanodiscos de BiOCl y BiOBr mediante nucleación en agua y purificación por transferencia de fase. La película de BiOCl preparada se utilizó en un dispositivo p-DSSC sensibilizado con cumarina y se alcanzó una PCE del 0,003 %. Wang *et al.* [38] evaluaron una DSSC basada en  $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$  sensibilizado con el colorante N719. Sin embargo, el material presentó un band gap de 2,2 eV, lo que provocó absorción en el propio semiconductor y un bloqueo parcial de la radiación hacia el colorante, efecto indeseado en este tipo de dispositivos

En conjunto, estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de desarrollar estrategias de síntesis que permitan obtener películas de BiOCl con morfologías jerarquizadas y un crecimiento controlado. Tal aproximación podría optimizar simultáneamente la separación de cargas y la captación de colorante, posicionando al BiOCl como un candidato competitivo frente al  $\text{TiO}_2$  y con potencial para mejorar la eficiencia global de las DSSC.

### **1.1. Hipótesis**

El uso de películas delgadas de BiOCl como material activo en los fotoánodos de DSSC permitirá disminuir los procesos de recombinación de cargas que afectan a los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub>, ofreciendo la posibilidad de incrementar el rendimiento fotovoltaico.

### **1.2. Objetivo General**

Desarrollar fotoánodos de BiOCl con morfología y estructura controlada para evaluar la influencia en la reducción de procesos de recombinación en DSSC.

### **1.3. Objetivos Específicos**

1. Establecer una ruta de síntesis que permita obtener polvos de BiOCl con estructura cristalina y morfología jerarquizada que permita una separación eficiente de cargas.
2. Establecer condiciones de depósito para obtener películas porosas, homogéneas y con mínima presencia de fases secundarias, a partir de polvos de BiOCl.
3. Determinar una ruta de síntesis de películas delgadas de BiOCl, libre de fases secundarias con propiedades adecuadas para uso como fotoánodos en DSSC.
4. Evaluar y optimizar el desempeño fotoelectroquímico de las películas de BiOCl en la reducción de los procesos de recombinación y eficiencia en DSSCs.

# **Capítulo 2: Fundamentos básicos**

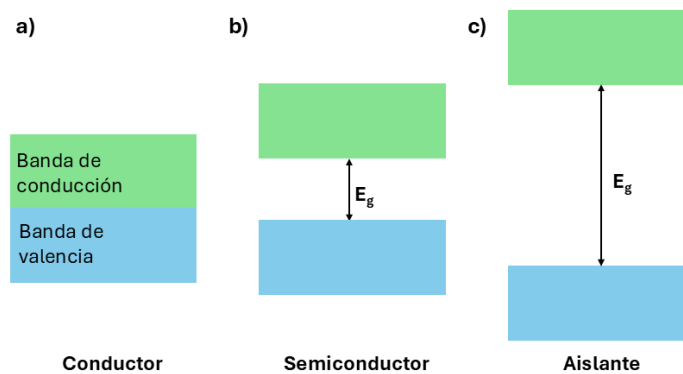
Para contextualizar el presente trabajo, este capítulo ofrece una revisión general de conceptos fundamentales relacionados con los semiconductores y las DSSC. Aunque algunos de estos contenidos pueden resultar elementales para lectores especializados, se ha optado por incluirlos con el propósito de brindar una base común que facilite la comprensión integral del trabajo, especialmente en contextos de consulta interdisciplinaria o formativa.

## **2.1. Materiales semiconductores**

Un semiconductor es un material cuyas propiedades eléctricas pueden variar en un amplio rango, llegando a comportarse como un conductor metálico o como un aislante según las condiciones externas a las que se someta o el contenido de impurezas contenidas. La resistividad puede modificarse en varios órdenes de magnitud mediante la aplicación de temperatura, la excitación óptica o la incorporación controlada de impurezas. Aunque el uso más extendido se encuentra en la electrónica, los semiconductores también desempeñan un papel fundamental en el desarrollo de sensores, fotocatalizadores, celdas solares y otros dispositivos funcionales.

Para comprender el comportamiento de los semiconductores es necesario introducir la teoría de bandas. En un sólido, los niveles de energía individuales de los átomos se solapan y dan lugar a bandas de energía, que representan los estados accesibles para los electrones [39]. Cuando la distancia interatómica alcanza equilibrio, la estructura de bandas se divide en dos regiones separadas por una brecha denominada banda prohibida o *band gap* ( $E_g$ ), en la cual no existen estados energéticos disponibles para los electrones. La banda superior recibe el nombre de banda de conducción (BC), mientras que la inferior corresponde a la banda de valencia (BV), como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 1.

De acuerdo con esta teoría, los materiales conductores presentan una superposición entre la BV y la BC, lo que implica que existen estados energéticos disponibles de manera continua (Fig. 1a). Por el contrario, los aislantes poseen una elevada resistencia eléctrica, ya que la separación entre BV y BC es demasiado amplia para que los electrones alcancen la BC (Fig. 1c). Los semiconductores se ubican en una posición intermedia: a temperaturas muy bajas actúan como aislantes, pero al aumentar la temperatura o aplicar un estímulo externo, la conductividad se incrementa de manera significativa. Esto ocurre porque la brecha de energía es relativamente pequeña y basta un aporte moderado de energía para promover electrones de la BV a la BC (Fig. 1b).



**Fig. 1:** Esquema de la teoría de bandas en materiales.

En estos materiales, los portadores de carga no son únicamente los electrones ( $e^-$ ), sino también los huecos ( $h^+$ ). Cuando un  $e^-$  de la BV adquiere suficiente energía para promover a la BC, queda un  $h^+$  en la BV, que actúa como portador de carga positiva. Este fenómeno da lugar a una corriente asociada al movimiento de  $h^+$ , la cual coexiste con la corriente de  $e^-$ .

En función de la pureza y composición, los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. En los intrínsecos, la concentración de  $e^-$  en la BC es igual a la concentración  $h^+$  en la BV, lo que limita la aplicación práctica

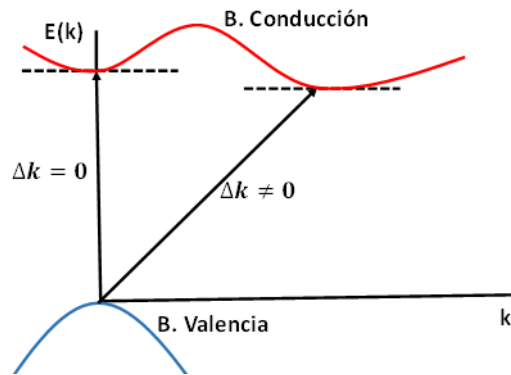
debido a la baja conductividad. En cambio, los extrínsecos se obtienen mediante la incorporación controlada de átomos dopantes en la red cristalina, capaces de modificar de manera significativa sus propiedades eléctricas y la concentración de portadores de carga.

Cuando las impurezas introducidas actúan como donadores de  $e^-$ , la concentración de  $e^-$  en la BC supera a la de  $h^+$  en la BV, dando lugar a un semiconductor tipo n. Por el contrario, si los dopantes funcionan como aceptores de  $e^-$ , la concentración de  $h^+$  en la BV es mayor que la de  $e^-$  en la BC originando un semiconductor tipo p. Este proceso de dopaje controlado resulta esencial para ajustar las características de conducción y constituye la base del diseño y optimización de dispositivos electrónicos basados en semiconductores.

Además de la clasificación en intrínsecos y extrínsecos, los semiconductores también pueden diferenciarse según el tipo de transición electrónica que ocurre entre la BV y la BC. Esta característica resulta fundamental para comprender sus propiedades ópticas y da origen a dos categorías: semiconductores de transición directa e indirecta.

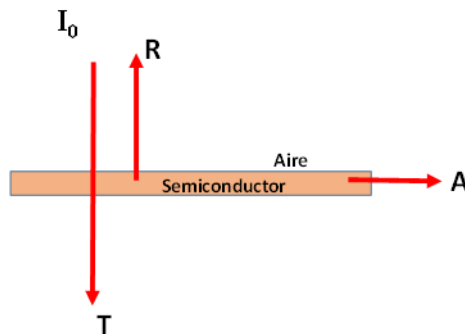
En un semiconductor de transición directa, el  $e^-$  no experimenta un cambio en el momento cristalino ( $\Delta k = 0$ ) durante la transición desde la BV hacia la BC como se observa en la Fig. 2. Este tipo de transición permite que, cuando el  $e^-$  regresa a la BV, libere energía de excitación en forma de radiación, proceso conocido como recombinación radiativa. Un ejemplo típico es el arseniuro de galio (GaAs). Por el contrario, en un semiconductor de transición indirecta, el  $e^-$  requiere un cambio de momento cristalino para pasar de la BV a la BC, lo que implica la interacción con un fonón para conservar el momento total. En este caso, al retornar al estado fundamental, el electrón no emite radiación, sino que libera energía en forma de calor, proceso denominado recombinación

no radiativa. El silicio (Si) constituye el ejemplo más representativo de este tipo de material.



**Fig. 2:** Brecha energética directa e indirecta en un semiconductor (creación propia).

Por otra parte, para comprender el comportamiento de los materiales semiconductores en procesos fotovoltaicos, es necesario analizar los fenómenos ópticos que ocurren cuando la radiación incide sobre una muestra de esta naturaleza. Cuando un haz de luz monocromático de intensidad  $I_0$  y longitud de onda  $\lambda$  incide perpendicularmente sobre la superficie plana de un semiconductor, parte de la radiación es absorbida ( $A$ ), otra fracción es reflejada ( $R$ ) y el resto es transmitida ( $T$ ) a través del material (Fig. 3) [40].



**Fig. 3:** Procesos ópticos que ocurren en un material semiconductor con la luz.

La transmitancia se define como la fracción de la luz incidente que logra atravesar un material a una longitud de onda determinada. Matemáticamente, se expresa mediante la Ecuación (1):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

De este modo, la transmitancia de un material puede entenderse como el cociente entre la porción de luz transmitida ( $I$ ) y la porción de luz incidente sobre el material ( $I_0$ ). Por otro lado, la fracción absorbida del haz incidente, la cual posee directa relación con el espesor y naturaleza del material, se encuentra dada por la Ecuación (2) [40]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

Donde  $x$  corresponde al camino recorrido por la luz (espesor de la película) y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptico del material. La Ecuación (2) indica que la intensidad de la luz disminuye en función del espesor. Al mismo tiempo, la relación exacta entre “ $\alpha$ ” y la transmitancia en ausencia de efectos de interferencia está dada por la Ecuación (3) [40]:

$$T = \frac{(1 - R)^2 - e^{-\alpha x}}{(1 - R)^2 - e^{-2\alpha x}} \quad (3)$$

Donde  $R$  corresponde a la reflectancia del material. Cuando el producto de  $\alpha x$  es mucho mayor que  $R$ , es posible despreciar el segundo término del denominador, resultando en la Ecuación (4) [40]:

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha x} \quad (4)$$

Y, si se cumple que:

$$R \ll 1 \text{ entonces } T \approx e^{-\alpha x} \quad (5)$$

Debido a que los valores de  $R$  son generalmente mucho menores a 1 en los bordes de absorción, la Ecuación (5) resulta precisa en esa región. El borde

de absorción corresponde a la transición en la que los e<sup>-</sup> de la BV absorben la energía de la luz y pasan a la BC del material para una longitud de onda determinada ( $\lambda$ ). Por este motivo, a partir de los espectros de transmitancia o absorbancia es posible estimar el  $E_g$  del material. Para ello, se utilizan los modelos parabólicos para transiciones electrónicas permitidas, el cual viene dado por la Ecuación (6) :

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

Donde:

- $h$ : Constante de Planck (eV·s).
- $\nu$ : Frecuencia (s<sup>-1</sup>).
- $A$ : Constante propia del material.
- $n$ : Factor de potencia del tipo de transición, el que toma valores iguales a 2 para transiciones directas y de 1/2 para transiciones indirectas.

A partir de la Ecuación (6) es posible obtener el gráfico de Tauc, permitiendo calcular el valor de  $E_g$  del material según se detalla a continuación. Al resolver la Ecuación (6) para un semiconductor de transición directa, se tiene:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A h\nu - AE_g \quad (7)$$

La Ecuación (7) se puede asemejar a la ecuación de una recta:

$$y = mx + b \quad (8)$$

Donde:

- $(\alpha h\nu)^2 = y$ ,  $b = A h\nu$ ,  $m = A$  y  $x = E_g$ .

En el gráfico de Tauc, el valor de  $E_g$  se obtiene al interpolar la porción lineal de la curva, por lo tanto, el ajuste se realiza cuando  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , es decir, cuando la absorción se hace cero. Aplicando esta relación a la ecuación (7), se obtiene la Ecuación (9):

$$x = -\frac{b}{m} \quad (9)$$

Dado que  $E_g = x$ , este da un ajuste a la porción lineal del gráfico, siendo posible la obtención del  $E_g$  utilizando el intercepto  $b$  y la pendiente  $m$  del ajuste lineal.

Cuando la muestra es relativamente gruesa y/o opaca, en particular el fotoánodo de las DSSC compuesto por vidrio/FTO/semiconductor, la dispersión de luz y reflectancia es elevada, por lo que no se cumple que  $T \approx e^{-\alpha x}$ , por lo tanto, es necesario medir la reflectancia difusa. El modelo más utilizado para el estudio de reflectancia difusa en materiales no homogéneos es el propuesto por Kubelka-Munk [41]. Las peculiaridades geométricas de la muestra se unifican en un parámetro llamado coeficiente de dispersión ( $s$ ), que junto con el coeficiente de absorción dan origen a la reflectancia difusa ( $R_\infty$ ), la que se define como:

$$R_\infty = 1 + \frac{\alpha}{s} - \sqrt{\frac{\alpha}{s} \left( 2 + \frac{\alpha}{s} \right)} \quad (10)$$

La Ecuación (10) se resuelve mediante la transformada de Kubelka-Munk, obteniendo el análogo de la transformada de absorbancia:

$$F(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (11)$$

La relación  $\alpha/s$  se conoce como coeficiente de absorción difusa " $F(R)$ ". Con la medida de la reflectancia difusa es posible conocer el valor del coeficiente de absorción difusa mediante la Ecuación (11), y se procede a reemplazar en la Ecuación (7) para obtener el valor de  $E_g$ .

## 2.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante, DSSC

Las DSSC son dispositivos fotoelectroquímicos capaces de captar la radiación solar y transformarla en energía eléctrica a través de un proceso electroquímico. La generación de carga en este tipo de celdas se realiza en la interfaz semiconductor-colorante, cuando un  $e^-$  del HOMO (del inglés, *Highest Occupied Molecular Orbital*) del colorante es promovido al LUMO (del inglés, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e inmediatamente inyectado a la banda de conducción del semiconductor [42].

Una DSSC está constituida por tres componentes principales: fotoánodo, electrolito y contraelectrodo como se ilustra en la Fig. 4.

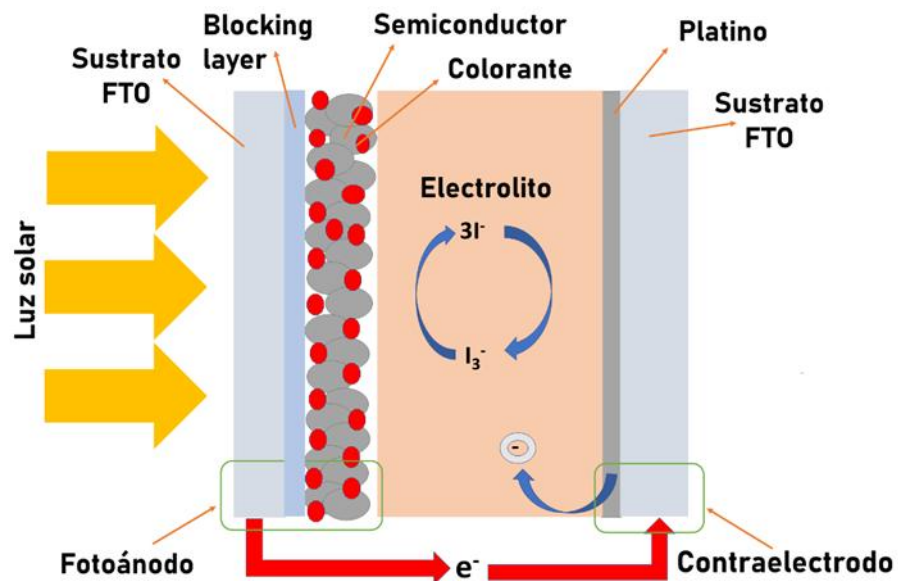


Fig. 4: Estructura típica de una DSSC (creación propia).

Cada uno de estos componentes cumple un rol específico en el funcionamiento de la celda:

- Fotoánodo

Consiste en un vidrio recubierto con una película transparente de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, del inglés *Fluorine-doped Tin Oxide*), sobre la cual se deposita una película porosa de un semiconductor. Esta capa se sensibiliza mediante un colorante organometálico, generalmente basado en complejos de rutenio, caracterizados por alta fotosensibilidad en el rango visible del espectro [43]. Es considerado el componente más significativo, ya que determina el rendimiento del dispositivo. Los fotoánodos, además, desempeñan dos papeles cruciales en el funcionamiento de la DSSC: (i) sirven como soporte para la adsorción de colorantes, y (ii) los electrones fotoexcitados son inyectados desde el colorante y transportados al circuito externo. Asimismo, es cada vez más común incorporar una capa compacta o “*blocking layer*” de TiO<sub>2</sub> entre el FTO y la película de semiconductor para limitar el contacto directo entre el electrolito redox y el sustrato conductor, reduciendo la recombinación, las fugas de corriente y, en consecuencia, aumentando la fotocorriente y el voltaje. Las mejoras en los fotoánodos tienen, por tanto, un impacto directo en el rendimiento fotovoltaico de las DSSC.

- Electrolito

La función principal del electrolito es regenerar el colorante después de la inyección de electrones a la banda de conducción (CB) del semiconductor, además de transportar la carga positiva hacia el contraelectrodo. Los electrolitos más utilizados están basados en el par redox  $I^-/I_3^-$ , debido a estabilidad química y conductividad iónica [44].

- Contraelectrodo

Consiste en una película delgada de catalizador, mayormente platino sobre un sustrato conductor. El uso de platino se debe a la elevada actividad electrocatalítica y estabilidad química, que permiten facilitar la reacción de

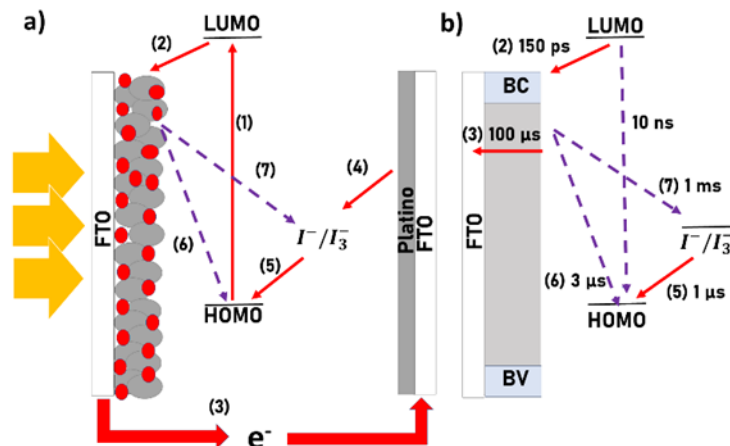
reducción del mediador redox presente en el electrolito. El electrolito reducido se difunde hacia el CE donde se produce una reacción de reducción entre los electrones externos y el electrolito [41].

El principio de funcionamiento de las DSSC comprende 5 etapas, tal como se muestra en la Fig. 5. A continuación, se describen cada una de ellas [43, 44]:

1. La luz solar ingresa a través del fotoánodo y es transmitida hasta las moléculas de colorante, donde se absorbe generando la fotoexcitación. Durante este estado, los  $e^-$  en las moléculas de colorante pasan desde el HOMO al LUMO. La desexcitación del  $e^-$  ocurre en aproximadamente 10 ns, por lo que la inyección debe ser más rápida para evitar recombinación.
2. Los  $e^-$  fotogenerados son transferidos a la BC del semiconductor, mientras las moléculas de colorante quedan en un estado oxidado. La inyección es termodinámicamente favorable porque el nivel excitado del colorante tiene un potencial más negativo que el borde de la BC, proceso que ocurre en torno a 150 ps, superando cinéticamente la desexcitación del colorante.
3. Los  $e^-$  son transportados a través del semiconductor y colectados por el contraelectrodo mediante un circuito externo formado a través del FTO. Este proceso ocurre en aproximadamente 100  $\mu$ s, condicionado por la morfología y calidad del semiconductor, y constituye la etapa clave para asegurar la transferencia eficiente de carga hacia el circuito externo.
4. Los  $e^-$  colectados en el contraelectrodo difunden en el electrolito, donde catalizan la reducción del triyoduro a yoduro. Este proceso ocurre en aproximadamente 10 ns, favorecido por la elevada actividad electrocatalítica del platino, y permite mantener el ciclo redox activo para la regeneración del colorante.

- El colorante oxidado se regenera mediante la donación de  $e^-$  del electrolito que contiene el par redox. Este proceso ocurre en aproximadamente  $1 \mu s$ , lo que le permite mantener al colorante disponible para nuevas excitaciones. De esta manera se asegura la continuidad del ciclo fotovoltaico sin transformaciones químicas permanentes en la celda.

De esta manera, se logra que el colorante pueda seguir absorbiendo fotones y así continuar convirtiendo luz en electricidad de manera cíclica sin generar transformaciones químicas permanentes en la celda [43]. Adicionalmente, durante este proceso, algunos  $e^-$  pueden migrar de la BC del semiconductor al nivel HOMO del colorante (6,  $\sim 3 \mu s$ ) o al electrolito (7,  $\sim 1 ms$ ), dando lugar a recombinaciones que afectan negativamente la eficiencia del dispositivo. Estas escalas temporales reflejan la competencia entre inyección, transporte y recombinación, y pueden variar significativamente según los materiales empleados en cada componente de la celda. La dinámica completa de estos procesos, junto con sus tiempos característicos, se ilustra en la Fig. 5b.



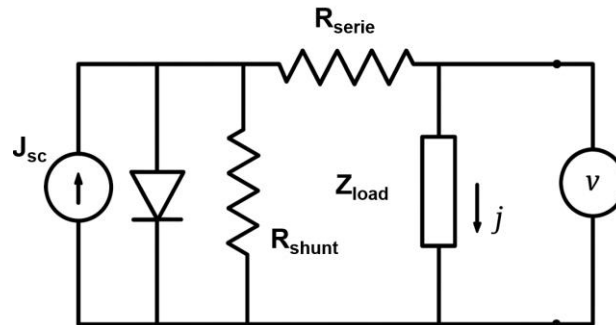
**Fig. 5:** a) Principio de operación y b) dinámica de transporte electrónico de una DSSC (creación propia).

Los procesos de recombinación en las DSSC no se restringen únicamente por pérdidas directas en las interfaces entre el semiconductor, electrolito y sensibilizador, sino que también están fuertemente condicionados por parámetros intrínsecos del semiconductor, como la movilidad electrónica y el tiempo de vida de los portadores. Una baja movilidad limita la difusión de los  $e^-$  a través de la red cristalina, mientras que un tiempo de vida corto aumenta la probabilidad de que estos se recombinen antes de ser colectados [45]. En términos cinéticos, se distinguen tres rutas principales de recombinación: el retorno de  $e^-$  desde la banda de conducción al HOMO del colorante oxidado ( $\sim 3 \mu\text{s}$ ), la transferencia hacia el electrolito oxidado ( $\sim 1 \text{ms}$ ) y las pérdidas internas asociadas a baja movilidad y tiempos de vida reducidos. Estos procesos compiten directamente con la inyección ( $\sim 150 \text{ps}$ ), el transporte ( $\sim 100 \mu\text{s}$ ) y la regeneración del colorante ( $\sim 1 \mu\text{s}$ ), afectando negativamente la eficiencia global de la celda. Para minimizar estas pérdidas y favorecer la transferencia de carga, se han establecido condiciones energéticas que deben cumplirse[44]:

- i) El nivel LUMO del colorante debe situarse por encima de la BC del semiconductor, asegurando la espontaneidad de la inyección electrónica.
- ii) El nivel HOMO del colorante debe encontrarse por debajo del potencial redox del electrolito, garantizando una regeneración rápida y eficiente.
- iii) El potencial redox del electrolito debe estar a un nivel de energía inferior al de la BC del semiconductor, evitando recombinaciones indeseadas en la interfaz.

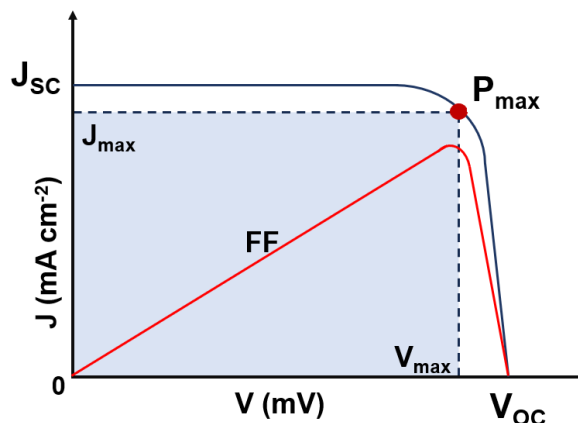
Estos procesos pueden describirse de manera simplificada a través del circuito equivalente mostrado en la Fig. 6, donde  $J_{sc}$  es la densidad de corriente fotogenerada, el diodo representa los procesos de recombinación,  $R_{shunt}$

representa las pérdidas de carga a través de la celda,  $R_{serie}$  la resistencia constante asociada a contactos y  $Z_{load}$  es la impedancia de la carga externa.



**Fig. 6:** Circuito equivalente de una DSSC [46].

El desempeño de una celda solar se evalúa mediante parámetros que incluyen la corriente fotogenerada, el voltaje, la potencia máxima entregada y la eficiencia de conversión de luz en energía eléctrica al ser irradiada con radiación solar visible. En la Fig. 7 se muestra la curva corriente voltaje (J-V), la que describe el comportamiento eléctrico del dispositivo bajo iluminación. La forma de la curva constituye una herramienta de diagnóstico: una traza más rectangular indica una adecuada extracción de cargas, mientras que una curvatura pronunciada o una pendiente elevada reflejan pérdidas asociadas a procesos de recombinación o a una alta resistencia en serie.



**Fig. 7:** Curva J-V de una celda solar.

A partir de esta curva se identifican parámetros fundamentales para evaluar el desempeño de la celda. La densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) corresponde a la corriente generada por unidad de área cuando la celda se encuentra bajo iluminación en condiciones de cortocircuito. Este parámetro está directamente relacionado con la eficiencia de absorción de luz por parte de las moléculas del colorante, la inyección de electrones hacia el semiconductor y los procesos de regeneración del colorante en su forma oxidada. El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) se define como la diferencia de potencial entre los electrodos de la celda bajo iluminación cuando no circula corriente, y está determinado por el equilibrio entre la generación de portadores de carga y su recombinación. En términos energéticos,  $V_{oc}$  surge de la diferencia en el potencial electroquímico, es decir, entre el nivel cuasi Fermi de los electrones en el semiconductor y el nivel cuasi Fermi de los huecos en el electrolito. Esta separación química establece el límite de  $V_{oc}$  [47, 48]. Otro parámetro clave para evaluar el rendimiento de una celda solar es el factor de llenado (FF, del inglés *fill factor*). Entrega una medida del aprovechamiento efectivo del área bajo la curva J-V, reflejando las pérdidas internas del dispositivo. Cuanto mayor sea el FF, más eficiente es la conversión de energía en la celda. Lo anterior se expresa matemáticamente en la Ecuación (12) [49]:

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (12)$$

Así, la eficiencia de conversión de energía de una celda solar,  $\eta$  (%), es el porcentaje de la energía solar absorbida en un dispositivo fotovoltaico, que se logra convertir en energía eléctrica. Esta se determina conociendo  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF, tal como muestra la Ecuación 13:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{ent}} = \frac{I_m V_m}{P_{ent}} = \frac{FF * I_{sc} V_{oc}}{P_{ent}} \quad (13)$$

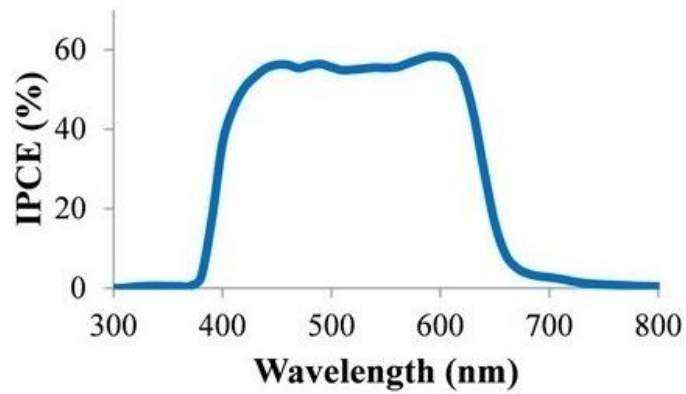
La potencia máxima de la celda solar ( $P_{max,}$ ) corresponde al valor máximo de potencia que puede entregar la celda bajo condiciones de iluminación, el cual resulta del producto entre la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia, tal como se expresa en la Ecuación 14:

$$P_{max} = I_{max} \times V_{max} \quad (14)$$

El IPCE, del inglés *Incident Photon to Converted Electron*, representa la proporción entre el número de electrones extraídos a través del circuito externo y el número de fotones incidentes sobre el dispositivo, para una longitud de onda específica, siendo un parámetro clave para evaluar el desempeño de una celda solar. Se calcula como el cociente entre la densidad de corriente de cortocircuito generada bajo iluminación monocromática,  $J_{ph}$  ( $\text{mAcm}^{-2}$ ), y el producto del flujo de fotones incidentes  $I$  ( $\text{mWcm}^{-2}$ ) por la longitud de onda  $\lambda$  (nm), tal como se expresa en la Ecuación (16) [50]:

$$IPCE (\%) = \frac{1240 \times J_{ph}}{\lambda \times I} \quad (16)$$

En la Fig. 8 se muestra esquemáticamente la variación porcentual de IPCE en función de  $\lambda$ , lo que da lugar a una curva conocida como espectro de IPCE. Idealmente, se busca que esta curva presente altos valores de eficiencia en el intervalo más amplio posible del espectro visible e infrarrojo cercano. Este espectro suele correlacionarse con el espectro de absorción del colorante, así como con la cantidad de moléculas de colorante adsorbida sobre el semiconductor. Además, refleja la eficiencia de inyección de electrones desde el colorante hacia la banda de conducción del semiconductor y posterior transporte a través del dispositivo.



**Fig. 8:** Espectro de IPCE.

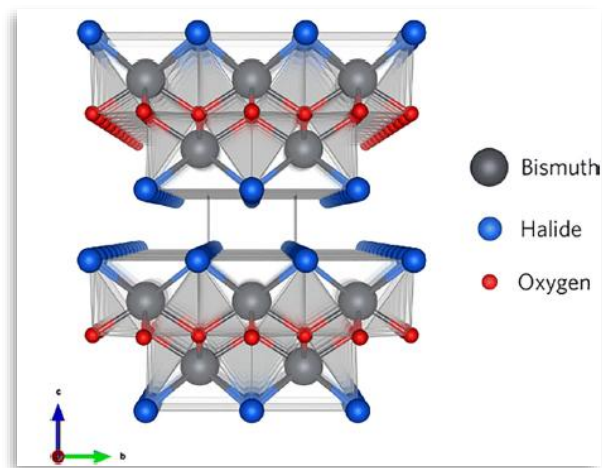
A partir de estos conceptos fundamentales, en los próximos capítulos se presenta el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral, desde la producción de polvos de BiOCl con morfología adecuada hasta la caracterización y optimización de las DSSC construidas a partir de estos polvos, incluyendo el proceso de producción de fotoánodos utilizando distintas estrategias.

# **Capítulo 3: Obtención de Polvos de BiOCl**

En este capítulo se describe el estudio sistemático de las condiciones necesarias para obtener polvos de BiOCl con morfologías jerarquizadas y crecimiento preferencial.

### 3.1. Estado del arte

Los oxihaluros de bismuto (BiOX, con X = I, Br o Cl) son una clase de materiales semiconductores fotoactivos y resistentes a la corrosión en medios acuosos. Como se muestra en la Fig. 9, estos compuestos presentan una estructura cristalina formada por capas de láminas de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  intercaladas con dobles placas de halógeno a lo largo del plano (001), los que se mantienen unidos a la estructura mediante fuerzas de van der Waals [51].



**Fig. 9:** Estructura cristalina del BiOCl [52].

Este tipo de estructura es responsable de la generación de un campo electrostático interno capaz de prolongar la vida de los portadores de carga e inhibir así su recombinación, lo que se traduce en una separación eficiente de pares electrón-hueco fotogenerados. Esta condición, además de sus

propiedades físicas y químicas, han otorgado a los BiOX el potencial para ser aplicados en procesos fotocatalíticos, sensores fotoelectroquímicos, biosensores, celdas de combustible, gestión ambiental y celdas solares inorgánicas [36, 53, 54]. Entre los BiOX, el oxiclورو de bismuto (BiOCl) ha recibido gran atención en procesos fotocatalíticos debido a la similitud con el TiO<sub>2</sub> [52]. Presenta una transición electrónica indirecta con amplia brecha de banda prohibida (3,2 - 3,5 eV [52, 55]) y un borde de absorción de luz cercano a los 360 nm [56], lo que garantizaría la transmisión de luz hacia las moléculas de colorante del fotoánodo si se utilizara en una DSSC. La estructura interna de las capas de [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> intercaladas por las dos placas de átomos de Cl induce el crecimiento del BiOCl a lo largo de un eje determinado [57], singularidad que facilita la separación y transporte eficiente de portadores de carga.

El BiOCl se caracteriza por su conductividad tipo n, con un nivel de BC situado a potenciales adecuados para la inyección de electrones desde la mayoría de los colorantes utilizados en DSSC, lo que lo hace compatible con el mecanismo de operación de las DSSC [58]. A estas propiedades se suma la capacidad de crecer en una amplia variedad de morfologías jerarquizadas, generalmente asociadas a grandes áreas superficiales [59], que incrementan el número de sitios activos disponibles y facilitarían la adsorción del colorante. Todas estas características convierten al BiOCl en candidato prometedor para sustituir al TiO<sub>2</sub> en las DSSC.

La obtención de BiOX se basa mayoritariamente en polvos a través de métodos químicos, tales como síntesis solvotermal, hidrottermal, coprecipitación, sol-gel y síntesis asistida por microondas [60, 61]. Con estas técnicas se ha reportado la obtención de diferentes morfologías, entre las que se encuentran microesferas [61], nanoalambres [62], nanohojas [63] y nanoestructuras jerárquicas con forma de flores [64].

En este sentido, se ha reportado que mediante síntesis solvotermal y coprecipitación es posible controlar la morfología y estructura del BiOCl solo ajustando los valores de pH. Algunas investigaciones han demostrado que a valores de pH ácidos (1-3) se logra controlar el crecimiento orientado en la dirección [001] y obtener nanohojas de diferentes espesores [63, 65].

El solvente empleado en la síntesis también influye en el resultado morfológico. En estudios sobre BiOI y BiOCl preparados por rutas hidrottermal y solvotermal, se ha utilizado agua, etanol, etilenglicol y glicerol. Los resultados muestran que la viscosidad del solvente afecta la difusión iónica y por tanto el crecimiento cristalino: solventes más viscosos favorecen la formación de nanohojas más delgadas, que pueden autoensamblarse y transformarse de morfologías laminares 2D a estructuras jerárquicas mesoporosas 3D [66, 67].

Por otra parte, polivinilpirrolidona (PVP) se ha empleado como reactivo de orientación en la síntesis de microesferas jerárquicas de BiOI. El PVP facilita la nucleación orientada, lo que induce un crecimiento anisotrópico de nanohojas, y actúa además como estabilizador al adsorberse en sus superficies mediante la coordinación de átomos de nitrógeno y oxígeno de los grupos polares de pirrolidona. Este mecanismo promueve la formación de arquitecturas esféricas 3D a partir del ensamblaje de nanohojas individuales [68].

Agentes directores de forma, como el etilenglicol [66] y PVP [68], son utilizados con frecuencia para modular la morfología. Sin embargo, estos aditivos orgánicos pueden bloquear sitios activos, afectando negativamente la adsorción de colorante si los polvos se utilizaran en DSSC, y a menudo requieren tratamientos posteriores a la síntesis para mitigar el posible impacto ambiental de los residuos líquidos [69]. Estudios recientes han manifestado preocupación respecto a la baja biodegradabilidad y acumulación de

surfactantes poliméricos en sistemas acuáticos [70, 71], los cuales alteran el ciclo del carbono orgánico, degradan la calidad del agua y representan riesgos de toxicidad para la vida marina [72]. Por lo tanto, evitar el uso de surfactantes no solo simplifica el proceso de síntesis, sino que también ofrece ventajas en términos de costo, compatibilidad ambiental y simplicidad. En consecuencia, el desarrollo de métodos de síntesis altamente eficientes, sostenibles y respetuosos con el ambiente se ha convertido en una prioridad creciente [73].

Por otro lado, el método de coprecipitación se presenta como una alternativa sencilla a la síntesis solvotermal, ya que permite llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente y en tiempos reducidos, ofreciendo ventajas como eficiencia energética, escalabilidad y bajo impacto ambiental [74]. En este sentido, se ha estudiado el uso de ácido acético como cosolvente para la síntesis de microesferas constituidas por el ensamblaje de nanoplacas [75] o microflores [76] de BiOCl, en este último caso tras 12 h de agitación.

Zhang et al. emplearon CTAC como agente director de forma y NaOH para ajustar el pH en el rango de 9 a 10, obteniendo nanoplacas de BiOCl mediante coprecipitación en un paso [77]. De manera similar, Martínez-de la Cruz et al. lograron aglomerados esféricos de BiOCl utilizando glicerol como solvente y manitol como agente complejante, manteniendo la solución a 100 °C durante 12 h [78]. Ahmed et al. estudiaron el efecto de la concentración de KCl en la síntesis, determinando la influencia en el crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [001] de las nanohojas de BiOCl [79]. A través de estos estudios se observa que, al evitar el uso de agentes complejantes y aditivos orgánicos, los tiempos de síntesis aumentan para lograr morfologías jerarquizadas, lo que representa una complicación futura en términos de escalabilidad y eficiencia productiva en un contexto de aplicación industrial.

La literatura señala que las propiedades fisicoquímicas de los solventes y de los agentes complejantes afectan directamente la solubilidad, la velocidad de

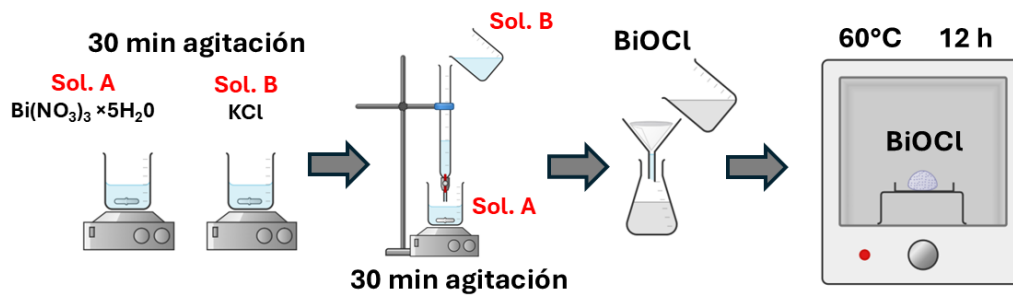
reacción y la difusión de los reactivos, factores que en conjunto determinan el mecanismo de crecimiento del material [66]. Ding et al. [63] demostraron que tanto la morfología como la estructura del BiOCl pueden controlarse ajustando el pH de la solución. En condiciones ácidas, el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  es completamente soluble, lo que posibilita la formación de la especie intermedia  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  [63]. En este contexto, el ácido acético actúa como cosolvente, facilitando una reacción instantánea entre el  $\text{Bi}^{3+}$ , el agua y el  $\text{Cl}^-$  a temperatura ambiente, lo que favorece la formación de núcleos de BiOCl en la solución e induce crecimiento preferencial a lo largo de la dirección [001] [65]. Ahmed et al. [79] reportaron que la variación en la concentración de KCl durante síntesis hidrotermales controla el crecimiento del BiOCl a lo largo de dicha dirección. De manera complementaria, Gao et al. [80], estudiaron el efecto de aumentar la concentración de ambos precursores,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y KCl, observando que a concentraciones de 0,03 mol de cada uno el solvente utilizado resulta insuficiente para coordinarse con el  $\text{Bi}^{3+}$ , afectando negativamente la cristalinidad del BiOCl obtenido

En este capítulo se aborda la síntesis de BiOCl con morfologías jerarquizadas y crecimiento preferencial en la dirección [001] mediante el método de coprecipitación, evaluando la influencia de distintos parámetros operacionales. Con el objetivo de obtener la morfología deseada, se evaluaron tres aspectos en ensayos preliminares: (i) el uso de etanol como solvente, seleccionado por la compatibilidad con condiciones de síntesis a temperatura ambiente, a diferencia de otros solventes como etilenglicol y glicerol, que requieren temperaturas elevadas para reaccionar con los precursores [66], (ii) el efecto del PVP como agente estabilizante, dado su rol reportado en la obtención de microesferas de BiOX [65]; y (iii) la influencia del pH en la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ . Una vez establecida la ruta de síntesis que permitió obtener microesferas de BiOCl bien definidas, el siguiente paso fue determinar las condiciones que favorecen el crecimiento preferencial en la dirección [001],

para lo cual se evaluó el efecto de la relación molar Bi:Cl, manteniendo constante la concentración del precursor de Bi y variando la de KCl. Finalmente, se planteó como ruta adicional el uso de HCl como precursor de Cl, ya que, según lo reportado por Ding et al. [63], a pH 0,3 este favorece un mayor crecimiento en el plano (001), evidenciado por una mayor intensidad relativa de picos en análisis de difracción de rayos X.

### **3.2. Desarrollo experimental**

Para la obtención de los polvos de BiOCl mediante coprecipitación, se empleó como procedimiento base la disolución de 0,1 M de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,0 %, Sigma Aldrich®) disueltos en solución de ácido acético ( $\geq 99$  %, Merck®) al 10 % v/v (precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ , solución A) y 0,1 M de KCl (99,0 %, Merck®) disueltos en agua desionizada (precursora de  $\text{Cl}^-$ , solución B), agitados por separado durante 30 min. A continuación, la solución precursora de  $\text{Cl}^-$  se añadió mediante goteo a la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ , mantenida bajo agitación constante. Una vez completada la mezcla, la solución resultante se agitó durante 30 min adicionales a temperatura ambiente para la total homogeneización. El material obtenido se separó mediante filtración por gravedad (papel filtro Munktell 393), se lavó repetidamente de forma secuencial con etanol, agua desionizada y una etapa final con etanol, empleando un volumen total aproximado de 300 mL, y se secó a 60 °C durante 12 h. Este procedimiento, representado esquemáticamente en la Fig. 10, se consideró como referencia para evaluar sistemáticamente el efecto de las distintas condiciones de síntesis mencionadas.



**Fig. 10:** Proceso de referencia para la obtención de polvos BiOCl.

A partir de este procedimiento base y considerando la literatura científica previamente discutida, se diseñó una estrategia experimental orientada a evaluar sistemáticamente el efecto de distintos parámetros de síntesis en la obtención de polvos de BiOCl, en concordancia con lo establecido en el objetivo específico 1 de esta investigación. Como se resume en el diagrama de flujo de la Fig. 11, el estudio se abordó en tres etapas: (i) estudios previos enfocados en la obtención de morfologías jerarquizadas, (ii) crecimiento de microesferas de BiOCl con orientación preferencial y (iii) polvo solvotermal utilizado con motivos comparativos.

Tal como se indica en el diagrama, los polvos obtenidos fueron analizados tanto en su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) como, estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX). Antes de realizar una caracterización en profundidad se obtuvieron películas mediante la técnica de *screen printing* con malla de 49 hilos/ cm, siguiendo el procedimiento reportado previamente en el grupo de investigación [81], en el cual se estudió el efecto de la temperatura de sinterizado en películas de BiOCl, evidenciándose cambios morfológicos asociados al proceso de deshalogenación. Este fenómeno se vuelve más pronunciado a temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ , conduciendo a la coexistencia de fases derivadas del BiOCl. En consecuencia, las películas se preparan a partir de una pasta

obtenida mezclando 0,5 g del polvo sintetizado con 0,4 g de PVP-K40, 0,7 mL de etanol y 0,3 mL de  $\alpha$ -terpineol, la cual se depositó sobre el sustrato y posteriormente se sinterizó a 400 °C durante 3 h. Una vez completado el proceso, si la película obtenida se mantenía íntegra y sin fracturas, se procedía a la siguiente etapa, enfocada en las modificaciones destinadas a promover el crecimiento preferencial del BiOCl.

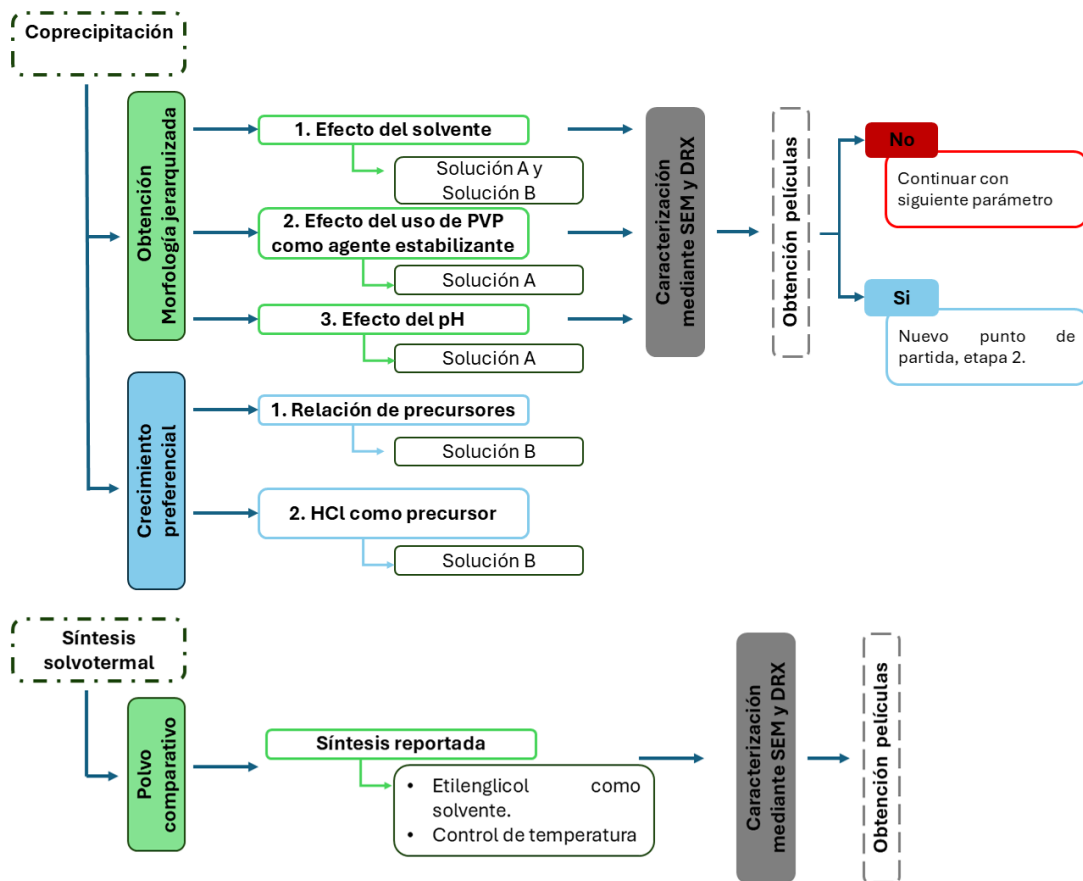


Fig. 11: Diagrama de flujo metodología experimental.

Tal como muestra la Fig. 11, para la obtención de la morfología jerarquizada, se evaluaron tres factores principales en la síntesis de BiOCl: el uso de etanol como solvente, la adición de PVP como agente estabilizante y el ajuste del pH de la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ .

Determinadas las condiciones experimentales que permitieron obtener microesferas de BiOCl, en la etapa siguiente se estudiaron dos rutas enfocadas a la obtención de crecimiento preferente en el plano (001), lo que se hizo mediante modificación de la solución B, estudiando: i) El efecto de la relación de precursores y ii) El uso de HCl como precursor de Cl<sup>-</sup>.

Con el objetivo de establecer una comparación entre los polvos obtenidos mediante coprecipitación en el marco de esta tesis, se incorporó un polvo adicional sintetizado por ruta solvotermal, previamente reportado en trabajos desarrollados por el grupo de investigación Rodríguez et al. [82]. Esta inclusión permite evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre la conformación y el desempeño de las películas y DSSC, que serán abordadas en los siguientes capítulos.

Los polvos de BiOCl, tanto los obtenidos por coprecipitación como el material de referencia sintetizado por vía solvotermal fueron analizados por SEM, para estudiar la morfología, utilizando un equipo TESCAN VEGA3 SBU EASYPROBE. Las fases cristalinas fueron estudiadas a través de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Rigaku Ultim IV con fuente de radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones fueron realizadas con un paso de 0.2°/min en un rango 2 $\Theta$  de 5 a 65° a 40 kV y 40 mA.

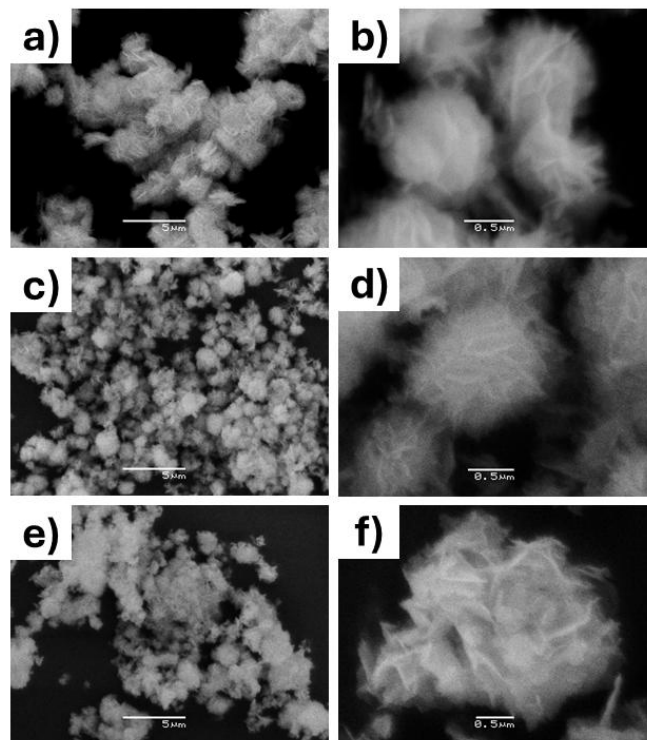
### **3.3. Resultados**

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a la obtención de polvos de BiOCl mediante la ruta de coprecipitación previamente descrita, entregándose en cada caso una breve descripción experimental para facilitar la comprensión.

### 3.3.1. Obtención de morfología jerarquizada

Como primer análisis, se estudió el uso de etanol como solvente. Para este estudio, la solución A se preparó disolviendo el precursor de Bi en 40 mL de una mezcla de ácido acético al 10 % v/v y etanol (99,5 %, Merck®). La solución B se preparó en 40 mL de etanol y agua desionizada, con concentraciones de 50, 62,5 y 75 % v/v de etanol, considerando la baja solubilidad del KCl en etanol absoluto (0,3 g/L [79]). Bajo estas condiciones se obtuvieron las muestras Et20, Et25 y Et30, correspondientes a 20, 25 y 30 mL de etanol en la solución B, respectivamente.

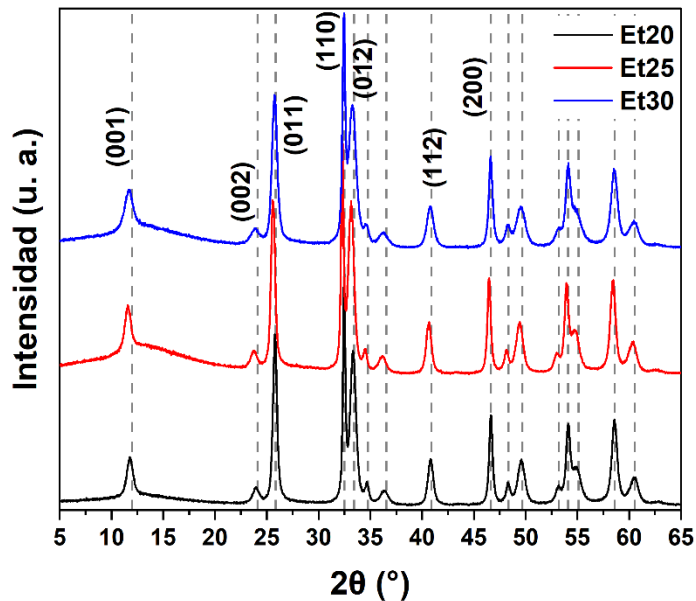
La Fig. 12 muestra la morfología de los polvos obtenidos a diferentes concentraciones de etanol. En todos los casos se observan arquitecturas jerarquizadas con ordenamiento irregular, conformadas por nanohojas que se entrelazan y apilan sin llegar a compactarse por completo. Para el polvo Et20 (Fig. 12a–b), se observa una morfología semejante a microesferas compuestas por láminas delgadas. Al incrementar la concentración de etanol, como en el polvo Et25 (Fig. 12c–d), las nanohojas adquieren un aspecto más grueso y definido, lo que confiere mayor compactación a las estructuras. Este efecto se acentúa en el polvo Et30 (Fig. 12e–f), donde el entrelazado de nanohojas da lugar a morfologías bien definidas con apariencia de microflores. En conjunto, las morfologías presentan tamaños promedio comprendidos entre 2 y 4  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 12:** Imágenes SEM obtenidas para los polvos: a-b) Et20, c-d) Et25 y e-f) Et30.

La Fig. 13 muestra los difractogramas obtenidos mediante DRX correspondientes a las muestras Et20, Et25 y Et30. Es posible apreciar que todas las muestras exhiben picos de difracción que pueden ser asignados a la fase tetragonal del BiOCl de acuerdo con la ficha ICDD PDF N° 06-0249. No se observan picos que puedan ser asignados a fases secundarias, lo que revela el alto grado de pureza cristalina de los materiales obtenidos. La relación de intensidad obtenidas entre  $I_{(001)}/I_{(110)}$  fue de 0,23 para Et20, 0,55 para Et25 y 0,64 para Et30. Si bien se observa un incremento gradual de esta razón con la concentración de etanol, los valores permanecen por debajo de los reportados en el patrón de referencia, lo que indica que el plano (110) continúa siendo el más expuesto en todas las muestras. En consecuencia, la variación en la concentración de etanol no induce modificaciones significativas en la orientación preferencial de los planos cristalinos del BiOCl.

Asimismo, se observa un leve ensanchamiento de los picos de difracción conforme aumenta la proporción de etanol en el medio de síntesis, lo cual sugiere una ligera reducción en el tamaño de los dominios coherentes de difracción o un incremento en la microdeformación de la red cristalina.



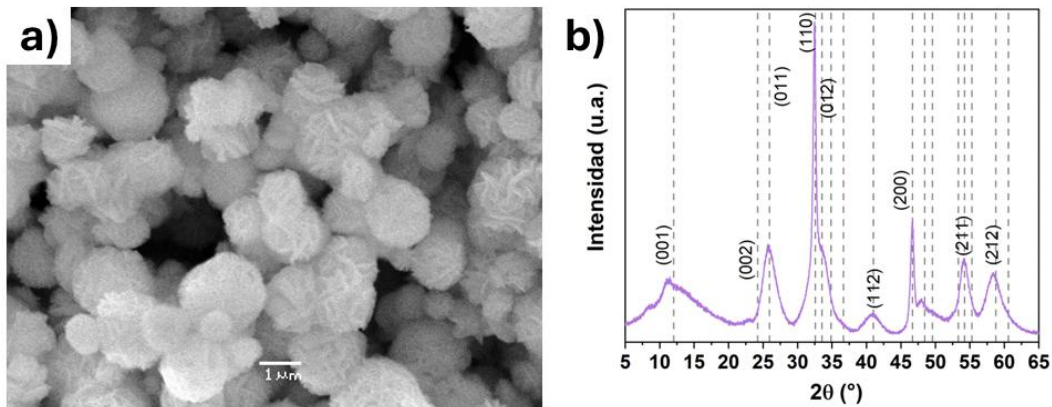
**Fig. 13:** Difractogramas de las muestras Et20, Et25 y Et30.

A estos polvos se les aplicó el ensayo de integridad de las películas, descrito en la sección de desarrollo experimental, en el cual se determinó un protocolo de sinterizado que evita la aparición de fracturas y reduce el proceso de deshalogenación que sufren los BiOX al ser sometidos a temperaturas elevadas [81]. Sin embargo, al aplicar dicho protocolo a las películas obtenidas a partir de los distintos polvos, se observaron fracturas con desprendimiento parcial, e incluso la pérdida total del material en algunos casos. Estas evidencias sugieren que los daños no se originan en el proceso térmico en sí, sino en el posible colapso de la morfología de partida de los polvos. Por ello, se decidió continuar el estudio incorporando PVP como agente estabilizante.

El análisis respecto de la influencia de usar PVP como agente estabilizante se realizó empleando PVP-K40 (40.000 mol wt, Sigma Aldrich®). Las

modificaciones se realizaron únicamente sobre la solución A (0,1 M de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disueltos en solución de ácido acético al 10 % v/v), mientras que las etapas posteriores de la síntesis se mantuvieron tal como se describieron en la Fig. 12. Después de 30 minutos de agitación de la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ , se añadieron 2 g de PVP-K40, manteniendo la agitación constante durante 1 h adicional hasta lograr una homogenización completa.

La Fig. 14a muestra la morfología del polvo de  $\text{BiOCl}$  sintetizado en presencia de PVP, donde se observa la obtención de microesferas compuestas de nanohojas ensambladas, con tamaños que varían entre  $\sim 1 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$ . La Fig. 14b presenta el difractograma de la muestra, el cual corresponde a la fase tetragonal del  $\text{BiOCl}$  de acuerdo con la ficha ICDD PDF N° 06-0249, con un evidente crecimiento preferencial en el plano (110). Estos resultados confirman el impacto del PVP en la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas, en concordancia con lo reportado por Yang et al. [83], quienes señalaron que la incorporación de este polímero afecta el espesor de las nanohojas y permite controlar el tamaño de las microesferas dentro del mismo rango (1–3  $\mu\text{m}$ ). El polvo no presenta fases secundarias, sin embargo, los picos de difracción presentan un ensanchamiento notorio. Lo anterior puede atribuirse al incremento en la viscosidad del medio de reacción provocado por la presencia de PVP. Este aumento en la viscosidad reduce la movilidad de los iones y moléculas precursoras, limitando los procesos de difusión necesarios para el crecimiento ordenado de los nanocristales [84]. En este contexto, el tiempo de agitación empleado tras la incorporación de los precursores (30 min) podría haber sido insuficiente para favorecer una cristalización completa del  $\text{BiOCl}$ , especialmente considerando que la presencia de PVP como agente estabilizante tiende a ralentizar la cinética de nucleación y crecimiento, requiriendo tiempos de síntesis más prolongados para obtener una estructura cristalina bien definida.



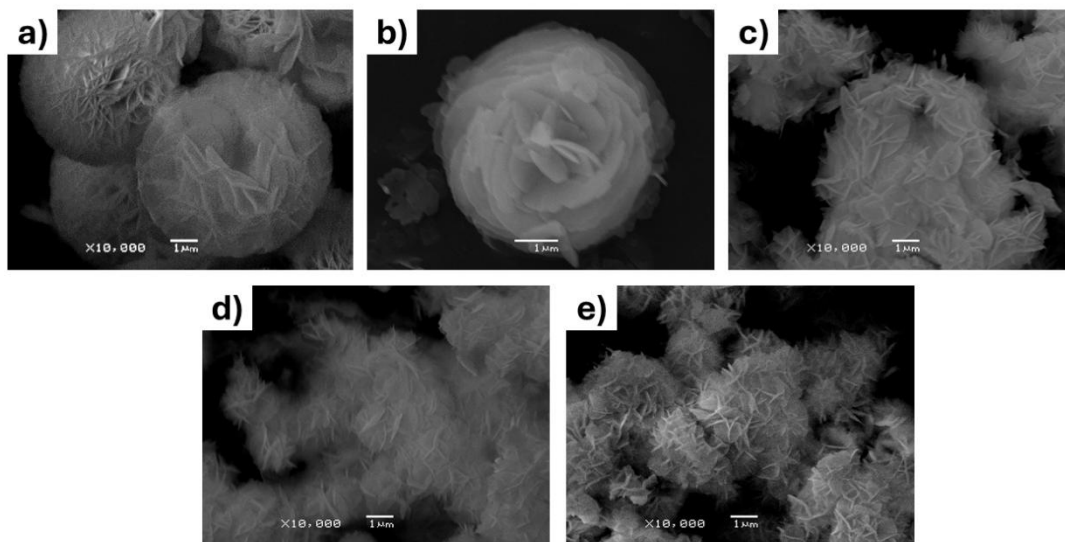
**Fig. 14:** Polvos de BiOCl: a) imagen SEM y b) difractograma.

Las películas fabricadas a partir de los polvos obtenidos presentaron desprendimiento tras el proceso de sinterizado al que fueron sometidas. En consecuencia, a pesar de haberse logrado la formación de microesferas con las características morfológicas esperadas, siguiendo el criterio de selección preestablecido, no se continuó la investigación por esta ruta.

El tercer factor evaluado para lograr la morfología deseada en los polvos y que esta se mantuviera en las películas fue el pH en la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ . En primer lugar, el precursor de  $\text{Bi}^{3+}$  se disolvió en ácido acético glacial, obteniéndose una solución con un pH de  $0,35 \pm 0,01$  (pH natural). Posteriormente, se evaluó el efecto de la dilución del medio ácido al preparar la solución con 10 mL de ácido acético y 30 mL de agua desionizada, manteniendo un pH similar ( $\sim 0,35$ ). A continuación, a partir de esta última solución se realizaron los ajustes de pH a valores de  $1 \pm 0,1$ ,  $2 \pm 0,1$  y  $3 \pm 0,1$  mediante la adición controlada de KOH 2 M (85 %, Merck®). De esta manera, se estudiaron en conjunto cinco condiciones de síntesis: (i) solo ácido acético glacial (pH 0,35), (ii) ácido acético glacial + agua (10 mL/30 mL, pH  $\sim 0,35$ ), (iii) pH 1, (iv) pH 2 y (v) pH 3.

En la Fig. 15a se presenta el polvo obtenido empleando exclusivamente ácido acético glacial, donde se observa la formación de microesferas bien definidas, compuestas por nanohojas ensambladas de un diámetro promedio de  $\sim 8 \mu\text{m}$ . Esta morfología contrasta con la obtenida al emplear 10 mL de ácido acético y 30 mL de agua ( $\text{pH} \sim 0,35$ ), mostrada en la Fig. 15b, en la que se observa una morfología bien definida en forma de microflor, compuesta por capas de nanohojas organizadas concéntricamente. Al aumentar el pH a 1 (Fig. 15c), se mantienen las arquitecturas jerárquicas tipo microflor, aunque con un orden de las nanohojas menos definido. A pH 2 (Fig. 15d), se continúa esta tendencia, observándose una progresiva pérdida de organización y una mayor dispersión de las nanohojas.

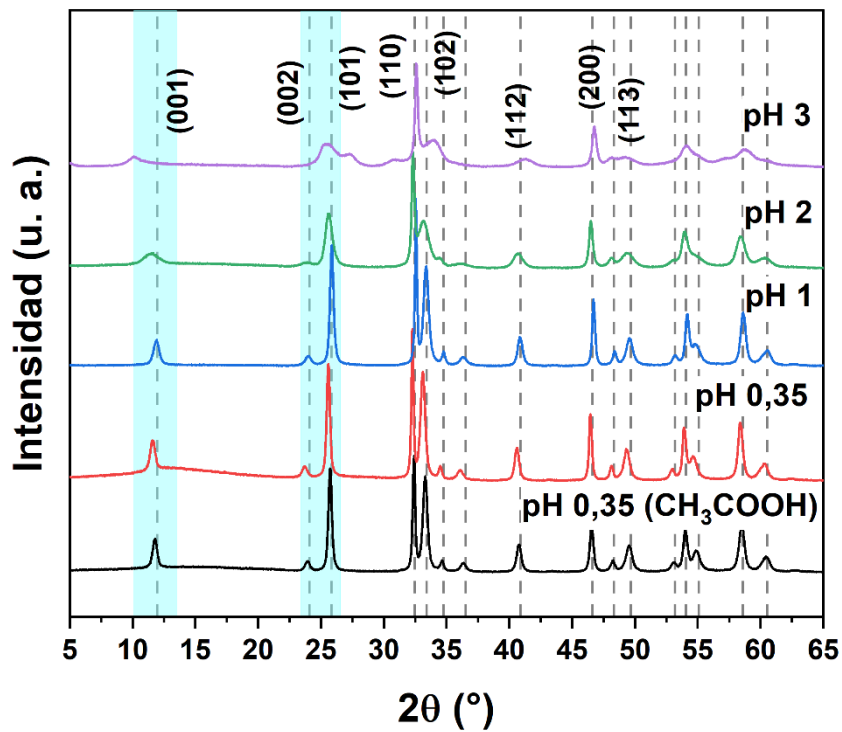
Finalmente, a pH 3 (Fig. 15e), se observa una pérdida significativa de la morfología de microflor, con la formación de aglomerados sin forma definida, constituidos por nanohojas distribuidas de manera aleatoria. Este comportamiento puede atribuirse al efecto del KOH utilizado para ajustar el pH, ya que diversos estudios han demostrado que la incorporación en concentraciones elevadas puede interferir en los mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino, favoreciendo la formación de estructuras menos ordenadas y con mayor grado de aglomeración [85, 86]. En particular, se ha reportado que el exceso de KOH altera la dinámica de autoensamblaje y la estabilidad superficial de los productos, desestabilizando el ensamblaje jerárquico, lo que contribuye a la pérdida de organización morfológica observada conforme aumenta la alcalinidad del medio.



**Fig. 15:** Imágenes SEM de los polvos obtenidos a pH: a) 0,35 (ácido acético glacial), b) 0,35 (10 mL de ácido acético), c) 1, d) 2 y e) 3.

Los patrones de difracción obtenidos para los distintos polvos se presentan en la Fig. 16 Independientemente del valor de pH, todas las muestras exhiben un patrón de difracción correspondiente a la fase tetragonal del BiOCl, de acuerdo con la ficha ICDD PDF N° 06-0249. Sin embargo, se observa una pérdida progresiva de cristalinidad con el aumento del pH, especialmente a partir de pH 2, donde los picos de difracción se ensanchan y disminuyen notablemente en intensidad, lo que sugiere una transición hacia un carácter parcialmente amorfo más que una reducción en el tamaño de cristalita. La relación de intensidades entre los planos  $I_{(001)}/I_{(110)}$  fue de 0,6 para pH 0,35 utilizando ácido acético glacial, 0,44 para pH 0,35; 0,26 para pH 1; 0,15 para pH 2 y 0,04 para pH 3, lo que indica un crecimiento preferencial en la dirección del plano (110), cuya intensidad disminuye progresivamente con el aumento del pH de la solución precursora. Se observa, además, un leve desplazamiento hacia ángulos menores en el plano (001) para la muestra sintetizada a pH natural (0,35), lo que podría atribuirse a tensiones residuales generadas por el ordenamiento compacto de las nanohojas, como se aprecia en la Fig. 15.

En particular, los picos asociados a los planos (001) y (101) muestran una notable atenuación a pH 3, donde además aparecen nuevos picos en  $27,47^\circ$  y  $31,09^\circ$ , que se corresponden con la fase tetragonal del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ICDD PDF N° 98-004-1764). Este comportamiento ha sido previamente asociado a la reducción en el espesor de las nanohojas en materiales con morfologías jerarquizadas, fenómeno claramente observado entre pH 0,35 y 2, y que tiende a acentuarse con el aumento del pH en el caso del  $\text{BiOCl}$  [63].



**Fig. 16:** Difractogramas de los polvos obtenidos a valores de pH 0,35, 1, 2 y 3.

En base a los resultados obtenidos, se observa que menores valores de pH en la solución precursora favorecen un ordenamiento morfológico más pronunciado de las nanoestructuras, evidenciado por la formación de microesferas bien definidas y organizadas. Este comportamiento se acompaña de patrones de difracción de rayos X con picos más intensos y definidos, lo que indica una mayor cristalinidad del  $\text{BiOCl}$  sintetizado bajo estas

condiciones. En consideración a estos resultados, se decidió emplear exclusivamente ácido acético glacial como medio de disolución del precursor de  $\text{Bi}^{3+}$ , omitiendo el uso de agua desionizada en la formulación de la solución A. Si bien esta modificación no produce variaciones significativas en la estructura cristalina ni en el crecimiento preferencial del plano (001), permite obtener una morfología jerarquizada más compacta y ordenada, en contraste con la disposición más abierta y aleatoria observada cuando se utilizan 10 mL de ácido acético diluido.

Con el polvo obtenido mediante el uso de ácido acético glacial se realizaron películas de control según lo preestablecido, las cuales se mantuvieron íntegras tras el proceso de sinterizado. Este resultado permitió validar la estabilidad del material bajo las condiciones empleadas, por lo que se decidió continuar utilizando este polvo en las siguientes etapas del estudio.

Con ello, se da por concluida la etapa preliminar orientada a establecer las condiciones adecuadas para la obtención de una morfología jerarquizada, definiendo esta modificación como punto de partida para el estudio de los parámetros que favorezcan el crecimiento preferencial del  $\text{BiOCl}$  en el plano (001), así como para la caracterización detallada de los nuevos polvos que se obtendrán a partir de este enfoque.

### **3.3.2. Crecimiento preferencial en el plano (001)**

Definida la ruta de síntesis que permite obtener microesferas de  $\text{BiOCl}$  bien definidas, el siguiente paso consistió en establecer las condiciones que favorezcan el crecimiento preferencial en el plano (001). Se estudiaron dos rutas enfocadas en la modificación de la solución B: modificación de la relación de precursores y la utilización de  $\text{HCl}$  como precursor de  $\text{Cl}^-$ .

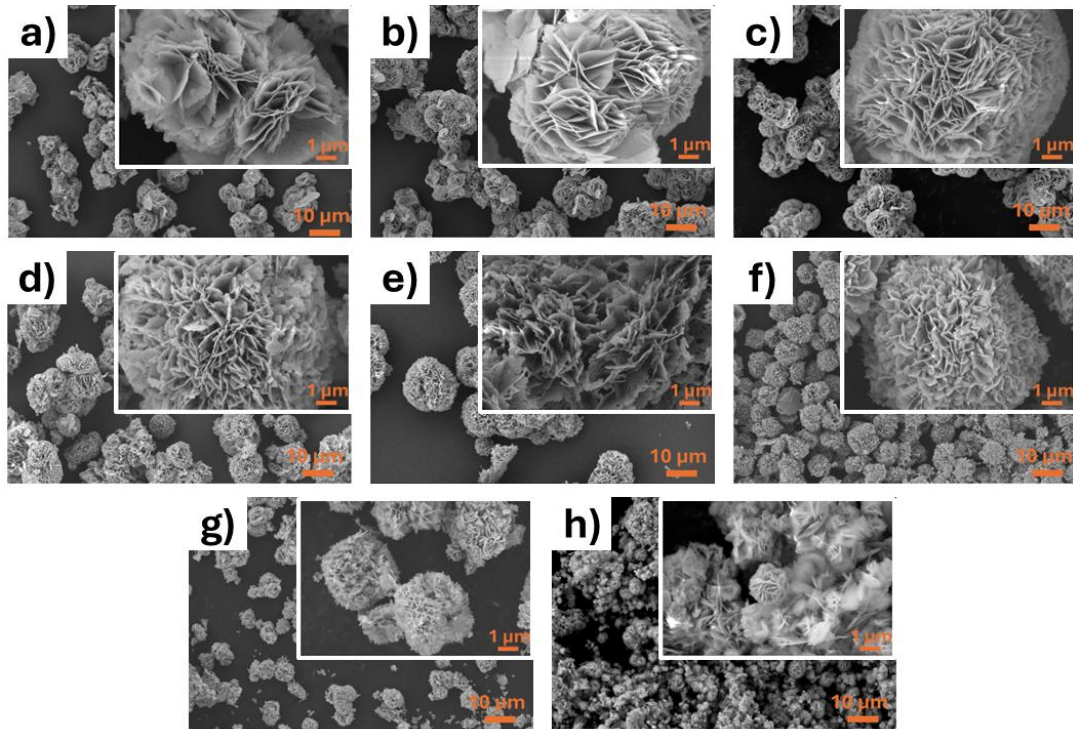
### i) Efecto de la relación de precursores

En esta parte del estudio solo se realizaron modificaciones en la preparación de la solución B, variando la cantidad de KCl disuelto en 40 mL de agua desionizada. El detalle de KCl utilizado en cada solución y la notación asignada a cada muestra se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Detalle de preparación de la solución B para la obtención de BiOCl.

<b>Masa (g)</b>	<b>Cantidad (mmoles)</b>	<b>Concentración (mmol)</b>	<b>Notación</b>
0,14	2	0,05	BiOCl-2
0,29	4	0,10	BiOCl-4
0,58	8	0,20	BiOCl-8
0,73	10	0,25	BiOCl-10
1,50	20	0,50	BiOCl-20
2,90	40	1,00	BiOCl-40
4,30	60	1,50	BiOCl-60
5,80	80	2,00	BiOCl-80

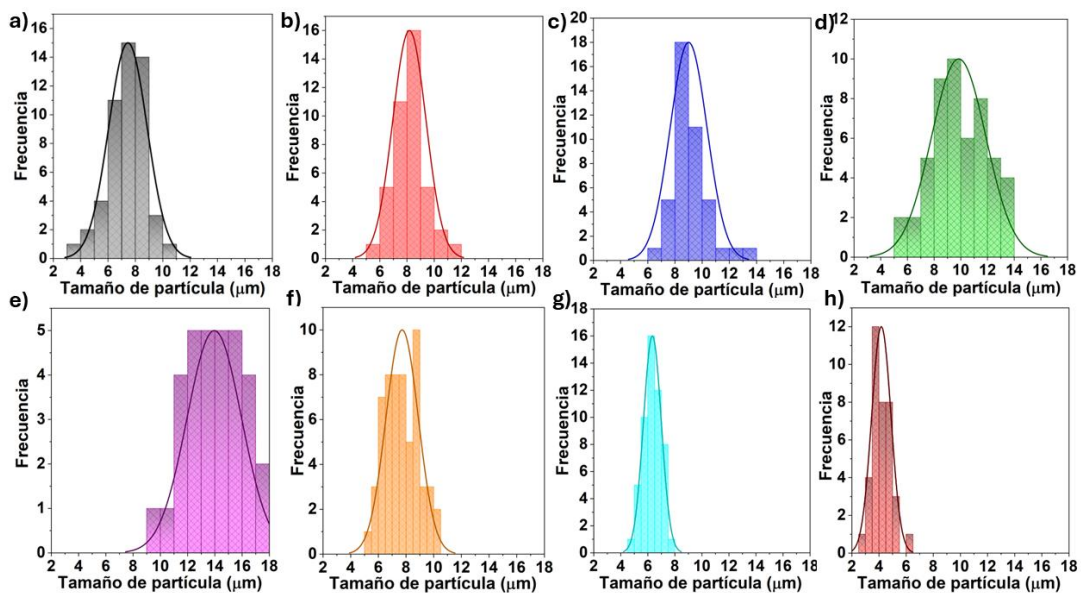
La Fig. 17 muestra la morfología de los polvos de BiOCl sintetizados variando la concentración de KCl. Como se observa, todos los polvos obtenidos presentan morfología de microesferas bien definidas, compuestas por nanohojas ensambladas, lo que confirma que el uso de ácido acético glacial como solvente permite la formación de estructuras jerárquicas, independientemente de la concentración de KCl empleada. Al aumentar la magnificación (insertos en cada una de las figuras), se aprecia que, conforme incrementa la concentración de KCl, se produce tanto una reducción en el tamaño de las nanohojas, como un aumento en la densidad dentro de cada microesfera. Este comportamiento da lugar a una transición progresiva desde una morfología jerárquica abierta hacia una más compacta, lo que sugiere que la concentración de KCl actúa como modulador del ensamblaje interno de las nanoestructuras.



**Fig. 17:** Imágenes SEM de los polvos: a) BiOCl-2, b) BiOCl-4, c) BiOCl-8, d) BiOCl-10, e) BiOCl-20, f) BiOCl-40, g) BiOCl-60, h) BiOCl-80.

La Fig. 18 presenta los histogramas de distribución de tamaño de las microesferas de BiOCl obtenidas mediante variación en la concentración de KCl. Se observa una evolución sistemática en el tamaño promedio de las microesferas, comenzando con valores cercanos a  $7 \pm 1 \mu\text{m}$  para la muestra BiOCl-2, alcanzando un máximo de aproximadamente  $14 \pm 1 \mu\text{m}$  en BiOCl-20, y posteriormente disminuyendo progresivamente hasta valores cercanos a  $4 \pm 1 \mu\text{m}$  en BiOCl-80. Este comportamiento sugiere que concentraciones intermedias de KCl favorecen el crecimiento de microesferas de mayor tamaño, posiblemente debido a una dinámica de nucleación más lenta y un ensamblaje con nanohojas de mayor tamaño como se observa en la Fig. 17. Para comprender este fenómeno, es necesario considerar el papel de la sobresaturación de KCl en el proceso de nucleación [87]. La velocidad de

nucleación depende fuertemente del grado saturación del sistema: a bajas concentraciones de KCl, la solución presenta una nucleación rápida y abundante que conduce a la formación de un gran número de partículas de menor diámetro. En cambio, a concentraciones intermedias la solución se aproxima a la saturación, lo que ralentiza la nucleación y permite un crecimiento más prolongado de los núcleos existentes, favoreciendo la formación de microesferas de mayor tamaño.

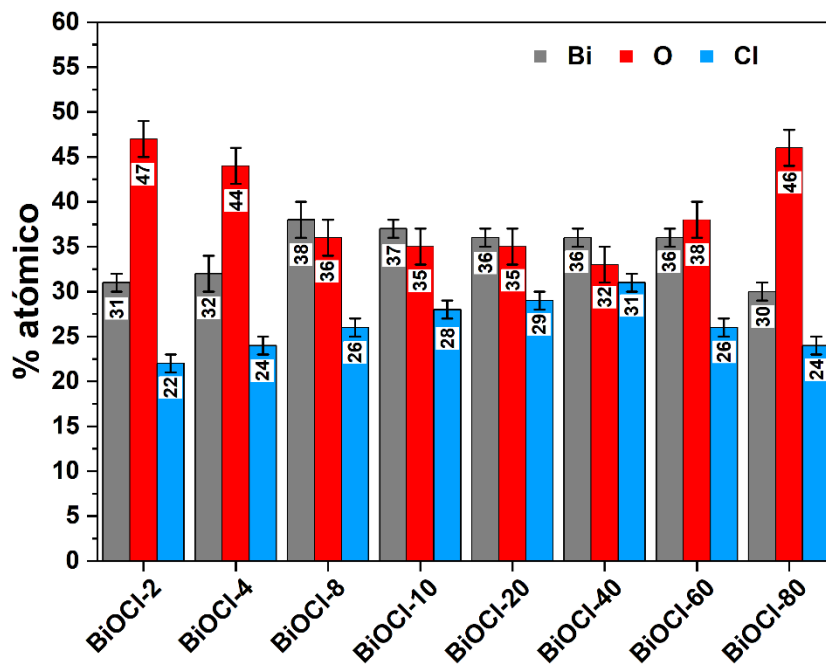


**Fig. 18:** Histogramas de los polvos: a) BiOCl-2, b) BiOCl-4, c) BiOCl-8, d) BiOCl-10, e) BiOCl-20, f) BiOCl-40, g) BiOCl-60, h) BiOCl-80.

Finalmente, a concentraciones elevadas de KCl, como en BiOCl-60 y BiOCl-80, la sobresaturación del sistema promueve nuevamente una nucleación masiva, reduciendo el tamaño promedio de las microesferas y aumentando su frecuencia. Estas partículas tienden a aglomerarse, dando lugar a estructuras más compactas y con menor orden jerárquico, como también se aprecia en la Fig. 17.

La composición química semicuantitativa de los polvos de BiOCl se resume en la Fig. 19. Se observa que todas las muestras presentan una deficiencia

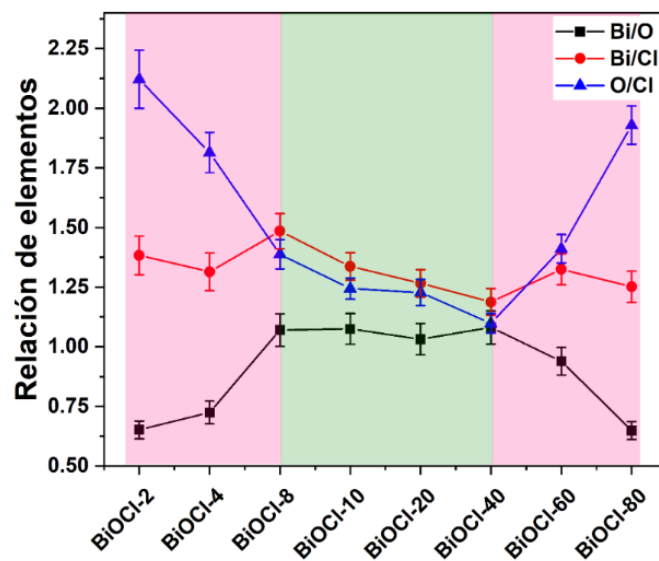
relativa de Cl respecto a la proporción estequiométrica esperada, aunque dicha deficiencia varía en función de la concentración de KCl utilizada durante la síntesis. Entre los distintos polvos obtenidos, la muestra BiOCl-40 presenta la relación atómica más cercana a la estequiometría ideal, con una proporción Bi:O:Cl de 1:0,9:0,9.



**Fig. 19:** Composición química semicuantitativa mediante EDS de los polvos obtenidos.

Con el fin de facilitar la interpretación de las tendencias observadas, la Fig. 20 presenta las relaciones atómicas Bi/O, Bi/Cl y O/Cl para los distintos polvos sintetizados, permitiendo distinguir tres regiones con comportamientos diferenciados. En la primera región, que abarca desde las muestras BiOCl-2 hasta las BiOCl-8, se observa que la relación Bi/Cl permanece prácticamente constante, lo que sugiere que el KCl añadido permite la incorporación de Bi y Cl. Asimismo al analizar las otras dos relaciones, se observa que la relación O/Cl disminuye progresivamente, mientras que la relación Bi/O aumenta, lo

que indica que, a medida que se incrementa la concentración de KCl, se favorece la incorporación relativa de Cl y Bi en la estructura del BiOCl. Este comportamiento revela que, en esta región, el reactivo limitante es precisamente el KCl, ya que el aumento favorece la formación de BiOCl mediante una mayor disponibilidad de Cl<sup>-</sup> para coordinar con Bi<sup>3+</sup>, sin alterar la proporción entre ambos elementos.



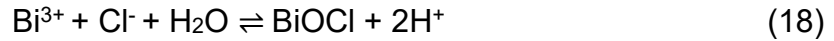
**Fig. 20:** Tendencias de relaciones de elementos de los polvos de BiOCl.

En la segunda región, correspondiente a las muestras entre BiOCl-8 y BiOCl-40, se observa una estabilización en la relación Bi/O, mientras que las relaciones Bi/Cl y O/Cl disminuyen gradualmente. Este patrón sugiere que, aunque el contenido de cloro continúa aumentando, lo hace de forma más moderada, lo que podría reflejar un proceso de saturación en la incorporación de Cl<sup>-</sup>. La estabilización parcial de las relaciones atómicas podría estar asociada al llenado progresivo de vacantes aniónicas dentro de la red

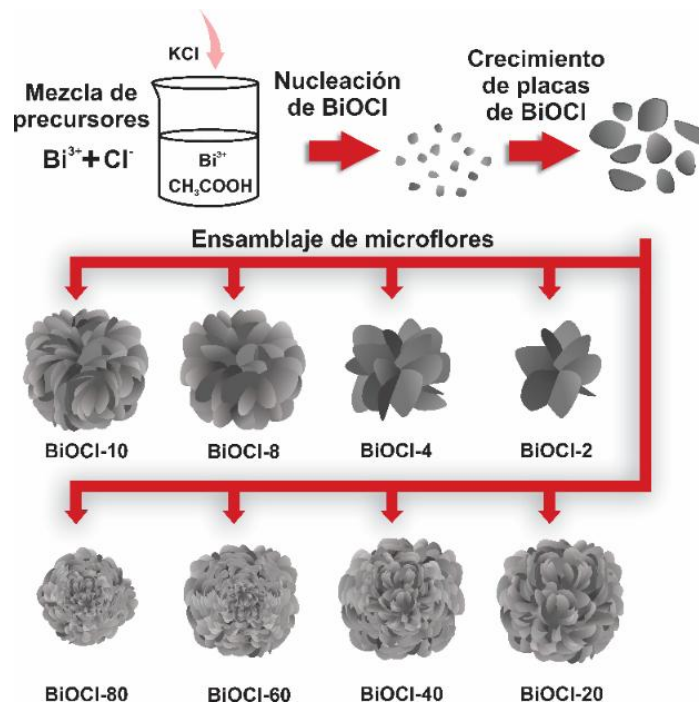
cristalina, acercándose a una composición más próxima a la estequiometría ideal [88].

Finalmente, en la tercera región, correspondiente a las muestras BiOCl-60 y BiOCl-80, se observa una disminución en la relación Bi/O y un aumento en O/Cl, lo que evidencia una desviación respecto de la estequiometría ideal del BiOCl. Esta tendencia puede atribuirse al exceso de Cl<sup>-</sup> disponible en el medio de reacción a altas concentraciones de KCl, el cual puede estar modificando la cinética de precipitación y dificultar la coordinación eficiente entre Bi<sup>3+</sup>, durante la formación del compuesto. Bajo estas condiciones, la elevada actividad de cloruros en la solución puede promover una nucleación rápida y desordenada, generando productos en los que la incorporación de aniones en la red cristalina es irregular. Como consecuencia, se obtienen composiciones desviadas de la proporción Bi:O:Cl esperada, acompañadas de una pérdida de orden estructural y, potencialmente, la formación de defectos cristalinos o fases secundarias, cuya presencia podría evidenciarse mediante las mediciones de DRX.

Dados los cambios en la morfología y la relación estequiométrica observados con el aumento del contenido de KCl, la Fig. 21 muestra una propuesta para el mecanismo de formación de las microsferas de BiOCl. La figura esquematiza las etapas claves del proceso: la mezcla de precursores, nucleación de BiOCl, crecimiento de nanohojas y autoensamblaje en forma de microsferas. El uso de ácido acético como disolvente favorece la disociación del Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, creando un entorno ácido (pH 0,35) que limita la hidrólisis de Bi<sup>3+</sup>. [89]. A este pH, el ácido permanece mayoritariamente protonado, impidiendo la formación de complejos. En estas condiciones, el Bi<sup>3+</sup> permanece disponible en solución para reaccionar con Cl<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O a temperatura ambiente [90], facilitando la nucleación y crecimiento de las nanohojas de BiOCl, según la Ecuación (18).



Esta estabilización inicial explica la aparición retardada del característico color blanco asociado a la precipitación de BiOCl, evidenciando un proceso de nucleación más lento y controlado. Una vez iniciada la formación de los núcleos, las condiciones ácidas del medio favorecen el crecimiento direccional de las nanohojas, cuya organización posterior se ve promovida por interacciones electrostáticas entre las superficies cargadas y los protones adsorbidos, contribuyendo al autoensamblaje ordenado observado experimentalmente [63, 65].



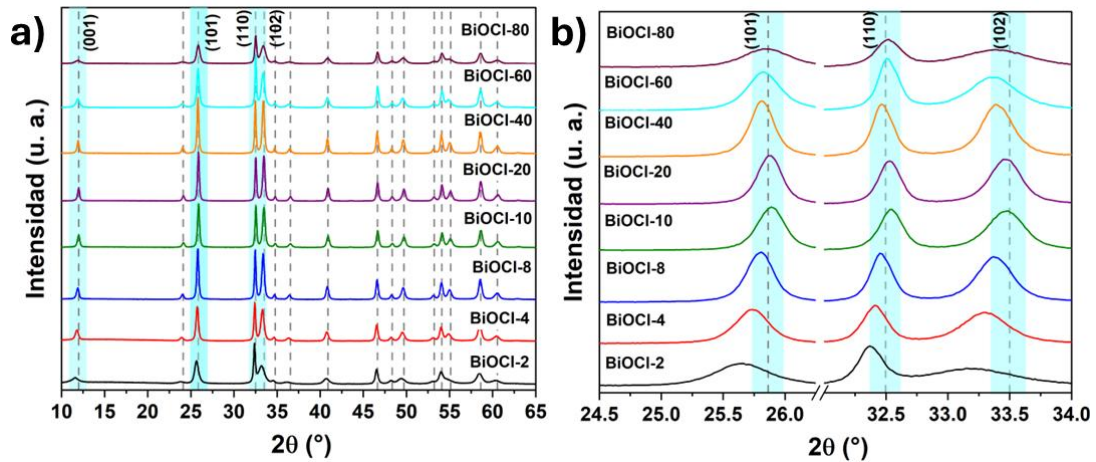
**Fig. 21:** Mecanismo de crecimiento propuesto de las microesferas de BiOCl.

La concentración de  $\text{KCl}$  afecta directamente al número y tamaño de las nanohojas formadas durante la síntesis, al modificar el equilibrio entre los procesos de nucleación y crecimiento. Una mayor disponibilidad de  $\text{Cl}^-$  favorece la nucleación inicial de BiOCl, promoviendo la formación de un mayor

número de núcleos pero limitando el crecimiento posterior de cada uno debido a la rápida saturación de sitios de coordinación con  $\text{Bi}^{3+}$  disponible, dando lugar a nanohojas de menor tamaño [91]. Estos resultados sugieren que la concentración de  $\text{Cl}^-$  desempeña un papel clave en la regulación tanto del tamaño de las nanohojas como de la transición morfológica desde una estructura abierta en forma de flor a microesferas con una disposición más densa y compacta.

En la Fig. 22a se presentan los difractogramas de los polvos de BiOCl sintetizados con distintas concentraciones de KCl. Todos los picos corresponden a la fase tetragonal del BiOCl (ICDD PDF N° 06-0249), sin evidencia de fases cristalinas secundarias. A medida que aumenta la concentración de KCl, se observa un incremento progresivo en la intensidad y definición de varios planos cristalográficos, lo que indica una mejora en el orden estructural del material. Este aumento es particularmente notable en los planos (101), (102) y (110), mientras que el plano (001) no muestra variaciones significativas en la intensidad. La evolución de la relación  $I_{(101)}/I_{(110)}$ , resumida en la Tabla 2, revela una clara transición en la orientación preferencial del BiOCl. En las muestras obtenidas con bajas concentraciones de KCl, el crecimiento se orienta principalmente hacia el plano (110), en concordancia con el patrón de referencia de la fase tetragonal. Sin embargo, al aumentar la concentración de KCl hasta valores intermedios (BiOCl-8 a BiOCl-40), se observa un cambio hacia una orientación preferencial en el plano (101). Este comportamiento confirma que una mayor disponibilidad de  $\text{Cl}^-$  modifica la cinética de crecimiento, favoreciendo la exposición de los planos (101). No obstante, cuando la concentración de KCl sigue aumentando (BiOCl-60 y BiOCl-80), la orientación vuelve a desplazarse hacia el plano (110). En estas condiciones, la elevada concentración de  $\text{Cl}^-$  afecta la direccionalidad del crecimiento y promueve una disposición más aleatoria de los planos

cristalográficos. De esta manera, el material tiende a recuperar la orientación inicial hacia el plano (110).



**Fig. 22:** a) Difractogramas de los polvos de BiOCl obtenidos variando la cantidad de KCl, b) posición 24,5-34°.

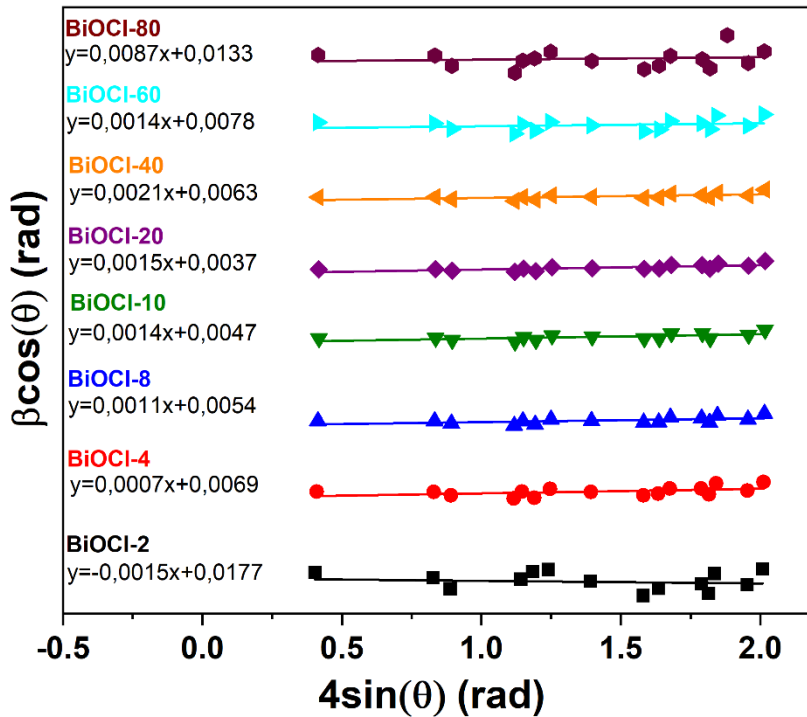
Para una inspección más detallada de los desplazamientos de los picos de difracción y los cambios en las intensidades, la Fig. 22b muestra que, a bajas concentraciones de KCl y hasta la muestra BiOCl-20, se produce un desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores, lo que sugiere tensiones uniformes de compresión en la red cristalina. Este comportamiento puede estar relacionado con un aumento progresivo del contenido de Cl<sup>-</sup> en la estructura del BiOCl, lo que favorece el crecimiento de cristalita y reduce la posible fase amorfa obtenida en las primeras etapas de crecimiento. Sin embargo, a partir de BiOCl-40 en adelante, se observa una inversión en esta tendencia: los picos comienzan a desplazarse hacia ángulos menores. Este comportamiento sugiere una reaparición de tensiones de compresión y una posible reducción en el tamaño de cristalita, asociados a los cambios en la dinámica de crecimiento observadas. Esta reversión en el corrimiento angular demuestra que existe una ventana óptima de concentración de KCl para lograr una estructura ordenada y estequiométrica,

y que, al sobrepasarla, se compromete la estequiometría y calidad cristalina del BiOCl obtenido.

Para determinar la razón del desplazamiento y ensanchamiento de los picos observado en la Fig. 22b, se calculó el tamaño de cristalita utilizando la relación de Williamson-Hall (W-H), calculando también las posibles tensiones residuales en los polvos de BiOCl según la Ecuación (19) [92]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (19)$$

donde  $D$  es el tamaño medio de cristalita,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (0,154056 nm),  $K$  es el factor de forma (0,75 para las nanohojas [93]),  $\beta$  es el ancho a la mitad de la altura de los picos de difracción (FWHM del inglés *full width at half maximum*),  $\varepsilon$  es la tensión de la red y  $\theta$  el ángulo de difracción. La Fig. 23 muestra los gráficos W–H correspondientes a los polvos de BiOCl obtenidos con distintas concentraciones de KCl. En cada caso, se representa la recta obtenida a través del ajuste lineal de la relación entre  $\beta \cos(\theta)$  y  $4 \sin(\theta)$ . Este análisis permite diferenciar la contribución del tamaño de cristalita y de la deformación al ensanchamiento de los picos de difracción. La pendiente de cada recta se asocia a la tensión interna de la red cristalina, mientras que la ordenada al origen corresponde al tamaño promedio de cristalita. Los valores calculados se resumen en la Tabla 2.



**Fig. 23:** Gráfico de Williamson-Hall (W-H) de los polvos de BiOCl obtenidos con distintas concentraciones de KCl.

Se observa una transición significativa en la organización cristalina de las muestras de BiOCl en función de la concentración de KCl. El tamaño de cristalita aumenta progresivamente desde BiOCl-2 hasta alcanzar un máximo en BiOCl-40, lo que indica la formación de dominios cristalinos de mayor extensión. No obstante, a partir de BiOCl-60, el tamaño de cristalita disminuye nuevamente, alcanzando 12,1 nm en BiOCl-80. Paralelamente, el aumento sostenido del contenido de Cl<sup>-</sup> en la red cristalina se refleja en la evolución de las microtensiones: desde valores negativos en BiOCl-2, indicativos de una compresión de la red asociada a vacancias de Bi y Cl (ver relación entre elementos en la Fig. 20), hacia valores positivos en las muestras con mayor concentración de KCl. Estos últimos revelan el desarrollo de tensiones de tracción vinculadas a la redistribución de cargas y a la distorsión de la red inducida por el llenado progresivo de vacancias. En este sentido, la

incorporación adicional de Cl<sup>-</sup> genera distorsiones en la red cristalina. En particular, Radón et al. [94] reportaron que la inserción parcial de Cl<sup>-</sup> libre entre las capas cargadas positivamente del BiOCl, sin alterar su número, se asocia con un incremento en la intensidad del pico (101). Este proceso produce una expansión local de la red y la aparición de tensiones de tracción, coherentes con los valores obtenidos mediante el análisis de Williamson–Hall.

**Tabla 2:** Parámetros estructurales de los polvos de BiOCl sintetizados con distintas concentraciones de KCl.

<b>Muestra</b>	<b>I<sub>(101)</sub>/ I<sub>(110)</sub></b>	<b>D (nm)</b>	<b>Microtensiones (10<sup>-3</sup>)</b>
<b>BiOCl-2</b>	0,67±0,02	11±3	-1,51±0,06
<b>BiOCl-4</b>	0,89±0,04	17±4	0,69±0,08
<b>BiOCl-8</b>	1,01±0,01	22±4	1,08±0,09
<b>BiOCl-10</b>	1,02±0,01	25±3	1,43±0,08
<b>BiOCl-20</b>	1,03±0,02	30±4	1,46±0,06
<b>BiOCl-40</b>	1,01±0,02	38±3	2,06±0,08
<b>BiOCl-60</b>	0,96±0,01	25±4	1,57±0,09
<b>BiOCl-80</b>	0,94±0,02	12±3	0,87±0,08

Además de lo mencionado, no se puede descartar que este desequilibrio estructural contribuya al desarrollo de tensiones residuales, no solo por la incorporación progresiva de Cl<sup>-</sup>, sino también por el autoensamblaje de un mayor número de nanohojas de las microesferas. Este proceso de apilamiento laminar puede inducir anisotropías locales que generan distorsiones adicionales en la red cristalina, especialmente en las zonas de interfase entre hojas. En consecuencia, la acumulación de tensiones residuales podría ser el resultado combinado de efectos químicos (incorporación de Cl<sup>-</sup>) y morfológicos (densidad de nanohojas), lo que refuerza la necesidad de considerar tanto la composición como la arquitectura interna de las

microestructuras al interpretar los parámetros obtenidos por análisis de Williamson-Hall.

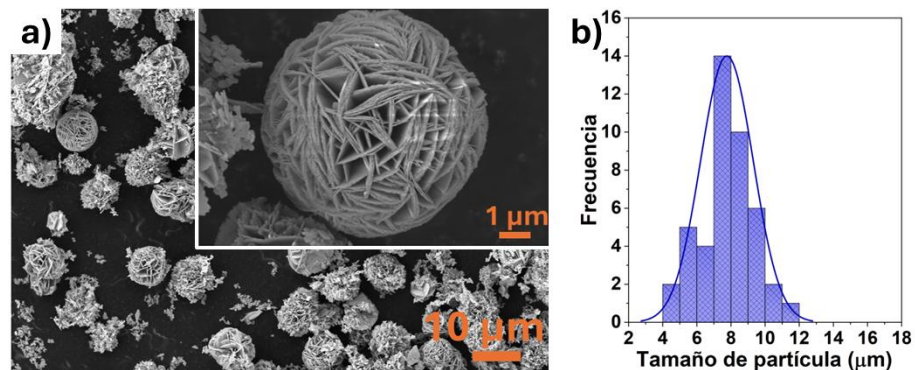
Cabe señalar que, si bien el objetivo específico de este capítulo contemplaba la obtención de polvos con crecimiento preferencial en el plano (001), los resultados de la caracterización estructural revelaron que la muestra BiOCl-40 presenta una orientación en el plano (101). Esta desviación respecto del objetivo inicial se atribuye a las condiciones de síntesis empleadas, las cuales favorecen el ensamblaje de nanohojas con apilamiento paralelo al plano (101). No obstante, se seleccionó esta muestra para los estudios posteriores debido a que presenta morfología jerarquizada de microesferas bien definidas, estequiometría cercana a la ideal, alto grado de cristalinidad y mayor tamaño de cristalita (D), lo que la convierte en una candidata para la fabricación de películas. En función de estas propiedades, se procedió a la obtención de películas, las cuales conservaron la integridad estructural tras el proceso de sinterizado. Este resultado demuestra que, mediante esta ruta de síntesis, es posible obtener películas basadas en microesferas de BiOCl que preservan la estabilidad morfológica incluso después del tratamiento térmico, aun cuando no se haya alcanzado el crecimiento preferencial en el plano (001) originalmente buscado.

## ii) Uso de HCl como precursor de $\text{Cl}^-$

Según los resultados obtenidos, y con el fin de profundizar en la relación entre las condiciones de síntesis y la orientación cristalográfica del BiOCl, se llevó a cabo una etapa complementaria en la que se reemplazó el precursor de  $\text{Cl}^-$  por HCl. Este cambio condujo a una disminución aún mayor del pH de la solución, alcanzando valores cercanos a 0,1, lo que permitió explorar un entorno fuertemente ácido orientado a promover la formación de morfologías jerarquizadas con orientación preferencial en el plano (001). Para esta etapa, la solución B se preparó disolviendo 2 mL de HCl (37 %, Sigma Aldrich®) en

agua desionizada, completando el volumen final a 40 mL, lo que corresponde a una concentración de 0,6 M.

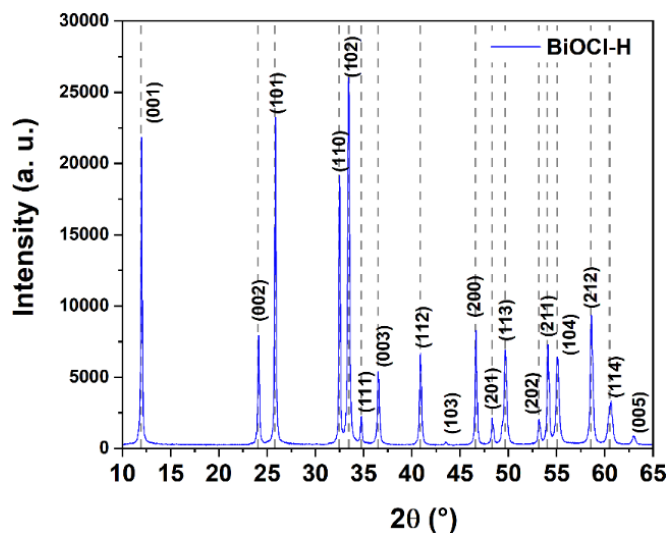
En la Fig. 24a se muestra la morfología del polvo de BiOCl obtenido utilizando HCl como precursor de Cl<sup>-</sup> denominado BiOCl-H, donde se observa que el material está compuesto por microesferas bien definidas, resultado del ensamblaje jerarquizado de nanohojas. A mayor magnificación, se aprecia la organización interna de las nanohojas. El histograma presentado en la Fig. 24b indica la distribución del diámetro de las microesferas es de  $8 \pm 1 \mu\text{m}$ .



**Fig. 24:** Polvo obtenido utilizando HCl como precursor de Cl<sup>-</sup>: a) micrografías y b) histograma.

El análisis químico semicuantitativo mediante EDS revela una composición de  $29 \pm 1 \%$  de Bi,  $46 \pm 2 \%$  de O y  $25 \pm 1 \%$  de Cl, en porcentaje atómico, lo que corresponde a una relación Bi:O:Cl de 1:1,6:0,8. Si bien la proporción Bi/Cl se aproxima a la estequiometría ideal del BiOCl, el exceso de oxígeno podría estar asociado a la presencia de vacancias de Cl<sup>-</sup> en la red cristalina, que generan un desbalance aniónico compensado por especies oxigenadas. Esta interpretación ha sido reportada en estudios previos sobre materiales laminares basados en BiOCl, donde se ha demostrado que la deficiencia de Cl<sup>-</sup> puede inducir la incorporación adicional de O, tanto estructural como superficial [95].

En relación con las características estructurales, la Fig. 25 muestra el difractograma correspondiente al polvo obtenido, en el cual se observan picos de gran intensidad y definición que pueden atribuirse a la fase tetragonal del BiOCl (ICDD PDF N° 06-0249), evidenciando una alta cristalinidad y ausencia de fases secundarias. Cabe señalar, que a pesar de que los picos se encuentran centrados respecto a las posiciones de referencia, lo que sugiere una correcta formación estructural, el análisis químico indica un ligero déficit de Cl y un exceso de O. Esta desviación composicional no parece inducir distorsiones apreciables en la red, lo que sugiere que el sistema compensa parcialmente el desequilibrio mediante defectos puntuales o vacancias aniónicas, manteniendo la estabilidad estructural general del BiOCl.



**Fig. 25:** Difractograma del polvo de BiOCl usando HCl como fuente de Cl.

Este efecto se atribuye al medio fuertemente ácido, que inhibe el crecimiento aleatorio de los cristales y genera un crecimiento preferentemente a lo largo de ciertas direcciones, en particular el plano (001). Para el polvo obtenido, la

relación  $I_{(001)}/I_{(110)}$  alcanza un valor de 1,14, lo que indica un crecimiento altamente orientado en el plano (001) [96-98].

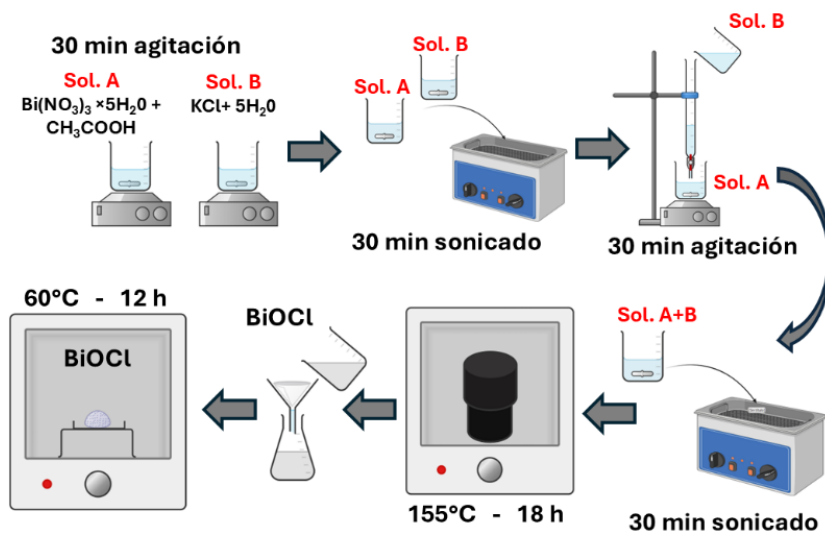
Al igual que en los polvos previamente analizados, se aplicó el método de W-H para determinar el tamaño de cristalita y las microtensiones presentes en el material. Se obtuvo un  $D$  de  $39 \pm 2$  nm, lo que confirma la elevada cristalinidad del polvo obtenido, junto con microtensiones del orden de  $2,01 \times 10^{-3}$ . Aunque no se observaron desplazamientos en las posiciones de los picos de difracción, el ensanchamiento de estos sí refleja la presencia de tensiones internas no uniformes. Estas microtensiones, detectadas como distorsiones locales en la red cristalina, pueden originarse por el empaquetamiento jerarquizado de las nanohojas que conforman las microesferas, generando restricciones mecánicas durante el crecimiento y ensamblaje del material.

Con el polvo obtenido bajo estas condiciones, se procedió a la elaboración de películas, las cuales conservaron la integridad estructural y morfológica de forma satisfactoria tras el proceso de sinterizado. Cabe destacar que este material presentó el crecimiento preferencial en el plano (001) junto con una morfología jerarquizada bien definida, cumpliendo con las condiciones estructurales y morfológicas buscadas en esta etapa. En función de estos resultados, este polvo también fue seleccionado para la continuación de los estudios propuestos.

### **3.3.3. Polvos de BiOCl obtenidos por método solvotermal**

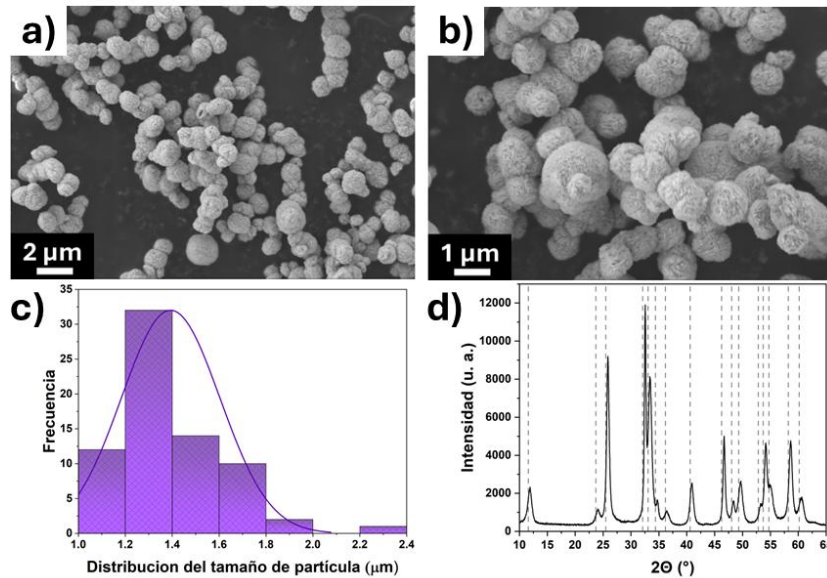
Para la obtención de BiOCl mediante síntesis solvotermal, tal como se muestra en la Fig. 26 se prepararon dos soluciones de 0,1 M: una de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y otra de KCl, ambas disueltas en 40 mL de etilenglicol (99,8 %, Sigma Aldrich®) y agitadas durante 30 min. Posteriormente, ambas soluciones fueron sometidas a sonicación durante 30 min. La solución precursora de  $\text{Cl}^-$  se añadió mediante goteo sobre la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ , manteniendo la

agitación constante durante todo el proceso. Una vez completada la adición, la mezcla se agitó por 30 min adicionales, seguida de una segunda etapa de sonicación de 30 min. Finalmente, la solución obtenida se transfirió a un reactor de teflón y se sometió a tratamiento térmico a 155 °C durante 18 h. El material resultante fue filtrado, lavado con agua y etanol, y secado a 60 °C durante 12 h, obteniéndose el polvo denominado BiOCl-S, que se utilizó como referencia en este estudio.



**Fig. 26:** Síntesis solvotermal de BiOCl.

La Fig. 27 presenta las características del polvo BiOCl-S, sintetizado con fines comparativos respecto a la ruta de síntesis estudiada en esta tesis. En la Fig. 27a, la imagen SEM muestra microesferas bien definidas, con una distribución de tamaños homogénea. Al aumentar la magnificación (Fig. 27b), se observa que la superficie de las microesferas está compuesta por nanohojas, lo que sugiere una estructura mesoporosa.



**Fig. 27:** Polvo de BiOCl-S: a-b) imágenes SEM, c) distribución de tamaño de partícula y d) difractograma.

La composición química semicuantitativa obtenida mediante EDS reveló la presencia de Bi ( $38 \pm 1$  %), O ( $42 \pm 2$  %) y Cl ( $20 \pm 1$  %), lo que corresponde a una relación atómica Bi:O:Cl de 1:1,1:0,5, indicando una deficiencia de Cl<sup>-</sup> en la estructura. Este valor representa la menor proporción de cloro entre los tres polvos analizados (BiOCl-40, BiOCl-H, BiOCl-S). La distribución del tamaño de partícula, mostrada en la Fig. 27c, evidencia un diámetro promedio de  $1,4 \pm 0,2$  μm, considerablemente menor que los valores observados en los materiales sintetizados por coprecipitación ( $\sim 8$  μm). Finalmente, el patrón de difracción mostrado en la Fig. 27d confirma la formación de un material cristalino y libre de fases secundarias, con todos los picos coincidiendo con la fase tetragonal del BiOCl (ICDD PDF N° 06-0249) con crecimiento preferencial en el plano (110). Se calculó el tamaño de cristalita mediante el método de W-H, obteniendo un tamaño de  $26 \pm 3$  nm y microtensiones de  $3,7 \times 10^{-3}$ , tensiones que pueden ser generadas por las vacancias de Cl en la red del BiOCl.

A lo largo de este capítulo se estudió la obtención de polvos de BiOCl con morfología jerarquizada y crecimiento preferencial en el plano (001), mediante modificaciones en las condiciones de síntesis. Se determinó el rol clave del ácido acético como regulador del entorno ácido del medio, el cual evita la hidrólisis del  $\text{Bi}^{3+}$  y favorece la formación directa de nanohojas de BiOCl. Estas condiciones propician el autoensamblaje de las nanohojas, debido a interacciones electrostáticas y a la elevada concentración de  $\text{H}^+$ , lo que contribuye a la formación de microesferas bien definidas. Este tipo de morfología jerarquizada se espera que no solo permita una mejor dispersión de la luz dentro de la película obtenida a partir de los polvos, sino que también se asocia a una mayor área superficial específica, favoreciendo la adsorción de moléculas de colorante, un aspecto esencial para la posterior aplicación en DSSC. Además, el crecimiento preferencial en el plano (001) es particularmente relevante, ya que en este plano se genera un fuerte campo electrostático intrínseco asociado a la disposición alternada de las capas  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  y  $\text{Cl}^-$ , lo que podría facilitar el transporte de cargas inyectadas en el semiconductor, al ser aplicado como fotoánodo en DSSC.

Como resultado de esta etapa, se seleccionaron dos polvos para continuar con el desarrollo de la tesis: BiOCl-40, caracterizado por microesferas jerarquizadas con crecimiento preferencial en el plano (101), y el polvo denominado BiOCl-H, obtenido mediante el uso de HCl como fuente de  $\text{Cl}^-$ , en el que se logró inducir un crecimiento preferencial hacia el plano (001). Ambos materiales presentan un diámetro promedio de partícula cercano a 8  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, se incorporó el polvo BiOCl-S como material de referencia, sintetizado por la ruta convencional previamente reportada por el grupo de investigación. Si bien este polvo difiere estructural y composicionalmente de los anteriores, esta inclusión permitirá contar con un punto de comparación representativo respecto a materiales típicamente reportados en la literatura. Además, debido a menor tamaño de partícula ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ), se espera que influya

en la conformación y el espesor de las películas, lo que permitirá analizar de forma comparativa el impacto de la morfología y del tamaño de partícula sobre la estabilidad y desempeño.

### 3.4. Conclusiones capítulo 3

A partir del estudio de las condiciones de síntesis de polvos BiOCl mediante coprecipitación, se puede concluir que:

- Es posible inducir el autoensamblaje de nanohojas de BiOCl para obtener morfologías jerarquizadas a temperatura ambiente, sin necesidad de recurrir a métodos que requieran control de condiciones ambientales ni al uso de agentes de control morfológico o surfactantes orgánicos.
- El control del pH mediante el uso de ácido acético como regulador del medio permite evitar la hidrólisis del  $\text{Bi}^{3+}$ , favoreciendo la reacción directa con  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  para la formación de núcleos de BiOCl, etapa clave para la obtención de morfologías jerárquicas definidas.
- La relación entre  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  y KCl influye directamente en la cantidad, tamaño y organización de las nanohojas que componen las microesferas, así como en el crecimiento preferencial del material, impactando la densidad y grado de empaquetamiento.
- La incorporación de HCl como precursor de  $\text{Cl}^-$  permitió inducir el crecimiento preferencial deseado. Este efecto se atribuye al ambiente fuertemente ácido generado, que inhibe el crecimiento aleatorio de los cristales y lo restringe preferentemente a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas.

# **Capítulo 4: Películas de BiOCI**

En este capítulo se describe el estudio sistemático de las condiciones necesarias para obtener películas de BiOCl con propiedades funcionales para ser aplicadas en DSSC.

#### 4.1. Estado del arte

La fabricación de películas basadas en BiOCl representa un desafío considerable, debido a las características estructurales y morfológicas del material, que ha sido estudiado preferentemente en forma de polvos. No obstante, en los últimos años se ha ido posicionando la aplicación de películas de BiOX (X = Cl, Br, I) en diversas áreas tecnológicas, tales como, procesos fotocatalíticos [99], sensores [100], celdas de combustibles [101] y celdas solares [37]. Para ello se han empleado diversas técnicas físicas y químicas. Entre estas técnicas se encuentran *tape casting* [81, 102], *spray pyrolysis* [103, 104], *successive ionic layer adsorption and reaction* (SILAR) [105, 106], *dip coating* [38], *chemical vapor deposition* (CVD) [99, 107] y síntesis solvotermal [101, 108]. Sin embargo, estas técnicas conducen principalmente a la obtención de morfologías basadas en nanohojas aglomeradas.

Al enfocarse en la aplicación del BiOCl en DSSC, el espesor de la película obtenida, junto con la porosidad superficial, desempeñan un rol determinante en el rendimiento de este tipo de dispositivos. Estas características influyen directamente en la eficiencia de adsorción del colorante, la transferencia de carga y la interacción con el electrolito, por lo que el control estructural resulta esencial para incrementar el desempeño fotovoltaico. [109]. Por esta razón, entre el conjunto de técnicas previamente mencionadas, solo *tape casting*, *SILAR* y la síntesis solvotermal se destacan por permitir la formación de películas porosas con espesores en el rango de pocas micras, adecuados para este tipo de aplicaciones. En particular, el efecto de los parámetros operacionales sobre el espesor final de películas de BiOX ha sido estudiado

con mayor profundidad en el caso de la técnica *SILAR*, lo que ha permitido establecer relaciones directas entre el número de ciclos, la concentración de precursores y el espesor de la película obtenida [105, 106]. En contraste, los estudios enfocados en la influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades de películas de BiOX obtenidas por método solvotermal son más escasos. Liu et al. [108] estudiaron el efecto de la temperatura en la obtención de películas de BiOBr mediante síntesis solvotermal, analizando el espesor y morfología de la película obtenida. Aun así, es claro que la temperatura juega un papel importante en la síntesis de BiOX, independientemente de la metodología empleada. Por ejemplo, cuando se utiliza el método solvotermal, el incremento de la temperatura de reacción de 130 °C a 180 °C provoca que la película obtenida se vuelva más densa y gruesa, pasando de nanohojas distribuidas uniformemente a microflores [108].

La técnica de *tape casting* es una de las más utilizadas para la preparación de celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) a nivel de laboratorio, debido al bajo costo y facilidad de implementación. Sin embargo, el sinterizado posterior, necesario para consolidar la película, representa un desafío, especialmente al trabajar con películas basadas en BiOX, debido al proceso de deshalogenación que ocurre al someterlas a temperaturas típicas de sinterizado en el rango de 400 a 500 °C [81]. En el caso específico de BiOCl, este proceso conlleva modificaciones en la morfología, así como en las propiedades estructurales y ópticas del material, favoreciendo además la aparición de fracturas en la película. Investigaciones previas han demostrado que, a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, se intensifica la deshalogenación, lo que conduce a la formación de fases secundarias y a una alteración significativa de las propiedades funcionales del material [81, 102].

Una técnica que comparte el principio de depósito por arrastre y requiere suspensiones con propiedades reológicas similares es *screen printing*, la cual

se presenta como una alternativa versátil y ha sido ampliamente utilizada para la fabricación de películas porosas de  $\text{TiO}_2$  aplicadas a DSSC [6]. A diferencia de *tape casting*, que demanda una delimitación manual y un control preciso del volumen depositado, *screen printing* se distingue por ser un método sencillo y rápido para la obtención de películas de alta calidad, con control preciso y reproducible del espesor [110, 111]. Este control se logra mediante la regulación de factores operacionales como la composición de la pasta, el tamaño de las partículas del polvo, el número de hilos de la malla y el número de capas aplicada [112].

Entre los factores que influyen en las propiedades de las películas obtenidas, la composición de la pasta precursora juega un papel determinante, afectando directamente la distribución e interconexión de partículas, así como la aparición de fracturas en la película. En el contexto de aplicaciones en DSSC, se ha reportado que la eficiencia global del dispositivo puede mejorar significativamente mediante el ajuste adecuado de dicha composición [113]. Entre los componentes incorporados a la pasta destaca el PVP, que ha sido utilizado comúnmente como aglutinante. Su inclusión ha demostrado mejorar la adhesión de la película al sustrato, prevenir la agregación de partículas y contribuir a la estabilidad mecánica del recubrimiento [113]. Del mismo modo, el  $\alpha$ -terpineol se emplea como plastificante, favoreciendo la cohesión interna de la pasta y facilitando una aplicación uniforme sobre la superficie [114, 115]. En base a lo expuesto, este capítulo se centra en la obtención de películas de  $\text{BiOCl}$  mediante dos rutas: *screen printing* y SILAR, con el propósito de desarrollar películas homogéneas, de espesor controlado y con propiedades funcionales adecuadas para ser aplicado en DSSC. En primer lugar, se abordará la formulación de la pasta precursora utilizada en *screen printing*, para asegurar una correcta aplicación y una distribución uniforme de las partículas de  $\text{BiOCl}$  sobre el sustrato. Posteriormente, se analizará el proceso de sinterizado, en búsqueda de mitigar la deshalogenación que experimentan

las películas al ser sometidas a temperaturas elevadas. Finalmente, se establecerán los parámetros operacionales que permitan obtener películas porosas, reproducibles, con espesor uniforme y conectividad entre partículas. En paralelo, se empleará la técnica SILAR con el objetivo de obtener películas de forma directa, libres de fases secundarias, evaluando parámetros como el número de ciclos y el efecto de incorporar ácido acético en las soluciones precursoras de bismuto.

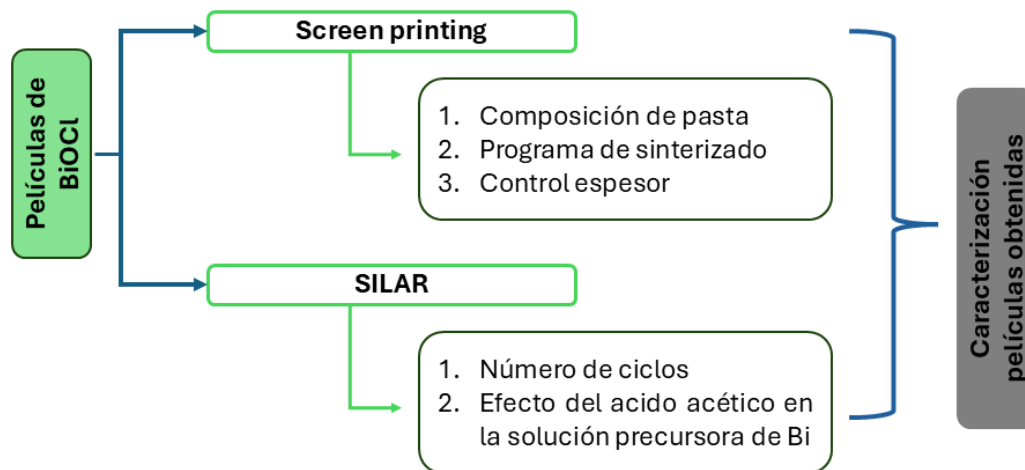
#### **4.2. Desarrollo experimental**

El procedimiento experimental desarrollado en este capítulo se presenta, esquemáticamente, en la Fig. 28.

La obtención de películas mediante *screen printing* se estructuró en tres etapas experimentales, cada una orientada a evaluar parámetros específicos del proceso. Para ello se emplearon los polvos BiOCl-40 y BiOCl-H sintetizados en el Capítulo 3 a cada etapa. La primera etapa consistió en el estudio de la composición de la pasta precursora, utilizando el polvo BiOCl-40. La segunda etapa se centró en la evaluación del programa de sinterizado, con el objetivo de evitar la presencia de fracturas en las películas y controlar la formación de fases secundarias, empleando para ello el polvo BiOCl-H. Finalmente, en la tercera etapa se abordó el control del espesor, realizando una caracterización comparativa a partir de los tres polvos seleccionados. Cabe destacar que tanto la formulación de la pasta como el programa de sinterizado aplicados inicialmente en esta sección derivan de trabajos preliminares desarrollados por el equipo de trabajo [81], los cuales sirvieron como sustento para el planteamiento del proyecto de tesis. Posteriormente, al aplicar las condiciones optimizadas en la obtención de películas, se demostró

que el método es independiente del tipo de polvo utilizado, confirmando la reproducibilidad del procedimiento.

Mediante SILAR, considerando que esta técnica conduce a recubrimientos significativamente más delgados se comenzó definiendo el número de ciclos que permite obtener un recubrimiento homogéneo y del mayor espesor posible. Una vez determinado el número de ciclos, se continuó con el estudio del efecto del contenido de ácido acético utilizado en la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$  sobre la morfología superficial de las películas, evaluada mediante SEM. Posteriormente, se analizó la influencia de dicho contenido en el crecimiento cristalino a través de DRX, con el fin de obtener recubrimientos funcionales libres de fases secundarias.



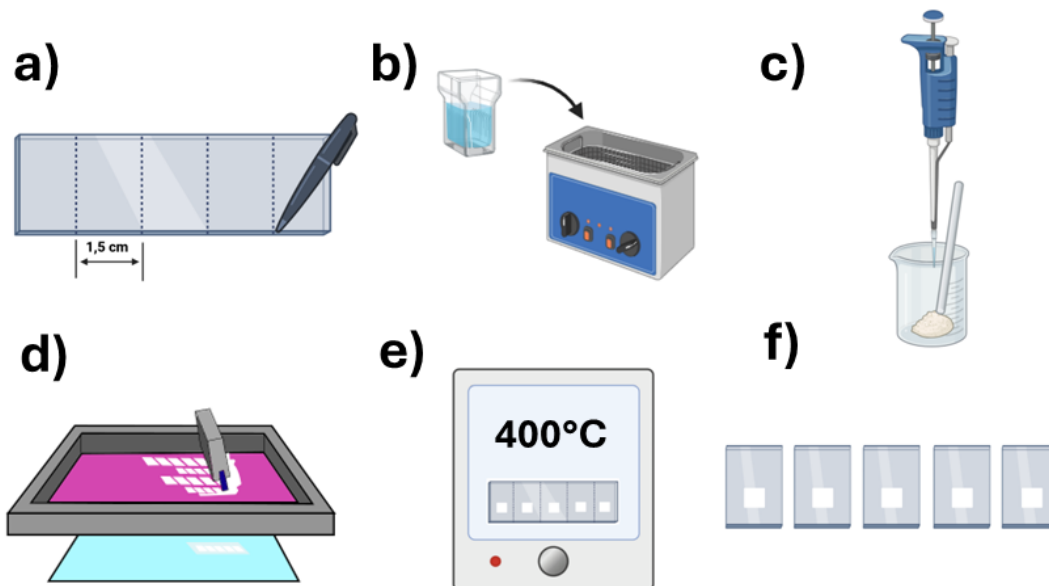
**Fig. 28:** Diagrama de flujo metodología experimental.

Previo a la síntesis de películas mediante ambos métodos seleccionados, se realizó la limpieza de los sustratos. Se utilizaron sustratos de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés *fluorine tin oxide*), de dimensiones  $2,5 \times 7,5$  cm (FTO TEC 15  $\sim 13 \Omega/\text{sq}$ , XOP Física). Cada sustrato fue subdividido en cinco secciones de 1,5 cm de ancho utilizando un lápiz de diamante, como se muestra en la Fig. 29a.

Posteriormente, los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza en tres etapas sucesivas mediante sonicación (Fig. 29b), durante 15 minutos en: i) solución jabonosa, ii) agua desionizada y iii) etanol, realizando enjuagues intermedios con agua desionizada. Tras la limpieza, los sustratos se mantuvieron en etanol hasta su posterior uso, y fueron secados a 60 °C inmediatamente antes del depósito de las películas.

a) Síntesis de películas de BiOCl mediante screen printing

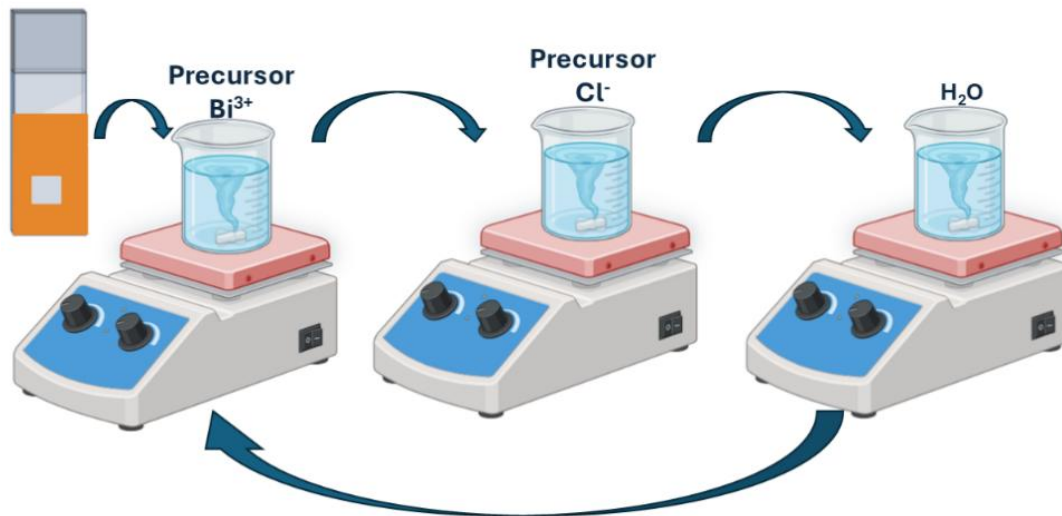
La obtención de las películas se llevó a cabo según el procedimiento ilustrado en la Fig. 29. El proceso comenzó con la preparación de la pasta precursora (Fig. 29c), compuesta por los polvos de BiOCl previamente obtenidos, PVP-K40, etanol absoluto y  $\alpha$ -terpineol (Chemcruz, 100%). Inicialmente, se siguió el protocolo reportado en [81] (Fig. 29d), las películas fueron depositadas mediante *screen printing*, utilizando mallas de 49 hilos y un área efectiva de 0,5 × 0,5 cm. Las muestras se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 5 minutos antes de ser sometidas al proceso de sinterizado en una mufla de cámara (Sante STM-1-10) (Fig. 29e). Este consistió en una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 400 °C, temperatura que se mantuvo durante 3 horas. Finalmente, las películas sinterizadas fueron retiradas de la mufla y almacenadas en condiciones de oscuridad (Fig. 29f). Este procedimiento constituye la base sobre la cual se estudiarán las modificaciones propuestas en el presente capítulo.



**Fig. 29:** Etapas de síntesis de películas por *screen printing*.

## b) Síntesis de películas mediante SILAR

Para la obtención de películas de BiOCl mediante SILAR, se utilizó un método simplificado [116] como se muestra en la Fig. 30, que difiere del protocolo convencional con etapas de enjuague después de cada inmersión en soluciones precursoras [99,100]. En este caso, el sustrato se sumergió primero en la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ , seguido de la inmersión en la solución precursora de  $\text{Cl}^-$  y finalmente, en agua destilada. Este último paso completa un ciclo de depósito. Cada ciclo comprende 30 s de inmersión en cada solución precursora, seguidos de 5 s en agua destilada bajo agitación constante a 200 rpm. Las soluciones precursoras se prepararon con 0.025 M de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (99,0 %, Sigma Aldrich®) disueltos en solución de ácido acético ( $\geq 99$  %, Merck®) al 5 % v/v y 0.025 M de KCl (99,0 %, Merck®) disueltos en agua desionizada.



**Fig. 30:** Síntesis de películas mediante SILAR.

#### 4.2.3. Caracterización de las películas de BiOCl

Las películas obtenidas mediante *screen printing*, a partir de polvos BiOCl-40, BiOCl-H y BiOCl-S, fueron denominadas C, H y S, respectivamente. En el caso de las películas obtenidas mediante la técnica SILAR, se mantuvo la nomenclatura previamente establecida en función del número de ciclos de depósito SLR15, SLR30, SLR45 y SLR60 y de la cantidad de ácido acético incorporado en la solución precursora de Bi, identificadas como SLR-A5, SLR-SLR-A10, SLR-A15 y SLR-A20.

Las películas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS), utilizando un microscopio ZEISS GeminiSEM 360 equipado con detector EDS. La estructura cristalina y la posible aparición de fases secundarias fueron evaluadas mediante difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro Rigaku Ultima IV con fuente de radiación Cu K $\alpha$ .

( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se realizaron con un paso de  $0,2^\circ/\text{min}$  en un rango  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $65^\circ$ , bajo condiciones de operación de 40 kV y 40 mA.

El estado de oxidación de las películas fue analizado mediante espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X (XPS), utilizando un equipo XPS/UPS Kratos Axis Supra. Las propiedades ópticas se evaluaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), utilizando un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR (Agilent) en el rango de 250 a 1400 nm. Las mediciones se realizaron con un ancho de banda espectral de 2 nm en el rango visible (VIS) y valores variables en el rango infrarrojo cercano (NIR), empleando tiempos de integración de 0,1 s en VIS y 0,5 s en NIR. El valor del  $E_g$  de cada película se calculó mediante el método de Tauc y el modelo de Kubelka-Munk, apropiado para materiales con alta dispersión óptica [41].

Las propiedades electroquímicas de las películas de BiOCl obtenidas se determinaron utilizando un potenciostato/galvanostato Ivium Technologies Vertex 1A con una fuente de luz de  $1000 \text{ W/m}^2$  modelo IviSun Modulight 2. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (KCl 1M) y un contraelectrodo de alambre de Pt. Como electrolito de soporte se utilizó una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M (pH 7,0). Las mediciones se realizaron utilizando el área geométrica de las películas ( $0,25 \text{ cm}^2$ ). Las condiciones operacionales para cada medición se presentan en la Tabla 3, en el mismo orden en que fueron realizadas. A partir de las medidas de capacitancia interfacial se aplicó la técnica de Mott-Schottky para determinar los potenciales de banda del BiOCl y confirmar la naturaleza tipo n del semiconductor. La validez de este análisis se fundamenta en que el espesor de las películas obtenidas es significativamente mayor a la zona de carga espacial esperada para este tipo de semiconductores [117, 118], asegurando que la respuesta capacitiva provenga de la interfaz semiconductor/electrolito y no de efectos de confinamiento de carga o del contacto con el sustrato.

**Tabla 3:** Condiciones de medida para las diferentes mediciones electroquímicas.

<b>Medida</b>	<b>Condiciones operacionales</b>	
<b>Potencial de circuito abierto (OCP)</b>	Intervalo	1 s
	Tiempo de medida	3600 s
	Tiempo de equilibrio	0 s
	Rango de potencial	1 V
<b>Impedancias</b>	Potencial inicial	-0,2 V
	Tiempo de equilibrio	80 s
	N° de frecuencias	40
	Rango de frecuencias	0-10 <sup>5</sup> Hz
	Rango de corriente	100 mA
<b>Capacitancia interfacial</b>	Potencial inicial	-0.5 V
	Potencial final	Potencial OCP
	Paso de potencial	25 mV
	Tiempo de equilibrio	20 s
	Rango de corriente	1 A
<b>Fotocorriente</b>	Potencial	0,2 V
	Tiempo	120 s
	Tiempo de intervalo	0,2 s
	Tiempo de equilibrio	80 s
	Rango de corriente	1 $\mu$ A

#### **4.4. Resultados**

Los resultados obtenidos se presentan en dos secciones. En primer lugar, se analizan las películas sintetizadas mediante *screen printing*. Posteriormente, se exponen los resultados correspondientes a las películas obtenidas por la técnica SILAR.

##### **4.4.1. Películas obtenidas por Screen printing**

A continuación, se analizan los tres parámetros estudiados de manera independiente: i) Composición de la pasta precursora, ii) programa de sinterizado y iii) control de espesor.

###### **i) Composición de la pasta precursora**

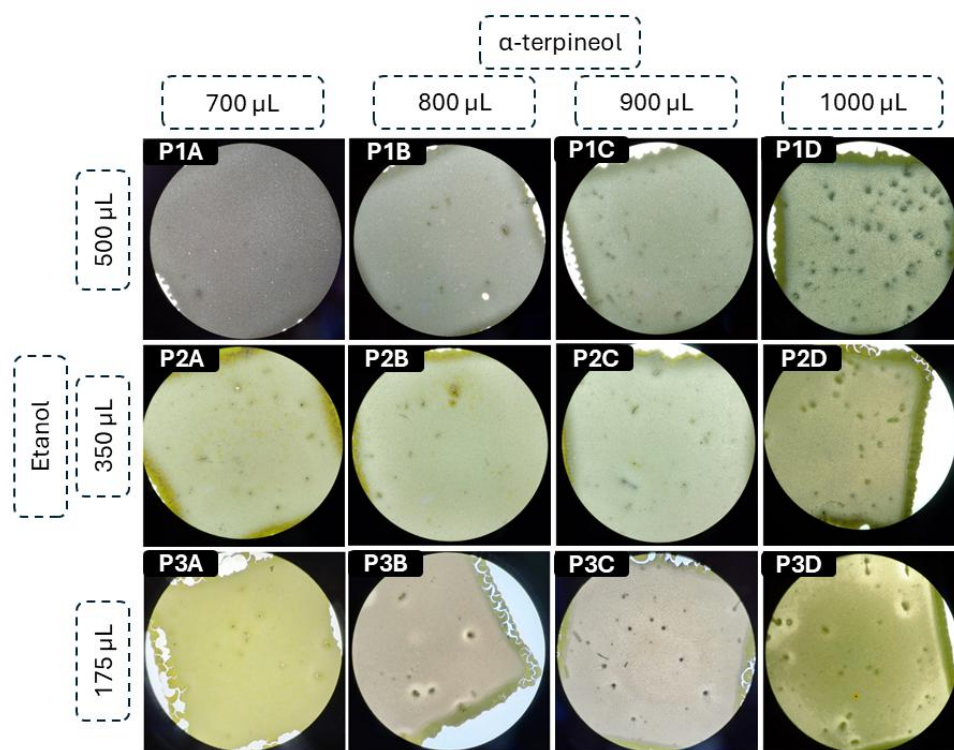
La formulación de la pasta precursora desempeña un papel clave en la obtención de películas homogéneas y funcionales mediante *screen printing*, por lo que se modificó la formulación de la pasta manteniendo constante la fase sólida. En base a los resultados reportados por Yasin et al. [115], se redujo la cantidad de PVP a 0,2 g, conservando los 0,5 g de polvo de BiOCl. Paralelamente, se ajustaron las proporciones de etanol y  $\alpha$ -terpineol en la fase líquida, como se resume en la Tabla 4, con el objetivo de obtener películas porosas homogéneas y libres de fracturas. Las distintas formulaciones fueron evaluadas mediante observación directa con un microscopio óptico Motic BA210 halógeno.

**Tabla 4:** Formulaciones de pastas estudiadas.

<b>Muestra</b>	<b>Etanol (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b><math>\alpha</math>-terpineol (<math>\mu\text{L}</math>)</b>
<b>P1A</b>	500	700
<b>P1B</b>	500	800
<b>P1C</b>	500	900
<b>P1D</b>	500	1000
<b>P2A</b>	350	700
<b>P2B</b>	350	800
<b>P2C</b>	350	900
<b>P2D</b>	350	1000
<b>P3A</b>	175	700
<b>P3B</b>	175	800
<b>P3C</b>	175	900
<b>P3D</b>	175	1000

La Fig. 31 muestra las imágenes correspondientes a las películas con distintas relaciones de etanol/ $\alpha$ -terpineol terminado el proceso de sinterizado (40x). En la serie P1, la muestra P1A presenta una superficie mayormente homogénea, sin presencia de aglomerados ni poros visibles. No obstante, a partir de P1B se observa un engrosamiento progresivo en los bordes y una mayor acumulación de partículas, efecto que se intensifica en P1C y P1D conforme aumenta el contenido de  $\alpha$ -terpineol. Este comportamiento indicaría preliminarmente que un mayor contenido de  $\alpha$ -terpineol produce una dispersión más amplia de las partículas de BiOCl, consecuencia de la disminución en la concentración de BiOCl dentro de la pasta precursora. En la serie P2 se evidencia una distribución irregular de partículas en todas las muestras, con aglomerados dispersos y bordes notablemente más gruesos. En el caso particular de P2D, se identifican fracturas en los bordes, lo que evidencia que el volumen de 350  $\mu\text{L}$  de etanol no es adecuado para depositar películas de BiOCl, independiente del contenido de terpineol. Finalmente, la serie P3 presentó las películas con mayores defectos superficiales,

principalmente con fracturas en bordes. Desde las películas P3B a P3D se presentan también irregularidades en la distribución del material. Se observa que, al igual que con la formulación de 350  $\mu\text{L}$  de etanol, no se logra un recubrimiento uniforme, independiente de la concentración de terpineol. Lo anterior sugiere que existe una relación etanol-terpineol que debe mantenerse para obtener características superficiales homogéneas y libres de fracturas.



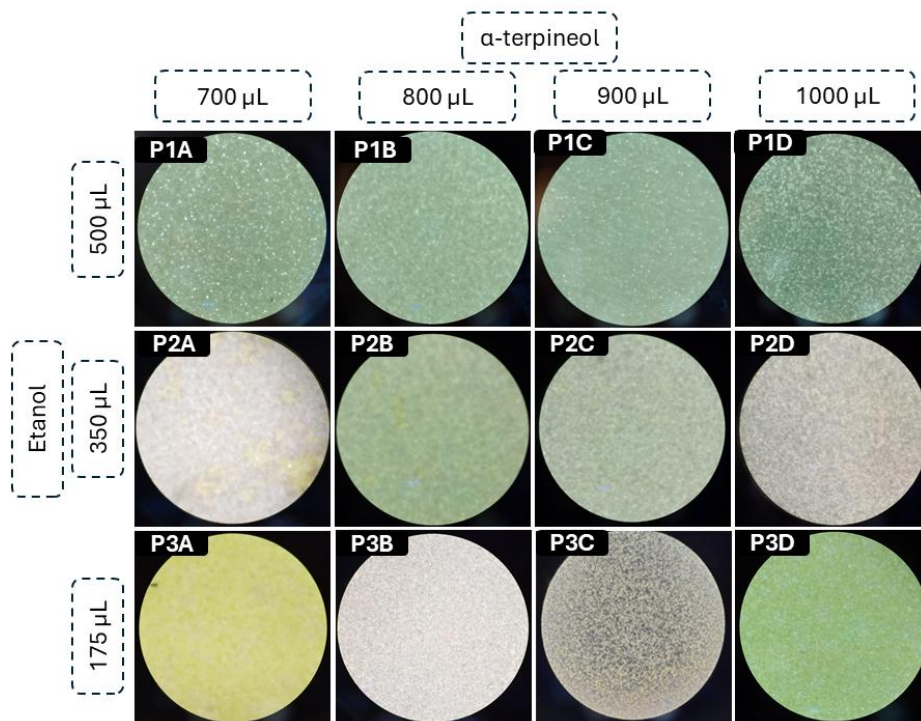
**Fig. 31:** Películas de BiOCl obtenidas con diferentes relaciones de etanol/ $\alpha$ -terpineol 40x.

Al analizar la zona central de las películas a mayor magnificación (Fig. 32, 400 $\times$ ), se evidencian diferencias en la uniformidad y continuidad superficial entre las series estudiadas. En la serie P1, las películas presentan una superficie heterogénea con leve presencia de poros y algunas discontinuidades. En la película P1B, la cantidad de poros disminuye

considerablemente, aunque comienzan a observarse aglomerados cuya presencia aumenta al incrementar la proporción de  $\alpha$ -terpineol.

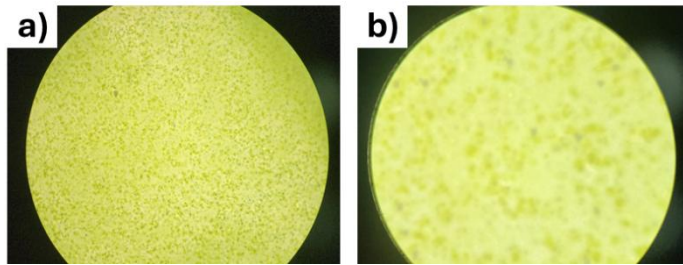
En la serie P2, se aprecia una mejora general en la distribución del material, especialmente en las muestras P2A y P2B, donde las partículas se encuentran más homogéneamente dispuestas. No obstante, en las muestras P2C y P2D, el aumento de  $\alpha$ -terpineol induce una leve segregación superficial, evidenciada por regiones con distinta compactación del recubrimiento. Las muestras P3A y P3B de la serie P3 exhiben las superficies centrales más uniformes y continuas, con una notable interconexión entre las partículas y sin formación evidente de vacíos o zonas con acumulaciones localizadas.

Al complementar los análisis a distintas magnificaciones, no se observa una tendencia completamente lineal entre la relación etanol/ $\alpha$ -terpineol y la calidad superficial de las películas. Característico de emplear solventes de tan diferente polaridad y viscosidad, sumado al efecto del PVP, el comportamiento resulta altamente no lineal. Las películas que muestran mejor calidad en la zona central suelen presentar bordes fracturados, lo que sugiere que las condiciones que favorecen la uniformidad local no necesariamente optimizan la integridad total del recubrimiento. En el rango experimental considerado, el volumen de  $\alpha$ -terpineol se trabajó entre 700 y 1000  $\mu\text{L}$ . Volúmenes superiores a 1000  $\mu\text{L}$  fueron descartados debido a que el efecto borde resultó excesivamente marcado, independiente del contenido de etanol, lo que impide obtener recubrimientos funcionales. Por el contrario, al disminuir el volumen de  $\alpha$ -terpineol a 700  $\mu\text{L}$  se observaron bordes menos marcados y fracturados. De este modo se establecieron las condiciones de borde para el estudio, y dentro de estos márgenes los resultados indican que reducir el límite inferior hasta 450  $\mu\text{L}$  y mantener una diferencia mínima de 300  $\mu\text{L}$  entre ambos solventes constituye un factor relevante para obtener recubrimientos más homogéneos y continuos, como se aprecia en las muestras P1B, P2A y P3A.



**Fig. 32:** Películas de BiOCl obtenidas con diferentes relaciones de etanol/ $\alpha$ -terpineol a magnificación 400x.

En base a los resultados obtenidos, se preparó una pasta manteniendo constante la fase sólida, compuesta por 0,5 g de BiOCl-H y 0,2 g de PVP, a la cual se le añadieron 175  $\mu$ L de etanol seguido de 475  $\mu$ L de  $\alpha$ -terpineol. Como se muestra en la Fig. 33a (40x), la película resultante presenta una distribución homogénea de partículas en la zona central, sin presencia de defectos visibles. A mayor aumento (Fig. 33b, 400x), se observa una cobertura continua del sustrato con zonas en las que las microesferas de BiOCl se encuentran suficientemente próximas entre sí favoreciendo la interconexión de partículas. En conjunto, la película obtenida presenta una cobertura continua y una interconexión adecuada de las partículas, lo que confirma la validez de la formulación empleada para generar recubrimientos de BiOCl con características funcionales.



**Fig. 33:** Película de BiOCl obtenida con relación de etanol/ $\alpha$ -terpineol propuesta: a) 40x y b) 400x.

En base a los resultados obtenidos, se definió la formulación final de la pasta utilizada para los estudios posteriores, compuesta por 0,5 g de BiOCl, 0,2 g de PVP-K40, 175  $\mu$ L de etanol y 475  $\mu$ L de  $\alpha$ -terpineol. Esta combinación permitió obtener películas homogéneas, libres de fracturas y con cobertura completa del sustrato, lo que evidencia una adecuada dispersión del material durante la aplicación. El análisis a mayor aumento confirmó que la superficie se encuentra completamente recubierta, con una interconexión efectiva entre las partículas de BiOCl. Además, se observó que la aplicación de múltiples capas tiende a favorecer la formación localizada de aglomerados, lo que reduce la uniformidad de la superficie activa. Por lo tanto, se estableció que los fotoánodos se fabricarán mediante una única etapa de depósito de pasta, con el fin de preservar la continuidad y calidad estructural de las películas obtenidas.

## ii) Programa de sinterizado

Tal como se estudió en el trabajo previo del grupo de investigación [81], el uso de temperaturas inferiores a 400 °C conduce a una evaporación incompleta de los aditivos y solventes orgánicos empleados. En cambio, temperaturas superiores a 500 °C, así como tiempos prolongados de sinterizado ( $\geq 3$  h) promueven la coexistencia de fases de BiOCl y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, afectando la pureza del

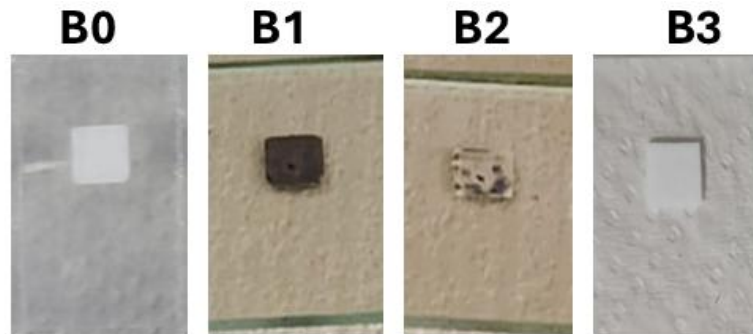
material. Por ello, la primera medida adoptada para mitigar la formación de fracturas, así como la deshalogenación en las películas de BiOCl fue reducir la velocidad de calentamiento de 10 °C/min durante el proceso de sinterizado. Esta modificación buscó evitar una evaporación abrupta tanto de los solventes como del cloro. En línea con lo reportado por Cui et al. [119], quien observó pérdidas de masa asociadas a la deshalogenación a partir de los 200 °C, se implementó un protocolo de sinterizado que minimizara el impacto térmico sobre la integridad de las películas, permitiendo obtener recubrimientos homogéneos, adheridos y libres de fracturas. Los distintos programas de sinterizado evaluados se resumen en la Tabla 5.

**Tabla 5:** Programas de sinterizado de películas de BiOCl.

<b>Muestra</b>	<b>Rampa (°C/min)</b>	<b>Escalón (°C)</b>	<b>Duración (min)</b>	<b>Temperatura Final (°C)</b>	<b>Tiempo de mantenimiento (min)</b>
<b>B0</b>	10	-	-	400	180
<b>B1</b>	5	200	5	400	60
<b>B2</b>	5	200	5	400	90
<b>B3</b>	5	200	5	400	120

Con el objetivo de asegurar la evaporación efectiva de los solventes orgánicos, así como del PVP presente en las muestras, y evaluar posibles diferencias entre los protocolos de sinterizado B0 y B3, se realizaron mediciones de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los análisis se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer FTIR Spectrum Two, en el rango espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, con un ancho de banda de 1 cm<sup>-1</sup>. La Fig. 34 muestra fotografías de las películas de BiOCl obtenidas tras completar los distintos programas de sinterizado propuestos. Como se

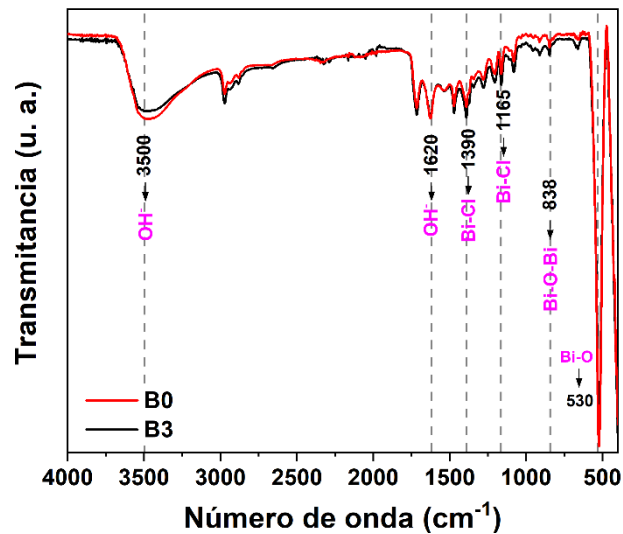
observa, las películas correspondientes al protocolo B0 permanecen adheridas al sustrato, sin desprendimiento parcial, lo que indica una adecuada cohesión inicial. En contraste, las muestras B1, tratadas durante 60 min, presentan una tonalidad negra, atribuida a un proceso incompleto de evaporación de los aditivos orgánicos empleados en la formulación de la pasta. Las muestras B2 exhiben zonas oscuras dispersas, que evidencian la presencia de remanentes de dichos aditivos. Solo en la muestra B3, sinterizada durante 120 min, se logra obtener una película visiblemente homogénea y de tonalidad uniforme, lo que sugiere una evaporación completa de los componentes orgánicos y una mayor estabilidad estructural del recubrimiento.



**Fig. 34:** Películas de BiOCl con diferentes programas de sinterizado: B0 (sin tratamiento), B1 (60 min), B2 (90 min) y B3 (120 min).

Con el objetivo de confirmar que el tiempo de sinterizado de 120 min es suficiente para asegurar la eliminación completa de los aditivos orgánicos, específicamente el PVP y el  $\alpha$ -terpineol empleados en la formulación de la pasta, se realizó una comparación directa entre las muestras tratadas bajo los protocolos B0 y B3. Para esto, se realizaron mediciones de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los análisis se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer FTIR Spectrum Two, en el rango espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con un ancho de banda de 1  $\text{cm}^{-1}$ . La Fig. 35 muestra los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de

Fourier (FTIR) correspondientes a ambas películas, en los que no se observan diferencias significativas entre las señales obtenidas. Se identifican varios grupos vibracionales: las bandas centradas en 3500 y 1620  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión de grupos hidroxilo (-OH) [120, 121], en la región de menor número de onda, la banda a 1390  $\text{cm}^{-1}$  y una señal más débil en 1165  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a la vibración de estiramiento Bi-Cl [122].



**Fig. 35:** Espectro FTIR de las películas B0 y B3.

Asimismo, la banda observada a 838  $\text{cm}^{-1}$  junto a la banda más intensa situada alrededor de 530  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de estiramiento Bi-O [123]. En base a estos resultados, se concluye que el protocolo B3 permite una eliminación completa de los aditivos sin alterar las señales características del BiOCl, requiriendo además menor energía total que el tratamiento B0, por lo que se adoptó como condición estándar para los estudios posteriores.

i) Control de espesor de las películas de BiOCl

El último paso consistió en estudiar el efecto del uso de mallas de 49 y 60 hilos  $\text{cm}^{-1}$  para controlar el espesor de las películas. Para ello, se sintetizaron

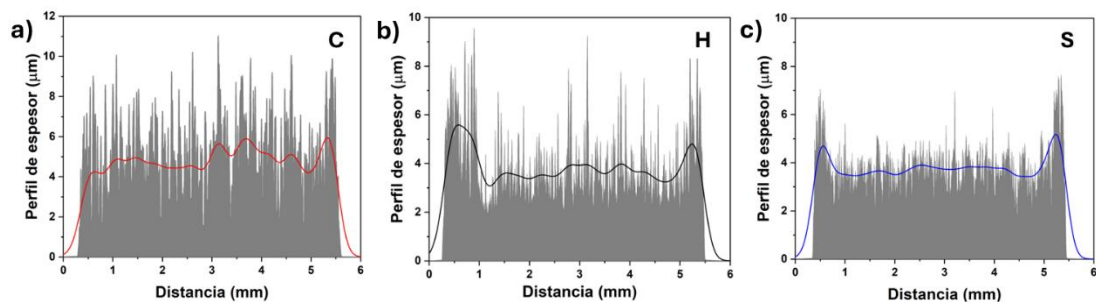
películas utilizando cada tipo de malla mediante la técnica de *screen printing*. El espesor de las películas obtenidas fue determinado mediante un perfilómetro de contacto Bruker DektakXT Stylus. Cabe destacar que en estos ensayos se emplearon los tres tipos de polvos caracterizados en el capítulo anterior (BiOCl-C, BiOCl-H y BiOCl-S). En consecuencia, la nomenclatura asignada a cada muestra refleja directamente el tipo de polvo utilizado en la fabricación: la Muestra C corresponde al polvo BiOCl-C, mientras que las muestras H y S derivan de BiOCl-H y BiOCl-S, respectivamente.

La Fig. 36 muestra los perfiles de espesor y la rugosidad superficial de las tres películas obtenidas utilizando una malla de 49 hilos. La muestra C (Fig. 36a) presenta un espesor promedio de  $5,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , mientras que las muestras H (Fig. 36b) y S (Fig. 36c) muestran espesores promedios de  $4,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$  y  $4,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , respectivamente. En todas las películas se identifican zonas localizadas con mayor espesor, atribuibles a la acumulación de microesferas sobrepuestas, fenómeno coherente con la morfología de los polvos de BiOCl utilizados.

Cabe recordar que los polvos BiOCl-C y BiOCl-H están conformados por microesferas con diámetros promedio de  $8 \mu\text{m}$ , mientras que el polvo BiOCl-S presenta microesferas de menor tamaño, con diámetros promedio de  $2 \mu\text{m}$ . Esta diferencia morfológica permite interpretar con mayor precisión los perfiles de espesor observados.

En los casos de las películas C y H, donde se esperaban espesores mínimos equivalentes al tamaño de las microesferas, los valores medidos sugieren que durante el sinterizado ocurre un reordenamiento estructural, e incluso una pérdida parcial de la forma esférica. Este proceso favorece la formación de recubrimientos compactos compuestos por nanohojas, lo que puede explicar la reducción observada en el espesor final. En contraste, la película S está formada por microesferas de menor diámetro, las cuales en primera instancia se conservarían tras el sinterizado. El espesor obtenido en esta muestra se

atribuye al apilamiento de las esferas, con un mayor grado de conexión y ordenamiento entre ellas, lo que contribuye a una superficie más uniforme. La ondulación superficial observada en cada película guarda estrecha relación con las variaciones locales de espesor medidas, así como con el grado de interconexión entre partícula. En las muestras C y H se evidencia una mayor ondulación que confirma la distribución no homogénea de microesferas, cuya superposición genera zonas de acumulación de material con alturas superiores al promedio.



**Fig. 36:** Perfil de espesores y ondulación de las películas: a) C, b) H y c) S.

En contraste, la muestra S presenta un ordenamiento más uniforme de microesferas de menor tamaño, lo que favorece una compactación más eficiente y una distribución más homogénea del espesor a lo largo de la superficie activa del recubrimiento. Aunque en esta etapa no se incorporan imágenes de microscopía, no se observaron grandes aglomerados ni poros evidentes en la inspección preliminar. La evaluación detallada de la morfología será abordada en profundidad en la siguiente sección.

Se realizaron películas utilizando mallas de 60 hilos. Sin embargo, los perfiles de espesor obtenidos resultaron similares a los previamente registrados. Este resultado refuerza la hipótesis de que el espesor final de las películas C y H está determinado principalmente por el reordenamiento de las microesferas durante el proceso de sinterizado, por sobre el rol de la malla empleada. En el

caso de la película S, el espesor también se relaciona directamente con la morfología de las microesferas, cuyo menor tamaño favorece un apilamiento más compacto y ordenado, impactando de forma más significativa en el espesor final del recubrimiento.

En función de los resultados obtenidos, no se consideró el uso de mallas de 100 hilos  $\text{cm}^{-1}$ , ya que un mayor número de hilos reduce significativamente el volumen de pasta transferido al sustrato, generando películas más delgadas sin aportar beneficios adicionales a la uniformidad ni a la adherencia. Asimismo, se descartó la aplicación de múltiples capas, dado que se demostró previamente que esta estrategia promueve la formación de agregados y disminuye la homogeneidad del recubrimiento. Por lo tanto, se definió que las películas destinadas a ser utilizadas como fotoánodos se obtendrán mediante una única pasada de pasta empleando mallas de 49 hilos  $\text{cm}^{-1}$ , condición que permitió lograr una cobertura completa y una adecuada cohesión del recubrimiento.

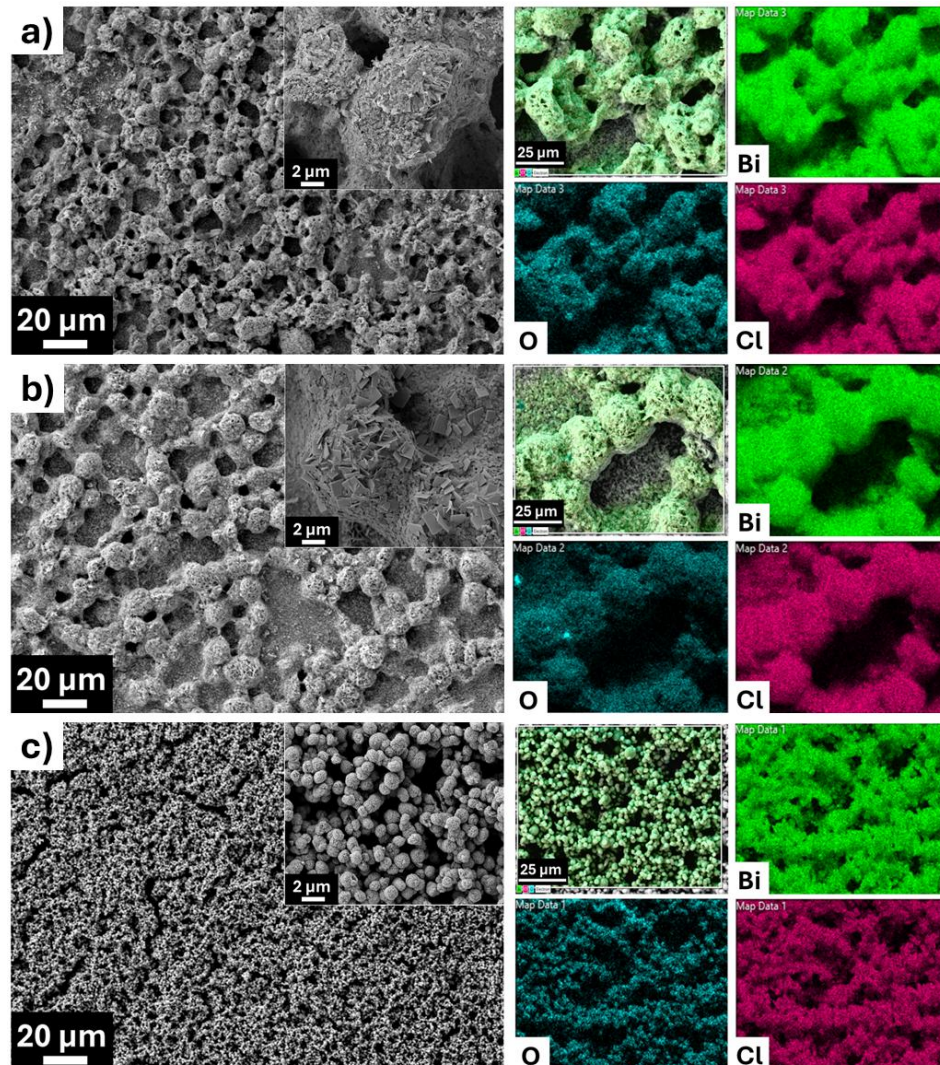
En DSSC, se ha establecido que los fotoánodos basados en  $\text{TiO}_2$  presentan un desempeño óptimo con espesores de película típicamente entre 8 y 12  $\mu\text{m}$ , rango que favorece la carga de colorante y el transporte electrónico [124]. Sin embargo, para semiconductores alternativos al  $\text{TiO}_2$ , como  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , se han reportado espesores menores, usualmente entre 3 y 7  $\mu\text{m}$  [124, 125], que resultan igualmente funcionales. En este contexto, los valores obtenidos para las películas C, H y S (5  $\mu\text{m}$ , 4  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , respectivamente) se encuentran dentro de los rangos descritos en la literatura para materiales sustitutos, confirmando la pertinencia como fotoánodos en DSSC.

#### iv) Caracterización de las películas obtenidas mediante screen printing

Las películas C, H y S fueron obtenidas bajo una formulación común de pasta precursora, compuesta por 0,5 g de  $\text{BiOCl}$ , 0,2 g PVP-K40, 175  $\mu\text{L}$  de etanol y

475  $\mu\text{L}$  de  $\alpha$ -terpineol, definida en la sección 4.4.1. La película fue aplicada sobre el sustrato mediante una malla de 49 hilos, y posteriormente sinterizada siguiendo el protocolo B3 previamente establecido.

La Fig. 37 muestra la morfología de las películas obtenidas, en las que se observa un recubrimiento homogéneo del sustrato FTO. En general, las películas presentan una superficie continua, aunque en una de ellas se aprecian grietas detectables a escala micrométrica (muestra S). En la Fig. 37a, correspondiente a la muestra C, se observa una topología caracterizada por microesferas de BiOCl distribuidas sin un patrón definido sobre la superficie. Aunque no se distinguen claramente nanohojas individuales en la imagen principal, el inserto de mayor magnificación revela una estructura interna más cerrada y compacta que en los polvos precursores, lo que sugiere un reordenamiento de las hojas que conforman las microesferas, inducido por el proceso de sinterizado. El análisis mediante mapeo de elementos realizado con EDS reveló una distribución homogénea de los elementos constituyentes en la película, con una composición química semicuantitativa de Bi ( $38 \pm 1\%$ ), O ( $45 \pm 1\%$ ) y Cl ( $17 \pm 1\%$ ), correspondiente a una relación atómica de Bi:O:Cl de 1:1,1:0,5. Esta proporción indica una deficiencia relativa de Cl más pronunciada que la observada en el polvo precursor (Bi:O:Cl=1:0,9:0,9), lo que sugiere la posible formación de fases secundarias o defectos estructurales relacionados con procesos de deshalogenación.



**Fig. 37:** Imágenes FESEM y distribución de elementos de las muestras: a) C, b) H y c) S.

En la Fig. 37b, correspondiente a la muestra H, se observa también un recubrimiento compuesto por microesferas, con menor interconexión entre ellas comparada con la película C. Esta diferencia se atribuye al mayor diámetro promedio de  $13 \pm 2 \mu\text{m}$ , superior al registrado en el polvo precursor, que fue de  $8 \mu\text{m}$ . A mayor magnificación, se identifican además placas cuadradas junto a las hojas que componen las microesferas, o que sugiere la posible presencia de fases secundarias o una reorganización estructural

inducida por el tratamiento térmico. El mapeo elemental revela una distribución homogénea en la superficie analizada, con una composición de Bi ( $36 \pm 1 \%$ ), O ( $50 \pm 1 \%$ ) y Cl ( $14 \pm 1 \%$ ), correspondiente a una relación atómica de Bi:O:Cl de 1:1,4:0,4. Este resultado evidencia una mayor proporción relativa de oxígeno respecto a la muestra C, lo que podría estar asociado a diferencias en la estructura o en el grado de oxidación de la película. En comparación con el polvo precursor, cuya relación Bi:O:Cl fue de 1:1,6:0,8, la película presenta una menor proporción relativa de O y Cl, lo que sugiere modificaciones en la estequiometría inducidas durante el proceso de síntesis y tratamiento térmico asociadas a procesos de deshalogenación y reorganización estructural.

Por último, la Fig. 37c corresponde a la película S, compuesta exclusivamente por microesferas que conservan la forma inicial tras el sinterizado. Las partículas presentan una alta densidad superficial y contacto entre sí, lo que genera una cobertura continua con zonas de alta conectividad, aunque se observa la presencia de algunas grietas que podrían afectar la cohesión global del recubrimiento. A mayores aumentos, se identifica una distribución de tamaños promedio inferior a  $2 \mu\text{m}$ , consistente con el diámetro observado en el polvo precursor, lo que confirma que las microesferas mantienen la dimensión original y no sufren reducción significativa durante el tratamiento térmico. Esta morfología, caracterizada por microesferas pequeñas y cercanas entre sí, podría favorecer la dispersión de luz, propiedad deseable en aplicaciones como DSSC. [126]. El análisis elemental mediante mapeo EDS muestra una distribución homogénea de los elementos constituyentes, con una composición semicuantitativa de Bi  $37 \pm 1 \%$ , O  $45 \pm 1 \%$  y Cl  $18 \pm 1 \%$ , correspondiente a una relación atómica Bi:O:Cl de aproximadamente 1:1,2:0,5. Esta proporción es similar a la del material en polvo (Bi:O:Cl=1:1,1:0,5) utilizado en la formulación de la pasta activa y presenta una menor desviación respecto a la estequiometría ideal, lo que podría estar

relacionado con la morfología más cerrada y estable de esta muestra, que limitaría la pérdida de haluro durante el sinterizado.

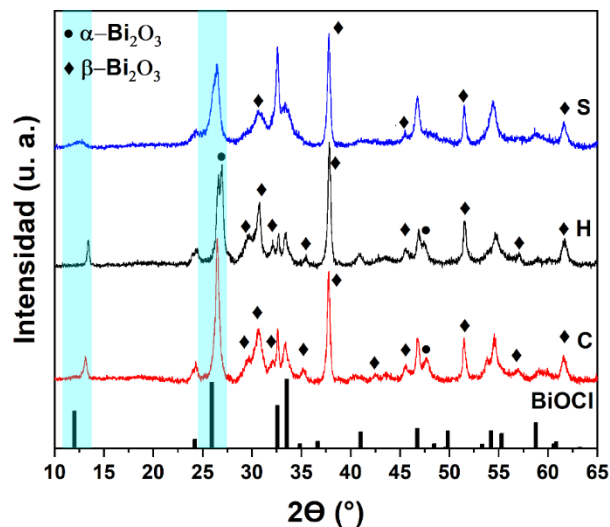
Los resultados obtenidos evidencian que la deshalogenación característica de los BiOX al ser sometidos a temperaturas elevadas se mantiene en las películas C y H, tal como se observa en los porcentajes de pérdida de Cl calculados. En el trabajo utilizado como punto de partida para la obtención de las películas se reportaron pérdidas cercanas al  $50 \pm 5\%$  [81], mientras que las muestras C y H presentan valores controlados de pérdida de haluro de  $45 \pm 4\%$  y  $54 \pm 5\%$ , respectivamente. Este proceso conlleva la transformación parcial de la morfología esférica y favorece la formación de recubrimientos más compactos, compuestos por láminas reorganizadas, que reducen el espesor final respecto al valor esperado. No obstante, esta compactación podría limitar la adsorción eficiente de colorante, aspecto crítico para el desempeño fotovoltaico. En contraste, la película S, con una pérdida de cloro de solo  $10 \pm 5\%$ , conserva microesferas de menor diámetro y forma estable, lo que permite un apilamiento ordenado y una mayor interconexión entre partículas. Esta configuración sí favorece tanto la estabilidad composicional como la funcionalidad del recubrimiento.

La Fig. 38 muestra los difractogramas obtenidos mediante DRX para las películas C, H y S, junto con el patrón de referencia de la fase tetragonal de BiOCl (ICDD PDF N° 06-0249). Las películas C y H presentan múltiples picos atribuibles a BiOCl, además de señales adicionales correspondientes a fases secundarias de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se identifican picos asociados tanto a la fase tetragonal metaestable  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (♦, ICDD PDF N° 98-004-1764), cuya formación se ha reportado a partir de los 270 °C [127], como a la fase monoclinica estable  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●, ICDD PDF N° 98-009-4229), que se forma entre 368 y 650 °C y se estabiliza a temperatura ambiente [128]. Esta coexistencia sugiere una transformación parcial desde BiOCl puro hacia una mezcla de BiOCl y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, inducida por la deshalogenación durante el sinterizado y favorecida por un

enfriamiento no controlado que impide la conversión completa de la fase  $\beta$  hacia la fase  $\alpha$ .

En contraste, la película BiOCl-S muestra un patrón de difracción más definido, con predominancia de los picos correspondientes a BiOCl y menor intensidad de señales asociadas a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Esta mayor estabilidad estructural podría estar relacionada con una morfología más cerrada, que limita la difusión del Cl fuera de la estructura, y con una menor deshalogenación superficial, como se evidenció en el análisis elemental. Si bien la presencia reducida de picos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no implica necesariamente una mayor proporción absoluta de BiOCl, sí sugiere una menor transformación hacia fases secundarias, lo que refuerza la conservación estructural del recubrimiento en esta muestra.

La diferencia en estabilidad estructural entre las películas parece estar más relacionada con la morfología de los polvos obtenidos que con el tipo de fuente de Cl empleada en la coprecipitación. Aunque tanto KCl como HCl aportan  $\text{Cl}^-$  a la solución y conducen a la misma fase cristalina inicial, las microestructuras resultantes difieren en grado de compactación y conectividad.



**Fig. 38:** Difractogramas de las películas C, H y S.

En particular, los polvos con morfología más abierta y menor densidad de contacto favorecen la difusión de haluro y liberación durante el sinterizado, mientras que las morfologías más cerradas y compactas limitan dicha pérdida y confieren mayor estabilidad composicional. Esto haría que el Cl se libere con mayor facilidad durante el sinterizado, facilitando la pérdida y promoviendo la formación de fases secundarias como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Esta interpretación se ve respaldada por el difractograma de la película H, que muestra una señal más intensa en la posición  $26,9^\circ$ , correspondiente a la fase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , lo que sugiere una mayor propensión a la transformación estructural. En cambio, la película S fue obtenida a partir de un polvo sintetizado mediante un método solvotermal, caracterizado por una formación más lenta y controlada. Este tipo de síntesis favorece una estructura más estable, lo que podría dificultar la pérdida de cloro durante el tratamiento térmico. Como resultado, se preserva la fase  $\text{BiOCl}$  y se reduce la aparición de señales asociadas a  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , reforzando la estabilidad composicional y estructural de esta muestra.

Debido a esta coexistencia de fases, el tamaño de cristalita ( $D$ ) se calculó mediante la ecuación de Scherrer [92], considerando únicamente los picos correspondientes a  $\text{BiOCl}$ . Esto se debe a que la proximidad entre las posiciones de los picos de distintas fases genera solapamientos que impiden un ajuste confiable mediante el método de W-H. Los valores obtenidos para las películas C, H y S, son presentados en la Tabla 6 y muestra que las películas C y H presentan tamaños de cristalita similares, coherentes con su comportamiento estructural y su morfología más abierta, que facilita el crecimiento de dominios de tamaño comparable. En ambos casos, el tamaño de cristalita se redujo aproximadamente un 60 % respecto a los polvos precursores (38–39 nm), lo que indica una reorganización parcial del material durante el sinterizado, probablemente asociada al proceso de deshalogenación. La película S exhibió un  $D$  menor para  $\text{BiOCl}$ , atribuible a su morfología más compacta y a una menor deshalogenación, condiciones que

favorecen la conservación de dominios cristalinos más pequeños y estables. Sin embargo, comparada con su polvo precursor (26 nm), la reducción alcanza un 65 %, la más pronunciada entre las tres muestras. Diversos estudios han mostrado que los dominios cristalinos de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tienden a ser de mayor tamaño que los de  $\text{BiOCl}$  [129], lo que implica que, al calcular D únicamente sobre los picos de  $\text{BiOCl}$ , se obtengan valores reducidos de tamaño de cristalita que, a primera vista, podrían interpretarse como discrepancias frente a la morfología observada por SEM.

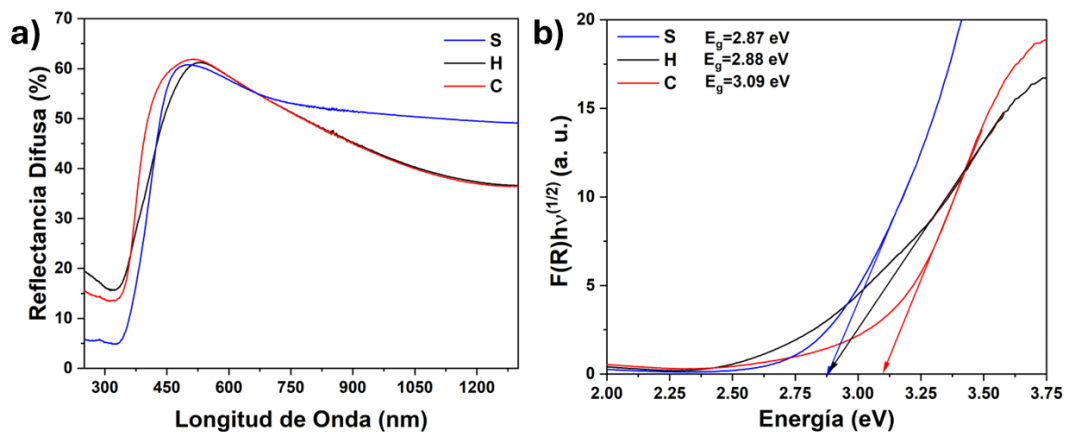
Asimismo, en la Fig. 38, en las zonas destacadas en celeste, las tres películas presentan desplazamientos hacia mayores ángulos en los picos correspondientes a la fase tetragonal del  $\text{BiOCl}$  ubicados alrededor de  $13^\circ$  y  $26^\circ$ , correspondientes a los planos (001) y (110), respectivamente. De acuerdo con la ley de Bragg, este corrimiento hacia  $2\theta$  mayores implica una compresión uniforme en la red cristalina en estas direcciones. Para cuantificar este efecto, se calcularon los valores del espaciado interplanar, d, para cada caso, resumidos en la Tabla 6. Esta compresión se asocia a la pérdida de Cl durante el sinterizado, en el caso del plano (110), el desplazamiento podría estar relacionado con tensiones internas o con la reorganización estructural inducida por la coexistencia de fases, incluyendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Cabe destacar que los valores de tamaño de cristalita fueron calculados exclusivamente a partir de los picos atribuibles a  $\text{BiOCl}$ .

**Tabla 6:** Tamaño de cristalitas, distancia interplanar experimental y deformación porcentual en los planos (001) y (110) de las películas C, H y S.

<b>Película</b>	<b>D (nm)</b>	<b>d(001) exp. (Å)</b>	<b>Deformación (%)</b>	<b>d(110) exp. (Å)</b>	<b>Deformación (%)</b>
<b>C</b>	15±2	7±1	-8,3	3±1	-2,1
<b>H</b>	16±2	7±1	-10,2	3±1	-2,4
<b>S</b>	9± 2	7±1	-4.4	3±1	-2

La Figura 39a presenta los espectros de reflectancia difusa de las películas obtenidas, los que exhiben una reflectancia entre 40 a 60 % en el rango entre 400-1200 nm. Este comportamiento es característico de películas porosas y rugosas con elevada capacidad de dispersión de la luz. Aunque la literatura no establece un valor ideal de reflectancia, se reconoce que una dispersión significativa en el rango visible puede favorecer la interacción luz-material en dispositivos como las DSSC.

En torno a 400 nm se identifica una fuerte caída en la reflectancia, correspondiente al borde de absorción óptica, característico del BiOCl. Las muestras C y H presentan un aumento gradual de reflectancia desde el NIR hacia el visible, con valores que oscilan entre un 40 % y un 50 %. En contraste, la muestra S mantiene una reflectancia más estable, cercana al 50 % a lo largo de ese intervalo. En la región visible, las tres películas alcanzan su máximo de reflectancia: BiOCl-C llega a un 61,8 % a 519 nm, BiOCl-H a un 61,3 % a 533 nm y BiOCl-S a un 60,8 % a 500 nm. Esta diferencia puede atribuirse a la presencia de estructuras jerarquizadas, defectos y distorsiones en la red cristalina, que generan estados intermedios dentro de la banda prohibida y facilitan transiciones ópticas de menor energía [130].

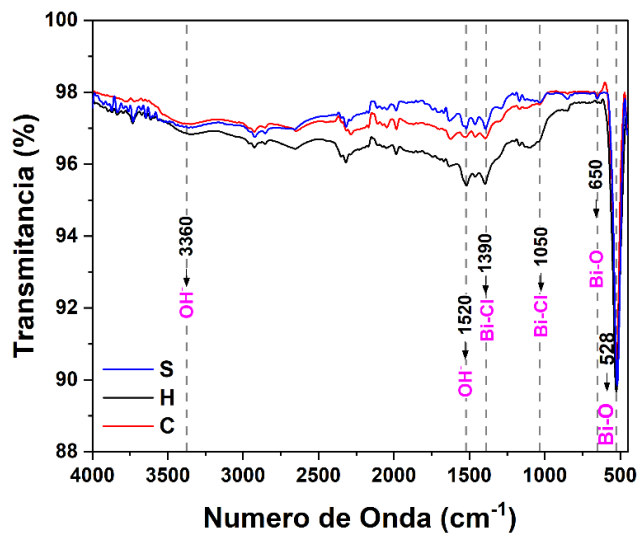


**Fig. 39:** a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica de Tauc de las películas C, H y S.

La gráfica de Tauc presentada en la Fig. 39b se obtuvo extrapolando la porción lineal de los espectros de reflectancia difusa mediante el método de Kubelka-Munk. Los valores de  $E_g$  obtenidos fueron de  $3,09 \pm 0,02$  eV para la muestra C,  $2,88 \pm 0,02$  eV para H y  $2,89 \pm 0,02$  eV para S, en concordancia con los valores reportados en la literatura [81].

Aunque las diferencias entre las muestras son sutiles, se observa que C presenta el mayor  $E_g$ , mientras que H y S muestran valores ligeramente menores. Estas variaciones podrían estar relacionadas con diferencias en la microestructura, la densidad de defectos o la distribución superficial de fases, sin que pueda establecerse una causa única con certeza a partir de los datos [129].

Los espectros FTIR de las películas C, H y S se presentan en la Fig. 40. En general, las tres muestras exhiben perfiles similares, sin diferencias significativas en la posición de las bandas principales, lo que indica que los grupos funcionales predominantes son equivalentes y mantienen características vibracionales comparables. Se observan bandas débiles centradas en torno a  $3360$  y  $1530$   $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se asignan a las vibraciones de estiramiento y flexión de grupos O-H, respectivamente [122], cuya presencia favorece el anclaje de colorantes. La baja intensidad de estas bandas sugiere una limitada cantidad de grupos OH accesibles reducidos por el tratamiento térmico. En la región de menor número de onda, se identifican dos bandas asociadas al enlace Bi-Cl: una definida a  $1390$   $\text{cm}^{-1}$  y otra más débil a  $1050$   $\text{cm}^{-1}$  [113]. La baja intensidad de la banda en  $1050$   $\text{cm}^{-1}$  podría estar relacionada con la pérdida parcial de Cl durante el sinterizado, lo que concuerda con los resultados de XPS y DRX que indican deshalogenación y formación de fases secundarias. Finalmente, se observa una señal tenue  $650$   $\text{cm}^{-1}$  y una banda prominente en  $528$   $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento simétrica del enlace Bi-O, que se atribuye al modo vibracional característico de BiOCl [81].



**Fig. 40:** Espectros de FTIR de las películas C, H y S obtenidas.

En la Fig. 41 se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de las películas C, H y S. El potencial de circuito abierto (OCP, del inglés *Open Circuit Potential*), mostrado en la Fig. 41a, permite evaluar el estado de equilibrio electroquímico del sistema. Todas las películas exhiben un incremento progresivo del potencial con el tiempo hasta alcanzar un valor estacionario. De acuerdo con criterios comúnmente aceptados, el OCP se considera estable cuando la variación del potencial es inferior a  $\pm 5$  mV durante al menos 300 s. Bajo este parámetro, las tres películas alcanzan el equilibrio en los tiempos indicados en la figura, lo que indica que el sistema tiende a un estado en el que las velocidades de los procesos de oxidación y reducción se igualan, sin flujo neto de carga. La película C alcanza el mayor valor final de OCP, con 242 mV, seguida por H con 188 mV y S con 172 mV. Este incremento del potencial se asocia a una mayor elevación del nivel de Fermi y, por tanto, a una mayor acumulación de electrones en equilibrio [131].

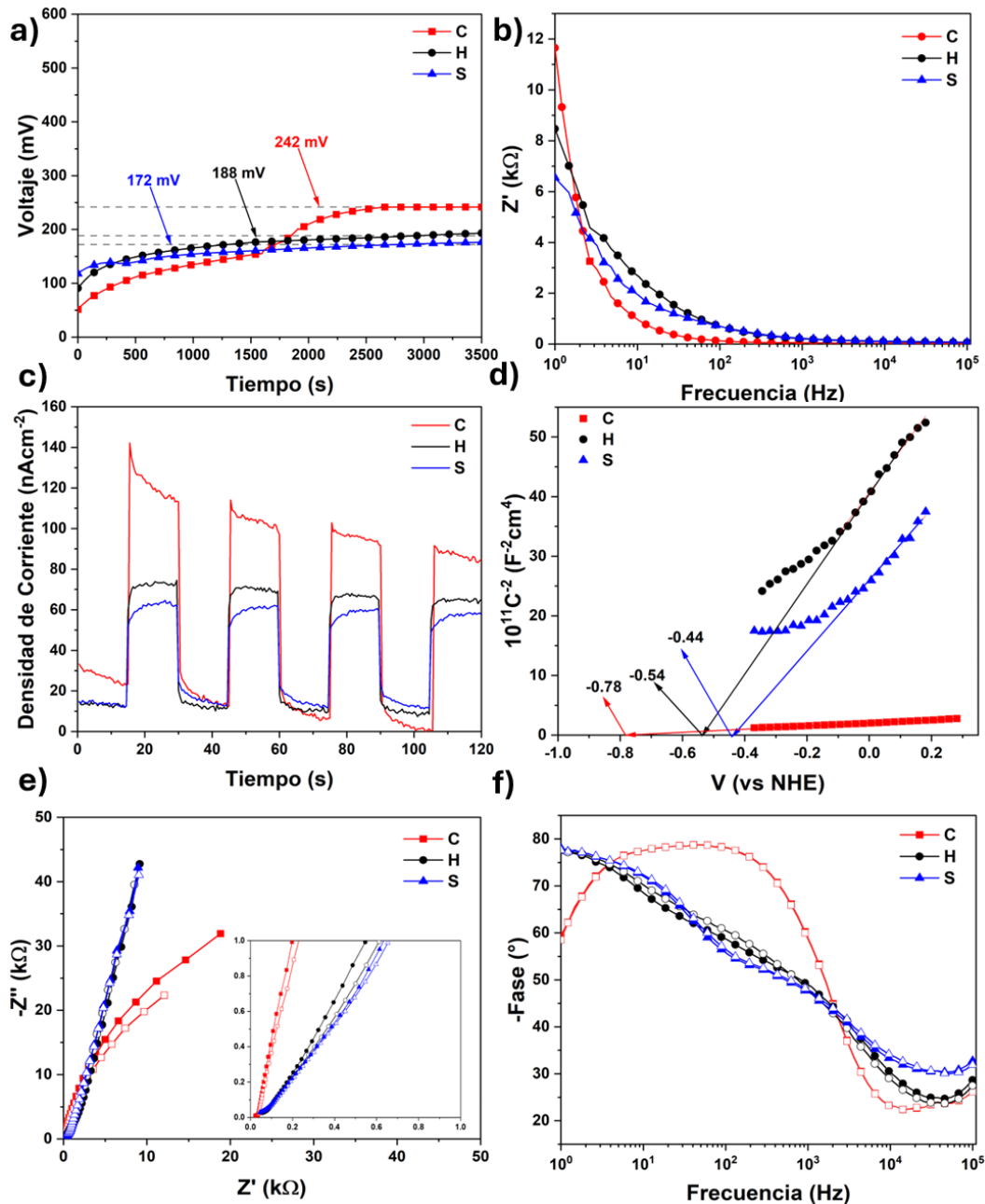
El diagrama de impedancia que relaciona la componente real ( $Z'$ ) con la frecuencia (Fig. 41b) permite evaluar la resistencia interna y la cinética de transferencia de carga de manera diferenciada por rangos de frecuencia. A frecuencias elevadas ( $>10^3$  Hz) la convergencia de los valores de hacia un

valor mínimo común indica que las resistencias óhmicas (electrolito y contactos) son similares para todas las películas. Por el contrario, la cinética de transferencia de carga se manifiesta en la región de bajas frecuencias ( $<10$  Hz), donde la magnitud de la resistencia real aumenta según la dificultad del transporte de carga interfacial. En esta zona, la película C presenta los valores de  $Z'$  más bajos, mientras que la muestra S exhibe los más altos. Esta respuesta se asocia a procesos interfaciales y difusivos característicos de películas porosas, donde la resistencia de transferencia de carga dependen de la microestructura del recubrimiento, sugiriendo que la morfología de la muestra C favorece una menor barrera energética para el movimiento de los portadores [132].

Estas diferencias pueden asociarse principalmente al tamaño de cristalita y a la composición de fases secundarias presentes en cada muestra. La película S presenta el menor tamaño de cristalita (9 nm) y defectos estructurales capaces de actuar como trampas de carga. Adicionalmente, las características morfológicas juegan un rol clave: la presencia de límites entre hojas introduce barreras al transporte electrónico, lo que contribuye a la elevada resistividad observada en esta película.

Este efecto se ve reforzado por la alta compactación de la película, derivada del pequeño diámetro ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ) de las microesferas que la componen, lo que genera una superficie continua, pero con elevada densidad de interfaces. En contraste, las películas C y H presentan tamaños de cristalita mayores (15-16 nm), lo que implica una menor densidad de defectos estructurales. Ambas muestran menor impedancia, aunque con diferencias entre sí que pueden atribuirse a la composición de fases secundarias. En particular, la película H presenta coexistencia de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , producto de la deshalogenación durante el sinterizado. Esta coexistencia podría influir en la generación de defectos estructurales y discontinuidades en el transporte electrónico. Además, los límites entre hojas introducen barreras adicionales al flujo de

carga lo que se traduce en una resistencia ligeramente superior en comparación con la muestra C, que presenta mayormente  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y una morfología más interconectada entre microesferas ( $\sim 8 \mu\text{m}$ ).



**Fig. 41:** Caracterización electroquímica de películas C, H y S: a) potencial de circuito abierto (OCP), b) gráfico de frecuencias, c) fotocorriente, d) gráfico de Mott-Schottky, e) gráfico de Nyquist medido en oscuridad (símbolos llenos) e iluminación (símbolos huecos).

En materiales porosos como las películas de BiOCl, este tipo de análisis debe interpretarse con cautela. Aun así, resulta útil para identificar la región en la que la capacitancia se mantiene prácticamente independiente de la frecuencia, condición necesaria para aplicar el modelo de Mott–Schottky. En este caso, dicha condición se observa en el rango de 1–10 kHz, lo que sugiere que la respuesta está dominada por la capacitancia de la región de carga espacial, sin interferencia significativa de procesos de transferencia de carga ni difusión de portadores.

Las mediciones de fotocorriente (Fig. 41c) refuerzan la tendencia observada en los análisis de impedancia: la película C exhibe la mayor densidad de corriente bajo iluminación, seguida por H y finalmente S. Esta jerarquía refleja la eficiencia relativa en la separación y transporte de portadores fotoinducidos, siendo inversamente proporcional a las magnitudes de  $Z'$  discutidas anteriormente, donde la muestra C al presentar la menor oposición al flujo de carga a bajas frecuencias, permite una mayor extracción de portadores de carga. La respuesta sostenida de C sugiere una dinámica favorable de acumulación y extracción de carga, mientras que la atenuación más marcada en S indica una recombinación más rápida, probablemente facilitada por defectos estructurales y límites de grano. En conjunto, los perfiles de fotocorriente consolidan la correlación entre microestructura, impedancia y desempeño fotoelectroquímico.

En el análisis de Mott-Schottky (Fig. 41d) se evaluó la capacitancia interfacial en función del potencial aplicado, representando  $C^{-2}$  frente al potencial del electrodo. A partir de la región lineal de cada curva, se determinó el potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) por extrapolación hasta el punto de intersección con el eje x ( $C^{-2}=0$ ). Las pendientes positivas obtenidas para las tres películas confirman su carácter de semiconductores tipo n, evidencia que se ve reforzada por el pico de fotocorriente orientado hacia valores positivos, rasgo característico de este tipo de materiales. [58]. Asimismo, los valores de  $E_{fb}$

obtenidos fueron  $-0,78$  V vs NHE para C,  $-0,54$  V para H y  $-0,44$  V para S. Considerando que para semiconductores tipo n el potencial de la banda de conducción ( $E_{CB}$ ) se sitúa típicamente entre  $0,1$  y  $0,2$  V más negativo que  $E_{fb}$  [133], se estiman posiciones de  $E_{CB}$  de  $-0,88$  V,  $-0,64$  V y  $-0,54$  V para las muestras C, H y S, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango reportado para BiOCl ( $-0,40$  a  $-0,80$  V vs NHE) [134, 135], y las variaciones observadas pueden atribuirse a diferencias en morfología y presencia de fases secundarias inducidas por deshalogenación térmica discutidas con anterioridad. Estas posiciones energéticas están relativamente cercanas al nivel LUMO del colorante N719 ( $\sim -0,6$  V vs RHE [136]) lo que en principio puede dificultar la inyección de electrones desde el colorante al semiconductor y limitar el rendimiento fotovoltaico en dispositivos DSSC.

Los gráficos de Nyquist y Bode para las películas de BiOCl (Fig. 41e y 41f) permiten profundizar en la dinámica de transferencia de carga interfacial. En ambas representaciones, los símbolos llenos corresponden a las mediciones realizadas en condiciones de oscuridad, mientras que los símbolos huecos indican el comportamiento bajo iluminación. En el gráfico de Nyquist (Fig. 41e), se observa que todas las muestras presentan arcos de impedancia de gran magnitud, característicos de sistemas semiconductor/electrolito con una elevada barrera a la transferencia de carga en medio acuoso neutro. La muestra C destaca por presentar el arco de menor diámetro de la serie, lo cual es indicativo de una mayor facilidad para el transporte de portadores. Bajo irradiación (símbolos huecos), se aprecia una disminución en el radio de curvatura en todas las muestras, efecto que es más notorio en la película C. Esta reducción confirma la generación de portadores fotoinducidos y su posterior inyección hacia el electrolito, validando la actividad fotoelectroquímica del material.

Por su parte, el diagrama de Bode de fase (Fig. 41f) corrobora la jerarquía de eficiencia establecida. El ángulo de fase se mantiene elevado (cercano a  $80^\circ$ )

en un amplio rango de frecuencias para las muestras H y S, reflejando un comportamiento predominantemente capacitivo o de electrodo bloqueante. En contraste, la muestra C presenta una respuesta de fase diferenciada y un pico desplazado, lo cual sugiere una constante de tiempo más rápida para los procesos interfaciales. La transición de oscuridad a luz induce un desplazamiento de los picos de fase hacia frecuencias ligeramente superiores, siendo este fenómeno la evidencia directa de la mejora en la cinética de extracción de carga promovida por la luz.

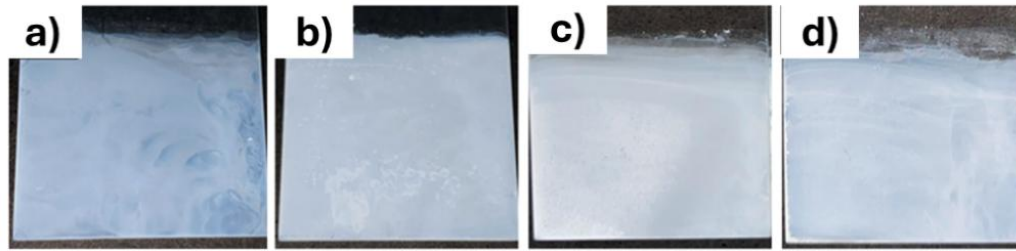
#### **4.4.2. Películas obtenidas por SILAR**

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las películas de BiOCl sintetizadas mediante el método SILAR, modificando las siguientes variables operacionales: a) número de ciclos de depósito y b) contenido de ácido acético en la solución precursora.

##### **a) Efecto del número de ciclos**

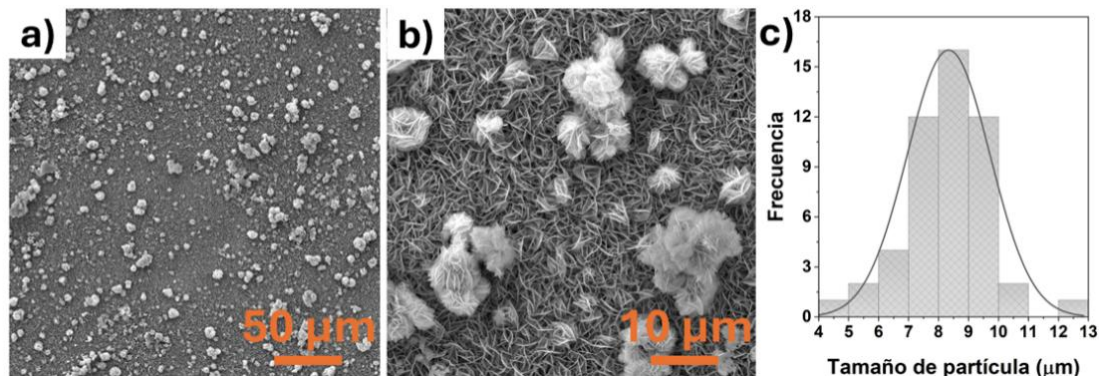
El primer parámetro evaluado fue el número de ciclos, con el objetivo de analizar su influencia en el espesor y la uniformidad de la película obtenida. Para ello, se realizaron depósitos con 15, 30, 45 y 60 ciclos, denominadas muestras SLR15, SLR30, SLR45 y SLR60, respectivamente.

Las películas obtenidas mediante el método SILAR con diferente número de ciclos se muestran en la Fig. 42. En la fotografía correspondiente a la muestra SLR15 (Fig. 42a) se aprecia que 15 ciclos resultan insuficientes para formar una película continua y homogénea. En cambio, con 30 y 45 ciclos se obtienen recubrimientos visiblemente más gruesos y uniformes (Fig. 42b–c). No obstante, al alcanzar 60 ciclos, la película pierde homogeneidad debido a desorción parcial del material durante las etapas de lavado y secado.



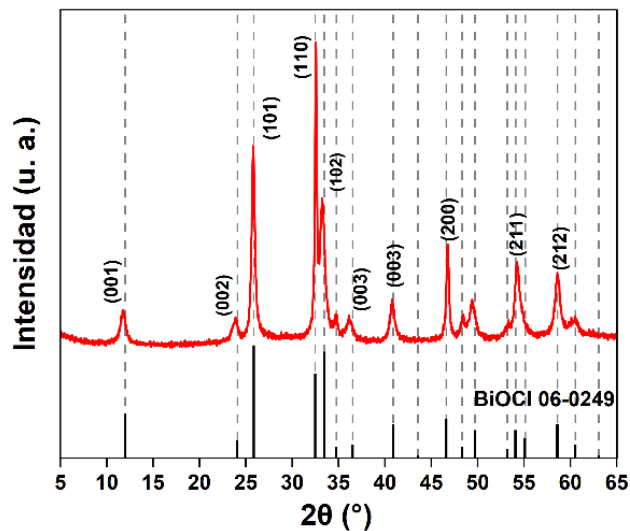
**Fig. 42:** Fotografías de las muestras de BiOCl producidas mediante SILAR con distinto número de ciclos: a) SLR15, b) SLR30, c) SLR45 y d) SLR60.

En base a lo observado, la muestra SLR45 se analizó mediante SEM, cuyos resultados se muestran en la Fig. 43a y 43b. La imagen de la Fig. 43a evidencia un recubrimiento completo del sustrato, con aglomerados distribuidos aleatoriamente sobre la superficie. A mayor magnificación, como se aprecia en la Fig. 43b, se distinguen con mayor claridad los aglomerados de morfología predominantemente esférica, constituidos por hojas. La distribución de tamaños de estos aglomerados, mostrada en el histograma de la Fig. 43c, permite determinar un diámetro promedio de  $8 \pm 1 \mu\text{m}$ . Esta configuración jerarquizada, combinando nanohojas y aglomerados micrométricos, podría ser favorable para su aplicación como fotoánodos, ya que incrementa la rugosidad superficial y la dispersión de la luz en la película.



**Fig. 43:** Película SLR45: a) a x1000, b) x5000 y c) histograma de aglomerados presentes en la película.

El difractograma obtenido de la película SLR45, junto con las líneas del estándar de la fase tetragonal de BiOCl (ICDD PDF N° 06-0249), se muestra en la Fig. 44. Todos los picos presentes se asocian a la fase tetragonal de BiOCl, sin desplazamientos notorios respecto del patrón y libres de fases secundarias, lo que confirma la naturaleza cristalina de la película. El tamaño de cristalita se calculó mediante el método de Williamson-Hall [92], obteniendo un valor de  $38 \pm 3$  nm que respalda la naturaleza nanocristalina de la película obtenida. Asimismo, se obtuvo el valor de las microtensiones de la película, resultando ser de  $1,9 \times 10^{-3}$  atribuible a tensiones internas generadas durante el proceso de crecimiento capa a capa por la técnica SILAR [137]. Al comparar los valores calculados con los obtenidos para las películas por screen printing, D resulta mayor en la película SLR45, principalmente asociado a la ausencia de fases secundarias. En contraste, las microtensiones presentan valores similares en ambos casos, lo cual es consistente con el hecho de que este tipo de deformación es común en películas delgadas sintetizadas por métodos secuenciales y puede influir en propiedades funcionales como la separación de cargas o la respuesta óptica.



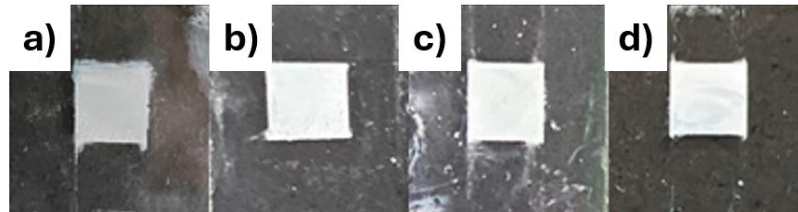
**Fig. 44:** Patrón de difracción de película SLR45.

A partir de estos primeros ensayos se determinó que 45 ciclos constituyen la condición más favorable para la obtención de películas con propiedades morfológicas y estructurales adecuadas. Este resultado se tomó como referencia para el estudio posterior, enfocado en evaluar el efecto del porcentaje de ácido acético empleado en la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$  sobre la porosidad, uniformidad y espesor de las películas, considerando que al ser utilizado como solventes en la obtención de polvos favoreció la obtención de morfologías jerárquicas al limitar la hidrólisis del  $\text{Bi}^{3+}$  y permitir la reacción directa de estos iones con  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) Efecto del contenido de ácido acético

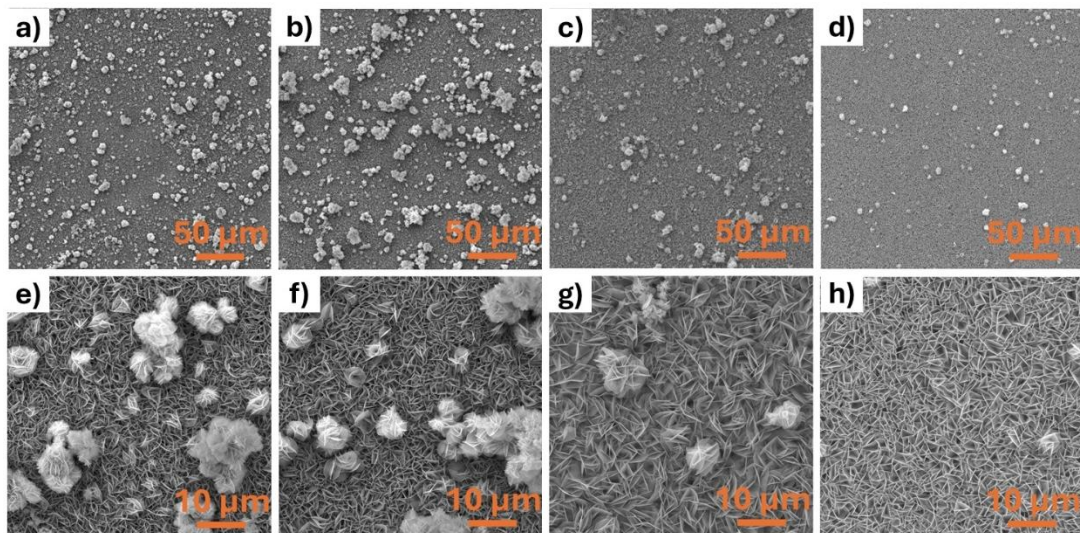
Una vez determinado el número de ciclos que permitió obtener el recubrimiento de mayor homogeneidad, se procedió a estudiar el efecto del porcentaje de ácido acético en la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ , orientado a evaluar el impacto en la porosidad de la película, así como en la uniformidad y espesor, dado que la acidez del medio puede modificar la velocidad de hidrólisis y precipitación del  $\text{BiOCl}$ , afectando la densidad de nucleación y, en consecuencia, la microestructura final del recubrimiento. Para ello, se preparó la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$  en soluciones de 5, 10, 15 y 20 % v/v de ácido acético glacial, denominadas SLR-A5, SLR-A10, SLR-A15 y SLR-A20, respectivamente.

En la Fig. 45 se muestran las fotografías de las películas obtenidas utilizando 45 ciclos y diferentes contenidos porcentajes de ácido acético en la solución precursora de  $\text{Bi}^{3+}$ . Tal como se observó previamente, las películas presentan una superficie homogénea en todos los casos analizados, lo que indica que la variación del contenido de ácido acético, en el rango estudiado, no afecta de manera significativa la uniformidad macroscópica del recubrimiento.



**Fig. 45:** Películas de BiOCl obtenidas mediante SILAR con distintos contenidos de ácido acético (%v/v): a) SLR-A5, b) SLR-A10, c) SLR-A15 y d) SLR-A20.

La Fig. 46 muestra las micrografías SEM correspondientes a las distintas películas obtenidas variando el contenido de ácido acético glacial. En las imágenes de menor aumento (Fig. 46a–d), se observa que todas las muestras presentan un recubrimiento compuesto por hojas, acompañado de aglomerados de morfología esférica formados probablemente por la coalescencia de unidades laminares durante el crecimiento o por precipitados homogéneos adsorbidos durante el proceso. La cantidad y el tamaño de estos aglomerados aumentan progresivamente desde SLR-A5 hasta SLR-A10, pero disminuyen notoriamente para las muestras SLR-A15 y SLR-A20, siendo esta última la que exhibe la menor densidad de aglomerados.



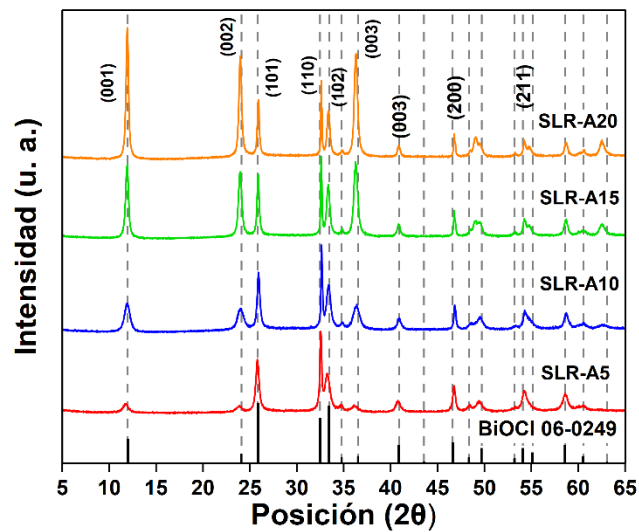
**Fig. 46:** Micrografías SEM de las películas SLR-A5, SLR-A10, SLR-A15 y SLR-A20, observadas a 1000x (primera fila) y 5000x (segunda fila).

En las micrografías de mayor aumento (Fig. 46e–h) se evidencia una evolución clara en la disposición de las hojas con el incremento del contenido de ácido acético. Este aumento promueve una transición desde una morfología compacta (SLR-A5, SLR-A10) hacia una configuración más abierta (SLR-A15). En SLR-A15 y SLR-A20, los espacios interlaminares generan poros superficiales, lo que incrementa la rugosidad y favorece la dispersión de la luz y la adsorción del colorante.

Esta variación en la morfología, particularmente el aumento en el tamaño de las hojas con una mayor concentración de ácido acético puede interpretarse considerando el mecanismo de crecimiento propuesto previamente para los polvos. Sin embargo, en el caso de las películas, la nucleación ocurre de manera heterogénea sobre el sustrato, por lo que dichos mecanismos deben considerarse solo como una referencia conceptual. La morfología final está fuertemente influida por las condiciones locales de crecimiento y por la organización laminar característica de estos recubrimientos. En ese sistema, el ácido acético actúa como disolvente estabilizante, generando un medio ácido que ralentiza la nucleación inicial del BiOCl y favorece un crecimiento más controlado y direccional de las nano hojas. Aunque las condiciones de síntesis difieren, es razonable suponer que en el método SILAR un mayor contenido de ácido acético también modula la velocidad de crecimiento, disminuyendo la densidad de nucleación y otorgando un mayor tiempo para el desarrollo lateral de las hojas sobre el sustrato. En el caso de SLR-A15 se observa un incremento en el tamaño y una disposición más abierta, mientras que en SLR-A20 las hojas, aunque más finas, tienden a compactarse, lo que sugiere que el ácido acético influye en la cinética del crecimiento laminar y en la densidad de empaquetamiento de las películas.

La Fig. 47 muestra los patrones de difracción de las películas estudiadas. En todos los casos se obtuvo BiOCl en fase tetragonal (ICDD PDF N° 06-0249), libre de fases secundarias, en comparación con las películas obtenidas por

screen printing, donde coexisten  $\text{BiOCl}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A medida que aumenta el porcentaje de ácido acético, se observa un incremento progresivo en la intensidad del plano (001), evidenciando una transición en el crecimiento preferencial desde el plano (110) hacia el (001). Este cambio se cuantifica mediante la relación de intensidades  $I_{(001)}/I_{(110)}$ , con valores de  $0,45 \pm 0,02$  para la película SLR-A5,  $0,74 \pm 0,02$  para SLR-A10,  $0,98 \pm 0,02$  para SLR-A15 y  $1,14 \pm 0,02$  para SLR-A20. El predominio del plano (001) y la morfología con distribución homogénea de hojas posiciona a la muestra SLR-A20 como la más prometedora para su evaluación como fotoánodo. Por esta razón, se determinó además su espesor mediante perfilometría obteniendo un espesor promedio de  $1,9 \mu\text{m}$ .



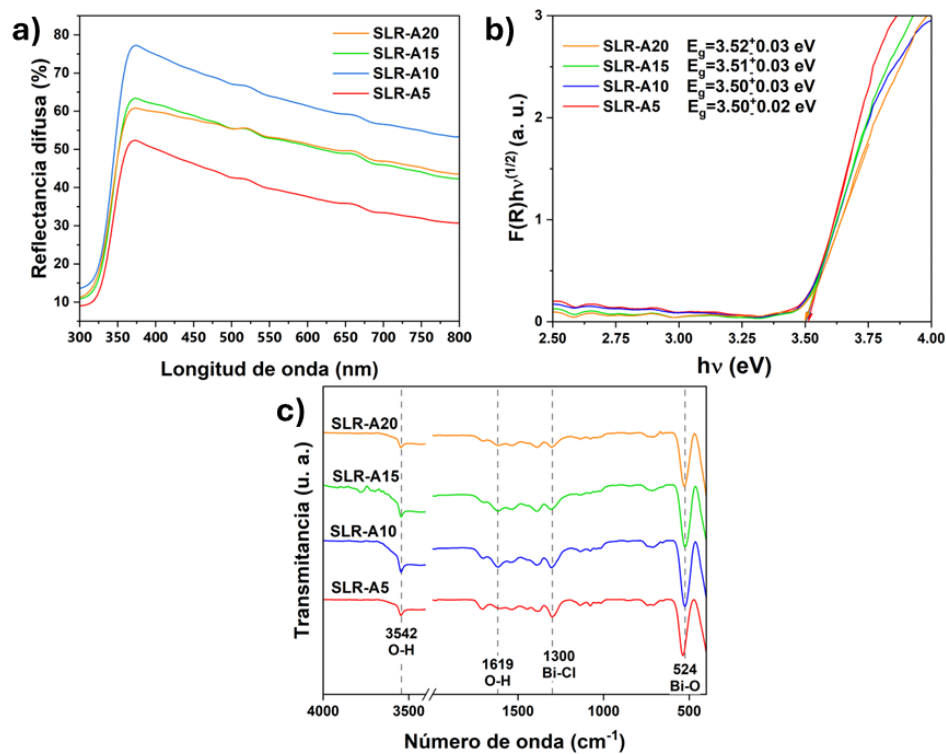
**Fig. 47:** Patrones de difracción de las películas SLR-A5, SLR-A10, SLR-A15 y SLR-A20.

El tamaño de cristalita junto a las microtensiones de las películas fue determinado mediante el método de W-H. Los valores de tamaño se mantuvieron relativamente constantes entre  $13\text{-}15 \pm 1\text{ nm}$ , mientras que las microtensiones mostraron una variación más marcada, con valores entre  $14,9 \times 10^{-3}$ ,  $15,3 \times 10^{-3}$ ,  $13,5 \times 10^{-3}$  y  $12,9 \times 10^{-3}$  para muestras SLR-A5, SLR-A10,

SLR-A15 y SLR-A20, respectivamente. Estas variaciones son moderadas y no permiten establecer una tendencia clara más allá de pequeñas diferencias dentro del rango experimental. Las micrografías SEM (Fig. 46) complementan este análisis al mostrar cambios en la densidad y distribución de aglomerados, reflejando una evolución morfológica coherente con el efecto del ácido acético. En este sentido, su rol se confirma principalmente como modulador de la morfología, tal como se había observado en los polvos, influyendo en la organización y calidad de las películas obtenidas.

Las características ópticas de las películas se presentan en la Fig. 48. El espectro de reflectancia difusa (Fig. 48a) muestra valores máximos de reflectancia superiores al 50 % en el rango de 400–800 nm para las películas SLR-A10 a SLR-A20, lo que es indicativo de una elevada capacidad de dispersión de luz. Asimismo, todas las muestras exhiben un borde de absorción fundamental en torno a 350 nm, característico de las películas de BiOCl. El análisis mediante el método de Tauc (Fig. 48b) arrojó valores de  $E_g$  de  $3,5 \pm 0,02$  eV, los que son consistentes a los reportados para el BiOCl [74]. Estos resultados confirman que las variaciones en el porcentaje de ácido acético no alteran significativamente la naturaleza electrónica del semiconductor.

A pesar de las diferencias morfológicas entre las películas obtenidas mediante SILAR y *screen printing*, se mantuvieron elevados valores de reflectancia difusa que favorecen la dispersión de la radiación incidente, aumentando el camino óptico efectivo dentro del recubrimiento. En consecuencia, se vería potenciada la absorción de luz por parte del colorante en el dispositivo fabricado, lo que podría traducirse en una mejora en la eficiencia de conversión fotovoltaica.



**Fig. 48:** a) Espectro de reflectancia difusa, b) gráfica de Tauc y c) espectro de FTIR de las películas obtenidas mediante SILAR.

La Fig. 48c muestra los espectros de FTIR obtenidos para las distintas películas, en los que no se aprecian diferencias significativas entre muestras en cuanto a la posición o intensidad relativa de las bandas principales. Se distinguen claramente las señales correspondientes a los enlaces O-H en la región de estiramiento alrededor de  $3540 \text{ cm}^{-1}$  y de flexión cerca de  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , junto con las bandas asociadas al enlace Bi-Cl en torno a  $1300 \text{ cm}^{-1}$  y al estiramiento Bi-O en la zona de  $524 \text{ cm}^{-1}$ . La definición de las bandas O-H resulta especialmente relevante, ya que su intensidad es mayor que la observada en películas obtenidas por *screen printing*, lo que sugiere una superficie con mayor presencia de grupos hidroxilo. Esta característica podría favorecer el anclaje del colorante en aplicaciones tipo DSSC, al facilitar la interacción química entre el colorante y la superficie del fotoánodo.

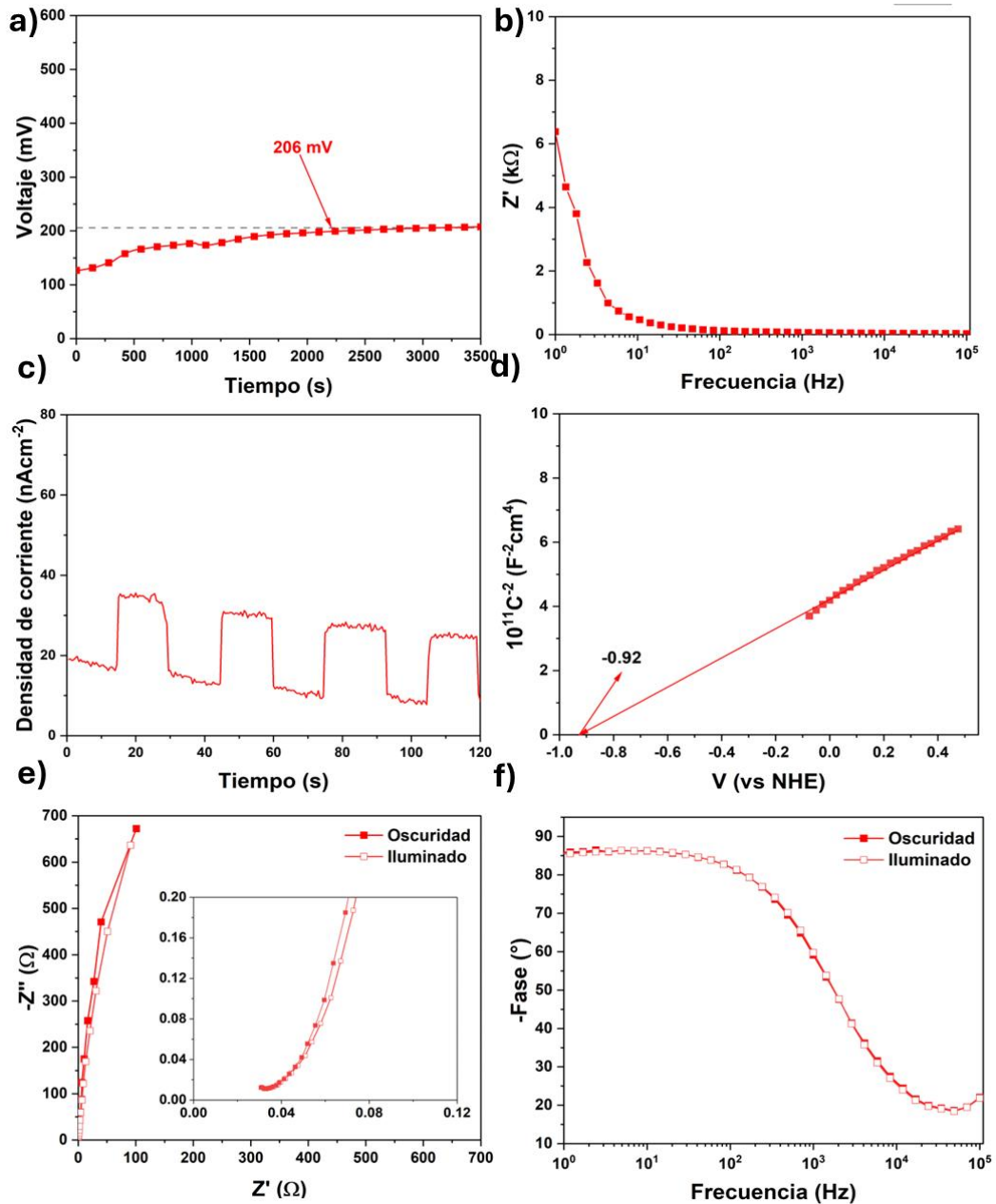
De esta etapa de obtención de películas mediante el método SILAR, se seleccionó la muestra SLR-A20 para su utilización como fotoánodo en el capítulo siguiente, debido a sus características funcionales. Entre ellas destacan el crecimiento preferencial en el plano (001), un  $E_g$  de 3,50 eV y un espesor promedio de 1,9  $\mu\text{m}$ , propiedades que la posicionan como la opción más prometedora entre las películas obtenidas mediante SILAR para su evaluación en DSSC. Consecuentemente, se realizó caracterización mediante EIS para conocer las propiedades funcionales de la película.

La Fig. 49 presenta los resultados de la caracterización electroquímica de la película SLR-A20. El OCP mostrado en Fig. 49a, exhibe un incremento progresivo hasta alcanzar un valor estacionario de 206 mV, ligeramente inferior al registrado para la película C (242 mV). Este valor sugiere un nivel de Fermi más elevado en comparación con las películas H y S, lo que podría favorecer la acumulación de carga en condiciones de equilibrio.

El perfil de impedancia en función de la frecuencia para las películas obtenidas por SILAR (Fig. 49b) muestra una respuesta óhmica inicial en altas frecuencias convergente con la de las películas de *screen printing*. Sin embargo, el comportamiento se diferencia drásticamente a partir de los  $10^2$  Hz, donde el incremento de la componente real ( $Z'$ ) es significativamente más pronunciado.

Esta resistencia elevada es una manifestación directa de la arquitectura de las hojuelas de BiOCl; a diferencia del empaquetamiento más denso del *screen printing*, el depósito por SILAR genera contactos cuasi-puntuales con el FTO. Esta restricción en el área efectiva de contacto aumenta la barrera para la extracción de electrones, lo que desplaza la respuesta del sistema hacia un régimen de polarización y acumulación de carga interfacial en bajas frecuencias [132]. En consecuencia, la magnitud de a 1 Hz no solo refleja la

naturaleza semiconductor del BiOCl, sino también la discontinuidad geométrica de la interfase película-sustrato [132].



**Fig. 49:** Caracterización electroquímica de película SLR-A20: a) potencial de circuito abierto (OCP), b) gráfico de frecuencias, c) fotocorriente, d) gráfico de Mott-Schottky, e) gráfico de Nyquist medido en oscuridad (símbolos llenos) e iluminación (símbolos huecos).

La fotocorriente registrada bajo iluminación (Fig. 49c) presenta una señal estable y reproducible, aunque con amplitud significativamente menor en comparación con las películas C, H y S. Este resultado es relevante, pues muestra la menor capacidad de inyección de electrones hacia el sustrato FTO, lo que evidencia que la película de BiOCl comienza a decaer en sus propiedades funcionales a pesar de su favorable orientación cristalográfica y morfología. El gráfico de Mott–Schottky (Fig. 49d) confirma la naturaleza semiconductor tipo n de la película SLR-A20, con una pendiente positiva en la región lineal. Se determinó  $E_{fb}$  de -0,92 V vs NHE, lo que permite estimar una posición de  $E_{CB}$  de -1,02 V vs NHE. Esta alineación energética, más negativa que el nivel LUMO del colorante N719 (-0,6 V vs RHE), podría dificultar la inyección eficiente de electrones desde el colorante al semiconductor, comprometiendo el rendimiento fotovoltaico del dispositivo.

El análisis de los gráficos de Nyquist y Bode (Fig. 49e y 49f) permite contrastar la respuesta dinámica del BiOCl bajo condiciones de oscuridad (símbolos llenos) e iluminación (símbolos huecos). En el espectro de Nyquist, las muestras obtenidas por SILAR presentan arcos de impedancia con magnitudes significativamente superiores a las de *screen printing*, lo que evidencia una transferencia de carga más restringida. Esta limitación es consistente con la morfología laminar del depósito, donde el contacto cuasi-puntual entre las hojuelas y el sustrato FTO incrementa la resistencia interfacial. Al aplicar irradiación (símbolos huecos), la contracción del radio del arco confirma que la generación de portadores reduce la resistencia del sistema, aunque la respuesta permanece dominada por la cinética superficial de las hojuelas.

Simultáneamente, el diagrama de Bode de fase (Fig. 49f) refleja un carácter capacitivo persistente, con ángulos de fase que se mantienen por encima de los 80° en el rango de bajas frecuencias (1 a 10<sup>2</sup> Hz). A diferencia de las

películas más densas, esta respuesta sugiere una acumulación de carga pronunciada en la interfaz hojuela/electrolito. El ligero desplazamiento de los picos de fase hacia frecuencias mayores bajo iluminación valida una mejora en la cinética de extracción de carga, confirmando que, si bien la arquitectura SILAR limita la conducción electrónica basal, el material conserva una respuesta fotoelectroquímica funcional vinculada a su estructura jerárquica.

El trabajo desarrollado en este capítulo permitió obtener películas de BiOCl libres de fracturas, mediante dos metodologías de síntesis: *screen printing* y SILAR. Las películas obtenidas por *screen printing* presentaron una morfología jerarquizada y porosa, un espesor promedio de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , coexistencia de BiOCl con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como estructura cristalina, comportamiento de semiconductor tipo n, valores de  $E_g$  cercanos a 3 eV y posiciones de  $E_{CB}$  de -0,88 V, -0,64 V y -0,54 V vs NHE para las muestras C, H y S, respectivamente.

Por su parte, las películas sintetizadas por SILAR mostraron una morfología homogénea con agregados, libre de fracturas y notoriamente más compacta que las obtenidas por *screen printing* con un espesor cercano a 2  $\mu\text{m}$ , ausencia de fases secundarias en su estructura cristalina, comportamiento de semiconductor tipo n, valores de  $E_g$  de 3,5 eV y una posición de  $E_{CB}$  en -1,02 V vs NHE, más negativa que las obtenidas por *screen printing*. En conjunto, ambas metodologías condujeron a materiales con propiedades estructurales y funcionales relevantes, cumpliendo en general con los requisitos fundamentales para su aplicación como fotoánodos en DSSC.

#### 4.5. Conclusiones capítulo 4

El estudio de las condiciones de síntesis de películas de BiOCl permite concluir:

- La implementación de un protocolo de sinterizado con rampas de calentamiento controladas permitió reducir la aparición de fracturas y mitigar la deshalogenación asociada a la liberación abrupta de solventes y especies volátiles. Aunque en las películas S aún se observaron algunas microgrietas, su densidad fue considerablemente menor en comparación con los sinterizados rápidos reportados en el trabajo preliminar. Estos resultados confirman que una evaporación progresiva de los componentes orgánicos favorece la conservación de la fase BiOCl y mejora la integridad mecánica del recubrimiento.
- La proporción adecuada entre los componentes de la fase líquida en la formulación de la pasta precursora fue determinante para obtener películas continuas y con buena uniformidad superficial mediante *screen printing*, lo que favorece tanto la adherencia al sustrato como una sinterización homogénea. Esta condición permitió preservar la morfología jerarquizada del BiOCl tras el tratamiento térmico, como fue evidenciado mediante microscopía óptica y electrónica, aspecto clave para mantener la funcionalidad morfológica del recubrimiento.
- Se observó una relativa independencia del espesor de las películas respecto del tipo de malla utilizada, lo que se atribuye al diámetro de las microesferas de BiOCl ( $\sim 8 \mu\text{m}$ ). Durante el sinterizado, estas microesferas experimentan procesos de reordenamiento y compactación de las nanohojas que las conforman, que modifican su distribución inicial, impidiendo que el aumento del número de hilos en la malla produzca una reducción apreciable del espesor final. Este comportamiento indica que la morfología y el tamaño de las partículas

ejercen un efecto dominante en la conformación del recubrimiento, superando las limitaciones geométricas impuestas por la malla empleada.

- Mediante el método SILAR se obtuvieron películas de BiOCl con morfología laminar, libres de fases secundarias y con espesores cercanos a 2  $\mu\text{m}$ . El ajuste del porcentaje de ácido acético en la solución precursora permitió inducir un crecimiento preferencial en el plano (001), una orientación cristalográfica que, por su anisotropía estructural y electrónica, suele asociarse a una reducción de procesos de recombinación en el semiconductor y, en consecuencia, a un posible transporte más eficiente de los electrones inyectados en la película de BiOCl.
- Se determinaron los parámetros operacionales que permiten obtener películas de BiOCl funcionales, porosas, reproducibles y con espesor uniforme, manteniendo una adecuada conectividad entre partículas mediante los métodos *screen printing* y SILAR. Las películas elaboradas exhibieron un comportamiento semiconductor tipo n, con potenciales de banda de conducción compatibles con una inyección eficiente de electrones desde el colorante. Estas propiedades estructurales y morfológicas constituyen la base para evaluar el impacto de las películas de BiOCl en su desempeño como fotoánodos en DSSC.

# **Capítulo 5: DSSC basadas en BiOCI**

Los antecedentes expuestos en capítulos anteriores evidencian el potencial del BiOCl como material alternativo al TiO<sub>2</sub> en DSSC, así como la necesidad de estrategias de síntesis que permitan controlar su morfología, espesor y orientación cristalográfica. En este capítulo se evalúa el desempeño de películas de BiOCl obtenidas, previamente caracterizadas en términos estructurales, morfológicos y ópticos. Se analiza su comportamiento como fotoánodos en DSSC a partir de la eficiencia global de los dispositivos fabricados, junto con sus parámetros eléctricos clave. Además, se incorporan mediciones de IPCE y espectros de impedancia electroquímica para identificar los procesos limitantes y establecer las causas del rendimiento observado en cada configuración.

### **5.1. Estado del arte**

Los reportes referentes al uso de BiOCl en dispositivos fotoelectroquímicos es reducido. Los primeros estudios reportados sobre el uso de BiOX en dispositivos solares se centraron principalmente en el BiOI [138], empleado como fotoánodo en celdas inorgánicas con arquitectura similar a las DSSC, pero sin el uso de colorantes. En estos enfoques iniciales, se reportaron eficiencias cercanas al 1 % [139], atribuidas a la mejora en la compactación de las películas y a la reducción de pérdidas por recombinación. Sin embargo, la ausencia de un sensibilizador limitó la captación espectral y, por ende, el aprovechamiento de la radiación solar.

Posteriormente, se exploró el uso de BiOCl en DSSC convencionales. Luz et al. [37], reportaron la obtención de nanodiscos de BiOCl y BiOBr mediante nucleación en agua, alcanzando una eficiencia del 0,003 % en una celda p-DSSC sensibilizada con cumarina. Por su parte, Wang et al [38]. evaluaron una celda basada en Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Cl<sub>10</sub> sensibilizada con N719 obteniendo 1,5 % de eficiencia, aunque el band gap de 2,8 eV del material provocó absorción óptica en el propio semiconductor, afectando negativamente la transferencia de

energía hacia el colorante. Además, se determinó una posición de  $E_{CB}$  de -0,59 V vs NHE y un rendimiento fotoelectroquímico cercano al 30 % de IPCE en la región de 550 nm, valores que constituyen referencias relevantes para comparar con las películas de BiOCl obtenidas en este trabajo.

## 5.2. Desarrollo experimental

El capítulo 5 se divide en dos etapas, tal como se ilustra en el esquema de la Fig. 50. La primera etapa corresponde al montaje de las DSSC empleando las películas C, H y S obtenidas mediante *screen printing*, junto con la película SLR-A20 obtenida mediante el método SILAR, seguida de su caracterización fotovoltaica. Este proceso permite realizar una primera evaluación general del desempeño de cada configuración, a partir de la cual se descartan las opciones menos prometedoras y se continúa el estudio con aquellas que presentaron propiedades adecuadas. En la segunda etapa, a estas películas seleccionadas se les aplican estrategias de mejora con el objetivo de analizar en profundidad el efecto del uso de películas de BiOCl en la reducción de los procesos de recombinación que limitan la eficiencia de las DSSC.

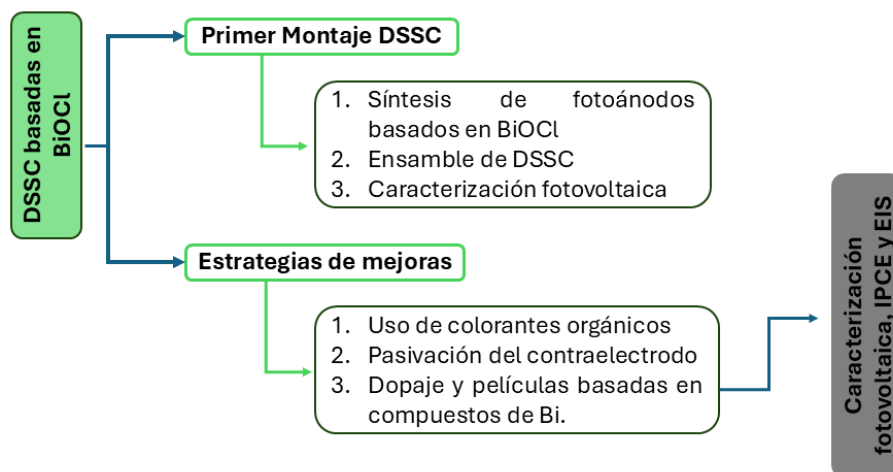


Fig. 50: Esquema de desarrollo experimental del capítulo 5.

La determinación del comportamiento fotovoltaico de las celdas solares se estudió mediante la obtención de las curvas J-V de las diferentes celdas, lo que se realizó utilizando un simulador solar Abet Technologies modelo 10500, equipado con una lámpara de xenón de 150 W y filtro AM1.5G. La intensidad de la iluminación fue ajustada a  $100 \text{ mWcm}^{-2}$  empleando una celda de silicio calibrada (ReRa Solutions). El potencial aplicado y la corriente generada por la celda fueron medidos mediante un potenciostato digital Keithley 2401. La IPCE, fue determinada utilizando un sistema construido localmente, compuesto por una lámpara de xenón de 150 W, un monocromador motorizado y un potenciostato Keithley 2401.

Las propiedades fotoelectroquímicas de las celdas solares se estudiaron mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Para ello las mediciones se realizaron en un rango de frecuencias entre 0.1 Hz y  $10^5$  Hz, aplicando un voltaje *bias* de 0.5 V a temperatura ambiente. Se utilizó un potenciostato  $\mu$ -Autolab tipo III equipado con un módulo de análisis de respuesta en frecuencia (FRA).

### **5.2.1. Montaje de celdas**

El montaje de las celdas solares se dividió en tres etapas: preparación de los fotoánodos, fabricación de contraelectrodos y ensamblaje final del dispositivo. Todas las etapas se realizaron bajo condiciones controladas y siguiendo procedimientos estandarizados para asegurar la reproducibilidad de los resultados [140].

- Preparación del fotoánodo

Los sustratos de FTO TEC 15 se sometieron inicialmente al procedimiento de limpieza descrito en la sección 4.2. Posteriormente, se aplicó un tratamiento con ozono en un fotorreactor UV-O<sub>3</sub> durante 25 min, con el objetivo de mejorar la adherencia de la *blocking layer* de TiO<sub>2</sub> en el paso siguiente. Finalizado este

tratamiento, los sustratos se sumergieron en una disolución de  $\text{TiCl}_4$  40 mM durante 30 min a 90 °C. Una vez concluido el proceso, las muestras se retiraron, lavaron con agua y etanol, y secaron con aire comprimido, para el posterior depósito de las películas de  $\text{BiOCl}$ , las cuales fueron sintetizadas mediante los métodos definidos en el capítulo anterior.

La sensibilización de las películas se realizó utilizando dos soluciones de colorantes. La primera correspondió al complejo de rutenio N719 (535-bisTBA, Solaronix) a una concentración de 0,3 mM, disuelto en una mezcla 1:1 de acetonitrilo (99,8 %, Sigma-Aldrich®) y terc-butanol (99 %, Sigma-Aldrich®). Las películas de  $\text{BiOCl}$  se sumergieron en 2 mL de solución y se mantuvieron en oscuridad durante 18 h a 30 °C. Finalizado el proceso, los sustratos se retiraron, enjuagaron con la mezcla de disolventes utilizados en la preparación de la solución de colorante y secaron en oscuridad.

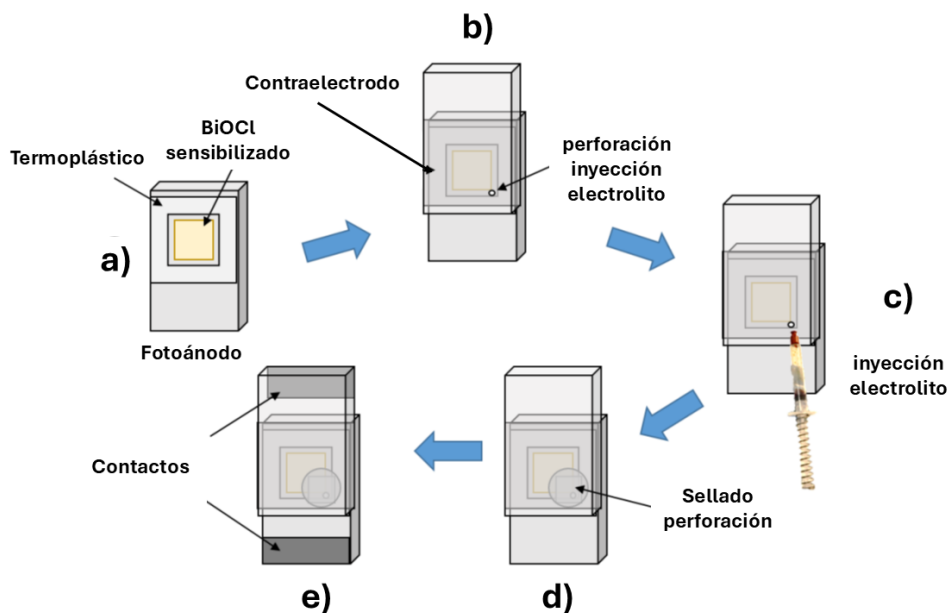
- Fabricación de contraelectrodos

Para la fabricación de los contraelectrodos se emplearon sustratos de FTO TEC 8 ( $8 \Omega \text{ sq}^{-1}$ ), los cuales fueron perforados con brocas de 1 mm de diámetro para la posterior inyección del electrolito antes del procedimiento de limpieza (ver Fig. 51). Posteriormente, se depositó pasta de platino (PT1, Dyesol) mediante *screen printing* con una malla de 100 hilos. Una vez depositada la película, los sustratos se calcinaron a 420 °C durante 25 min. Los contraelectrodos que no fueron utilizados de inmediato se almacenaron en oscuridad y fueron sometidos nuevamente a un tratamiento térmico justo antes del ensamblaje final, con el propósito de eliminar contaminantes adsorbidos durante el almacenamiento y restaurar la actividad catalítica del platino.

- Ensamblaje de DSSC

Con ambos electrodos preparados, se procedió al ensamble de la celda posicionando un termoplástico comercial (Surlyn®), con forma de marco

encuadrando el semiconductor del fotoánodo (Fig. 51). Se coloca el contraelectrodo sobre el fotoánodo de forma que el agujero quede en una esquina dentro del marco del termoplástico, pero no sobre el semiconductor (Fig. 51b). Luego se calienta con una placa calefactora a unos 130 °C por el lado del contraelectrodo hasta que el termoplástico se funde quedando el fotoánodo y el contraelectrodo. Una vez sellados los electrodos, se inyectó el electrolito de yoduro/triyoduro a través de la perforación practicada en el contraelectrodo, empleando una jeringa de vacío (Vac'n'Fill Syringe, Solaronix) (Fig. 50c). Este electrolito fue preparado en acetonitrilo ( $\geq 99,8\%$ , Sigma-Aldrich®) conteniendo yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMII, 0,5 M,  $\geq 98\%$ ), yoduro de litio (LiI, 0,10 M,  $\geq 99\%$ ), yodo molecular ( $I_2$ , 0,050 M,  $\geq 99,8\%$ ) y 4-terc-butilpiridina (0,52 M,  $\geq 99\%$ ), todos adquiridos de Sigma-Aldrich®. Posteriormente, la perforación se selló aplicando Surlyn® y un cubreobjetos, sobre el cual se aplicó calor mediante un soldador manual (Fig. 51d).



**Fig. 51:** Etapas de montaje de una DSSC.

Finalmente, se depositó una capa de estaño sobre la cara conductora de ambos electrodos y se cubrió la parte posterior del contraelectrodo con pintura blanca opaca, con el fin de favorecer la reflexión de la luz incidente (ver Fig. 51e). Cada combinación de celda se ensambló por duplicado en sesiones experimentales independientes, realizándose en distintas ocasiones y bajo condiciones controladas, lo que permitió evaluar la consistencia del protocolo de ensamblaje y la estabilidad del comportamiento de los dispositivos.

## 5.2. Resultados

Para las primeras configuraciones de celdas ensambladas se utilizaron las películas C, H y SLR-A20. Las dos primeras derivan de los polvos sintetizados en el capítulo 3, donde se estudiaron las condiciones de síntesis con el objetivo de favorecer la formación de morfologías jerarquizadas y el crecimiento preferencial en el plano (001), orientación que puede favorecer el transporte de las cargas inyectadas al reducir la recombinación en el *bulk* del semiconductor. Con ello se incrementa la probabilidad de que los electrones alcancen el FTO, contribuyendo así a una mayor eficiencia en la colección de portadores y en el desempeño fotovoltaico de la celda. Esta característica, intrínseca al BiOCl, constituye uno de los fundamentos por los cuales se postula como un semiconductor prometedor para reducir los procesos de recombinación que limitan el rendimiento de las DSSC. En el caso del polvo C, se logró la obtención de microesferas con estequiometría cercana a la ideal, aunque con crecimiento preferencial en el plano (101), mientras que el polvo H presentó la morfología jerarquizada buscada junto con el crecimiento preferencial en el plano (001). Por su parte, la película SLR-A20, obtenida mediante el método SILAR, se encuentra libre de fases secundarias y presenta crecimiento preferencial en el plano (001), lo que permite evaluar el efecto directo de un BiOCl estructuralmente puro sobre el desempeño fotovoltaico. El

polvo S se agregó con fines comparativos, al tratarse de un material previamente reportado, lo que permitió contrastar su desempeño con el de los polvos estudiados sistemáticamente en el capítulo 3. De este modo, para contar con un panorama inicial y enfocado en BiOCl aplicado en DSSC, se montaron celdas con las películas C, H y SLR-A20.

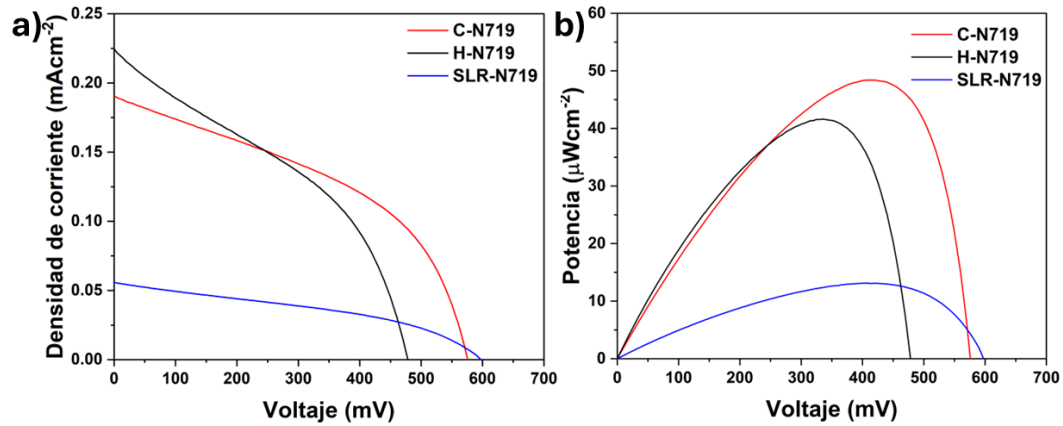
Para facilitar la discusión de resultados, los dispositivos se denominarán según el tipo de película utilizada. La Tabla 7 resume la nomenclatura adoptada para las distintas configuraciones de celdas solares, indicando el tipo de película sensibilizada con N719 y las condiciones asociadas a cada dispositivo. Esta convención se empleará en adelante para facilitar la presentación y discusión de resultados.

**Tabla 7:** Composición de las celdas solares ensambladas.

<b>DSSC</b>	<b>Método de depósito</b>	<b>Precursor</b>
<b>C-N719</b>	<i>Screen printing</i>	Polvo BiOCl-C (coprecipitación con KCl y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
<b>H-N719</b>	<i>Screen printing</i>	Polvo BiOCl-H (coprecipitación con HCl y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
<b>S-N719</b>	<i>Screen printing</i>	Polvo BiOCl-S (síntesis solvotermal utilizando KCl y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
<b>SLR-N719</b>	SILAR	Obtención de película mediante inmersión secuencial (KCl y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

La Fig. 52a presenta las curvas de densidad de corriente vs voltaje (J-V) obtenidas para las celdas C-N719, H-N719 y A20-N719. Los tres dispositivos presentan una curva característica de una celda fotovoltaica con una disminución progresiva de la densidad de corriente a medida que aumenta el voltaje, hasta alcanzar el  $V_{oc}$ . La celda H-N719 presenta el mayor valor de  $J_{sc}$ , aunque con una caída más pronunciada de la corriente en la zona cercana al  $V_{oc}$ , en comparación con el dispositivo C-N719, que exhibe una caída menos abrupta de la corriente y un valor de  $V_{oc}$  superior. La DSSC SLR-N719

muestra el menor valor de  $J_{sc}$ , pero alcanza el  $V_{oc}$  más alto entre las configuraciones evaluadas, con una pendiente gradual y extendida a lo largo de la curva.



**Fig. 52:** a) Curvas J-V y b) curva P-V de las celdas C-N719, H-N719 y SLR-N719.

La Figura 52b presenta las curvas de potencia en función del voltaje (P-V) para las configuraciones C-N719, H-N719 y SLR-N719. En todos los casos se observa el comportamiento esperado de una celda fotovoltaica, con un aumento inicial de la potencia hasta alcanzar un máximo definido en el punto de máxima potencia, seguido de una disminución conforme el voltaje se aproxima al  $V_{oc}$ . La celda C-N719 alcanza el mayor valor de potencia máxima,  $48 \mu\text{Wcm}^{-2}$  en 422 mV, lo cual es coherente con los valores  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ .

En contraste, el dispositivo H-N719 presenta un desempeño intermedio de  $41,6 \mu\text{Wcm}^{-2}$  en 335 mV. A pesar de haber exhibido el  $J_{sc}$  más alto (Fig. 52a), su potencia máxima es superada por la celda C-N719, lo que refleja el compromiso en la eficiencia causado por la caída más pronunciada de la corriente cercana al  $V_{oc}$ . El dispositivo SLR-N719, aunque presenta el  $V_{oc}$  más alto entre las configuraciones evaluadas, genera la menor potencia  $13,1 \mu\text{Wcm}^{-2}$  en 410 mV, debido principalmente a la limitada  $J_{sc}$  presentada.

En la Tabla 8 se presentan los principales parámetros fotovoltaicos de las DSSC fabricadas, revelando un rendimiento diferenciado para cada dispositivo

obtenido. La celda SLR-N719 presenta el  $V_{oc}$  más elevado, mientras que C-N719 se sitúa en un valor competitivo. En contraste, N-N719 presenta el  $V_{oc}$  más bajo con una diferencia de 100 mV respecto a C-N719. Está marcada reducción en el valor de  $V_{oc}$  puede ser un indicativo de procesos de recombinación en el interfaz semiconductor/colorante/electrolito. Cabe destacar que los valores obtenidos se encuentran en rangos comparables con los reportados para celdas basadas en microesferas de ZnO (570 mV, eficiencia del 5,2 %) o con aquellas basadas en microfloreas de TiO<sub>2</sub>, donde se han registrado  $V_{oc}$  cercanos a 570 mV y eficiencias del 3,7 % [124]. En cuanto a la  $J_{sc}$ , los dispositivos C-N719 y H-N719 presentan valores similares, en torno a  $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , lo que sugiere una capacidad de adsorción de colorante y eficiencia de inyección comparables entre ambas películas utilizadas, mientras que SLR-N719 exhibe el valor más bajo, con  $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  lo que sugiere diferencias en los procesos de transferencia electrónica. Los valores de FF se mantienen cercanos al 40 % en las tres configuraciones, sugiriendo que la calidad de los contactos y las resistencias en serie constituyen un factor limitante común para los 3 dispositivos, junto a una respuesta fotovoltaica funcional y abre la posibilidad de mejorar el rendimiento mediante ajustes en la arquitectura del dispositivo o en el tratamiento de interfaces que componen la celda.

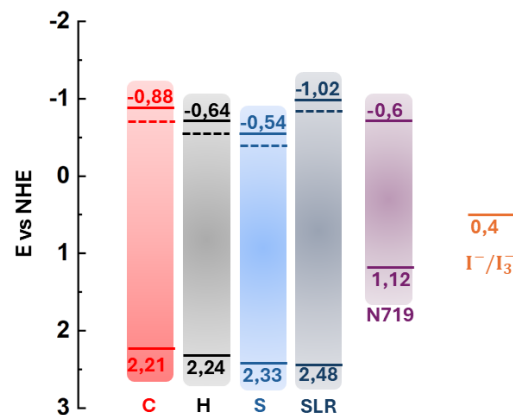
**Tabla 8:** Parámetros fotovoltaicos de DSSC basadas en BiOCl.

Celda	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>C-N719</b>	$580 \pm 5$	$0,19 \pm 0,01$	$43,4 \pm 0,5$	$0,047 \pm 0,001$
<b>H-N719</b>	$480 \pm 5$	$0,22 \pm 0,01$	$37,7 \pm 0,1$	$0,041 \pm 0,001$
<b>SLR-N719</b>	$600 \pm 5$	$0,05 \pm 0,01$	$35,7 \pm 0,6$	$0,010 \pm 0,001$

Finalmente, las eficiencias obtenidas muestran un comportamiento similar para las celdas C-N719 y H-N719, ambas en torno al 0,05 %, siendo C-N719 la que alcanza el valor más alto. La celda SLR-N719 presenta la eficiencia más

baja, con un 0,01%. En todos los casos, la eficiencia global esta principalmente determinada por el valor de  $J_{sc}$  alcanzado por cada configuración. En este contexto, cabe destacar que las tres eficiencias obtenidas son superiores a las reportadas por Luz et al. [37], quienes informaron valores cercanos a 0,003%. Estos resultados, aunque preliminares, son satisfactorios considerando que corresponden al primer montaje de dispositivos basados en BiOCl. En este contexto, comprender las causas que limitan los valores de  $J_{sc}$  se presenta como el principal desafío de mejora para alcanzar mayores eficiencias.

La similitud en los valores de  $V_{oc}$  obtenidos para las celdas C-N719 y SLR-N719 sugiere un alineamiento energético favorable entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito [141], en concordancia con el potencial de  $E_{fb}$  determinado por EIS y el diagrama de bandas mostrado en la Fig. 53 [142, 143].



**Fig. 53:** Diagrama de bandas de las películas de BiOCl obtenidas, colorante N719 y electrolito.

En ambos casos, el elevado  $V_{oc}$  indica que las películas permiten una separación eficiente de cargas fotoinducidas bajo irradiación, a pesar de presentar diferencias marcadas en  $J_{sc}$ . Desde un punto de vista energético, el  $V_{oc}$  teórico se aproxima a la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial del par  $I^-/I_3^-$  [141], para la configuración C-N719

existe una separación energética de 1,18 V respecto al potencial del electrolito (0,4 V), mientras que la celda SLR-N719 presenta una separación de 1,3 V. Esta diferencia de aproximadamente 120 mV entre ambas configuraciones justifica el mayor  $V_{OC}$  observado en SLR-N719, ya que la posición más negativa de su nivel de Fermi amplía la separación energética frente al electrolito, favoreciendo un desplazamiento más alto del cuasi-nivel de Fermi bajo irradiación y, en consecuencia, un incremento en el potencial de circuito abierto.

En contraste, H-N719 exhibe un  $V_{OC}$  considerablemente más bajo, a pesar de presentar una  $J_{SC}$  comparable a la de C-N719. Esta diferencia de 100 mV puede atribuirse a la posición menos negativa de su banda de conducción ( $E_{CB} = -0.64$  V vs NHE), lo que reduce la separación energética frente al potencial redox del electrolito en cerca de 240 mV respecto a C-N719. La ubicación más alta de su nivel de Fermi limita el desplazamiento del cuasi-nivel bajo iluminación y favorece procesos de recombinación en el interfaz semiconductor/colorante/electrolito, justificando así el menor  $V_{OC}$  observado en H-N719.

Si se comparan los valores de  $V_{OC}$  teóricos con los obtenidos experimentalmente, se observa que la celda H-N719 alcanza el 51 % de su límite máximo, seguida por C-N719 con un 49 %, mientras que SLR-N719 presenta la menor proporción, con un 46 %. Este análisis evidencia que, aunque H-N719 exhibe un  $V_{OC}$  más bajo, su desempeño relativo se encuentra más próximo a su límite teórico, seguido de C-N719, mientras que la configuración SLR-N719 es la más alejada de su valor máximo posible.

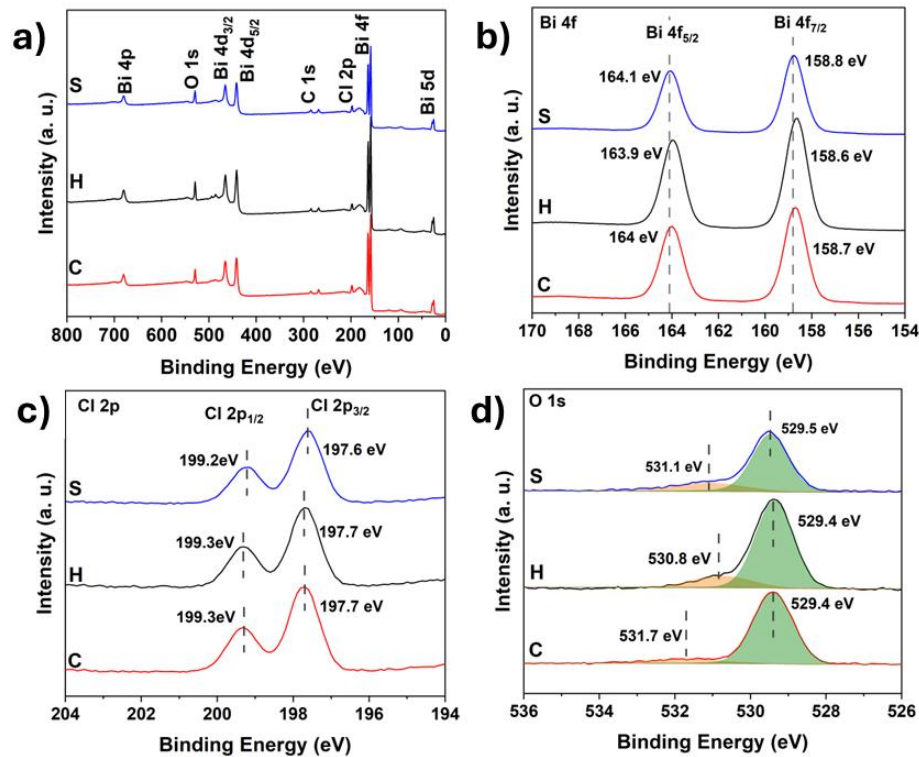
Además del alineamiento de bandas, intervienen factores cinéticos que influyen directamente en el desempeño fotovoltaico de las celdas DSSC, tales como los procesos de recombinación, la eficiencia de inyección electrónica desde el colorante hacia el semiconductor y la calidad de la interfaz semiconductor-electrolito, todos estos factores que pueden determinar el valor

de  $J_{sc}$ . En las celdas C–N719 y H–N719, el alineamiento energético entre el nivel LUMO del colorante y la banda de conducción del semiconductor resulta competitivo y teóricamente favorable para la inyección electrónica. No obstante, los valores de  $J_{sc}$  obtenidos son moderados, lo que sugiere la existencia de procesos limitantes aún no identificados que impiden alcanzar corrientes más elevadas. Por otro lado, en la celda SLR-N719 se confirma el impacto de una BC situada 500 mV más negativa que el nivel LUMO del colorante (Fig.53), lo que dificulta en gran medida la inyección electrónica eficiente. Esta condición se refleja en el valor de  $J_{sc}$  más bajo entre las configuraciones estudiadas y limita de manera significativa el desempeño fotovoltaico y justifica la decisión de no continuar con estudios adicionales sobre esta celda basada en película de BiOCl puro.

Con el objetivo de identificar posibles efectos asociados a los estados de oxidación superficiales presentes en las películas y su influencia sobre  $J_{sc}$ , se realizaron análisis de XPS en las películas C y H. Adicionalmente, se incluyó la película S para su posterior montaje y análisis comparativo. Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 54. Todos los espectros fueron corregidos tomando como referencia la energía de enlace del carbono adventicio del C1s a  $284,5 \pm 0,1$  eV.

La Fig. 54a muestra los espectros de barrido completo para las películas C, H y S, donde se identifican señales correspondientes a Bi, O, Cl y C. En la Fig. 54b se presentan los espectros de alta resolución del Bi 4f, en los que se observan los dobles picos característicos de  $Bi^{3+}$ , correspondientes a las señales del Bi  $4f_{7/2}$  y Bi  $4f_{5/2}$  [144]. Para la película C, estos picos se localizan en  $158,7 \pm 0,1$  eV y  $164,0 \pm 0,1$  eV, respectivamente; en la muestra H en  $158,6 \pm 0,1$  eV y  $163,9 \pm 0,1$  eV; mientras que en la película S se encuentran en  $158,8 \pm 0,1$  eV y  $164,1 \pm 0,1$  eV. Por lo tanto, las posiciones de los picos pueden considerarse esencialmente equivalentes para las tres muestras. En la literatura, los picos correspondientes al  $Bi^{3+}$  en BiOCl típicamente se

reportan entre  $159,3-159,5 \pm 0,1$  eV (Bi  $4f_{7/2}$ ) y  $164,5-164,8 \pm 0,1$  eV (Bi  $4f_{5/2}$ ) [144-146], por lo que el desplazamiento observado hacia menores energías de enlace en las muestras analizadas indica una modificación en el entorno químico del Bi, atribuido a la coexistencia de BiOCl con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [147], lo que concuerda con los resultados estructurales obtenidos mediante DRX.



**Fig. 54:** Espectros de XPS de las películas C, H y S: a) barrido completo, b) Bi 4f, c) Cl 2p, d) C 1s y e) O 1s.

La Fig. 54c muestra el espectro correspondiente al Cl 2p, donde se observan los picos característicos localizados en  $199,3 \pm 0,1$  eV y  $197,7 \pm 0,1$  eV para las películas C y H, y en  $199,2 \pm 0,1$  eV y  $197,6 \pm 0,1$  eV para la muestra S, correspondientes a Cl  $2p_{3/2}$  y Cl  $2p_{1/2}$ , respectivamente. Estos valores se encuentran desplazados hacia menores energías de enlace con respecto a los reportados para BiOCl ( $199,7 \pm 0,1$  y  $198,1 \pm 0,1$  eV [118-120]), lo que se asocia al proceso de deshalogenación durante el sinterizado [148]. La pérdida de átomos de Cl genera vacancias aniónicas que modifican el entorno químico

del Cl remanente, estas vacancias pueden inducir una relajación local o una redistribución de la densidad electrónica, disminuyendo la energía de enlace observada [148].

Por último, la Fig. 54d muestra los espectros de O 1s. El pico dominante, localizado en torno a  $529,4 \pm 0,1$  eV, se atribuye al oxígeno de la red Bi-O en la estructura tetragonal del BiOCl [119-120]. Adicionalmente, se observa un segundo pico posicionado en  $531,7 \pm 0,1$  eV,  $530,8 \pm 0,1$  eV y  $531,1 \pm 0,1$  eV, para las muestras C, H y S, respectivamente. Este pico se asocia a la coexistencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [144]. La mayor intensidad relativa de este pico en la muestra H indica una mayor presencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie, lo cual concuerda con los resultados de DRX. En el difractograma correspondiente, la muestra H presentó un número mayor de señales atribuidas a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que refuerza la interpretación de una transformación estructural más pronunciada en esta película.

La presencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las películas, puede favorecer la formación de sitios de recombinación superficial, lo que representa un factor potencialmente limitante en la eficiencia de separación e inyección de carga. En este sentido, la coexistencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie no solo confirma una transformación parcial del BiOCl, sino que también introduce estados electrónicos adicionales capaces de actuar como trampas de carga. Estos estados incrementan la probabilidad de recombinación en el interfaz semiconductor/colorante/electrolito, por lo que, se explorarán estrategias que permitan comprender dicha interfaz mediante estrategias de pasivación superficial y la interacción semiconductor-colorante.

### **5.2.1. Estrategias de pasivación del fotoánodo**

La pasivación de la película semiconductor se ha utilizado como estrategia para disminuir defectos superficiales, reducir la recombinación de portadores

y aumentar tanto la adsorción de colorante como la eficiencia en la colección de cargas [149]. Entre las distintas rutas exploradas para la pasivación del fotoánodo, el tratamiento con ácido oxálico (OA) ha mostrado que la coordinación de sus grupos carboxilo con sitios metálicos superficiales reduce estados trampa y favorece la adsorción de colorantes con incrementos cuantificables en los valores de  $J_{sc}$  [150]. En el caso de BiOCl, se espera un efecto análogo, ya que el OA podría interactuar con  $Bi^{3+}$  expuestos y defectos superficiales, disminuyendo la densidad de sitios de recombinación y generando puntos adicionales de anclaje para el colorante, lo que contribuye a mejorar la separación e inyección de carga.

Asimismo, el uso de ZnS ha mostrado mejoras significativas en la eficiencia de conversión con incrementos cercanos al 20 %, al actuar como capa de bloqueo frente a recombinación “hacia atrás”, es decir evitando el flujo de electrones desde el semiconductor hacia el electrolito o colorante [151]. Este recubrimiento de ZnS cumple una doble función: por un lado, pasiva defectos superficiales del semiconductor, reduciendo la densidad de estados trampa que favorecen la recombinación; por otro, generar una barrera energética que dificulta la transferencia inversa de electrones hacia el electrolito. En  $TiO_2$  se ha demostrado que esta capa mejora tanto el  $V_{oc}$  como el  $J_{sc}$ , al disminuir pérdidas por recombinación y favorecer una mayor eficiencia en la colección de cargas.

Finalmente, el tratamiento con  $TiCl_4$  se ha consolidado como una técnica ampliamente utilizada en la mejora del rendimiento de fotoánodos en DSSC [140]. En  $TiO_2$ , este proceso genera una capa adicional de óxido que pasiva defectos superficiales, mejora la conectividad entre nanopartículas y aumenta la superficie disponible para la adsorción de colorante, con incrementos directos en  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . En el caso de BiOCl, se esperaría un efecto similar, ya que la formación de una capa pasivante podría reducir la densidad de estados

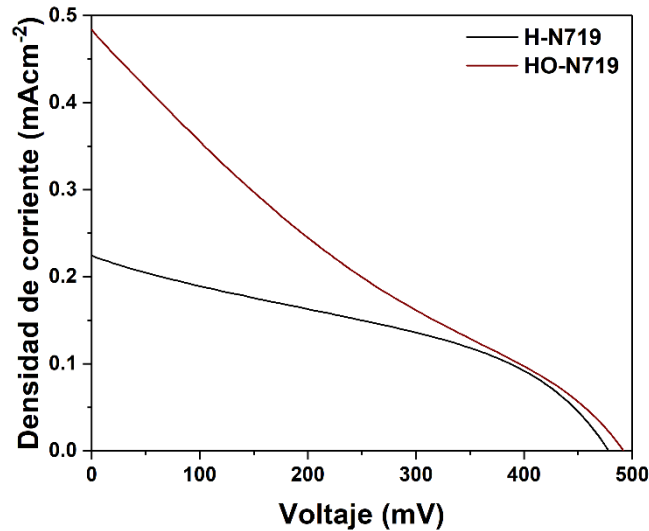
de recombinación y optimizar la interacción semiconductor-colorante, contribuyendo a un mejor desempeño fotovoltaico.

Las estrategias de pasivación se realizaron sobre las películas H, dado que estas celdas presentaron inicialmente los valores más altos de  $J_{sc}$  en comparación con las demás configuraciones. Además, esta condición se acompañó de una mayor proporción superficial de  $Bi_2O_3$  evidenciada por los análisis de XPS y DRX, lo que posiciona a las películas H como un punto de partida idóneo para evaluar el impacto de los tratamientos superficiales.

Las películas H se sumergieron en una solución de OA (98 %, Merck) con una concentración de 0,05 M en etanol durante 1 h. Transcurrido este tiempo, las películas fueron retiradas, lavadas con etanol y secadas a temperatura ambiente. Posteriormente, se sometieron al proceso de sensibilización con N719 y al ensamblaje de celdas descrito en la sección 5.1.1, siendo denominadas celdas HO-N719.

La Fig. 55 presenta las curvas J-V correspondientes a las celdas HO-N719 y H-N719, esta última considerada como punto de control. Se observa un incremento notable en  $J_{sc}$  para la celda tratada con OA, duplicando el valor obtenido en la configuración sin tratamiento. La curva del dispositivo HO-N719 exhibe una pendiente pronunciada, reflejando la rápida caída de la corriente con el aumento del voltaje. Este comportamiento es una característica distintiva de dispositivos con una alta resistencia en serie ( $R_s$ ) o una baja resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ), las cuales son pérdidas resistivas que reducen el FF. La pendiente de la curva J-V en la región cercana a la  $J_{sc}$  está dominada por la  $R_s$ , la cual afecta la eficiencia de transporte y recolección de carga. En contraste, la pendiente en la región cercana al  $V_{oc}$  se relaciona con la  $R_{sh}$ , que describe las vías de fuga de corriente (recombinación o cortocircuitos). Por lo tanto, la pronunciada pendiente observada en HO-N719 implica que los fenómenos resistivos son el factor limitante principal en la extracción de

potencia, sugiriendo una limitada eficiencia de colección de carga que se manifiesta en un bajo FF [152].



**Fig. 55:** Curva J-V de celdas H-N719 y HO-N719.

La Tabla 9 cuantifica los parámetros fotovoltaicos obtenidos para las celdas H-N719 y HO-N719, permitiendo contrastar el efecto del tratamiento superficial con OA. El tratamiento con OA se traduce en un incremento del 100 % del valor de  $J_{sc}$ . Este aumento sustancial podría estar asociado a la acción del OA como ligando, capaz de optimizar la superficie del BiOCl para el anclaje del N719 [146]. Bajo esta interpretación, el incremento en la carga de colorante adsorbida favorecería un mayor número de electrones inyectados en la BC del BiOCl. Cabe señalar que el permanece prácticamente inalterado, lo que sugiere que el OA no modifica de forma apreciable la posición de la BC del semiconductor.

**Tabla 9:** Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos H-N719 y HO-N719.

Celda	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
<b>H-N719</b>	480 ± 5	0,22 ± 0,01	37,7 ± 0,1	0,041 ± 0,001
<b>HO-N719</b>	485 ± 5	0,47 ± 0,03	21,1 ± 0,1	0,047 ± 0,007

No obstante, la ganancia en  $J_{SC}$  resulta contraproducente debido a la drástica caída en el FF. Esta disminución, claramente observable en la pendiente pronunciada de la curva J–V (Fig. 55), constituye un indicio de una baja  $R_{SH}$ . Dicho comportamiento suele asociarse a un incremento en los procesos de recombinación electrónica o a la presencia de vías de fuga de corriente [152]. Considerando que la celda H-N719 sin tratamiento exhibe un FF aceptable, es razonable inferir que el aumento en la recombinación no corresponde a una característica intrínseca del BiOCl en esta morfología, sino a un fenómeno superficial o interfacial inducido por el propio OA. En este contexto, es plausible que la capa formada por el OA, o las interacciones en la nueva interfaz (BiOCl/OA/N719), hayan introducido sitios adicionales de recombinación que limitan de manera significativa la eficiencia de recolección de carga.

En consecuencia, el tratamiento con OA representa un compromiso fotovoltaico en esta etapa: si bien promueve un aumento significativo en la generación de corriente inyectada, parece inducir una baja  $R_{SH}$ . Este efecto limita el impacto sobre la eficiencia global, la cual solo muestra una variación marginal. De este modo, aunque la estrategia confirma que la  $J_{SC}$  inicial estaba restringida por una deficiencia en la inyección, lo que evidencia el potencial del BiOCl, la reducción en  $R_{SH}$  sugiere que la pasivación con OA introduce procesos de recombinación interfacial que comprometen la recolección de carga. En este contexto, se justifica continuar con la siguiente estrategia de pasivación superficial.

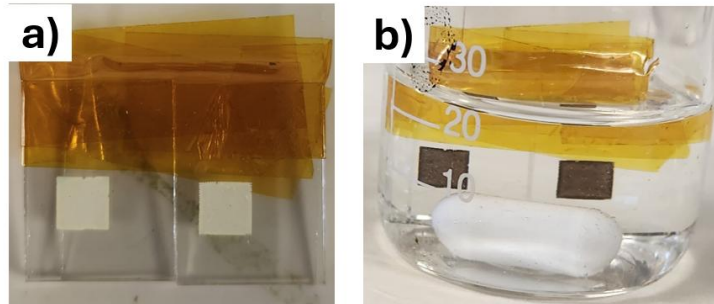
Como segundo tratamiento, se estudió el uso de ZnS, el cual se ha empleado como estrategia para evitar la recombinación directa en la interfaz semiconductor/electrolito, debido a su amplio *band gap* de 3,6 eV, y el posicionamiento favorable de su banda de conducción (BC  $\sim 1,04$  V vs NHE) y banda de valencia (BV  $\sim 2,56$  V vs NHE) [151, 153]. Rahman et al. [154],

reportaron incrementos en la eficiencia global del dispositivo cercanos al 13 % al formar una interfaz  $\text{TiO}_2/\text{ZnS}/\text{N719}$ , con la cual lograron reducir las resistencias internas de la celda y aumentar el tiempo de vida de los portadores de carga. En la misma línea, Salam et al. [151] obtuvieron mejoras en el rendimiento de la celda del orden del 40 % al incorporar un recubrimiento de ZnS mediante SILAR. En este caso, la incorporación de ZnS sobre  $\text{TiO}_2$  no solo incrementó la carga de colorante, sino que también redujo la recombinación de electrones desde el fotoánodo hacia el electrolito, contribuyendo al aumento de eficiencia y estabilidad de la celda.

Se estudió la posibilidad de incluir un recubrimiento de ZnS sobre las películas H mediante SILAR, con el fin de evaluar si los beneficios reportados para  $\text{TiO}_2$  pueden reproducirse en películas de BiOCl. Se prepararon soluciones acuosas de 0,1M de  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \times 2\text{H}_2\text{O}$  (98 %, Merck®) y 0,1 M  $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$  (98 %, Merck®), las que fueron utilizadas como fuente de  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ , respectivamente. Las películas H, mostradas en la Fig. 56a, fueron utilizadas para depositar un recubrimiento de ZnS mediante SILAR. El proceso consistió en introducir verticalmente las películas de BiOCl en las soluciones catiónica y aniónica por tres ciclos consecutivos de inmersión secuencial de 1 min en cada solución, alternando con enjuagues en agua desionizada luego de cada inmersión. Finalizados los tres ciclos, las películas se sometieron a un tratamiento térmico a 200 °C durante 30 min, aplicando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

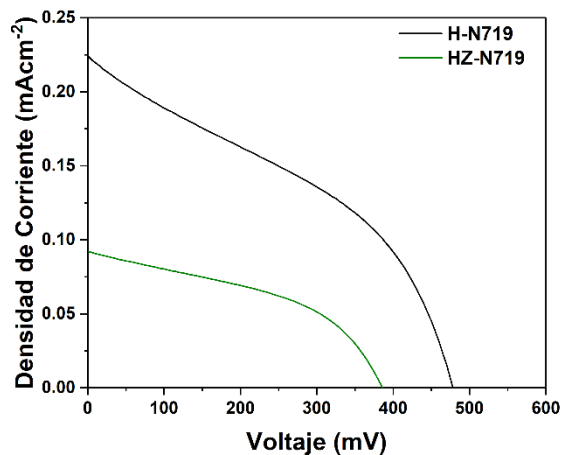
Al realizar el depósito de ZnS, se observó que una vez que la película de BiOCl fue introducida en la solución de  $\text{S}^{2-}$ , estas adquirieron rápidamente una tonalidad oscura, tal como se muestra en la Fig. 56b. La aparición de este color podría estar asociada a la formación superficial de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , como resultado de la interacción entre el BiOCl y los iones sulfuros presentes en la solución, fenómeno reportado previamente en sistemas similares tratados con  $\text{Na}_2\text{S}$  o tiourea [155]. Este color se mantuvo incluso después de finalizar el tratamiento

y el secado de las muestras. A pesar de los cambios superficiales evidentes, se continuó con el proceso de depósito y posteriormente con la construcción de DSSC siguiendo el procedimiento descrito en la sección 5.1.1. Las celdas obtenidas, fueron denominadas HZ-N719.



**Fig. 56:** Películas H: a) antes de depósito de ZnS y b) post depósito de ZnS.

La Fig. 57 presenta las curvas J-V obtenidas para las celdas H-N719 y HZ-N719. Al comparar ambas curvas, es evidente que el recubrimiento resulta en un marcado deterioro del rendimiento a lo largo de todo el rango de voltaje. La celda H-N719 presenta una pendiente más pronunciada que HZ-N719. Sin embargo, la apariencia menos inclinada de esta última se podría explicar principalmente por los reducidos valores de  $J_{SC}$  y  $V_{OC}$ , reflejando un rendimiento fotovoltaico extremadamente bajo.



**Fig. 57:** Curva J-V de las celdas H-N719 y HZ-N719.

Los parámetros fotovoltaicos resumidos en la Tabla 10 evidencian una disminución significativa en el desempeño del dispositivo HZ-N719 en comparación con la celda H-N719 sin tratamiento. La estrategia de pasivación superficial con ZnS no consiguió el efecto esperado, en cambio provocó una reducción del  $V_{OC}$  cercana al 18 % y una caída del  $J_{SC}$  de aproximadamente 59 %. Aunque el FF muestra un incremento relativo del 19%, sugiriendo una ligera mejora en la calidad del circuito o un aumento de  $R_{SH}$ , este no compensa las pérdidas acumuladas. En consecuencia, la eficiencia global del dispositivo disminuyó en un 63%.

Este comportamiento adverso, evidenciado en la pérdida conjunta de  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$  no se corresponde con el rol pasivante del ZnS, sino que parece estar relacionado con la formación *in situ* de un compuesto superficial de bismuto y sulfuro. Esta hipótesis se sustenta en el cambio de color observado en las películas tratadas y resulta funcionalmente consistente con la presencia de  $Bi_2S_3$  [156], caracterizado por un  $E_g$  cercano a 1,3 eV, el cual limitaría la excitación del colorante y en consecuencia la inyección de electrones, explicando así la disminución simultánea de  $V_{OC}$  y  $J_{SC}$ . Asimismo, como se mencionó con anterioridad, la reducción de la pendiente observada en la Fig. 57 refuerza esta hipótesis. En este contexto, el recubrimiento con ZnS parece actuar más como una barrera de anclaje que como un pasivante, favoreciendo una posible reacción que conduce a la formación de  $Bi_2S_3$ . Este resultado sugiere que, bajo las condiciones estudiadas, la estrategia no es sostenible para el  $BiOCl$ .

**Tabla 10:** Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos H-N719 y HZ-N719.

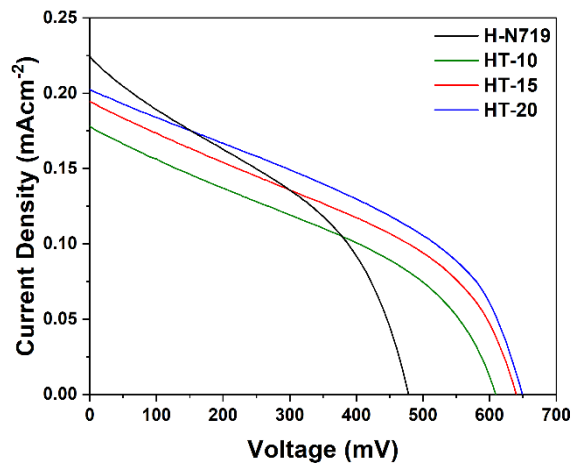
Celda	$V_{OC}$ (mV)	$J_{SC}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
H-N719	480 ± 5	0,22 ± 0,01	37,7 ± 0,1	0,041 ± 0,001
HZ-N719	390 ± 5	0,09 ± 0,03	44,9 ± 0,8	0,015 ± 0,007

Finalmente, como tercera estrategia de pasivación se utilizó un tratamiento superficial basado en  $\text{TiCl}_4$ , con el objetivo de incrementar la movilidad electrónica, reducir los procesos de recombinación y, en última instancia, facilitar una extracción de electrones más eficiente [149]. Este tratamiento induce la formación de una capa delgada de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie del semiconductor, producto de la hidrólisis del  $\text{TiCl}_4$  en medio acuoso. Dicha capa actúa como una barrera pasivante que mejora la conectividad entre partículas, reduce defectos superficiales y estabiliza la interfaz con el electrolito. Mahajan et al. [157], estudiaron el efecto de la concentración de  $\text{TiCl}_4$  sobre películas de  $\text{TiO}_2$ , utilizando soluciones de 10, 20 y 30 mM mediante inmersión de los fotoánodos, evidenciando aumentos de hasta un 30 % de la eficiencia respecto a películas sin pasivación.

El primer ensayo de pasivación con  $\text{TiCl}_4$  se realizó bajo las mismas condiciones experimentales empleadas para el depósito de la *blocking layer*, detalladas en la Sección 5.1.1. Sin embargo, tras 30 min de inmersión, las películas H se desprendieron completamente durante el lavado, lo que evidenció que dicho tiempo de tratamiento resultaba incompatible con la estabilidad estructural de las películas. Este comportamiento podría atribuirse a la naturaleza fuertemente reactiva del  $\text{TiCl}_4$ , cuyo proceso de hidrólisis libera especies cloradas capaces de modificar o atacar parcialmente la superficie del  $\text{BiOCl}$ , debilitando la adherencia de la película al sustrato [158]. En función de ello, y con el propósito de obtener una capa pasivante efectiva sin comprometer la integridad del recubrimiento, se evaluaron tiempos de inmersión reducidos de 10, 15 y 20 min. Transcurrido cada intervalo, las películas fueron lavadas cuidadosamente con agua desionizada y etanol para eliminar el exceso de reactivo. Posteriormente, se sometieron a un proceso de sinterizado a 400 °C durante 5 min, empleando una rampa controlada de 5 °C/min. Finalmente, el proceso de sensibilización con N719 y el ensamblaje de las celdas se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la sección

5.1.1, denominándose las celdas obtenidas como HT-10, HT-15 y HT-20, respectivamente.

El comportamiento fotovoltaico obtenido por los tres dispositivos estudiados tras la pasivación superficial con  $\text{TiCl}_4$  se muestra en la Fig. 58. Se observa una tendencia clara de incremento en  $J_{\text{SC}}$  con el aumento del tiempo de inmersión en la solución de  $\text{TiCl}_4$ , aunque los valores permanecen ligeramente inferiores a los de la celda sin tratamiento. En cuanto al  $V_{\text{OC}}$ , se registran incrementos progresivos a medida que aumenta el tiempo de inmersión, siendo todos ellos significativamente superiores al de la celda de referencia. En conjunto, la forma de las curvas J–V se torna visiblemente más cuadrada, lo que refleja un aumento sustancial del FF. Por lo tanto, se pueden esperar incrementos en la eficiencia de conversión de los dispositivos.



**Fig. 58:** Curva J-V de la serie HT junto a la celda H-N719.

Los principales parámetros fotovoltaicos obtenidos para la serie HT se presentan en la Tabla 11. La principal contribución de esta estrategia radica en el incremento sostenido y significativo del  $V_{\text{oc}}$ , cuyos valores alcanzan hasta 650 mV para el mayor tiempo de tratamiento (HT-20). Este valor representa una mejora del 35,4 % respecto a la celda sin tratamiento y comienza a acercarse a los reportados para dispositivos basados en  $\text{TiO}_2$

[157]. Más relevante aún, el valor de 650 mV se posiciona, según la literatura disponible, entre los más altos alcanzados en dispositivos basados en BiOCl, constituyendo un resultado de carácter récord dentro de este sistema. alcanzando mejoras de hasta aproximadamente 45 % respecto a la celda sin tratamiento. En el caso del  $J_{sc}$ , los valores permanecen en el mismo orden de magnitud, aunque se aprecia una recuperación de alrededor de 30 % para el mayor tiempo de tratamiento, en concordancia con la tendencia observada en las curvas J-V.

El FF también evidencia un progreso continuo, con un aumento cercano al 12 %, lo que sugiere una disminución de las pérdidas resistivas internas y una interfaz más homogénea. En consecuencia, la eficiencia de conversión muestra un incremento global del orden del 55-60 %, reflejando el efecto positivo del tratamiento con  $TiCl_4$  sobre la respuesta fotovoltaica del dispositivo.

**Tabla 11:** Principales parámetros fotovoltaicos obtenidos por la serie HT.

Celda	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
HN	480 ± 5	0,22 ± 0,01	37,7 ± 0,1	0,041 ± 0,001
HT-10	605 ± 5	0,17 ± 0,01	37,9 ± 0,8	0,041 ± 0,001
HT-15	640 ± 5	0,19 ± 0,02	38,7 ± 0,1	0,048 ± 0,001
HT-20	650 ± 5	0,20 ± 0,03	42,1 ± 0,2	0,065 ± 0,001

El incremento observado en el  $V_{oc}$  puede atribuirse a que el tratamiento con  $TiCl_4$  favorece la formación de una capa secundaria de  $TiO_2$  que rellena los espacios intersticiales de la película de BiOCl. Esta capa reduce la exposición directa del sustrato FTO al electrolito, limitando la difusión a través de los espacios intersticiales presentes en la película de BiOCl, lo que contribuye a minimizar las pérdidas por recombinación electrónica. No obstante, el  $J_{sc}$  continúa siendo uno de los aspectos críticos a mejorar. La ausencia de un

incremento significativo en  $J_{sc}$ , a pesar de la mejora en  $V_{oc}$ , constituye un indicio de que la limitación de corriente no se origina en la superficie (BiOCl/electrolito), sino en un fenómeno de bloqueo de carga que ocurre internamente o previo a la interfaz, ya sea en el volumen del BiOCl o en la interfaz BiOCl/colorante. En este sentido, mientras el  $TiCl_4$  atenúa los procesos de recombinación superficial, persiste un obstáculo fundamental que restringe la transferencia eficiente de electrones desde el colorante hacia el semiconductor o que refleja una tasa de transporte de carga inusualmente baja a través de la capa de BiOCl (problema de difusión/transporte). Esta limitación interna continúa condicionando la eficiencia global y confirma que, aunque se ha alcanzado un rendimiento récord en  $V_{oc}$ , la baja densidad de corriente generada constituye la principal restricción, lo que justifica la implementación de estrategias complementarias en esta etapa del trabajo.

En estas condiciones, no se profundizó en la pasivación mediante  $TiCl_4$ , ya que los resultados obtenidos sugieren que, si bien este tratamiento mejora el control de recombinación, no resulta suficiente para compensar las limitaciones estructurales y funcionales asociadas al transporte y generación de carga en las películas de BiOCl.

### **5.2.2. Interacción semiconductor/colorante**

Con el fin de mantener condiciones experimentales comparables a las empleadas en dispositivos basados en  $TiO_2$  sensibilizados con N719, en todos los casos previamente evaluados el montaje inicial de las celdas se realizó utilizando un tiempo de inmersión de 18 h [146]. Este tiempo de inmersión coincide con los procedimientos establecidos por el grupo de investigación de la Universidad de Zaragoza, donde se llevó a cabo el ensamblaje y caracterización de las celdas [140, 143]. La adopción de este tiempo permitió establecer una línea base confiable para evaluar el desempeño de las

películas de BiOCl bajo condiciones equivalentes a las del sistema de referencia.

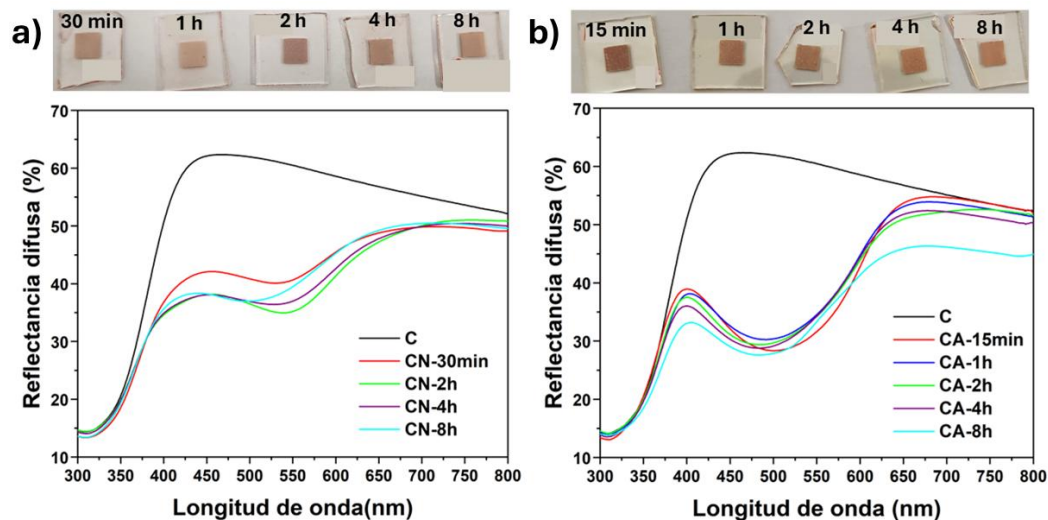
Debido a que en el último estudio se observó que el  $J_{sc}$  permanecía limitado, se planteó la posibilidad de que la superficie del BiOCl estuviera afectando la estabilidad del colorante, ya sea por procesos de agregación o degradación parcial durante la sensibilización. En respuesta, se planificaron estudios de tiempos de inmersión en soluciones de N719, con el objetivo de identificar diferencias en los tiempos de adsorción y reducir la probabilidad de agregación del colorante por inmersiones excesivamente prolongadas. En paralelo, se incorporaron ensayos con el colorante orgánico AT-SIL, desarrollado por el mismo grupo de Zaragoza, caracterizado por requerir tiempos de sensibilización más breves (8 h) para lograr un anclaje efectivo sobre  $TiO_2$  [143], lo que permitirá explorar las condiciones de anclaje frente a colorantes organometálicos y orgánicos para sistemas basados en BiOCl.

Para estos estudios de sensibilización, se emplearon películas C, ya que fueron las que presentaron los mejores parámetros fotovoltaicos en las mediciones iniciales (ver Tabla 8), destacando por su mayor  $V_{oc}$ , FF y eficiencia. Esta elección respondió a una estrategia experimental orientada a estudiar la interacción entre el colorante y la superficie del BiOCl sobre un sistema de celdas con desempeño más robusto. Una vez determinado el tiempo de sensibilización óptimo sobre las películas C, dicho protocolo fue aplicado de forma consistente al resto de las configuraciones, asegurando comparabilidad entre dispositivos y coherencia metodológica en todo el estudio.

Con el fin de determinar el tiempo de inmersión más favorable para la sensibilización de las películas de BiOCl, se prepararon soluciones de N719 a una concentración de 0,3 mM, disuelto en una mezcla 1:1 de acetonitrilo:terc-butanol y AT-SIL, a una concentración de 0,1 mM en diclorometano (DCM, Sigma-Aldrich®) [143]. Se evaluaron tiempos de inmersión de 15 min, 1 h, 2

h, 4 h y 8 h. Tras cada intervalo de inmersión, fueron lavadas con el mismo disolvente utilizado en la preparación de la solución correspondiente. Posteriormente, se realizó la caracterización óptica mediante DRS usando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Agilent modelo Cary 5000, registrando los espectros en el rango de 250 a 800 nm.

La Fig. 59 muestra fotografías de las películas C sensibilizadas tras diferentes tiempos de inmersión junto con sus espectros DRS. En las películas sensibilizadas con N719 (Fig. 59b), la muestra obtenida a 1 h presentó una coloración inesperadamente tenue, inferior incluso a la de 30 min; al no haber sido repetida, se considera un punto atípico fuera de la discusión. En los espectros DRS, la película sensibilizada durante 2 h muestra un máximo de absorción en torno a 540 nm. A partir de este tiempo, se observa un desplazamiento hipsocrómico del máximo hacia 496 nm, asociado a la formación de agregados del colorante sobre la superficie del BiOCl. Este desplazamiento, junto con la estabilización del mínimo de reflectancia, confirma que la saturación del colorante se alcanza desde las 4 h de inmersión.



**Fig. 59:** Películas C sensibilizadas junto a sus espectros de reflectancia difusa: a) sensibilizadas con N719 y b) sensibilizadas con AT-SIL.

Las películas sensibilizadas con AT-SIL (Fig. 59b), se observa una disminución progresiva en la reflectancia en la región visible conforme aumenta el tiempo de inmersión, lo que indica una mayor cantidad de colorante adsorbido sobre la superficie del BiOCl. Esta disminución se traduce en una mayor intensidad de color en las películas, especialmente evidente desde los 15 min de inmersión, y se estabiliza a partir de las 2 h, lo que sugiere una saturación en la adsorción del colorante.

El mínimo de reflectancia, que evidencia la máxima absorción óptica del colorante, se mantiene en torno a los 506 nm, correspondiente a la banda principal de absorción del AT-SIL [148]. Aunque se observa un leve desplazamiento de este mínimo hacia menores longitudes de onda (de 492 nm a 484 nm entre 1 h y 8 h), no implica un aumento en la cantidad de moléculas de colorante adsorbido, sino que puede estar asociado a cambios en el estado de agregación molecular o en la interacción del colorante con la superficie del BiOCl [140].

Los resultados obtenidos en los estudios de sensibilización sugieren diferencias significativas en el mecanismo de anclaje de los colorantes N719 y AT-SIL sobre las películas de BiOCl, en comparación con su comportamiento sobre TiO<sub>2</sub>. El colorante N719 se ancla químicamente sobre TiO<sub>2</sub> mediante enlaces bidentados entre grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) y iones  $\text{Ti}^{4+}$  superficiales, proceso que requiere tiempos prolongados de inmersión. Esta cinética lenta se atribuye a la reorganización molecular y formación de enlaces coordinados [159]. En cambio, esta cinética observada en BiOCl es altamente indicativa de un mecanismo de anclaje físico dominado por una interacción interfacial de baja energía de activación y poco selectiva. Asimismo, la estructura laminar de BiOCl, con sus capas de iones  $\text{Cl}^-$  coordinadas mediante fuerzas de Van der Waals, favorece un anclaje predominantemente electrostático o un proceso rápido de sustitución iónica en los sitios superficiales de  $\text{Bi}^{3+}$ . Este comportamiento se refleja en la rápida saturación

del AT-SIL (15 min) y del N719 (2 h), en contraste con los tiempos requeridos sobre  $\text{TiO}_2$  (8 h y >12 h, respectivamente).

Estas diferencias sugieren que el tipo de colorante y la naturaleza superficial del semiconductor influyen decisivamente en la cinética de sensibilización. En el caso de N719, se observa una adsorción más lenta, aunque suficiente para alcanzar saturación en tiempos moderados. Por su parte, el AT-SIL parece presentar una mayor afinidad superficial hacia el BiOCl, posiblemente por compatibilidad estructural o polaridad. Este anclaje acelerado representa una ventaja para la manufactura de dispositivos, pero plantea la necesidad crítica de verificar la estabilidad y la eficiencia de inyección de estos enlaces de baja energía, especialmente en condiciones de operación prolongadas.

En función de estos resultados, se seleccionaron tiempos de inmersión 2 h para N719 y 1 h para AT-SIL y 2 h en el montaje de las próximas celdas.

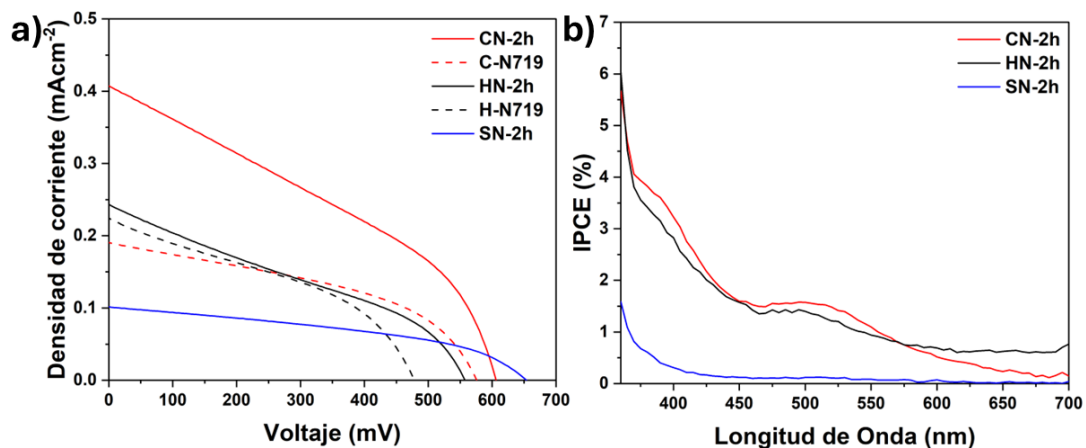
### **5.2.3. Implementación de mejoras propuestas**

Como resultado de las estrategias analizadas en las secciones 5.2.1 y 5.2.2, se procederá al ensamblaje de celdas utilizando películas C, H y S, sensibilizadas con los colorantes N719 y AT-SIL. Los tiempos de inmersión seleccionados fueron de 2 h para N719 y 1 h para AT-SIL, de acuerdo con los estudios previos de adsorción y saturación óptica. Cabe señalar que estas configuraciones se implementarán sin capa pasivante, ya que, a pesar de las estrategias de pasivación exploradas, el valor limitado de  $J_{sc}$  continuó siendo el principal factor restrictivo en el desempeño de los dispositivos evaluados hasta esta etapa.

Se procedió a sintetizar nuevos sets de películas C, H y S, de espesores entre 4 y 5,2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Cada película fue sensibilizada durante 2 h con N719 y 1 h con AT-SILy ensambladas según el procedimiento descrito en la

sección 5.1.1. Los dispositivos fabricados en esta etapa son denominados CN-2h, HN-2h y SN-2h.

La Fig. 60 presenta las curvas J-V y los espectros de IPCE correspondiente a la serie de celdas ensambladas. En la Fig. 60a se observan las curvas J-V de los dispositivos sensibilizados durante 2 h: CN-2h (rojo), HN-2h (negro) y SN-2h (azul), junto con las celdas C-N719 y H-N719 montadas inicialmente (líneas segmentadas roja y negra, respectivamente). Se observa una mejora general en el comportamiento fotovoltaico de las celdas sensibilizadas durante 2 h en comparación con sus contrapartes iniciales, siendo el dispositivo CN-2h el que presenta la respuesta más destacada. Le sigue en rendimiento la celda HN-2h, mientras que el dispositivo SN-2h muestra el desempeño más limitado en términos de densidad de corriente. No obstante, esta última configuración presenta el mayor  $V_{oc}$  entre todas las celdas evaluadas.



**Fig. 60:** Caracterización fotovoltaica de las celdas CN-2h, HN-2h y SN-2h: a) curvas J-V y b) IPCE.

La Tabla 12 resume los parámetros fotovoltaicos obtenidos para las celdas CN-2h, HN-2h y SN-2h, en comparación con sus contrapartes iniciales C-N719 y H-N719. En el caso de CN-2h, se observa un aumento cercano al 30 % en el  $V_{oc}$  y una duplicación de  $J_{sc}$ , lo que se traduce en una mejora significativa de la eficiencia global, pese a una ligera disminución en el FF. Para HN-2h, el  $V_{oc}$

también presenta un aumento considerable (18 %), aunque los incrementos en  $J_{sc}$  y eficiencia son más moderados, y el FF presenta una caída más pronunciada. La serie SN-2h, correspondiente al primer montaje de esta configuración, alcanza el mayor  $V_{oc}$  entre todas las celdas evaluadas, pero con una fotocorriente limitada que restringe su eficiencia, lo que sugiere diferencias en la dinámica interfacial dentro del dispositivo.

Aun cuando se obtienen valores elevados de  $V_{oc}$ , la forma de las curvas J–V revela la presencia de resistencias parásitas significativas en todas las configuraciones. La pronunciada pendiente de las curvas en los dispositivos CN y HN se relaciona principalmente con una alta  $R_s$ , atribuible tanto a la resistividad intrínseca de las películas de BiOCl como a contactos interparticulares deficientes. En paralelo, la  $R_{sh}$  también desempeña un papel limitante, particularmente reflejado en la forma más cuadrada de las curvas de las celdas SN. Aunque dicha forma cuadrada se traduce en un FF más elevado, la persistencia de una  $R_{sh}$  baja o de una  $R_s$  alta incluso en esta configuración sugiere la existencia de vías de fuga de corriente o pérdidas por recombinación en la interfaz entre el estado oxidado (HOMO) del colorante y el electrolito [160]. En conjunto, la presencia simultánea de  $R_s$  y  $R_{sh}$  significativas restringe la colección eficiente de electrones y limita el desempeño global de las celdas, independientemente de las condiciones de sensibilización empleadas.

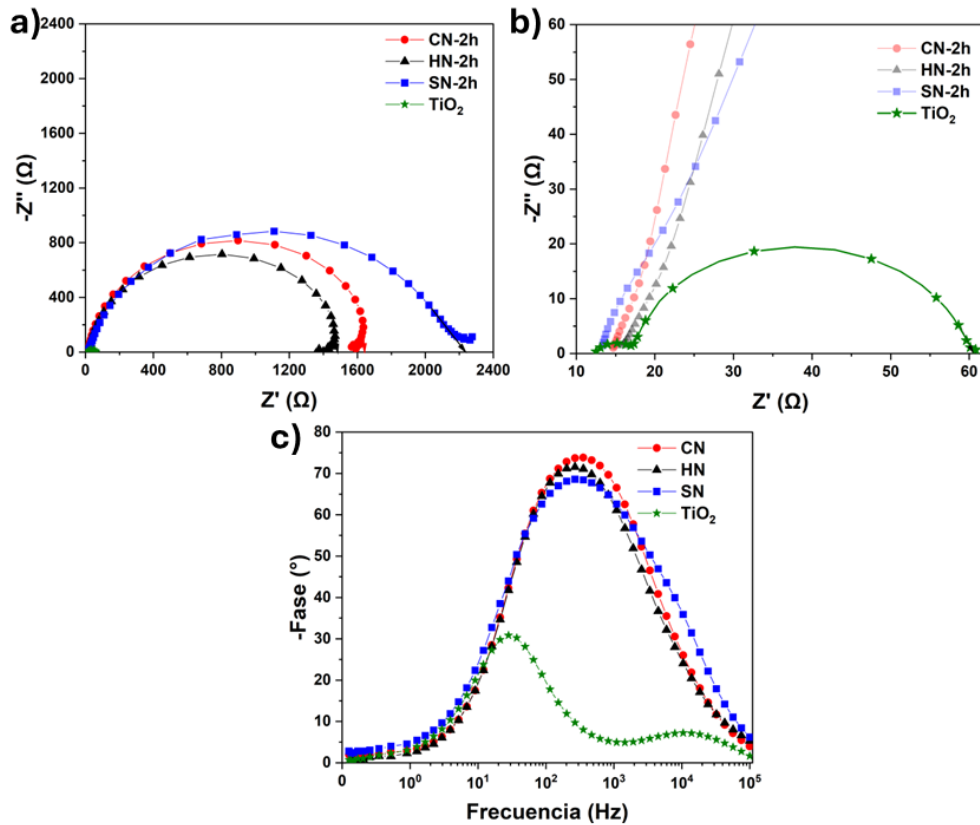
**Tabla 22:** Comparación de parámetros fotovoltaicos entre DSSC.

Celda	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
C-N719	580 ± 5	0,19 ± 0,01	43,4 ± 0,5	0,047 ± 0,001
CN-2h	620 ± 5	0,38 ± 0,03	35,9 ± 0,5	0,084 ± 0,005
H-N719	480 ± 5	0,22 ± 0,01	37,7 ± 0,1	0,041 ± 0,001
HN-2h	565 ± 5	0,24 ± 0,01	32,3 ± 0,4	0,043 ± 0,009
SN-2h	660 ± 5	0,10 ± 0,01	42,2 ± 0,1	0,028 ± 0,001

La tendencia observada en las curvas J–V se confirma en los espectros de IPCE (Fig. 60b). En términos generales, ninguno de los dispositivos supera un 7 % de respuesta espectral, en contraste con las celdas basadas en TiO<sub>2</sub> y N719, cuya respuesta típica alcanza valores cercanos al 60 % [160]. En el caso de las celdas CN-2h y HN-2h se identifican dos regiones de contribución a la generación de corriente, la primera alrededor de 390 nm, asociada a la absorción de radiación UV por la película de BiOCl, y la segunda en torno a 500 nm, vinculada con la absorción del colorante. En cambio, la celda SN-2h muestra una contribución prácticamente nula en todo el rango espectral, lo que concuerda con el bajo desempeño fotovoltaico registrado para esta serie.

Con el fin de elucidar los procesos de recombinación y la naturaleza de las pérdidas en las celdas planteados recientemente, se realizaron medidas de EIS en oscuridad con Bias aplicado de 0,5 V. La selección de este potencial se fundamenta en su proximidad al V<sub>oc</sub> promedio obtenido en los dispositivos bajo iluminación, permitiendo caracterizar la interfaz en un régimen de inyección de carga equivalente al de operación estacionaria. Las mediciones se realizaron en condiciones de oscuridad para preservar la integridad de las películas de BiOCl y asegurar la reproducibilidad de los datos. La exposición simultánea a irradiación y polarización constante conllevaba a la aparición de zonas oscuras en la película de BiOCl de la celda atribuibles a la reducción del bismuto estructural (Bi<sup>3+</sup>) hacia su estado metálico (Bi<sup>0</sup>), un proceso de degradación superficial que no solo altera las propiedades ópticas y electrónicas del semiconductor, sino que introduce inestabilidades en la señal de impedancia que invalidan el análisis de la resistencia de recombinación.

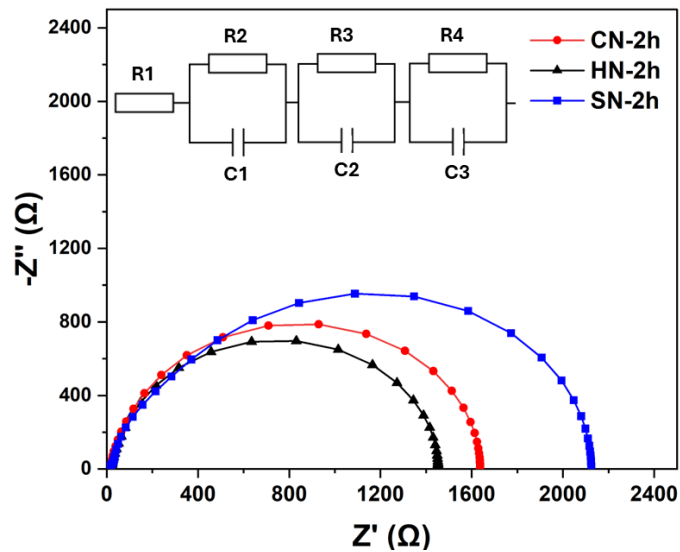
La Fig. 61 muestra los gráficos de Nyquist correspondientes a los dispositivos CN-2H, HN-2h, SN-2h y una celda de TiO<sub>2</sub> utilizada como referencia bajo condiciones idénticas de medición.



**Fig. 61:** a y b) Diagrama de Nyquist y c) diagrama de Bode de las celdas CN-2h, Hn-2h, SN-2h y TiO<sub>2</sub>.

En DSSC típicamente conformadas por fotoánodos de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con N719, el diagrama de Nyquist suele presentar tres semicírculos bien definidos: el primero, en la región de altas frecuencias, corresponde a la transferencia de carga en la interfaz contraelectrodo/electrolito; el segundo, en frecuencias intermedias, refleja la resistencia de transferencia en la interfaz semiconductor/colorante/electrolito; y el tercero, en bajas frecuencias, está asociado a la difusión de especies redox en el electrolito [161]. En contraste, en las celdas basadas en BiOCl, tal como muestra la Fig. 61a se observa únicamente un semicírculo dominante, que impide distinguir claramente los tres procesos característicos de una DSSC, incluso dificultando la lectura de la curva correspondiente a TiO<sub>2</sub> [162], que sí presenta dos semicírculos bien

definidos en la ampliación mostrada en la Fig. 61b. La Fig. 61c presenta los diagramas de Bode correspondientes a las cuatro celdas. En este gráfico se observa que la frecuencia máxima ( $f_{\text{máx}}$ ) de las celdas basadas en BiOCl (CN-2h, HN-2h y SN-2h) se encuentra en el rango de  $7 \times 10^2 - 9 \times 10^2$  Hz, mientras que para la celda basada en  $\text{TiO}_2$  el máximo de fase se desplaza hacia frecuencias considerablemente menores ( $\sim 20$  Hz).



**Fig. 62:** Ajuste de los gráficos de Nyquist mediante circuito equivalente de las celdas CN-2h, HN-2h y SN-2h.

Basado en la literatura existente asociada a mediciones electroquímicas aceptadas para óxidos semiconductores en dispositivos DSSC sensibilizados con complejos de Ru, se propone un modelo de circuito equivalente (Fig. 62) que permite cuantificar las contribuciones resistivas y capacitivas de cada interfaz. La asignación física de los componentes, detallada en la Tabla 13, se sustenta en la respuesta en frecuencia de los procesos y en las constantes de tiempo ( $\tau$ ) calculadas[163, 164]:

- R1 (Resistencia en serie,  $R_s$ ), atribuida a la resistencia óhmica del sustrato TCO/FTO y contactos externos.

- **R2//C1 (Interfaz Contraelectrodo)** Modela la transferencia de carga en la interfaz Pt/electrolito. Los tiempos obtenidos ( $\tau_2 = 0,4-1,3$  ms) concuerdan con la cinética de reducción del par redox
- **R3//C2 (Resistencia a la recombinación,  $R_{rec}$ )**, representa la oposición al retroceso electrónico en la interfaz BiOCl/colorante/electrolito. La magnitud de las capacitancias medidas ( $C_2 = 2-4 \mu F$ ) identifica este elemento como una capacitancia química, cuya rápida cinética asociada ( $\tau_3 = 0,2$  ms) es indicativa de procesos de recombinación asistidos por una alta densidad de estados de trampa (DOS).

**R4//C3 (Resistencia de transporte  $R_{trans}$ )**. Modela el contacto BiOCl/FTO y el transporte a través de la película nanoestructurada. Este proceso exhibe las constantes de tiempo más elevadas ( $\tau_4 = 5-8$  ms), consolidándose como el factor cinético limitante para la extracción de carga.

**Tabla 13:** Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste del circuito equivalente.

Elemento	CN-2h	HN-2h	SN-2h
<b>R1(<math>\Omega</math>)</b>	14,9	16,2	14,7
<b>R2(<math>\Omega</math>)</b>	45,8	32,4	263,7
<b>C1(<math>\mu F</math>)</b>	12,5	12,6	5.1
<b>R3(<math>\Omega</math>)</b>	5,2	6,7	5,4
<b>C2(<math>\mu F</math>)</b>	4,4	3,1	2,3
<b>R4(<math>\Omega</math>)</b>	1572,3	1397,4	1828,7
<b>C3(<math>\mu F</math>)</b>	3,2	3,6	4,6
<b>Z (<math>\Omega</math>)</b>	1632,2	1452,7	2112,5
<b><math>\tau_2</math> (<math>R_2 * C_1</math>) (ms)</b>	0,57	0,41	1,3
<b><math>\tau_3</math> (<math>R_3 * C_2</math>) (ms)</b>	0,023	0,021	0,012
<b><math>\tau_4</math> (<math>R_4 * C_3</math>) (ms)</b>	5,03	5,03	8,4

Los valores de  $R_s$  se sitúan consistentemente en el rango de 14-16  $\Omega$  para las tres celdas estudiadas, lo cual es coherente con la resistividad del sustrato FTO y la alta conductividad del medio electrolítico [165]. Los valores de  $R_2$  se

mantienen bajos en las celdas CN-2h y HN-2h (32-45  $\Omega$ ), no obstante, la muestra SN-2h presenta un incremento significativo, sugiriendo una mayor resistencia de acceso o limitaciones en la difusión iónica en esta configuración específica.

El análisis de la  $R_{rec}$  en la interfaz BiOCl/electrolito presenta valores reducidos para todas las configuraciones. La rápida cinética de este proceso, evidenciada por constantes de tiempo de  $\tau_3 = 0,2$  ms, indica que la pérdida de portadores ocurre de forma acelerada, lo cual es consistente con un mecanismo de recombinación asistido por trampas superficiales [166]. Posteriormente el análisis de  $R_4$ , revela que este es el componente de mayor impedancia en el dispositivo, con valores en el orden de los k $\Omega$  para todos los sistemas. La muestra SN-2h exhibe la más elevada, lo que se traduce en una constante de tiempo de extracción muy lenta. Este resultado confirma que la morfología de nanohojas puras sin jerarquización dificulta severamente el transporte y la recolección de portadores hacia el FTO, explicando la marcada reducción en la  $J_{sc}$  observada para esta muestra.

En conjunto, estos resultados sugieren una dinámica de carga está gobernada por la capacitancia química. La magnitud de estos parámetros ratifica una elevada densidad de estados electrónicos (DOS) de trampa [167]. Esta combinación de factores condiciona la eficiencia de recolección y justifica el bajo factor de llenado (FF) de las DSSC basadas en BiOCl.

Asimismo, el desplazamiento hacia altas frecuencias de  $f_{m\acute{a}x}$  observado en la Fig. 61c sugiere una cinética de pérdida de carga acelerada en las celdas de BiOCl, Para cuantificar este fenómeno, se calculó el tiempo de vida de los electrones (19) [168]:

$$\tau_e = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x}} \quad (19)$$

Los valores obtenidos confirman que la celda basada en  $\text{TiO}_2$  exhibe el mayor tiempo de vida de los electrones ( $\tau_e = 8,2 \text{ ms}$ ). En contraste, las celdas basadas en  $\text{BiOCl}$  presentan tiempos de vida de los portadores reducidos, situándose entre 0,18 y 0,22 ms. Esta baja  $\tau_e$  constituye un indicio claro de la cinética de pérdida de carga dominante, a pesar de la elevada resistencia a la recombinación medida en la interfaz, el reducido  $\tau_e$  sugiere que los portadores son capturados rápidamente en estados de trampa superficiales antes de ser colectados. Un tiempo de vida tan corto podría implicar una longitud de difusión de electrones ( $L_n$ ) limitada, lo que a su vez tendería a restringir la eficiencia de colección de los electrones generados en el volumen del fotoánodo. En consecuencia, esta rápida pérdida de portadores parece contribuir de manera importante a los bajos valores de  $J_{sc}$  observados en los dispositivos de  $\text{BiOCl}$ , ya que los electrones serían más propensos a recombinarse antes de ser transportados y colectados en el electrodo FTO.

En conjunto, los elevados valores de resistencia a la transferencia de carga, el desplazamiento de  $f_{\text{máx}}$  hacia frecuencias altas y los bajos tiempos de vida de los electrones en las celdas de  $\text{BiOCl}$  posicionan la recombinación como el proceso dominante en su funcionamiento. Este escenario se refleja directamente en los reducidos valores de  $J_{sc}$  obtenidos experimentalmente para dichas celdas, limitando su desempeño fotovoltaico. De este modo, los resultados evidencian que la hipótesis inicial, que postulaba que el uso de  $\text{BiOCl}$  permitiría disminuir los procesos de recombinación respecto al  $\text{TiO}_2$  y mejorar el rendimiento fotovoltaico no pudo validarse, ya que las pérdidas asociadas a la recombinación y a la resistencia interfacial resultaron más determinantes que la movilidad intrínseca del material.

Asimismo, los resultados permiten plantear una posible correlación entre la resistencia de transporte y la presencia de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . La celda HN-2h, con mayor contenido de de las fases  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  y  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  exhibe el menor  $R_4$  lo que sugiere

una mejor conectividad electrónica facilitada por este óxido secundario. En cambio, SN-2h, con predominancia de BiOCl puro, alcanza la mayor resistencia.

Para profundizar en la naturaleza de los procesos de pérdida identificados mediante EIS, se realizó el cálculo del factor de idealidad ( $m$ ). Este parámetro es fundamental para discernir el mecanismo físico de recombinación dominante en la interfaz BiOCl/electrolito. La  $R_{rec}$ , se define termodinámicamente como la respuesta diferencial de la corriente respecto al voltaje [169]:

$$R_{rec} = \left( \frac{dI_{rec}}{dV} \right)^{-1} \quad (20)$$

Bajo la premisa de que la cinética de transferencia de carga inversa en la interfaz semiconductor/electrolito sigue el modelo de un diodo real, la corriente de recombinación ( $I_{rec}$ ) puede describirse mediante la ecuación de Shockley [170]:

$$I_{rec} = I_0 e^{\left( \frac{qV}{mk_B T} \right)} \quad (21)$$

Al realizar la derivada de la Ec. 21 con respecto al potencial ( $V$ ) y sustituirla en la definición de resistencia diferencial (Ec. 20), se obtiene la relación utilizada para el cálculo del factor de idealidad [170]:

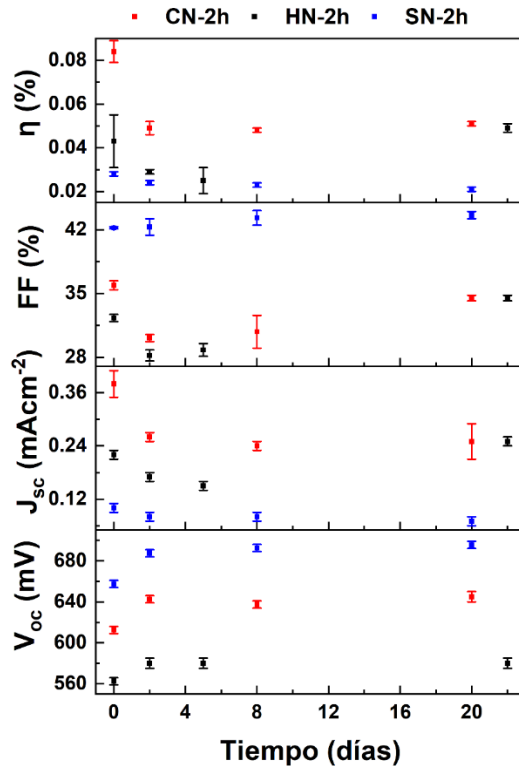
$$R_{rec} = \frac{mk_B T}{qI_{rec}} \rightarrow m = \frac{R_{rec} * I_{rec}}{V_{th}} \quad (22)$$

Donde  $V_{th}$  es el voltaje térmico (25,7 mV a 25 °C). Para este análisis, se adoptó la  $J_{sc}$  como una aproximación válida de la corriente de recombinación interna ( $I_{rec}$ ) en el régimen de operación cercano al circuito abierto. Esta aproximación se fundamenta en que, en condiciones de estado estacionario, la tasa de generación de portadores se equilibra con la tasa de pérdida en la interfaz.

Utilizando los valores de  $R_3$  mostrados en la Tabla 13 y  $J_{sc}$  se obtuvieron los factores de idealidad para las celdas CN-2h ( $m \sim 5,35$ ), HN-2h ( $m \sim 4,08$ ) y SN-2h ( $m \sim 2,67$ ). Estos valores superiores a 2 constituyen una evidencia cuantitativa de un mecanismo de recombinación asistido por zonas de atrapamiento [171].

La magnitud de  $m$  es consistente con las capacitancias químicas medidas, las cuales superan la capacitancia geométrica esperada, confirmando la presencia de una densa distribución de estados de trampas en las películas obtenidas [169]. En última instancia, identificando los defectos estructurales como la principal limitante de la eficiencia de colección.

A fin de evaluar la estabilidad de las celdas, se realizó un seguimiento temporal de las celdas basadas en BiOCl durante 20 días, cuyos resultados se muestran en la Fig. 63. Para este análisis se utilizaron cuatro celdas montadas de cada configuración, almacenadas en oscuridad, a cada una de las cuales se les realizaron tres mediciones consecutivas en cada punto temporal. Los valores reportados corresponden al promedio de dichas mediciones, mientras que las cajas con bigotes representan la variabilidad estadística calculada para cada set de celdas. En general, la eficiencia de todas las configuraciones disminuyó en los primeros días de medición, lo que sugiere procesos de desestabilización iniciales asociados a la redistribución de las especies redox del electrolito o a la desorción parcial del colorante. La celda CN-2h presentó la mayor eficiencia inicial y mantuvo valores superiores al resto a lo largo del periodo, alcanzando 0,05 % al final del seguimiento, con una disminución del 40 %. Las celdas HN-2h muestran una respuesta variable con el tiempo, pero concluyeron con una eficiencia similar a la de CN-2h. En contraste, las SN-2h registraron los valores de eficiencia más bajos en todo el periodo de análisis.



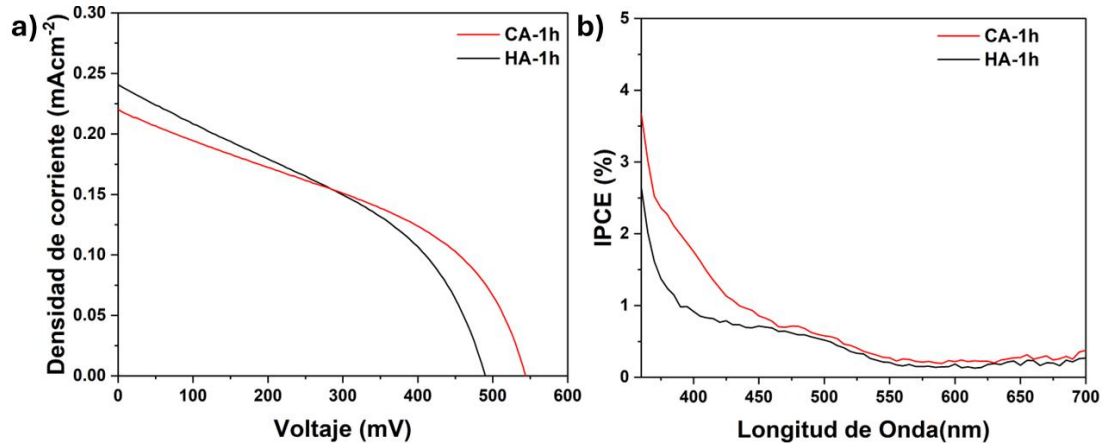
**Fig. 63:** Seguimiento de los parámetros fotovoltaicos de las celdas CN-2h, Hn-2h y SN-2h.

El FF de las celdas CN-2h y HN-2h mostró una tendencia creciente a lo largo del tiempo, posiblemente asociada a la reducción de la pendiente en los valores de  $J_{sc}$ . En los dispositivos SN-2h, el FF se mantuvo estable en torno al 40-42 % durante todo el seguimiento. En cuanto a  $J_{sc}$ , todas las configuraciones presentaron una caída inicial, seguida de variaciones más marcadas en CN-2h y HN-2h, mientras que SN-2h resultó ser la más estable, aunque con valores bajos desde su montaje. Por otro lado, el  $V_{oc}$  tendió a incrementarse con el tiempo, efecto atribuido a pérdidas de electrolito que reducen el contacto directo con el semiconductor y, en consecuencia, los procesos de recombinación.

Estos resultados, en conjunto con los análisis electroquímicos previamente discutidos, sugieren que las celdas basadas en BiOCl experimentan una degradación progresiva asociada a una recombinación acelerada de

portadores de carga y a posibles procesos de desorción parcial del colorante, lo que afecta negativamente su desempeño fotovoltaico.

Tras los análisis realizados, únicamente se ensamblaron celdas sensibilizadas con AT-SIL usando fotoánodos C y H, y sensibilizados durante 1 h. La Fig. 64a presenta las curvas J-V correspondientes a las celdas CA-1h y HA-1h sensibilizadas con el colorante AT-SIL. Se observa que ambas configuraciones alcanzan  $V_{OC}$  similares, aunque con diferencias notables en la forma de las curvas. La celda HA-1h presenta un mayor  $J_{SC}$  mientras que CA-1h exhibe una curva más cuadrada y una pendiente menos pronunciada, lo que sugiere diferencias en la eficiencia de colección de cargas y en las pérdidas resistivas internas. En este caso, ambos tipos de celdas presentan comportamientos comparables, a diferencia de lo observado con el colorante N719, donde las CH-2h mostraron una duplicación del valor de  $J_{SC}$  respecto al tipo HN-2h.



**Fig. 64:** Curva J-V de celdas CA-1h y HA-1h y b) IPCE.

Los parámetros fotovoltaicos mostrados en la Tabla 14 indican que las celdas CA-1h presentan un  $V_{OC}$  10 % superior y un FF 25 % más alto en comparación con su par HA-1h. Esta mejora es consistente con una reducción de la recombinación interfacial o de las resistencias internas en la configuración. Sin embargo, los valores de  $J_{SC}$  y eficiencia global resultan prácticamente equivalentes entre ambas configuraciones, con diferencias dentro del margen

de error experimental. Este comportamiento sugiere que la cinética de recombinación desempeña un papel relevante en la limitación del desempeño de estas celdas. En particular, la Resistencia a la Recombinación (R3) parece actuar como el factor limitante principal, ya que la mejora en  $V_{oc}$  y  $FF$  no se traduce en un aumento proporcional de la eficiencia. Ello indica que las pérdidas por recombinación persisten y tienden a anular cualquier ganancia asociada a la superficie, independientemente del tipo de película utilizada.

Este comportamiento es consistente con lo observado en las celdas sensibilizadas con N719, y apoya la interpretación de que los procesos de recombinación constituyen el mecanismo limitante dominante en estos dispositivos. La mejora en  $V_{oc}$  y  $FF$  no se traduce en un aumento proporcional de la eficiencia, lo que pone de manifiesto que las pérdidas por recombinación y las resistencias internas continúan afectando la colecta efectiva de carga, independientemente del tipo de película utilizada.

**Tabla 14:** Parámetros fotovoltaicos de celdas CA-1h y HA-1h.

Celda	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
CA-1h	545 ± 5	0,21 ± 0,01	43,8 ± 0,3	0,048 ± 0,001
HA-1h	495 ± 5	0,23 ± 0,03	34,9 ± 0,4	0,044 ± 0,002

Los espectros de IPCE mostrados en la Figura 63b evidencian porcentajes de conversión inferiores al 4 %, considerablemente menores que los reportados para celdas basadas en TiO<sub>2</sub> sensibilizadas con AT-SIL, cuya respuesta típica alcanza valores cercanos al 60 % [143]. Se observa un mayor aporte del BiOCl en la celda CA-1h, especialmente en la región espectral asociada a la absorción intrínseca del semiconductor. En ambas configuraciones, el aporte del colorante se concentra entre 450 y 500 nm, lo que confirma su rol activo en la sensibilización. No obstante, los bajos valores de IPCE obtenidos reflejan limitaciones significativas en los procesos de inyección y/o transporte de

electrones en las celdas basadas en BiOCl, independientemente del colorante utilizado, lo que refuerza las observaciones previas sobre la influencia de la resistividad del semiconductor y las pérdidas interfaciales

A lo largo de este capítulo se ensamblaron diversas celdas basadas en BiOCl con el objetivo de evaluar su desempeño fotovoltaico y sus propiedades electroquímicas. Como tendencia común, todas las configuraciones presentaron valores de voltaje de  $J_{SC}$  limitadas cercanas a  $0,2 \text{ mAcm}^{-2}$  independientemente de la estrategia empleada para incrementarlas. No obstante, un aspecto notable fue la obtención de valores de  $V_{oc}$  robustos, generalmente en el rango de 500–600 mV, destacando el logro récord de 650 mV alcanzado con la pasivación  $\text{TiCl}_4$ .

Las mediciones de EIS y su modelado mediante el circuito equivalente revelaron que la limitación no se posiciona únicamente en la interfaz semiconductor/electrolito, sino que obedece a un problema estructural más profundo. El análisis confirmó que la alta resistencia a la transferencia de carga en la interfaz BiOCl/FTO ( $R_4$ ), con valores que alcanzan hasta  $1800 \Omega$  en la configuración SN, constituye un factor estructural crítico que restringe la colección de carga. Adicionalmente, la baja Resistencia a la Recombinación ( $R_3$ ) y los tiempos de vida cortos ( $\tau \sim 0,2 \text{ ms}$ ) indican que los procesos de pérdida son intrínsecamente rápidos, imponiendo una restricción significativa al potencial de eficiencia.

En este contexto, los resultados muestran que la hipótesis inicial, según la cual el BiOCl permitiría disminuir los procesos de recombinación respecto al  $\text{TiO}_2$  y mejorar el rendimiento fotovoltaico, no pudo validarse plenamente. Las limitaciones estructurales en la interfaz BiOCl/FTO y la persistencia de la recombinación rápida demostraron ser más determinantes que la movilidad intrínseca del material. Esta conclusión evidencia que el desempeño del dispositivo depende no solo de las propiedades electrónicas del

semiconductor, sino también de la calidad del contacto interfacial y de la arquitectura de la película.

No obstante, un aspecto favorable observado en todas las configuraciones basadas en BiOCl fue la notable reducción en los tiempos requeridos para la sensibilización, considerablemente menores en comparación con los dispositivos basados en TiO<sub>2</sub>, lo que podría representar una ventaja operativa en contextos de fabricación acelerada.

#### 5.4. Conclusiones capítulo 5

Finalizado el ensamblaje y estudio de las características fotovoltaicas y electroquímicas (EIS) de las DSSC basadas en BiOCl, es posible concluir:

- Se comprobó la funcionalidad de las películas de BiOCl como fotoánodos en DSSC. El rendimiento fotovoltaico evidenció valores de  $V_{oc}$  en el rango de 560 a 650 mV. Este rango de voltaje es indicativo de un alineamiento energético adecuado de la banda de conducción del BiOCl con respecto al potencial redox del electrolito de  $I^-/I_3^-$ .
- La eficiencia global de los dispositivos se encuentra limitada por la competencia desfavorable entre el transporte y la pérdida de carga, validados mediante EIS. En primer lugar, la baja  $J_{sc}$  está condicionada por la resistencia al transporte e interfaz dominante en el orden de  $k\Omega$  que actúa como el principal cuello de botella cinético. Por otro lado, la presencia de una elevada densidad de estados de trampa, evidenciada por capacitancias químicas del orden de los  $\mu F$  y factores de idealidad superiores a 2. Esta configuración electrónica favorece una cinética de carga intrínsecamente rápida ( $\tau \sim 0,2$  ms). Este mecanismo de recombinación asistido por trampas restringe severamente la eficiencia de colección, neutralizando el beneficio de las altas resistencias de recombinación medidas.
- Las películas BiOCl posee una cinética de sensibilización intrínsecamente acelerada, como lo demuestran los tiempos de inmersión para N719 y AT-SIL (2 h y 15 min, respectivamente), inferiores a los reportados para  $TiO_2$ . Este comportamiento sugiere un mecanismo de anclaje físico más rápido que podría ser explotado para la fabricación a escala, ofreciendo un potencial de reducción de costos y tiempos en el proceso de producción de DSSC.
- El análisis de EIS evidenció una correlación entre la composición de fase de las películas de BiOCl y la resistencia al transporte. A medida

que aumenta la proporción de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{H} > \text{C} > \text{S}$ ), se observa una disminución sistemática en  $R_4$ , sugiriendo que el óxido secundario mejora la conectividad electrónica y la extracción de portadores. En contraste, las películas de mayor pureza de  $\text{BiOCl}$  (muestra SN-2h) exhiben la mayor resistencia a la recombinación, lo que explica los mayores valores de  $V_{oc}$ , pero presentan una extracción de carga excesivamente lenta, lo que compromete drásticamente la densidad de corriente y el rendimiento fotovoltaico global. Esta tendencia se acentúa en la muestra obtenida por SILAR, compuesta por  $\text{BiOCl}$  puro, donde se evidencian restricciones que comprometen el rendimiento fotovoltaico.

- Finalmente, se alcanzó una eficiencia de conversión energética de 0,084 % en las celdas CH-2h basadas en  $\text{BiOCl}$ , con parámetros fotovoltaicos de  $V_{oc} = 620$  mV,  $J_{sc} = 0,38$   $\text{mAcm}^{-2}$  y  $FF = 35,9$  %. Este resultado representa, hasta la fecha, el mayor rendimiento reportado para dispositivos que emplean  $\text{BiOCl}$  como semiconductor activo, y valida parcialmente su potencial en aplicaciones fotovoltaicas alternativas, pese a las limitaciones estructurales y electrónicas que aún deben ser abordadas.

***Capítulo 6:  
Conclusiones  
generales***

## 6.1. Conclusiones

El trabajo desarrollado en esta tesis de doctorado, cuyo objetivo general fue: obtener películas porosas de BiOCl, con morfología jerarquizada y crecimiento orientado, para su aplicación como fotoánodos en DSSC, permitió concluir:

1. Es posible obtener microesferas de BiOCl mediante coprecipitación a temperatura ambiente, controlando indirectamente el pH a través del uso de ácido acético glacial como solvente del precursor de bismuto. Este medio evita la hidrólisis del  $\text{Bi}^{3+}$ , condición que favorece el autoensamblaje de nanohojas y, por ende, el desarrollo de morfologías jerarquizadas. El crecimiento orientado preferencial en el plano (001) se logró utilizando HCl como fuente de cloro, aunque este plano favorece la formación de placas, lo que compite con la generación de morfologías jerarquizadas.
2. La incorporación de rampas de calentamiento lentas y escalonadas en el protocolo de sinterizado permitió una evaporación paulatina de los solventes y aditivos presentes en la pasta. Esta acción se tradujo en películas libres de fracturas y con menor presencia de fases secundarias, al reducir los procesos de deshalogenación durante el tratamiento térmico. Por otro lado, la formulación adecuada de la pasta tuvo un papel clave en la obtención de películas homogéneas y estables, condición necesaria para una correcta sinterización.
3. Se obtuvieron películas de BiOCl reproducibles con espesores homogéneos y cobertura completa del sustrato. Las películas presentaron características funcionales relevantes, como comportamiento de semiconductor tipo n,  $E_g$  adecuada para garantizar transparencia en el espectro visible, y morfología jerarquizada basada en el ensamblaje de nanohojas. Aunque se cumplieron los criterios estructurales y ópticos establecidos, los resultados mostraron que el

BiOCl no consiguió disminuir de manera efectiva los procesos de recombinación característicos de las DSSC, ya que la rápida cinética de pérdida de carga y la elevada resistencia de contacto en la interfaz BiOCl/FTO limitaron la inyección y colección de portadores, restringiendo así el potencial de eficiencia del material.

4. Se fabricaron exitosamente DSSC empleando BiOCl como fotoánodo. Si bien las películas de BiOCl presenta ventajas como tiempos de sensibilización reducidos y estabilidad estructural, no logró superar las limitaciones por recombinación que afectan a las DSSC convencionales basadas en  $\text{TiO}_2$ . Por tanto, se concluye que el uso de BiOCl como fotoánodo requiere optimizaciones adicionales para superar sus limitaciones en eficiencia de inyección y recombinación. Entre las estrategias prometedoras se encuentran la obtención de nanopartículas de BiOCl con mayor área superficial activa, el dopaje dirigido para mejorar la conductividad electrónica de las películas, y el desarrollo de compuestos híbridos basados en BiOCl que favorezcan el transporte de carga y la estabilidad interfacial. Estas líneas de trabajo podrían permitir una mejora sustancial en el rendimiento fotovoltaico de dispositivos DSSC que empleen este semiconductor.

## 6.2. Prospectos

A pesar de que los resultados obtenidos no permitieron validar completamente la hipótesis inicial respecto al uso de BiOCl como semiconductor eficiente en fotoánodos para DSSC, el conocimiento generado durante esta tesis abre nuevas líneas de investigación tanto en celdas solares como en otras aplicaciones ambientales. En particular, se propone explorar las siguientes estrategias:

- Utilizar fases derivadas de BiOCl, como Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl, la que ha mostrado un comportamiento fotocatalítico más eficiente en procesos de remediación ambiental, posiblemente asociado a una mayor movilidad de cargas y absorción más amplia en el espectro visible.
- Aumentar la conductividad de las películas mediante la incorporación de carbono o la formación de heteroestructuras con materiales semiconductores más conductivos, con el fin de reducir la resistividad intrínseca del BiOCl.

Además, se propone emplear películas basadas en bismuto en remediación ambiental, particularmente mediante el uso de óxidos y sulfuros:

- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una estructura versátil y una banda prohibida adecuada para procesos fotocatalíticos bajo luz visible. Así como en procesos fotoelectroquímicos para la oxidación de compuestos tóxicos. Asimismo, su afinidad por ciertos iones metálicos lo hace útil en sistemas de adsorción o separación de metales pesados como Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> o Cr<sup>6+</sup> desde riles industriales.
- Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es un semiconductor tipo n con un band gap ~1,3-1,7 eV, lo que lo hace atractivo para aplicaciones en fotocátalisis visible, sensores y celdas solares híbridas. Además, sus propiedades electrónicas y su capacidad de formar estructuras delgadas lo convierten en un material

prometedor para sistemas de recuperación selectiva de metales valiosos (como  $\text{Ag}^+$  o  $\text{Cu}^{2+}$ ), actuando como fotoelectrodo en procesos de electrodeposición asistida por luz o como soporte para reacciones redox.

***Capítulo 7:  
Resultados de  
producción***

## 7.1. Publicaciones durante el doctorado

1. Eco-friendly synthesis of hierarchical BiOCl microspheres for efficient photocatalytic degradation of gallic acid. Pizarro L., Nuñez J., Lara C., Nordenflycht R., Poblete R., Carrasco C., Rodríguez C.A. *Ceramics International* (2025). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.10.188>
2. Comprehensive analysis of improved LiFePO<sub>4</sub> kinetics: Understanding barriers to fast charging. Lara C., Maril M., Tobosque P., Nuñez J., Pizarro L., Carrasco C. *Journal of power sources*, (2025), 640, 236747. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.236747>
3. Electrocoagulation of Landfill Leachate: Transforming a Hazardous Residue into a Source of Irrigation Water. Nuñez, J., Maril, M., Pizarro, L., Lara, C., Yeber, M, Carrasco, C., *Journal of Environmental Management*, (2024), 370, 122856. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122856>
4. The effect of sintering temperature on the properties of the BiOCl films for potential application in DSSC. Pizarro-Castillo L., Mera A. C., Cabello-Guzmán G., Bernal C., Bizarro M., C. Carrasco, Blesa M.J., Rodríguez C.A., *Ceramics International*, 49 (2023), 16305-16313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.229>
5. Fabrication of CdS/PbS and CdS:Al/PbS solar cells: Optimization of the Al content in CdS and the solution pH during PbS. C.A. Rodríguez, Mera A. C., L. Pizarro-Castillo, Ashfaq M., M. G. Sandoval-Paz, Cortés Burgos M. J., Manidurai P., Suarez S. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 131(2021). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105839>
6. Effect of temperature and reaction time during solvothermal synthesis of BiOCl on microspheres formation: Implications in the photocatalytic

oxidation of gallic acid under simulated solar radiation. Mera A. C., Rodríguez C.A., Pizarro-Castillo L., Meléndrez M.F., Valdés H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95 (2020), 146-156. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05312-0>

## **7.2. Participación en eventos científicos:**

1. BiOCl microsphere-based photoanodes and the effect on DSSC performance. L. Pizarro., J. Núñez., C. Carrasco, C. Rodríguez. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Granada, España, 14-18 de septiembre del 2025.
2. New BiOCl microsphere-based photoanodes and its impact on DSSCs performance. L. Pizarro, C. Carrasco, C.A. Rodríguez. XXXII International Materials Research Congress (2024). Cancún, Mexico. 18-23 de agosto.
3. Síntesis libre de surfactantes y evaluación fotocatalítica de microesferas de BiOCl. L. Pizarro, C. Carrasco, C.A. Rodríguez. SAM CONAMET 2024. Buenos Aires, Argentina. 6-9 de agosto.
4. Dye-sensitized solar cells based on bismuth oxychloride. L. Pizarro, C. Carrasco, C.A. Rodríguez. Fourth Energy, Efficiency and Environmental Sustainability Conference (IV CEES 2023). La Serena, Chile. 29 de noviembre-1 de diciembre.
5. Películas de BiOCl aplicadas en celdas solares sensibilizadas por colorante. L. Pizarro, C. Carrasco, C.A. Rodríguez. SAM CONAMET 2023, Viña del Mar, Chile, 5-10 de noviembre.
6. Efecto de la temperatura de sinterizado en las propiedades de películas de BiOCl para aplicaciones como fotoánodo en DSSC. L. Pizarro, C.

Carrasco, C.A. Rodríguez, A. Mera, J. Durán, M. Bizarro. SAM CONAMET 2022, Mar del Plata, Argentina, 2-6 de mayo.

7. Obtención de películas porosas de BiOCl mediante coprecipitación para aplicaciones en DSSCs. L. Pizarro, C. Carrasco, C.A. Rodríguez, A. Mera, J. Durán, M. Bizarro, VI Congreso Nacional de Nanotecnología, Puerto Varas, Chile. 22-24 de noviembre, 2021.

# **Capítulo 8: Referencias**

1. Sahu, S.K., A.S. Kopalakrishnaswami, and S.K. Natarajan, Historical overview of power generation in solar parabolic dish collector system. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022. 29(43): p. 64404-64446.
2. Das, M., O. Pektezel, and M. Simsek, Solar energy for greenhouse drying: Performance evaluation of parabolic trough solar collector with two-axis tracking system. *Solar Energy*, 2025. 299: p. 113716.
3. Mdallal, A., et al., A comprehensive review on solar photovoltaics: Navigating generational shifts, innovations, and sustainability. *Sustainable Horizons*, 2025. 13: p. 100137.
4. Hublikar, L.V., et al., Recent Advances in Transition Metal Oxide Nanomaterials for Solar Cell Applications: A Status Review and Technology Perspectives. *Materials Research Bulletin*, 2025: p. 113351.
5. Ren, Y., et al., Hydroxamic acid pre-adsorption raises the efficiency of cosensitized solar cells. *Nature*, 2023. 613(7942): p. 60-65.
6. Ahmad, M.S., A.K. Pandey, and N. Abd Rahim, Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. 77: p. 89-108.
7. Karim, N.A., et al., Nanostructured photoanode and counter electrode materials for efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs). *Solar Energy*, 2019. 185: p. 165-188.
8. Devadiga, D., et al., Recent progress in dye sensitized solar cell materials and photo-supercapacitors: A review. *Journal of Power Sources*, 2021. 493: p. 229698.
9. Kumar, D.K., et al., Functionalized metal oxide nanoparticles for efficient dye-sensitized solar cells (DSSCs): A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2020. 3: p. 472-481.
10. Sulaeman, U. and A.Z. Abdullah, The way forward for the modification of dye-sensitized solar cell towards better power conversion efficiency. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. 74: p. 438-452.
11. Sengupta, D., et al., Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. 60: p. 356-376.
12. Raj, C.C. and R. Prasanth, A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2016. 317: p. 120-132.
13. Błaszczuk, A., Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells. *Dyes and pigments*, 2018. 149: p. 707-718.
14. Park, Y.D., et al., Fabrication of stable electrospun TiO<sub>2</sub> nanorods for high-performance dye-sensitized solar cells. *Macromolecular Research*, 2013. 21: p. 636-640.
15. Chen, H., et al., A novel cheap, one-step and facile synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanotubes as fast electron transport channels for

- highly efficient dye-sensitized solar cells. *Advanced Powder Technology*, 2020. 31(4): p. 1556-1563.
16. Wu, W. Q., et al., Ultra-long anatase TiO<sub>2</sub> nanowire arrays with multi-layered configuration on FTO glass for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7(2): p. 644-649.
  17. Zan, R., et al., Hierarchical flower-like TiO<sub>2</sub> microspheres with improved dye-sensitized solar cell performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020. 31: p. 1275-1282.
  18. Zhu, L., et al., The effect of light-scattering layer on the performance of dye-sensitized solar cell assembled using TiO<sub>2</sub> double-layered films as photoanodes. *Superlattices and Microstructures*, 2014. 65: p. 152-160.
  19. Li, Z.-Q., et al., Mesoporous TiO<sub>2</sub> yolk-shell microspheres for dye-sensitized solar cells with a high efficiency exceeding 11%. *Scientific Reports*, 2015. 5(1): p. 14178.
  20. Mohammadian-Sarcheshmeh, H., R. Arazi, and M. Mazloum-Ardakani, Application of bifunctional photoanode materials in DSSCs: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020. 134: p. 110249.
  21. Zhang, X., et al., Dye-sensitized W-doped TiO<sub>2</sub> solar cells with a tunable conduction band and suppressed charge recombination. *The journal of physical chemistry C*, 2011. 115(25): p. 12665-12671.
  22. Lü, X., et al., Improved-performance dye-sensitized solar cells using Nb-doped TiO<sub>2</sub> electrodes: efficient electron injection and transfer. *Advanced Functional Materials*, 2010. 20(3): p. 509-515.
  23. Zhang, J., et al., Effect of cerium doping in the TiO<sub>2</sub> photoanode on the electron transport of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. 116(36): p. 19182-19190.
  24. Latini, A., et al., Efficiency improvement of DSSC photoanode by scandium doping of mesoporous titania beads. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(48): p. 25276-25289.
  25. Kim, C., et al., Modification of a TiO<sub>2</sub> photoanode by using Cr-doped TiO<sub>2</sub> with an influence on the photovoltaic efficiency of a dye-sensitized solar cell. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. 18(47): p. 5809-5814.
  26. Wang, M., et al., Improved photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells by Sb-doped TiO<sub>2</sub> photoanode. *Electrochimica Acta*, 2012. 77: p. 54-59.
  27. Mohamed, I.M., et al., Efficiency enhancement of dye-sensitized solar cells by use of ZrO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> nanofibers photoanode. *Journal of colloid and interface science*, 2016. 476: p. 9-19.
  28. Kim, C.W., et al., Fabrication of SrTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> heterojunction photoanode with enlarged pore diameter for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013. 1(38): p. 11820-11827.
  29. Desai, U.V., et al., Hybrid TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanotube arrays for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(7): p. 3232-3239.

30. Ye, M., et al., Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 2015. 18(3): p. 155-162.
31. Kilic, B., Produce of carbon nanotube/ZnO nanowires hybrid photoelectrode for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019. 30: p. 3482-3487.
32. Lee, J.-H., N.-G. Park, and Y.-J. Shin, Nano-grain SnO<sub>2</sub> electrodes for high conversion efficiency SnO<sub>2</sub>-DSSC. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011. 95(1): p. 179-183.
33. Rani, R.A., et al., Highly ordered anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanochannels for dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2014. 40: p. 20-23.
34. Jayabal, P., et al., A facile hydrothermal synthesis of SrTiO<sub>3</sub> for dye sensitized solar cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. 586: p. 456-461.
35. He, Y., J. Hu, and Y. Xie, High-efficiency dye-sensitized solar cells of up to 8.03% by air plasma treatment of ZnO nanostructures. *Chemical Communications*, 2015. 51(90): p. 16229-16232.
36. Yang, Y., et al., BiOX (X= Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: applications for fuels and environmental management. *Advances in colloid and interface science*, 2018. 254: p. 76-93.
37. Luz, A., et al., p-DSSCs with BiOCl and BiOBr semiconductor and polybromide electrolyte. *Solid state sciences*, 2013. 19: p. 172-177.
38. Wang, L., et al., A dye-sensitized visible light photocatalyst-Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Cl<sub>10</sub>. *Scientific reports*, 2014. 4(1): p. 7384.
39. Askeland, D.R., W.J. Wright, and L.P. Rosales, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Vol. 3. 1998: International Thomson Editores México.
40. Pankove, J.I., *Optical processes in semiconductors*. 2012: Courier Corporation.
41. Landi Jr, S., et al., Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid state communications*, 2022. 341: p. 114573.
42. Grätzel, M., Photoelectrochemical cells. *nature*, 2001. 414(6861): p. 338-344.
43. Agrawal, A., et al., Advancements, frontiers and analysis of metal oxide semiconductor, dye, electrolyte and counter electrode of dye sensitized solar cell. *Solar Energy*, 2022. 233: p. 378-407.
44. Aslam, A., et al., Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a potential photovoltaic technology for the self-powered internet of things (IoTs) applications. *Solar Energy*, 2020. 207: p. 874-892.
45. Jennings, J. and L. Peter, A reappraisal of the electron diffusion length in solid-state dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(44): p. 16100-16104.

46. Cheknane, A., et al., An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling. *Microelectronics Journal*, 2008. 39(10): p. 1173-1180.
47. Mora-Seró, I., How do perovskite solar cells work? *Joule*, 2018. 2(4): p. 585-587.
48. Pichot, F. and B.A. Gregg, The photovoltage-determining mechanism in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000. 104(1): p. 6-10.
49. Rodríguez, C., et al., Fabrication of CdS/PbS and CdS: Al/PbS solar cells: Optimization of the Al content in CdS and the solution pH during PbS deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021. 131: p. 105839.
50. Zheng, D., et al., Revolutionizing dye-sensitized solar cells with nanomaterials for enhanced photoelectric performance. *Journal of Cleaner Production*, 2024. 464: p. 142717.
51. Zhao, L., et al., First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiOX (X= Cl, Br, I) crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 2012. 407(17): p. 3364-3370.
52. Liu, W.-W. and R.-F. Peng, Recent advances of bismuth oxychloride photocatalytic material: Property, preparation and performance enhancement. *Journal of Electronic Science and Technology*, 2020. 18(2): p. 100020.
53. Ganose, A.M., et al., Interplay of orbital and relativistic effects in bismuth oxyhalides: BiOF, BiOCl, BiOBr, and BiOI. *Chemistry of materials*, 2016. 28(7): p. 1980-1984.
54. Vinoth, S., W.-J. Ong, and A. Pandikumar, Defect engineering of BiOX (X= Cl, Br, I) based photocatalysts for energy and environmental applications: Current progress and future perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022. 464: p. 214541.
55. Wu, J. and X. Cao, Growth of bismuth oxyhalide nanoplates on self-standing TiO<sub>2</sub> nanowire film exhibiting enhanced photoelectrochemical performances. *Electrochimica Acta*, 2017. 247: p. 646-656.
56. Liu, Y., J. Xu, and M. Chen, Synthesis of direct Z-Scheme Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>/BiOCl photocatalysts with enhanced activity for CIP degradation and Cr (VI) reduction under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 2021. 276: p. 119255.
57. Liu, X., et al., Constructing Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Cl<sub>10</sub>/BiOCl heterojunction via a simple thermal annealing route for achieving enhanced photocatalytic activity and selectivity. *Scientific reports*, 2016. 6(1): p. 28689.
58. Stephenson, J., et al., Photoelectrochemical properties of BiOCl microplatelets. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018. 819: p. 171-177.
59. Hailili, R., et al., Exploring the potential of BiOCl Photocatalysts in sustainable chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025. 544: p. 216964.

60. Ahmad, I., et al., Designing and modification of bismuth oxyhalides BiOX (X= Cl, Br and I) photocatalysts for improved photocatalytic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022. 105: p. 1-33.
61. Devika, S. and R.J. Tayade, Low temperature energy-efficient synthesis methods for bismuth-based nanostructured photocatalysts for environmental remediation application: A review. *Chemosphere*, 2022. 304: p. 135300.
62. Wu, S., et al., Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl nanowire arrays. *Materials Letters*, 2010. 64(2): p. 115-118.
63. Ding, L., et al., Controllable synthesis of highly active BiOCl hierarchical microsphere self-assembled by nanosheets with tunable thickness. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. 172: p. 91-99.
64. Huang, C., et al., Hierarchical BiOCl microflowers with improved visible-light-driven photocatalytic activity by Fe (III) modification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. 174: p. 105-112.
65. Zhang, R., et al., Controlled engineering of tunable 3D-BiOX (X= Cl, Br) hierarchical nanostructures via dopamine-mediated synergetic interactions for efficient visible-light absorption photocatalysis. *Applied Surface Science*, 2022. 574: p. 151683.
66. Hu, J., et al., Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water. *Journal of hazardous materials*, 2014. 264: p. 293-302.
67. Liu, H., et al., Influence of different solvents on the preparation and photocatalytic property of BiOCl toward decontamination of phenol and perfluorooctanoic acid. *Chemical Physics Letters*, 2020. 748: p. 137401.
68. Hao, R., et al., Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. *Journal of hazardous materials*, 2012. 209: p. 137-145.
69. Wu, L., et al., Mechanochemical syntheses of a series of bismuth oxyhalide composites to progressively enhance the visible-light responsive activities for the degradation of bisphenol-A. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020. 105: p. 104733.
70. Rozman, U. and G. Kalčíková, The first comprehensive study evaluating the ecotoxicity and biodegradability of water-soluble polymers used in personal care products and cosmetics. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2021. 228: p. 113016.
71. Tarring, E.C., et al., Detection of polyvinylpyrrolidone in *Daphnia magna*: Development of a refractive index quantification method for water-soluble polymers in aquatic organisms. *Science of the Total Environment*, 2024. 935: p. 173428.

72. Wang, X., et al., Adsorption characteristics and mechanisms of water-soluble polymers (PVP and PEG) on kaolin and montmorillonite minerals. *Journal of hazardous materials*, 2024. 466: p. 133592.
73. Johnson, P., et al., Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. *Advances in colloid and interface science*, 2021. 288: p. 102340.
74. Yu, G., et al., BiOCl-based composites for photocatalytic degradation of antibiotics: a review of synthesis method, modification, factors affecting photodegradation and toxicity assessment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024. 981: p. 173733.
75. Wang, J. and Z. Zhang, Co-precipitation synthesis and photocatalytic properties of BiOCl microflowers. *Optik*, 2020. 204: p. 164149.
76. Jasuja, K. and R.K. Das, Superior photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 by Ag–AgCl/BiOCl nanocomposites under visible light. *Materials Advances*, 2025. 6(12): p. 3957-3968.
77. Zhang, Y., et al., One-step co-precipitation synthesis of novel BiOCl/CeO<sub>2</sub> composites with enhanced photodegradation of rhodamine B. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020. 7(6): p. 1345-1361.
78. Martínez-de la Cruz, A., et al., Photocatalytic characterization of BiOCl and BiOBr prepared by polyol-assisted coprecipitation for the elimination of NO<sub>x</sub> from air. *Research on Chemical Intermediates*, 2024. 50(8): p. 3597-3617.
79. Ahmed, K.E., D.-H. Kuo, and L.W. Duresa, Synthesis and characterizations of BiOCl nanosheets with controlled particle growth for efficient organic dyes degradation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020. 83: p. 200-207.
80. Gao, X., et al., Highly efficient and visible-light-driven BiOCl for photocatalytic degradation of carbamazepine. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. 757: p. 455-465.
81. Pizarro-Castillo, L., et al., The effect of sintering temperature on the properties of the BiOCl films for potential application in DSSC. *Ceramics International*, 2023. 49(10): p. 16305-16313.
82. Mera, A.C., et al., Effect of temperature and reaction time during solvothermal synthesis of BiOCl on microspheres formation: implications in the photocatalytic oxidation of gallic acid under simulated solar radiation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020. 95: p. 146-156.
83. Yang, J., et al., Boosting the photocatalytic activity of BiOX under solar light via selective crystal facet growth. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020. 8(7): p. 2579-2588.
84. Koczkur, K.M., et al., Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton transactions*, 2015. 44(41): p. 17883-17905.
85. Faid, A.Y., et al., Unveiling hydrogen evolution dependence on KOH concentration for polycrystalline and nanostructured nickel-based

- catalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2022. 52(12): p. 1819-1826.
86. Jedynek, K. and B. Charnas, Adsorption properties of biochars obtained by KOH activation. *Adsorption*, 2024. 30(2): p. 167-183.
  87. Zheng, Y., et al., Nucleation, growth, and aggregation kinetics of KCl produced by stirred crystallization. *Applied Physics A*, 2023. 129(9): p. 651.
  88. Pizarro, L., et al., Eco-friendly synthesis of hierarchical BiOCl microspheres for efficient photocatalytic degradation of gallic acid. *Ceramics International*, 2025.
  89. Weng, Y.-H., et al., Separation of acetic acid from xylose by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 2009. 67(1): p. 95-102.
  90. Bao, Y., et al., Acetic acid-assisted fabrication of hierarchical flower-like Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole and rhodamine B under solar irradiation. *Journal of colloid and interface science*, 2017. 505: p. 489-499.
  91. Dehsari, H.S., et al., Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles. *CrystEngComm*, 2017. 19(44): p. 6694-6702.
  92. Hassanzadeh-Tabrizi, S., Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. 968: p. 171914.
  93. Langford, J.I. and A. Wilson, Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Applied Crystallography*, 1978. 11(2): p. 102-113.
  94. Radoń, A., D. Łukowiec, and P. Włodarczyk, Broadband dielectric spectroscopy for monitoring temperature-dependent chloride ion motion in BiOCl plates. *Scientific Reports*, 2020. 10(1): p. 22094.
  95. Zhang, Y., et al., Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on defect-rich Bi derived from Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> with enhanced formate selectivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. 6(11): p. 4714-4720.
  96. Waehayee, A., et al., Enhancing Z-scheme {001}/{110} junction in BiOCl with {110} surface oxygen vacancies for photocatalytic degradation of Rhodamine B and tetracycline. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024. 997: p. 174915.
  97. Zhao, H., et al., Fabrication of a Z-scheme {001}/{110} facet heterojunction in BiOCl to promote spatial charge separation. *ACS applied materials & interfaces*, 2020. 12(28): p. 31532-31541.
  98. Tian, J., et al., Enhanced photocatalytic activity of BiOCl with regulated morphology and band structure through controlling the adding amount of HCl. *Materials Letters*, 2020. 272: p. 127860.

99. López-Cuéllar, E., et al., Thin films of bismuth oxyhalides (BiOX, X= Cl, Br, I) deposited by thermal evaporation for the decontamination of water and air by photocatalysis. *Catalysts*, 2024. 14(10): p. 716.
100. Qin, F., et al., Exploring the gas sensing potential of BiOBr<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub>: A highly responsive sensor for ammonia detection at room temperature. *Materials Science and Engineering: B*, 2024. 305: p. 117402.
101. Wang, Y., et al., BiOCl-based photocathode for photocatalytic fuel cell. *Applied Surface Science*, 2020. 506: p. 144949.
102. Putri, A.A., et al., Study of annealing temperature effect on the photovoltaic performance of BiOI-based materials. *Applied Sciences*, 2019. 9(16): p. 3342.
103. Hahn, N.T., et al., Spray pyrolysis deposition and photoelectrochemical properties of n-type BiOI nanoplatelet thin films. *ACS nano*, 2012. 6(9): p. 7712-7722.
104. Arana-Trenado, J.A., V.K. Jayaraman, and M. Bizarro, Synthesis of (001) oriented BiOI thin films by a dual-port ultrasonic spray pyrolysis system. *Materials Letters*, 2020. 269: p. 127655.
105. Jia, H., et al., Facile synthesis of bismuth oxyhalide nanosheet films with distinct conduction type and photo-induced charge carrier behavior. *Applied Surface Science*, 2018. 441: p. 832-840.
106. Abuelwafa, A., et al., Synthesis, structure, and optical properties of the nanocrystalline bismuth oxyiodide (BiOI) for optoelectronic application. *Optical Materials*, 2020. 109: p. 110413.
107. Bhachu, D., et al., Bismuth oxyhalides: synthesis, structure and photoelectrochemical activity *Chem. Sci*, 2016. 7: p. 4832-4841.
108. Liu, Z., et al., Solvothermal synthesis of BiOBr thin film and its photocatalytic performance. *Applied surface science*, 2014. 288: p. 369-372.
109. Abdel-Galeil, M.M., et al., Investigation on influence of thickness variation effect of TiO<sub>2</sub> film, spacer and counter electrode for improved dye-sensitized solar cells performance. *Optik*, 2021. 227: p. 166108.
110. Mariani, P., L. Vesce, and A. Di Carlo, The role of printing techniques for large-area dye sensitized solar cells. *Semiconductor Science and Technology*, 2015. 30(10): p. 104003.
111. Agrawal, A., et al., Performance analysis of TiO<sub>2</sub> based dye sensitized solar cell prepared by screen printing and doctor blade deposition techniques. *Solar Energy*, 2021. 226: p. 9-19.
112. Khalifa, A., et al., Comprehensive performance analysis of dye-sensitized solar cells using single layer TiO<sub>2</sub> photoanode deposited using screen printing technique. *Optik*, 2020. 223: p. 165595.
113. Karthick, S., et al., Preparation of TiO<sub>2</sub> paste using poly (vinylpyrrolidone) for dye sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 2012. 520(23): p. 7018-7021.

114. Gemeiner, P. and M. Mikula, The relation between TiO<sub>2</sub> nano-pastes rheology and dye sensitized solar cell photoanode efficiency. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. 30: p. 605-611.
115. Yasin, A., F. Guo, and G.P. Demopoulos, Aqueous, screen-printable paste for fabrication of mesoporous composite anatase–rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticle thin films for (photo) electrochemical devices. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016. 4(4): p. 2173-2181.
116. Guo, W., et al., A simplified successive ionic layer adsorption and reaction (s-SILAR) method for growth of porous BiVO<sub>4</sub> thin films for photoelectrochemical water oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017. 164(2): p. H119.
117. Kavan, L., Electrochemistry and band structure of semiconductors (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO): Avoiding pitfalls and textbook errors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024. 28(3): p. 829-845.
118. Gelderman, K., L. Lee, and S. Donne, Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of chemical education*, 2007. 84(4): p. 685.
119. Cui, P., et al., Bismuth oxychloride hollow microspheres with high visible light photocatalytic activity. *Nano Research*, 2016. 9: p. 593-601.
120. Wang, X., et al., Boosted visible-light photocatalytic performance of Au/BiOCl/BiOI by high-speed spatial electron transfer channel. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022. 890: p. 161736.
121. Zulkiflee, A., et al., Sn-doped BiOCl for photoelectrochemical activities and photocatalytic dye degradation under visible light. *Heliyon*, 2023. 9(11).
122. Yuan, B., M. Li, and C. Zhang, Highly exposed ab-facets of BiOCl hierarchical self-assembly for enhanced photocatalysis. *Ceramics International*, 2025. 51(4): p. 4121-4128.
123. Zou, Z., et al., Facile preparation and photocatalytic activity of oxygen vacancy rich BiOCl with {001} exposed reactive facets. *Applied Surface Science*, 2019. 463: p. 1011-1018.
124. Ashrafuzzaman, M., et al., A review of photoanode materials, challenges, and outlook of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2025. 638: p. 236636.
125. Abdullah, H., et al., Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO and ZnO–Ni Photoanodes with Various Ni Concentrations. *Applied Solar Energy*, 2024. 60(3): p. 461-472.
126. Ilaiyaraja, P., et al., Well-connected microsphere-nanoparticulate TiO<sub>2</sub> composites as high performance photoanode for dye sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017. 169: p. 86-97.
127. Zahid, A.H. and Q. Han, A review on the preparation, microstructure, and photocatalytic performance of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in polymorphs. *Nanoscale*, 2021. 13(42): p. 17687-17724.

128. Gandhi, A.C., et al., Phase transformation and room temperature stabilization of various Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-polymorphs: effect of oxygen-vacancy defects and reduced surface energy due to adsorbed carbon species. *Nanoscale*, 2020. 12(47): p. 24119-24137.
129. Ruiz-Castillo, A., et al., Photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl heterojunctions under UV and visible light illumination for degradation of caffeine. *Topics in Catalysis*, 2022. 65(9): p. 1071-1087.
130. Makuła, P., M. Pacia, and W. Macyk, How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. 2018, ACS Publications. p. 6814-6817.
131. Rajeshwar, K., Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry. *Encyclopedia of electrochemistry*, 2007. 6: p. 1-53.
132. Lazanas, A.C. and M.I. Prodromidis, Electrochemical impedance spectroscopy— a tutorial. *ACS measurement science au*, 2023. 3(3): p. 162-193.
133. Zhou, X., et al., In situ synthesis of three-dimensional core–shell structure Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOCl and photocatalytic degradation of trinitrotoluene wastewater. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025. 8(1): p. 102.
134. Zhao, H., et al., A special synthesis of BiOCl photocatalyst for efficient pollutants removal: New insight into the band structure regulation and molecular oxygen activation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019. 256: p. 117872.
135. Zou, P., et al., Enhanced photocatalytic activity of bismuth oxychloride by in-situ introducing oxygen vacancy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021. 623: p. 126705.
136. Portillo-Cortez, K., et al., N719 Derivatives for application in a dye-sensitized solar cell (DSSC): a theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019. 123(51): p. 10930-10939.
137. Laukaitis, G., et al., Stress and surface studies of SILAR grown ZnS thin films on (100) GaAs substrates. *Materials Science and Engineering: A*, 2000. 288(2): p. 223-230.
138. Zhao, K., X. Zhang, and L. Zhang, The first BiOI-based solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2009. 11(3): p. 612-615.
139. Sfaelou, S., et al., BiOI solar cells. *RSC advances*, 2015. 5(116): p. 95813-95816.
140. Duerto, I., et al., Enhancing the temporal stability of DSSCs with novel vinylpyrimidine anchoring and accepting group. *Dyes and Pigments*, 2022. 203: p. 110310.
141. Masud and H.K. Kim, Redox shuttle-based electrolytes for dye-sensitized solar cells: comprehensive guidance, recent progress, and future perspective. *ACS omega*, 2023. 8(7): p. 6139-6163.

142. D'Souza, L.P., et al., Atomic force microscopic study of nanoscale interaction between N719 dye and CdSe quantum dot in hybrid solar cells and their enhanced open circuit potential. *Solar Energy*, 2015. 116: p. 25-36.
143. Duerto, I., et al., A novel  $\sigma$ -linkage to dianchor dyes for efficient dyes sensitized solar cells: 3-methyl-1, 1-cyclohexane. *Dyes and Pigments*, 2020. 173: p. 107945.
144. Nagar, A. and S. Basu, Fabrication of 3D porous peony flower-like  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl heterostructure for synergistically boosting the visible-light-driven degradation of organic pollutants. *Environmental Technology & Innovation*, 2021. 24: p. 101956.
145. Qu, J., et al., Dual-modified  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl photocatalysts for efficient tetracycline hydrochloride degradation in wastewater: Role of heterojunctions and oxygen vacancies. *Journal of Water Process Engineering*, 2025. 71: p. 107386.
146. Yuan, B., L. Bao, and Y.-j. Yuan, Facile fabrication of carbon supported Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiOCl-Bi heterostructure to boost ammonia under visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024. 12(3): p. 112816.
147. Zhao, Q., et al., Synthesizing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiOCl heterojunctions by partial conversion of BiOCl. *Journal of Materials Science*, 2017. 52(4): p. 2117-2130.
148. Mei, H., et al., Chlorine-deficient BiOCl<sub>1-x</sub> with highly positive valence band maximum for enhanced photooxidation capacity. *Journal of Materials Science*, 2022. 57(42): p. 19681-19693.
149. Alhaji Abubakar, A., et al., Exploring the Impact of Surface Treatments on Electron Transport and Recombination in DSSC Plasmonic Photoanodes: A Systematic Review. *Plasmonics*, 2025: p. 1-25.
150. Singh, J., et al., XPS, UV-vis, FTIR, and EXAFS studies to investigate the binding mechanism of N719 dye onto oxalic acid treated TiO<sub>2</sub> and its implication on photovoltaic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(41): p. 21096-21104.
151. Salam, J.A., et al., Low temperature SILAR grown ZnS over TiO<sub>2</sub> photoanode: A hetero-structure for dye-sensitized solar cell application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2025. 282: p. 113374.
152. Gong, J., J. Liang, and K. Sumathy, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. 16(8): p. 5848-5860.
153. Yu, H., et al., Fabrication of ZnO/ZnS/ZnSe nanosheets for enhanced photocatalytic activity under simulated solar light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. 32(15): p. 20082-20092.
154. Rahman, M., S. Sadikin, and A. Umar, TiO<sub>2</sub>-coated ZnS films as photoanode for dye-sensitized solar cell: effect of zinc nitrate hexahydrate concentration on the performance. *Applied Physics A*, 2018. 124(6): p. 460.

155. Shen, Z., et al., One-step synthesis of Bi (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)/BiOCl heterojunctions by a simple solid state milling method and their visible light photoreactivity. *Journal of Materials Science*, 2019. 54(1): p. 613-624.
156. Supekar, A.T., et al., Synthesis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-sensitized TiO<sub>2</sub> photoanodes for enhanced photovoltaic performance in solar cell application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024. 35(20): p. 1434.
157. Mahajan, U., et al., Unveiling the impact of TiCl<sub>4</sub> surface passivation on dye-sensitized solar cells: enhancing charge transfer kinetics and power conversion efficiency. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2023. 34(31): p. 2108.
158. Ito, S., et al., Control of dark current in photoelectrochemical (TiO<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>I<sub>3</sub><sup>-</sup>) and dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 2005(34): p. 4351-4353.
159. Cole, J.M., et al., Modulation of N3 and N719 dye TiO<sub>2</sub> interfacial structures in dye-sensitized solar cells as influenced by dye counter ions, dye deprotonation levels, and sensitizing solvent. *ACS Applied Energy Materials*, 2018. 1(6): p. 2821-2831.
160. Sil, M.C., et al., Enhancement of power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells for indoor applications by using a highly responsive organic dye and tailoring the thickness of photoactive layer. *Journal of Power Sources*, 2020. 479: p. 229095.
161. Liu, H., et al., Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub> micro/nano-structures as light scattering layer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016. 27(5): p. 5452-5461.
162. Mehmood, U., et al., Co-sensitization of graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films with ruthenizer and metal free organic photosensitizers for improving the power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy*, 2018. 170: p. 47-55.
163. Sacco, A., Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. 79: p. 814-829.
164. Bisquert, J. and F. Fabregat-Santiago, Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells, in *Dye-sensitized solar cells*. 2010, EPFL Press. p. 477-574.
165. Peiris, D., et al., Improved performance of DSSC photoanodes after the modification of TiO<sub>2</sub> with reduced graphene oxide. *Journal of Electronic Materials*, 2021. 50(3): p. 1044-1053.
166. Fabregat-Santiago, F., et al., Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(17): p. 6550-6560.

167. Bisquert, J., Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003. 5(24): p. 5360-5364.
168. Mohammadian, J., et al., Electrochemical impedance spectroscopy analysis of dye-sensitized solar cells composed of electrospun composite photoanodes: A comparative study of natural and synthetic sensitizers. *Optik*, 2024. 303: p. 171730.
169. Bisquert, J., Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002. 106(2): p. 325-333.
170. Fabregat-Santiago, F., et al., Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar energy materials and solar cells*, 2005. 87(1-4): p. 117-131.
171. Kuik, M., et al., Trap-assisted recombination in disordered organic semiconductors. *Physical review letters*, 2011. 107(25): p. 256805.