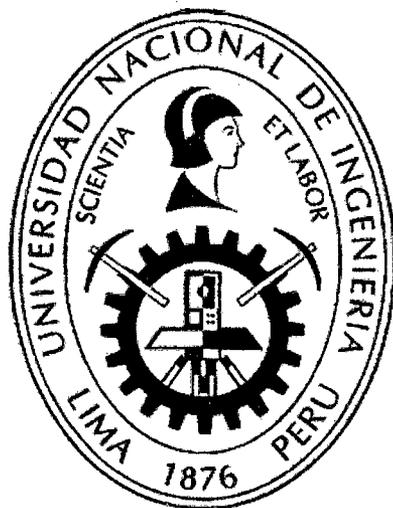


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA FISICA



**TESIS PARA OBTENER EL TITULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO FISICO**

TITULADO

**INFLUENCIA DEL AGUA EN LA SÍNTESIS DEL ZNO PARA SU
APLICACIÓN COMO CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON
COLORANTE**

PRESENTADA POR:

TATIANA NADEZDINA LEON ROJAS

ASESORA:

Dra. MARIA QUINTANA CÁCEDA

LIMA - PERÚ

2012

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

DEDICADO:

A mis Padres, Luis León Julca

y Rosaura Rojas Tello.

A mis hermanos.

DEDICADO:

A mis Padres, Luis León Julca

y Rosaura Rojas Tello.

A mis hermanos.

AGRADECIMIENTO

La presente tesis es el resultado del trabajo realizado durante los últimos años, en la cual muchas personas han participado tanto directa o indirectamente, leyendo, opinando, corrigiendo, aconsejándome y guiándome. A todas ellas les doy las gracias.

En primer lugar quiero agradecer de manera muy especial a la **Doctora María Quintana Cáceda** por toda la confianza que ha depositado en mí, por compartir sus conocimientos y todo su buen entusiasmo de seguir adelante pese a la presencia de algunas dificultades. Al **Doctor Walter Estrada** por otorgarnos facilidades para exponer nuestros trabajos en diversos eventos, al **Licenciado Fernando Huamán Pérez** le agradezco bastante por permitirme ser miembro del grupo de investigación en Potencia y Control Térmico de un proyecto satelital, además de sus sabios consejos y comprensión.

Al **Doctor Manfred Horn** por la oportunidad y la asesoría que me brindó al realizar mis prácticas pre profesionales en el área de energías renovables, al **Licenciado Clemente Luyo** por colaborar conmigo en la obtención de algunos datos necesarios para mi trabajo de investigación

A mis compañeros del Centro de tecnologías de la información y comunicaciones CTIC UNI: *Elvis Jara, Klebes Arias, Rafael Espino, Percy Cárdenas, Segundo Gamarra, Gustavo Quino, Jhon Rojas* y todo el equipo que esta que está conformado por mas personas que también les valoro por haberme brindado su sincera amistad y con los que he compartido tanto y que están realizando trabajos de investigación de los cuales he aprendido bastante

A mis compañero de la facultad de ciencias del laboratorio de películas delgadas con los que hemos compartido dificultades y logros *Alexander Naupa, Martín Quispe, Carlos Ramos, Rocío Lobato, Luis Sánchez y Henry Huanca.*

PRÓLOGO

La investigación presentada en esta tesis fue desarrollada en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima-Perú bajo la supervisión de la Dr. María Quintana, durante el periodo 2011-2012.

El objetivo principal de este trabajo de investigación es desarrollar en la Facultad de Ciencias, una nueva línea de investigación antes poco desarrollada, que es la de armar celdas solares de materiales nanoestructurados sensibilizadas con colorante o también conocido como celdas solares de Gratzel, lo cual es de vital importancia, porque se necesitan remplazar las fuentes convencionales que generan energía eléctrica, por fuentes menos costosas y menos contaminantes.

El material principal utilizado en este trabajo es el semiconductor ZnO, contribuyendo a la investigación sobre este material a nivel mundial, ya que comparado con el TiO₂ es un material menos estudiado. El proceso empleado para sintetizar ZnO fue por el método de sol gel, caracterizando el producto en cada fase hasta armar finalmente las celdas solares.

Este trabajo de investigación consta de cinco partes: fundamento teórico, preparación de todos los componentes, armado y caracterizaciones de las celdas con diversos equipos, resultados y conclusiones

RESUMEN

Las celdas solares de Óxido de Zinc (ZnO) están conformadas por un electrodo, contraelectrodo y electrolito; *el electrodo* está constituido por un semiconductor depositado en un sustrato de vidrio conductor al que se le impregna con un colorante, este electrodo se une al *contraelectrodo* por medio de sujetadores y entre ellos se añade un *electrolito líquido*.

El semiconductor empleado fue el de Óxido de Zinc sintetizado a través del proceso de sol gel, para obtener partículas de escala nanométrica, dándole el nombre de electrodos nanocristalinos de ZnO. La preparación consistió en variar la proporción de agua en la síntesis del material para obtener tres tipos de pasta: Las pastas de ZnO obtenidas para cada proporción, fueron caracterizadas preliminarmente mediante Light Scattering para conocer el tamaño y distribución de partícula. Los electrodos de ZnO preparados por el método de Doctor Blading y sinterizados, fueron caracterizados por difracción de rayos X y con un perfilometro, luego estos fueron sensibilizados usando una solución etanólica del pigmento Ruthenizer 535-bisTBA (N719) durante aproximadamente 12 horas. Estas pastas pigmentadas se caracterizaron por espectroscopia de UV-Visible y espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

Las celdas fueron armadas utilizando como electrolito el par redox yoduro/triyoduro (I^-/I_3^-). Las concentraciones para la preparación de la solución electrolítica fueron I_2 0.05M, LiI 0.5 M y 4TBP 0.5M disueltas en metoxipropionitrilo para tener una concentración de yoduro suficiente y lograr una mayor formación de I_3^- que hará que mejoren las eficiencias de las celdas y como contraelectrodo usamos sustrato de vidrio revestido con platino.

Cuando la celda solar es iluminada, el colorante absorbe luz visible, los electrones del colorante adquieren la energía suficiente para que logren escapar y se inyecten dentro del óxido de zinc, cuando esto ocurre, quedan huecos en el colorante que son regenerados por los electrones del electrolito líquido Yoduro/Triyoduro (I/I_3), los electrones viajan en un gran círculo y crean un circuito eléctrico, que acciona un dispositivo. El IPCE (Incident Photo electrón Conversión Efficiency) y la curva corriente- voltaje muestran que el ZnO preparado con mayor proporción de agua, tiene el mejor desempeño.

ABSTRACT

The solar cells of Zinc Oxide are formed by an electrode, counterelectrode and electrolyte; the electrode is made up by a semiconductor deposited on a conductor glass substrate that is impregnated with a dye, this electrode is united to counterelectrode by fasteners and between them adds a liquid electrolyte.

The semiconductor used was zinc oxide which was synthesized by sol gel process to obtain particles of nanometric scale, taking the name of nanocrystalline ZnO electrodes. The preparation consisted in vary the proportion of water in the synthesis of the material for obtain three types of pasta. The pastes of ZnO obtains for each proportion were preliminarily characterized through of Light Scattering for know the size and distribution of particles.

The ZnO electrodes prepared and synthesized by the method of Doctor Blading were characterized by X-ray diffraction with a profilometer, then these were sensitized using an ethanolic solution of 535-bisTBA Ruthenizer pigment (N719) for approximately 12 hours. These pigmented pastes were characterized by UV-Visible spectroscopy and infrared spectroscopy (FTIR).

The cells were assembled using the pair redox iodide / triiodide (I^-/I_3^-) as electrolyte. The concentrations for the preparation of the electrolytic solution were I_2 0.05M , LiI 0.5 M and 4 TBP 0.5 dissolved in 0.5 M metoxipropionitrilo to have a sufficient concentration of iodide and achieve greater formation of I_3^- which will improve the efficiencies of the cells. As used counter glass substrate coated with platinum.

When the solar cell is illuminated, the dye absorbs visible light, the electrons of the dye acquire enough energy to achieve escape and they are injected into the oxide of zinc, when this happens, there are gaps in the dye that are regenerated by electrons of liquid electrolyte Iodide / triiodide (I/I_3), electrons travel in a big circle and they create an electrical circuit, which activates a device. The IPCE (Incident Photo electron conversion efficiency) and current-voltage curve showed that ZnO prepared with higher proportions of water, has the best performance.

ÍNDICE

<i>DEDICADO:</i>	2
AGRADECIMIENTO	3
PRÓLOGO	4
RESUMEN	5
ABSTRACT	6
ÍNDICE	7
LISTA DE SÍMBOLOS	9
LISTA DE ABREVIATURAS	10
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN	11
1.1. Objetivos	11
1.1.1. Objetivos generales	11
1.1.2. Objetivo específico	11
1.2. Reseña histórica	11
1.3. Tecnología fotovoltaica	12
1.4. Celda fotovoltaica	13
1.5. Reseña histórica de celdas Sensibilizadas	14
CAPITULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO	15
2.1. Configuración de celdas solares sensibilizadas (DSC)	15
2.2. Componentes de una celda solar sensibilizada	16
2.2.1. Electrodo	16
2.2.2. Contra electrodo	17
2.2.3. Electrolito (redox mediador)	17
2.2.4. El Colorante	19
2.3. Principios de operación de la celda solar sensibilizada	21
2.3.1. Absorción de luz:	24
2.3.2. Separación de cargas	26
2.3.3. Transporte de carga	27
2.4. Celdas solares de Oxido de Zinc con electrodos nano estructurados sensibilizados por colorante	28
2.5. Semiconductor de ZnO	29
2.6. Propiedades del material ZnO	30
CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1. Síntesis de la pasta de Oxido de Zinc	34

3.2. Depósito de la pasta en sustratos conductores.....	34
3.3. Preparación del electrolito.....	35
3.4. Ensamblaje de la celda solar	37
3.5. Técnicas de caracterización del coloide.....	38
3.5.1. Light scattering (dispersión de luz)	38
3.6. Técnicas de caracterización de la pasta depositada	40
3.6.1. Difracción de rayos X:	40
3.6.2. Microscopio electrónico de barrido	42
3.7. Técnicas de caracterización de la pasta pigmentada:.....	42
3.7.1. Espectroscopia UV-visible.....	42
3.7.2. Espectrofotómetro IR.....	43
3.8. Caracterización de la celda ensamblada.....	44
3.8.1. Curva corriente - voltaje (I-V):.....	44
3.8.2. Eficiencia en la conversión de fotón incidente en corriente, IPCE	47
CAPITULO IV: RESULTADOS	49
4.1. Caracterización del coloide	49
4.1.1. Caracterización de light scattering:.....	49
4.2. Caracterización de la pasta depositada:	51
4.2.1. Difracción de rayos X:	51
4.2.2. Medida de los espesores con microscopio de barrido electrónico (MEB).....	53
4.2.3. Medida del espesor con el perfilómetro	55
4.3. Morfología de la película de ZnO.....	56
4.3.1. Caracterización con el microscopio electrónico de barrido (MEB)	56
4.4. Caracterización de la película sensibilizada.....	58
4.4.1. Espectroscopia UV visible	58
4.4.2. Espectroscopia de la Transformada de Fourier en el Infrarrojo	59
4.5. Caracterización de la celda ensamblada.....	61
4.5.1. Caracterización de la eficiencia de la conversión en corriente por fotón incidente (IPCE)	61
4.5.2. Caracterización con la curva Corriente-Voltaje	62
CAPITULO 5: DISCUSIONES Y CONCLUSIONES	64
5.1. DISCUSIONES.....	64
5.2. CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFÍA	68

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{redox}	: Energía del par redox
$F(E)$: Distribución de Fermi Dirac
$h\nu$: Iluminación de luz
h	: Constante de Plank
η	: Eficiencia.
η_{abs}	: Eficiencia de absorción.
η_{inj}	: Eficiencia de inyección
η_{col}	: Eficiencia de colección
I_{SC}	: Corriente de corto circuito.
F	: Factor de forma.
F	: Constante de Faraday
I_{SC}/A	: Corriente de corto circuito sobre área.
Ox	: Oxidación
P_{max}	: Potencia máxima
P_{out}	: Potencia de salida
Red	: Reducción
q_e	: Carga elemental
S	: Colorante
S^*	: Colorante excitado
S^+	: Colorante oxidado
V_{oc}	: Voltaje de circuito abierto
U_{redox}	: Potencial redox
U_{red}	: Potencial del estado de reducción
U_{ox}	: Potencial del estado de oxidación
U_{oredox}	: Potencial redox estándar
ν	: Frecuencia
z	: Número de electrones transferidos en la reacción redox

LISTA DE ABREVIATURAS

- DSC : Celda solar sensibilizada del inglés Dye Sensitized Solar Cell .
- FTIR : Infrarrojo por transformada de Fourier, del inglés Fourier Transform Infra-Red.
- FTO : Óxido de estaño dopado con Flúor, del inglés Fluorine doped Tin Oxide
- HOMO : Orbital molecular ocupado más alto, del inglés highest Occupied Molecular Orbital.
- IPCE : Eficiencia de conversión en corriente eléctrica del fotón incidente del inglés, Incident Photon Current Efficiency
- LUMO : Orbital molecular desocupado más bajo, del inglés Lowest Un occupied Molecular Orbital.
- MEB : Microscopia electrónica de barrido.
- MTCL : Metal a ligando de transferencia de carga
- NCS : Tiocianato.
- TBA : Tetrabutilamonio.
- UV-VIS : Ultravioleta Visible.

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivos generales

- Armar celdas solares con materiales nanoestructurados sensibilizadas con colorante o también conocido como celdas solares de Grätzel
- Hacer celdas solares utilizando un material semiconductor poco estudiado para encontrar nuevas aplicaciones

1.1.2. Objetivo específico

- Utilizar el Oxido de Zinc para aplicaciones en celdas solares sensibilizados.
- Comprender la influencia que tiene variar la concentración del solvente a la hora de realizar la síntesis del Oxido de Zinc en la eficiencia de la celda solar.
- Caracterizar todos los procesos desde la síntesis de los materiales hasta el armado final de la celda para comprender la dependencia de la eficiencia de la celdas solar con parámetros como el tamaño de partícula espesor del electrodo y morfología de la muestra .

1.2. Reseña histórica

El consumo de energía es uno de los grandes medidores del desarrollo de una sociedad. Se sabe que las fuentes de energía fósil son finitas, ya que se estimó que para el año 2005 se obtuvo la máxima producción de petróleo a nivel mundial (Michael Grätzel, 2007). El desarrollo de nuevos métodos para obtener energía se hace imprescindible para satisfacer la demanda .La energía solar constituye una fuente de energía limpia, abundante y renovable. Se estima que el sol proporciona aproximadamente 100000 teravatios de energía a la Tierra que significa que es aproximadamente unos 10000 veces más que el consumo de energía del ritmo actual del mundo (Michael Grätzel, 2007). Los dispositivos encargados de convertir la radiación solar en energía eléctrica se denominan celdas solares fotovoltaicas. Su funcionamiento está basado en el efecto fotoeléctrico, descrito por Heinrich Herten 1887, y posteriormente explicado teóricamente por Einstein

en 1905, explicación por la que obtuvo el Premio Nobel de Física en 1921. La primera celda solar fotovoltaica fue construida por Charles Fritts en 1884. Estaba formada por selenio cubierto de una fina capa de oro y poseía una eficiencia del 1%. Sin embargo, no fue hasta 1954 cuando los Laboratorios Bell construyeron la primera celda solar comercial, basada en silicio. Desde entonces la investigación en celdas solares no ha cesado, y se siguen produciendo importantes avances. Actualmente coexisten en los laboratorios de investigación tres generaciones diferenciadas de celdas solares, que aportan distintas soluciones a un mismo problema: usar el sol como fuente de energía (Sánchez, 2010).

1.3. Tecnología fotovoltaica

Las celdas de primera generación están basadas en obleas de silicio, como ésta es ya una tecnología madura, su producción es muy costosa y no hay avances significativos para bajar estos costos.

Las celdas de segunda generación aparecieron en los años 80 que consiste en la sustitución de las obleas de silicio por semiconductores como por ejemplo telurio de cadmio (CdTe) silicio amorfo (a-Si), seleniuro de cobre-indio (CIS) y seleniuro de Cobre-indio-galio (CIGS), estas celdas tienen las mismas limitaciones de eficiencia teórica, pero a un menor costo Sin embargo, hasta el momento no se ha conseguido alcanzar con este tipo de celdas la eficiencia que se consigue con celdas convencionales de silicio.

Las celdas solares de tercera generación permiten eficiencias de conversión eléctrica teóricas, mayores que las actuales con un costo de producción mucho menor. Una de estas estrategias consiste en la fabricación de celdas multiunión, esto es, celdas construidas apilando varias celdas de unión simple con semiconductores con distinto band gap, con el fin de conseguir la conversión óptima de fotones de un rango amplio de longitudes de onda. También encontramos las celdas de banda intermedia, que permiten la absorción de fotones de energía inferior al band gap gracias a una "banda intermedia" situada en el seno del mismo. Además se tienen las celdas de portadores calientes, que implican la conversión de la energía de exceso de los fotones a energías superiores a la del band gap de la celda en energía eléctrica, las celdas de conversión del espectro incidente, en donde el espectro solar policromático es transformado en fotones con una distribución más estrecha de longitudes de onda, de manera que sea más

adecuada al band gap del semiconductor, las celdas solares con múltiples caminos de absorción (el proceso de absorción es alterado de manera que puedan crearse múltiples pares electrón-hueco a partir de un fotón o, alternativamente, que varios fotones creen un solo par electrón-hueco), las celdas termoelectricas, las celdas solares sensibilizadas con colorante o celdas construidas con materiales orgánicos.

1.4. Celda fotovoltaica

En una celda solar convencional la luz absorbida excita un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor. El electrón de la banda de conducción y el hueco de la banda de valencia perderán rápidamente cualquier exceso de energía recibido de un fotón que tenga mayor energía que el band gap, relajándose hacia los bordes de sus respectivas bandas (proceso de termalización de los portadores). Además, el material semiconductor no será capaz de absorber fotones cuya energía sea menor que la del band gap. Estos son los dos factores principales por los que se pierde energía y que limitan la eficiencia de conversión de una celda solar de unión simple (Gerischer H. B., 1968). Desde la década de 1950, varios nuevos tipos de celda solares han sido estudiados y desarrollados. Entre ellos, las células solares sensibilizadas con colorante (DSC). La DSC es una opción muy atractiva para la utilización de la energía solar, posiblemente debido a su bajo costo de producción. En contraste con los sistemas convencionales, donde el semiconductor funciona tanto como el absorbente de luz y portador de carga, la DSC separa las dos funciones que facilitan la producción del dispositivo. Otras ventajas son la flexibilidad del DSC, corto tiempo de recuperación de energía y el rendimiento relativamente alto en condiciones de luz difusa. Se ha despertado un considerable interés por industrias grandes, como Sony, Samsung y BASF, las cuales han invertido en sus propias investigaciones en este campo. También nuevas empresas han surgido con el objetivo principal de estudiar la tecnología de las celdas solares sensibilizadas como por ejemplo Dyesol (Australia), Soloronix (Suiza) y G24i (Gales). Hasta ahora, la comercialización de los materiales, sus componentes con que se fabrican y su estudio de este tipo de celdas solares es a pequeña escala (Karlsson, 2011).

1.5. Reseña histórica de celdas SENSIBILIZADAS

El concepto de la sensibilización de semiconductores con colorante se inició en la década de 1960 por la obra de Gerischer y Tsubomura donde se utilizó el semiconductor de ZnO y diferentes colorantes fotosensibilizadores como rosa de bengala. Sin embargo, las bajas eficiencias permanecieron por muchos años (Hagfeldt & Grätzel, Acta 1968) y (Tsubomura, 1976).

El avance en este campo se produjo cuando en 1991 Michael Grätzel y Brian O'Regan presentaron una eficiencia superior al 7% con un sensibilizador de rutenio y una capa porosa del semiconductor TiO₂ (O'Regan, Nature 1991). Una característica importante de la celda solar sensibilizada con colorante es que la capa del semiconductor es mesoporosa y queda como una superficie de alto relieve, esto aumenta la eficiencia de recolección de luz en la celda solar.

Durante los años siguientes, el desarrollo se centró principalmente en el estudio de compuestos sensibilizadores basados en rutenio N719, N3 y colorante negro (Sánchez, 2010)

2.1. Configuración de celdas solares sensibilizadas (DSC)

La DSC está conformada por un sustrato de vidrio conductor, una película semiconductor mesoporosa, un sensibilizador, un electrólito con un par redox y un contra-electrodo. Todos estos componentes han recibido investigación a fondo durante las últimas décadas, donde se ha buscado optimizar cada uno de estos componentes para mejorar la eficiencia global, en este trabajo nos orientamos a modificar la forma de síntesis de la película semiconductor que será el ZnO, y los demás parámetros los mantendremos constantes (Karlsson, 2011).

Estos tipos de celdas consisten en un sistema foto electroquímico, basado en un semiconductor que es estable frente a la foto corrosión pero que, como sólo absorbe la luz ultravioleta, se amplía su respuesta espectral haciendo que adsorban moléculas de colorante en la superficie del semiconductor, las que absorberán fotones de la región del espectro visible, este último proceso es llamado la sensibilización del semiconductor (Westermarck, 2001).

En la figura 2.1 presentamos de manera esquemática, la sección transversal de la celda solar, donde (A) es una película de material semiconductor nano estructurado de estructura altamente porosa que contiene moléculas de colorante adsorbidas. Esta película está sobre un sustrato conductor transparente (B) y en conjunto constituyen uno de los electrodos sistema. Este electrodo está conectado a un contraelectrodo (C) a través de un circuito externo. Entre los electrodos, un electrolito penetra en los poros en la película nanoestructurada. Cuando el colorante es iluminado, un electrón es excitado a un nivel superior de energía y se inyecta en la banda de conducción del semiconductor. Dado que el proceso de inyección se puede hacer en varios órdenes de magnitud más rápido que el tiempo de vida del estado excitado (hasta aproximadamente 10^6 veces más rápido en los colorantes más eficientes), la probabilidad de recombinación dentro del colorante excitado es baja. Después de la inyección, el electrón es transportado a la parte trasera del semiconductor para realizar el trabajo eléctrico en un circuito exterior. Los electrones posteriormente, regresan a la celda a través del contraelectrodo. La molécula del colorante se deja en su estado oxidado, pero se regenera por un agente reductor en la solución electrolítica entre los dos electrodos. La especie oxidada se difunde hacia el contraelectrodo donde se reduce por el electrodo, y el

ciclo se completa. Por lo tanto ningún proceso químico neto se lleva a cabo en el sistema de películas de semiconductores nanoestructurados,

Entre los colorantes utilizados en la celda solar se tienen los complejos de rutenio absorbido a través de grupos carboxilo enlazados a los semiconductores, dióxido de titanio (TiO₂) y óxido de zinc (ZnO). (Westermarck, 2001).

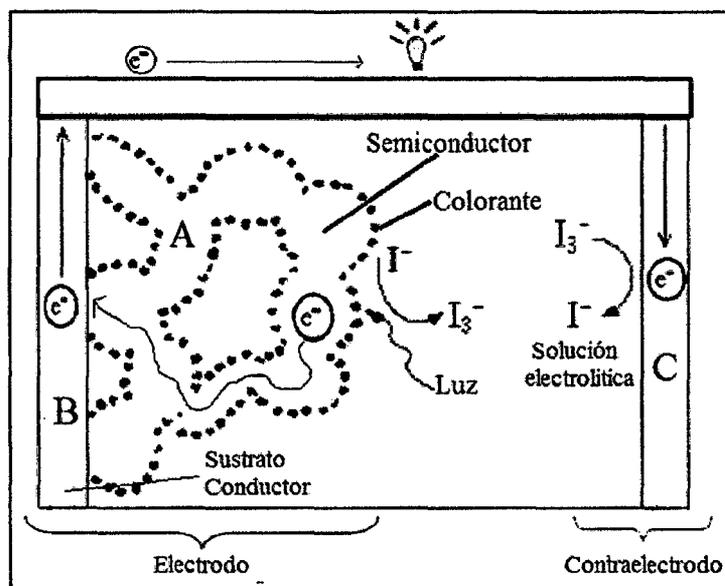


Figura 2.1. Esquema de una Celda Solar Sensibilizada cortada transversalmente (Westermarck, 2001)

2.2. Componentes de una celda solar sensibilizada

2.2.1. Electrodo

Es un material semiconductor nanoestructurado, sobre un sustrato conductor transparente. El material semiconductor más ampliamente utilizado es el TiO₂, de banda prohibida para la fase anatasa de 3,2eV. Otros materiales semiconductores también utilizados son el ZnO, SnO₂ y NiO, en esta tesis nuestro electrodo es el ZnO.

El electrodo está formado por nano partículas interconectadas, en el tamaño de 15-30 nm. Forman una capa porosa (~50% de porosidad) con un espesor típico de 1-15µm. Los métodos de depósito predominantemente utilizados para la preparación de la película semiconductor son serigrafía, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión y la del Doctor Blading, este último es el que empleamos nosotros y consiste en extender con una varilla de vidrio un coloide viscoso, sobre una superficie conductora, que consta de un vidrio recubierto de un óxido conductor

transparente tal como SnO₂ dopado con flúor (FTO) ,a un determinado espesor con ayuda de una cinta mágica, formando una máscara con la superficie del tamaño que elegimos , una vez que se evapora el disolvente se retira la cinta .Estas técnicas implican el depósito del semiconductor sobre un sustrato antes del proceso de sinterización. La sinterización se realiza entre 380 -500 ° C, esto depende del tipo de semiconductor utilizado .La sinterización es el tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de fusión del material, para incrementar la fuerza y la resistencia de adhesión al sustrato, y creando enlaces fuertes entre las partículas. En la sinterización las partículas coalescen por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas, pero por debajo de su punto de fusión o vitrificación. En el proceso, se produce difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas, lo que provoca que resulten químicamente unidas y tengan la interconexión eléctrica entre las partículas ,una vez obtenido el electrodo poroso nanoestructurado .Realizamos la sensibilización con colorante , sumergiéndolo en una solución durante un tiempo dado , la porosidad del electrodo permite una superficie significativamente mejorada para una alta concentración del colorante que será adsorbido (Marinado, 2009).

2.2.2. Contra electrodo

El contra electrodo también consta de una capa conductora sobre un sustrato de vidrio o plástico. La capa conductora que reviste al sustrato generalmente es platino, para la regeneración eficiente del par redox, alternativamente también se han empleado carbón o polímeros (Karlsson, 2011). El platino es un catalizador tradicional y por lo general más eficiente, su rendimiento depende del método por el cual se deposita el Pt sobre la superficie del sustrato.

2.2.3. Electrolito (redox mediador)

El electrolito es un componente de la DSC, que consta de un par redox Yoduro (I^-) / triyoduro (I_3^-) disuelto en un solvente junto con otras sustancias añadidas que ayudan a mejorar las propiedades del electrolito. La cupla redox se caracteriza por tener moléculas o iones (en solución) que

están en un estado reducido y un estado oxidado en las reacciones de transferencia de electrones.

La distribución energética de los electrones, al igual que la banda de valencia y la banda de conducción en un semiconductor, el sistema redox disuelto tiene niveles vacíos y niveles ocupados de energía. La posición de los niveles de energía asociados con el par redox determinará la posibilidad de donar o aceptar electrones cuando las moléculas redox se acerquen al semiconductor.

La diferencia de energía del estado reducido y oxidado es debido a la energía de reorganización del disolvente y del par redox. Debido a la fluctuación en la capa de solvatación que rodea las moléculas redox, los estados de energía del par redox se distribuyen sobre un rango de energía determinado y puede ser descrito por una función de Gauss, véase la Figura 2.2, la intersección de las distribuciones oxidada y reducida representa la energía disolución redox:

$$E_{redox} = q_e U_{redox}$$

Este punto representa un estado donde un medio de los orbitales está ocupado $f(E)=1/2$, como es el nivel de Fermi (E_F) para el semiconductor.

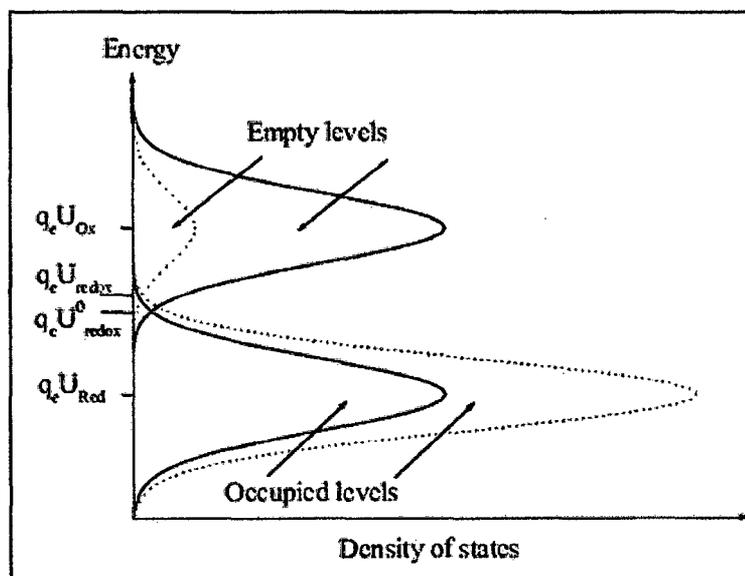


Figura 2.2 Distribuciones gaussianas de estados electrónicos ocupados y vacíos de un proceso redox de un electrolito. Las líneas continuas indican un electrolito $\{Red\} = \{Ox\}$ y la intersección de las dos curvas corresponde al potencial redox estándar, $U_{0\ redox}$. Un electrolito con una

relación de 9/1 para {Red} / {Ox} es indicado por líneas punteadas en la solución potencial redox. (Greijer, 2003)

El potencial de un par redox (U_{redox}) puede ser medido en una celda solar con un electrodo de referencia y puede ser calculada utilizando la ecuación de Nernst.

$$U_{redox} = U_{redox}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{Ox\}}{\{Red\}}$$

Donde z es el número de electrones transferidos en la reacción redox, F es la constante de Faraday y {Ox} y {Red} son las actividades de las especies oxidada y reducida del par redox, respectivamente. El U_{red} y U_{ox} son potenciales implicados en reacciones redox y se puede medir por voltametría cíclica. (Greijer, 2003)

2.2.4. El Colorante

El colorante sensibilizador es el responsable de la captura de la luz del sol en el DSC. Debido al papel central del colorante en DSC se invierten muchos esfuerzos en la investigación de nuevos colorantes. (Marinado, 2009).

El colorante debe contar con las siguientes características:

- El colorante debe tener un amplio espectro de absorción, de preferencia todo el rango del infrarrojo cercano con el fin de absorber la mayor cantidad de fotones incidentes como sea posible.
- Un alto coeficiente de extinción, lo que permitirá el uso de películas delgadas de semiconductores y mantener un alto grado de fotones absorbidos.
- Debe unirse fuertemente a la superficie del semiconductor para la estabilidad a largo plazo.
- El proceso de inyección de electrones desde el colorante debería ser suficientemente rápido para evitar reacciones químicas no deseadas o procesos de relajación

- Los niveles de energía deben coincidir con la banda de conducción del semiconductor y el potencial redox del electrolito.
- Fácil y sencilla forma de sintetizar para la futura producción a gran escala.
- Baja toxicidad y la posibilidad de reciclar.
- Alta estabilidad para mantener varios años de uso.
- Lograr una larga vida útil de los electrones inyectados por el bloqueo de las vías de recombinación. (Karlsson, 2011)
- Para minimizar las pérdidas de energía y para maximizar el fotovoltaje, el estado excitado de la molécula de colorante adsorbido debe ser sólo ligeramente por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor, pero por encima del valor necesario como para presentar una fuerza electromotriz para el proceso de inyección de electrones. Por la misma razón, el estado fundamental de la molécula debe ser sólo ligeramente por debajo del potencial redox del electrolito (Halme, February 2002).

Los colorantes utilizados en DSC se pueden dividir en dos categorías: complejos a base de metal y colorantes orgánicos sin metal. Los rendimientos basados en complejos de rutenio están todavía sin igual (11-12%). Algunos de los colorantes de rutenio más destacados hasta la fecha son N3, N719, colorante Negro, K19 y K77 .El N3 es el colorante pionero reportado en 1993 por Nazeeruddin. (Marinado, 2009) El N719 y N3 absorben hasta 720 nm.

El proceso de inyección de electrones desde el colorante debería ser suficientemente rápido para evitar reacciones químicas no deseadas o procesos de relajación. La excitación de la molécula debería ser preferencialmente del tipo MLCT.

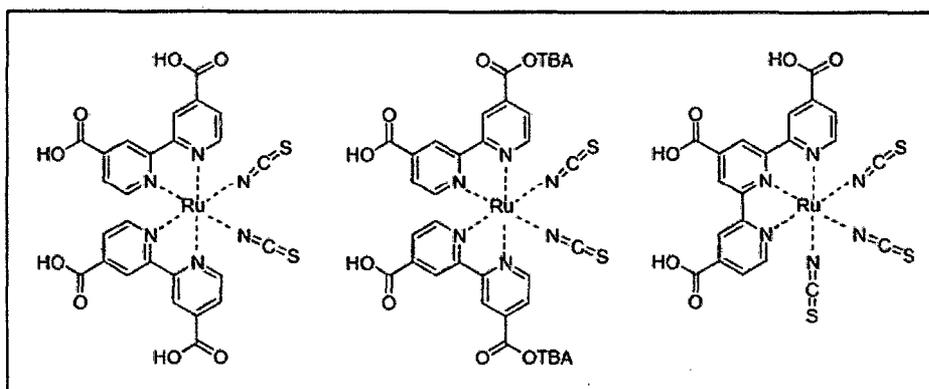


Figura 2.3. Estructura molecular de N3 a la izquierda, la figura del centro es N719 y la de la derecha es colorante negro

se consigue la sensibilización del TiO₂ por inmersión del electrodo nanoestructurado en una solución 0,5mM del colorante en solución etanólica. Los grupos carboxilo comúnmente sirven como anclaje para la quimisorción de moléculas de colorante sobre las superficies de óxidos metálicos. Para el TiO₂, la fuerte adsorción de los grupos carboxilo a la superficie, favorece el crecimiento de una monocapa. Para ZnO, por otro lado, el proceso de sensibilizaciones más complejo.

2.3. Principios de operación de la celda solar sensibilizada

La operación de una celda solar general lo podemos dividir en tres etapas básicas

- Absorción de la luz
- Separación de carga
- Transporte de carga

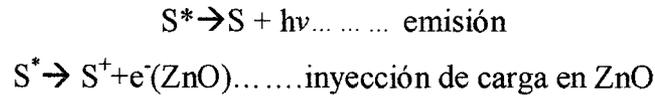
La eficiencia total de una celda solar depende de la eficacia de cada uno de estos pasos y se maximiza por la selección de los materiales y el diseño de la celda.

La exposición de esta celda solar ensamblada a la luz visible genera una secuencia de reacciones, que se pueden observar en la figura 2.4. Consideramos en primer lugar las reacciones que tienen lugar en el ánodo, donde la absorción de la luz por el colorante S conduce a la formación del estado electrónicamente excitado.



La molécula en el estado excitado puede decaer de nuevo a estado fundamental o someterse a enfriamiento oxidativo, los electrones se inyectan en la banda de conducción del ZnO.

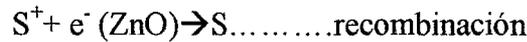
Ánodo:



Los electrones inyectados viajan a través de la red mesoporosa de partículas para llegar a la parte posterior electrodo para pasar a través del circuito externo. El colorante oxidado es reducido rápidamente hacia el estado fundamental por el yoduro presente en el electrolito.



En ausencia de mediador redox para interceptar y reducir rápidamente el colorante oxidado (S), la capa de la recombinación tiene lugar, sin ningún tipo de fotocorriente medible.

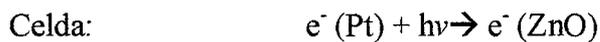


Los electrones llegan al contra electrodo a través de un circuito externo que reduce a su vez, al yoduro oxidado (I) de modo que toda la secuencia de reacciones de transferencia electrónica involucran el colorante y el redox mediador (I₂/I⁻), lo cual es considerado un proceso cíclico.

Cátodo:



Si solo tomaran lugar las reacciones citadas, el efecto global de la radiación solar es para conducir a los electrones a través del extremo del circuito, es decir la conversión directa de la luz solar a electricidad (kalyanasundaram, 2010).



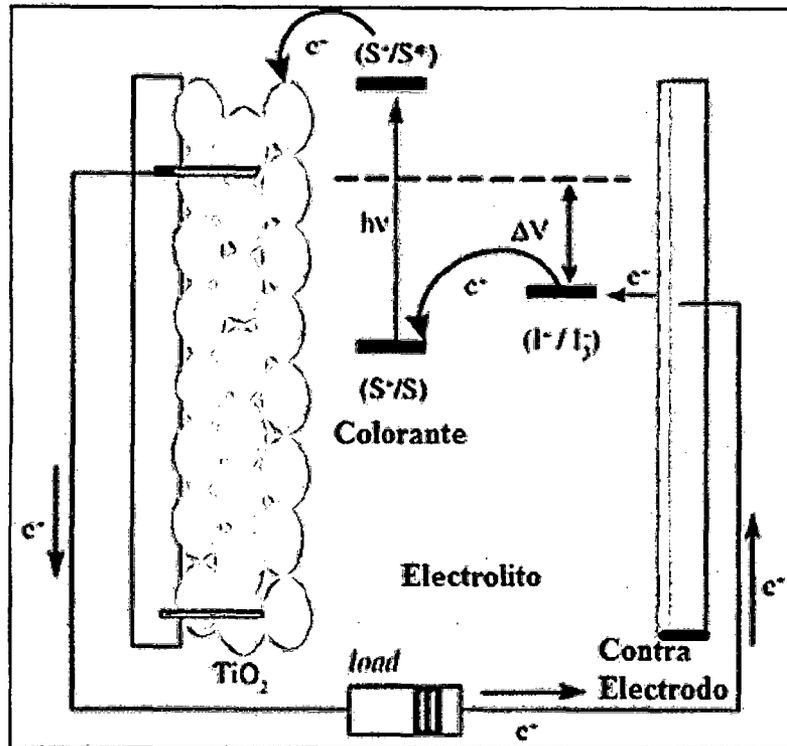


Figura 2.4: Dibujo esquemático de un DSC mostrando los principios de funcionamiento (kalyanasundaram, 2010)

Las celdas solares sensibilizadas y las celdas tradicionales de unión *pn* tienen diferencias fundamentales en la operación. A continuación se presentan las diferencias:

- En los semiconductores de unión *pn* usados en celdas solares, la absorción de luz y el transporte de carga se produce en el mismo material, mientras que en las DSC estas funciones son separadas: Los fotones son absorbidos por las moléculas de colorante y el transporte de cargas se lleva a cabo en el semiconductor y electrolito.
- La separación de cargas en la celda de semiconductores de unión *pn* es inducida por el campo eléctrico a través de la unión, en la DSC no hay tales campos eléctricos. La separación de cargas se realiza a través de otros tipos de cinética y razones energéticas que se producen en el colorante y a la interfase electrolito semiconductor
- En las celdas solares de unión *pn*, la generación de cargas opuestas (electrones y huecos) viajan a través del mismo material mientras que en el

DSC, los electrones viajan en la red nano porosa del semiconductor y los agujeros en el electrolito, esto significa que la exigencia de un material semiconductor puro y libre de defectos como es necesario para las celdas solares de unión *pn* no requiere la celda sensibilizada, donde la recombinación puede ocurrir solamente en la interfaz electrolito semiconductores.

2.3.1. Absorción de luz:

La morfología de la capa meso porosa juega un papel crucial en la recolección de la luz solar. Dependiendo del espesor de la película, su superficie real puede hacerse fácilmente 100-1000 veces más grande que el área que aparenta.

La absorción de la luz se realiza por una monocapa de colorante (S) absorbido químicamente en la superficie del semiconductor. Después de haber estado excitado (S^*) por un fotón de la luz, el colorante es capaz de transferir un electrón al semiconductor mediante un proceso llamado de la inyección. Los electrones en el semiconductor se recogen, y luego se transportan al contraelectrodo. Este transporte se produce principalmente por difusión. El estado original del colorante es posteriormente restaurado por donación de electrones desde el electrolito, por lo general un disolvente orgánico que contiene un sistema redox, tales como el par yoduro/ triyoduro este proceso es llamado regeneración.

La excitación de una molécula de colorante sensibilizador, S, por la absorción de la energía de un fotón, puede promover un electrón desde el más alto orbital molecular ocupado HOMO al más bajo nivel molecular desocupado LUMO. Por lo tanto, en la medida de la absorción de la luz se refiere, la brecha HOMO LUMO de una molécula es completamente análoga a la banda prohibida de un semiconductor. Al mismo tiempo, el nivel absoluto de energía del estado excitado de S, aproximadamente el LUMO, puede determinar la energética de los procesos de relajación permitidos de la molécula excitada. Cuando se encuentra por encima del borde de la banda de conducción de un sustrato semiconductor, la relajación puede tomar la forma de emisión de un electrón del colorante en

el semiconductor, dejando la molécula en un estado oxidado cargado positivamente (Hagfeldt A. , 2008).

La excitación de los complejos de Rutenio a través de la absorción de fotones es de tipo metal a ligando mediante transferencia de carga (MLCT) (Figura 2.5). Esto significa que el más alto orbital molecular ocupado HOMO del colorante está localizada cerca del átomo de metal, Ru, en este caso, mientras que los más bajos orbitales moleculares desocupados (LUMO) se localiza en los ligandos, en este caso en los anillos bipyridilo. En la excitación, un electrón es levantado desde el nivel HOMO al nivel LUMO. Además, el nivel LUMO, que se extiende incluso a los grupos COOH de anclaje (Hagfeldt Grätzely ,2000), están espacialmente cerca de la superficie de TiO_2 , lo que significa que hay una superposición significativa entre las funciones de onda de electrones del nivel LUMO del colorante y la banda de conducción de TiO_2 . Esta direccionalidad de la excitación es una de las razones para el proceso de transferencia de electrones rápidos en la interfaz del colorante TiO_2

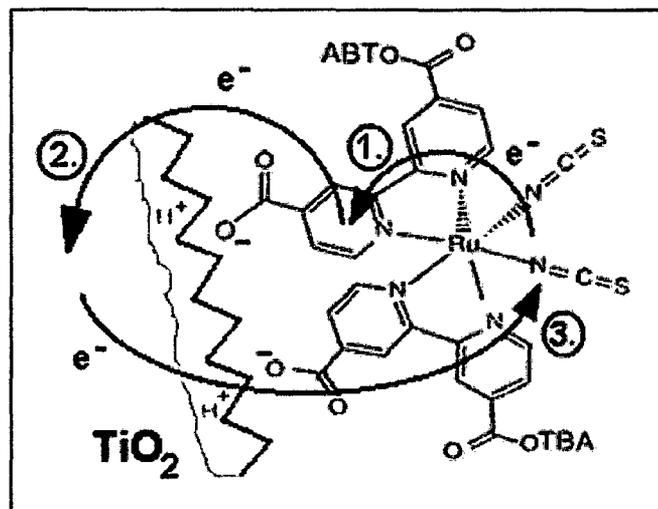


Figura 2.5 Proceso de transferencia de carga entre el colorante y la red de TiO_2 :

1. Excitación de MLCT, 2 inyecciones del electrón y 3.recombinación de la carga Para las celdas de ZnO DSC, la agregación de colorante es un problema. La eficiencia de la celda solar depende en gran medida tanto de la preparación del ZnO así como la adsorción de colorante. La agregación

del colorante parece que afecta a la cinética de la inyección de electrones en el ZnO (Halme, February 2002).

2.3.2. Separación de cargas

El mecanismo de transferencia de electrones es fuertemente dependiente de la estructura electrónica de la molécula de colorante adsorbido y el nivel de energía correspondiente entre el estado excitado del colorante y la banda de conducción del semiconductor.

Las moléculas de colorante generalmente tienen grupos de ácido (COOH) como unidades de fijación y al unirse un protón (H^+) se libera a la superficie de óxido, saliendo la molécula de colorante cargada negativamente. La diferencia de potencial en la capa de Helmholtz formada, se estima en aproximadamente 0,3 eV, y ayudará a separar las cargas y reducir la recombinación (Quintana, 2008).

La inyección de electrones se ve favorecida por la posición de los niveles de energía del estado excitado del colorante, la banda de conducción del semiconductor, el potencial redox del electrolito y por su cercanía espacial. El estado excitado del colorante (el nivel LUMO) está por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor y el nivel HOMO del colorante está por debajo del potencial químico del par redox yoduro / triyoduro en el electrolito, favoreciendo así la transferencia de carga unidireccionalmente. La tasa de inyección está dada por la regla de oro de Fermi de probabilidad de cambio de estado para el electrón $k_{iny} = (4\pi^2/h) (V)^2 \rho(E)$ que depende del acoplamiento electrónico V entre el colorante y el semiconductor y la densidad de estados de la banda de conducción $\rho(E)$, h es la constante de Planck, el valor de V es atribuido a la superposición entre la función de onda del estado excitado del colorante excitado y la banda de conducción, y esto depende de la distancia espacial entre el colorante adsorbido y la superficie del semiconductor, y como el colorante está fuertemente adsorbido sobre la superficie del semiconductor resulta en un alto valor de V [13]. Además la banda de conducción del semiconductor tiene una continua y gran densidad de estados, así, la inyección de electrones desde el colorante hacia el semiconductor ocurre con una alta tasa, ultrarrápida del orden de los picosegundos, mucho

mayor a la tasa de recombinación que es del orden de los micros o milisegundos.

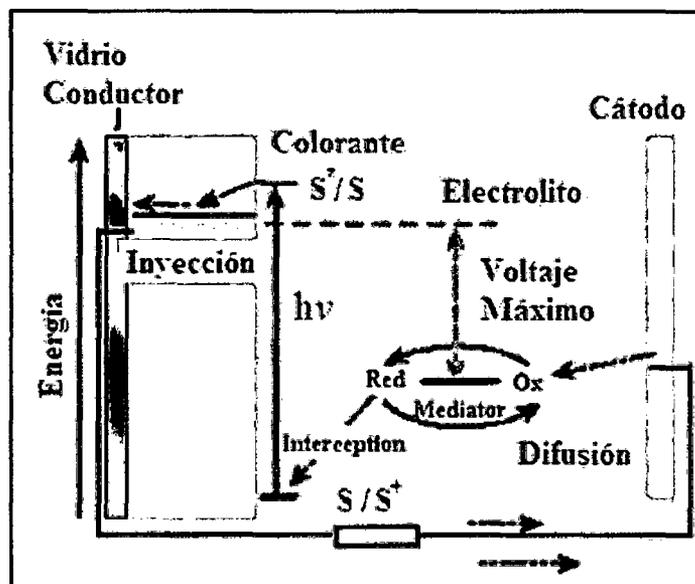


Figura 2.6: La inyección de electrones se ve favorecida por la posición de los niveles de energía del estado excitado del colorante, la banda de conducción del semiconductor, el potencial redox del electrolito y por su cercanía espacial (Quintana, 2008)

2.3.3. Transporte de carga

En las DSC el transporte de electrones se da en el electrodo nanoestructurado y el transporte de los huecos en el electrolito como $I^{\cdot-}$. El electrodo puede ser visto como una red de partículas individuales a través de la cual los electrones se filtran por salto de una partícula a la siguiente (Quintana, 2008). Los procesos de recombinación están bloqueados de manera eficiente en la interface del electrolito – semiconductor. El tamaño pequeño de ellas, previene la formación de una superficie cargada que generaría un campo eléctrico dentro de las partículas, así el salto de electrones desde el colorante hacia la banda de conducción del semiconductor bajo iluminación, resulta en un gradiente de la concentración de electrones en el electrodo y de esta manera los electrones son transferidos por difusión al oxido conductor transparente. Las mediciones han demostrado que la difusión de electrones se caracteriza por una distribución de coeficientes de difusión, que se han relacionado con

salto de electrones a través de trampas superficiales de diferentes profundidades .

Estas trampas de electrones son estados localizados de energía justo debajo del borde de la banda de conducción del TiO₂ y que juegan un papel importante en el transporte de electrones (Quintana, 2008). El coeficiente de difusión de los electrones depende del cuasi nivel de Fermi bajo iluminación .A condiciones de baja iluminación sólo las trampas más profundas participan en el transporte de electrones causando un bajo coeficiente de difusión. Incrementado la intensidad de la luz aumenta el cuasi-nivel de Fermi y las trampas profundas desaparecen, y son las trampas poco profundas las que contribuyen al movimiento de los electrones resultando en un mayor coeficiente de difusión. Incrementado la iluminación así, se incrementa la conductividad del electrodo.

Si bien la separación de cargas en el semiconductor de unión p-n surge del campo eléctrico en la capa de carga espacial en la zona de unión, la situación en un electrodo de nanopartículas - interfaz electrólito es muy diferente. El tamaño de partícula individual en el electrodo nanoestructurado, típicamente unas pocas decenas de nanómetros, es demasiado pequeña para la formación de una superficie cargada dentro de las partículas (Grätzel & Hagfeldt, 1995).

2.4. Celdas solares de Oxido de Zinc con electrodos nano estructurados sensibilizados por colorante.

Las celdas solares nanoestructuradas sensibilizadas con colorante basadas en películas de oxido metálico ofrecen la posibilidad de una conversión de energía fotovoltaica a bajo costo, La investigación se ha centrado principalmente en el óxido metálico nanoestructurado: TiO₂ (anatasa) al que está enlazado el colorante. Sin embargo, también se han obtenido resultados utilizando otros óxidos metálicos de tipo n, tales como ZnO, SnO₂ y Nb₂O₅. El ZnO a escala nanométrica es un material atractivo para dispositivos opto electrónicos, ya que es un semiconductor de un amplio ancho de banda buena movilidad de sus portadores y puede ser dopado tanto como tipo n y tipo p .La movilidad de los electrones es mucho mayor en ZnO que en TiO₂, mientras que el límite de banda de conducción de ambos materiales se encuentra aproximadamente en el mismo nivel. Una

amplia gama de procedimientos de fabricación se encuentra disponible para nanoestructuras de ZnO, tales como procesos sol-gel, el depósito de baño químico, electrodeposición y procesos en fase de vapor. Morfologías diferentes, tales como partículas esféricas, varillas, alambres y tubos huecos se pueden preparar con relativa facilidad.

ZnO muestra una mayor flexibilidad en la síntesis y la morfología que TiO₂. La estabilidad química de ZnO es, sin embargo, menor que el de TiO₂, que puede conducir a los problemas en el procedimiento de adsorción colorante. El rendimiento de las celdas solares de ZnO sensibilizadas por colorante, en términos de eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica es hasta ahora más bajo que del TiO₂, alcanzando actualmente cerca de 4-5%. Un análisis de la energética y la cinética en celdas solares sensibilizadas nanoestructuradas de ZnO sugiere que esto es debido principalmente al menor grado de optimización de la celda de ZnO en comparación con celdas solar es de TiO₂. El principal problema en celdas solares de ZnO sensibilizadas con colorante, parece ser el proceso de adsorción del colorante (Soga, 2006).

2.5. Semiconductor de ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor de la familia II-VI de la tabla periódica. Con una energía de enlace excitónico de 60 meV, la piezoelectricidad y luminiscencia, convierten al ZnO como un prometedor material para dispositivos optoelectrónicos con un gran potencial en las aplicaciones de detector óptico, sensor de gas y celda solar (Keis, Vayssieres, Lindquist, & Hagfeldt, 1999). En la actualidad, se sintetiza ZnO con diversas formas (alambre, varilla, lámina y tubo) lo que ha atraído mucho interés científico. Bastantes procesos se han utilizado para preparar ZnO, incluyendo la evaporación térmica (Pan, Dai, & Wang, 2001), depósito por láser pulsado (PLD) (Choi, Tabata, & Kawai, 2001), depósito químico de vapores metal-orgánicos (MOCVD) (Park, Kim, Jung, & Yi, 2002). Sin embargo, estos procesos no sólo requieren de un equipo caro, sino que también son poco aptos para la producción en cantidad. En cambio utilizar procesos químicos, como la técnica de sol gel, para preparar ZnO tiene varias ventajas sobre el crecimiento de los procesos mencionados anteriormente. No sólo se trata de un proceso de bajo costo que sólo requiere equipos básicos, sino también que se obtiene un ZnO de

alta pureza. El ZnO se utilizó para la fabricación de electrodos mucho antes que el TiO₂. A principios de 1969, Gerischer estudió la viabilidad del uso de electrodos cristalinos de ZnO sensibilizados por colorante en celdas solares (DSSC) (Gerischer, Tributsch, & Bunsenger, 1969). Matsumura presentó un informe sobre la investigación de las características opto-electrónicas de un electrodo de ZnO en 1976 (Tsubomura, 1976) luego utiliza ZnO poroso como el electrodo para lograr una eficiencia de conversión del 2,5% en la longitud de onda de 562 nm en 1980 (Matudnmura, Matsudaira, Tsubomura, Takata, & Yanagida, 1980). En 1994, Fitzmaurize (Redmond, Fitzmaurice, & Graetzel, 686-691) utiliza un complejo de rutenio en el medio de contraste, para obtener una eficiencia de conversión monocromática de 13% en la longitud de onda de 520 nm y una eficiencia de conversión de 0,4% bajo la luz del sol. En 1997, Hagfeldt (Rensmo, y otros, 1997) reportó una eficiencia de conversión monocromática de hasta 58% y una eficiencia de conversión del 2% en la luz del sol. Estos resultados demuestran claramente la credibilidad de la utilización de ZnO en el DSSC de alta eficiencia. En el estudio de Hagfeldt en 2002, la eficiencia de conversión de ZnO célula solar fue del 5%. En la actualidad, la mayor eficiencia de conversión de una celda de ZnO bajo luz solar plena (PM-1.5, 100 mW/cm²) es del 4,1% alcanzado por Fujihara (Kakiuchi, Hosono, & Fujihara, 2006). En este trabajo se ha buscado optimizar la eficiencia de las celdas sensibilizadas de ZnO, variando la proporción de agua utilizada en la síntesis química del material. Los resultados que se muestran indican que el uso de mayor cantidad de agua en la síntesis del ZnO mejora la eficiencia de la celda.

2.6. Propiedades del material ZnO

El óxido de zinc (ZnO) tiene un gran potencial de aplicación debido a las propiedades físicas diversas y la puesta a punto en el proceso de preparación. En la tabla 2.1 se presenta un sumario seleccionando: propiedades para el ZnO (wurtzite) y TiO₂ (anatase). El ZnO en las celdas solares tiene normalmente una estructura hexagonal (wurzite) con los parámetro a ,b =3.25Å y c=5.12 Å como se muestra en la figura 2.8. El ZnO es un semiconductor de banda prohibida directa con un ancho de banda óptico de 3,2 eV a temperatura ambiente. El TiO₂ en fase anatasa tiene una banda prohibida similar, pero su más baja energía óptica de transición es indirecta como se ve en la figura 2.9

		ZnO	TiO ₂	Unidades
Estructura cristalina		Wurtzite	Anastase	
Constante de red	a	3.25	3.78	Å
Constante de red	c	5.12	9.51	Å
Densidad		5.6	3.79	g cm ⁻³
Constante dieléctrica estadística	ϵ_s	7.9	31	
Constante dieléctrica óptica ^a	${}^a\epsilon_{\infty}$	3.7	6.25	
Ancho de banda óptica	E_{obg}	3.2	3.2	eV
Potencial de banda plana	E_{fb}	-0.5	-0.5	V vs SCE
Masa efectiva del electrón	M^*	0.24-0.3 m_e	1.0 m_e	$m_e = 9.11 \times 10^{-31}$
Masa efectiva del hueco	m_h^*	0.45-0.6 m_e	0.8 m_e	$m_e = 9.11 \times 10^{-31}$
Movilidad del electrón	μ_e	200	30	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Punto de carga cero	P_{zc}	8-9	5.5 -- 6.5	pH

Tabla 2.1. Selección de las propiedades de monocristales de ZnO y TiO₂

La conductividad eléctrica del ZnO está determinada por defectos en el material que están presentes intrínsecamente o son incorporados a propósito. El ZnO está intrínsecamente dopado a través de vacancias de oxígeno y/o intersticios de Zinc, que actúan como donantes tipo n.

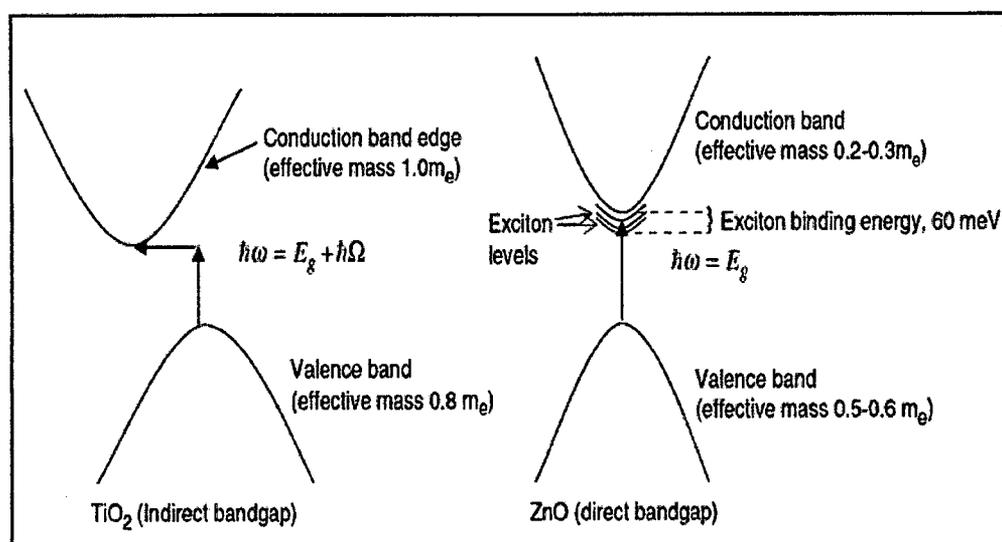


Figura 2.9. Una representación de la energía potencial de la banda de conducción y valencia de banda prohibida indirecta TiO₂ (anastasa) y una banda prohibida directa de ZnO (wurtzita). (Soga, 2006)

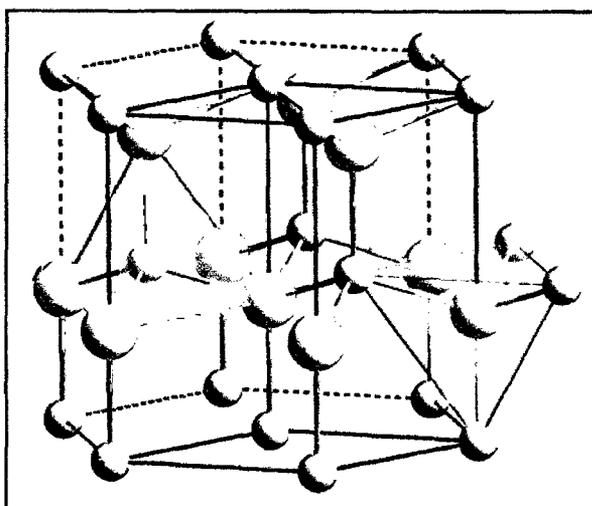


Figura 2.10 Estructura Cristalina del Oxido de Zinc , (Soga, 2006)

Por otra parte, ZnO es dopado frecuentemente con aluminio o flúor para obtener películas altamente conductoras tipo n. La movilidad de los electrones en una red mono cristalina de ZnO es mucho más alta que aquella de TiO₂ (anatasa). La movilidad tiende a disminuir con el dopaje debido a la dispersión de los electrones en las impurezas y mas substancialmente decrece cuando va de monocristales a policristales y materiales nanocristalinos , debido a la dispersión en los límites de grano y las barreras de energía a estos límites. Las posiciones del borde de la banda de conducción en el ZnO y TiO₂ son muy similares. Aproximadamente -0.5 V vs SCE (electrodo saturado de calomelanos) con pH 5y presenta un cambio Nernstian de -59 mV / pH. El punto de carga cero (pcc) para el ZnO está determinado para pH = 8-9 dependiendo del método de preparación y las condiciones experimentales mientras que los valores creíbles de pcc para el dióxido de titanio reportados en el rango de la literatura es de 5.5 a 6.5 .

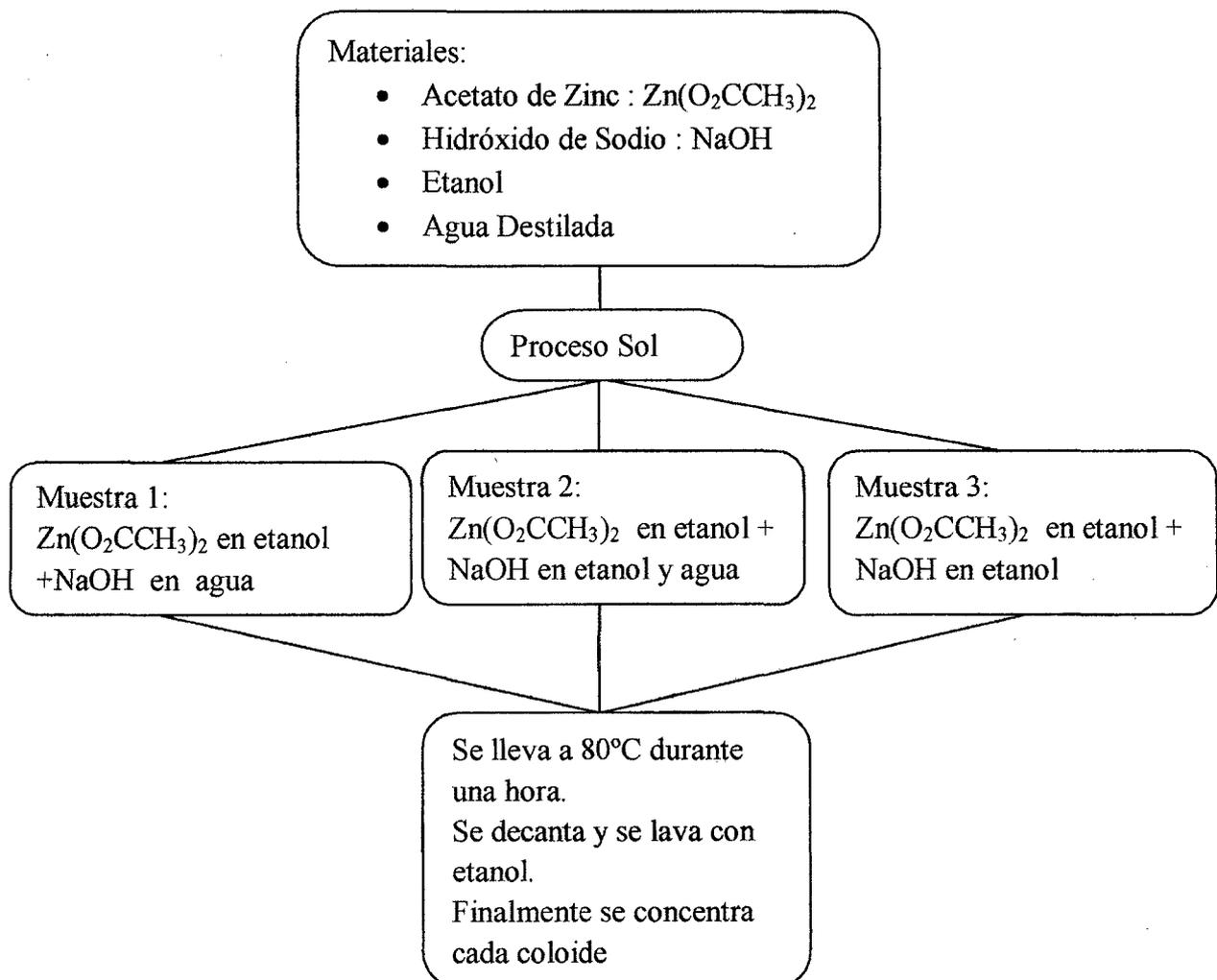
Hay una larga diferencia en la constante dieléctrica estática de ZnO Y TiO₂ (anatasa) La constante dieléctrica estática para la anatasa puede depender de las condiciones de preparación , como valores que van desde 35 a 108 . El TiO₂ en forma de rutilo tiene una constante dieléctrica estática de 90 perpendicular al eje c, y 170 a lo largo del eje c. Para las partículas relativamente grandes de ZnO de (10-150 nm), sustancialmente mayor que el radio de Bohr , las propiedades ópticas y la densidad de estados son muy similares entre las partículas y la fase mono cristalina . Los extremos de las bandas de nanopartículas semiconductoras se sabe que cambian con el tipo y cantidad de cationes presentes en la interfaz .En un semiconductor tipo n en contacto con un material

con diferente Nivel de Fermi (un metal, un semiconductor tipo p o un electrolito), se formará una capa de carga espacial dando como resultando una banda de flexión (Banda de flexión se refiere al cambio local en la energía de los electrones en una unión semiconductor debido a carga espacial efectos). Para partículas de 150 nm podemos anticipar una banda deflexión relativamente grande, Mientras que para las partículas en el rango de 10-20 nm, la diferencia del potencial estimado entre la superficie y el volumen usando la ecuación Poisson-Boltzmann con un entorno iónico es insignificante, y por lo tanto que indica la ausencia de banda de flexión (Soga, 2006).

3.1. Síntesis de la pasta de Óxido de Zinc

Para la síntesis de óxido de Zinc (ZnO) empleamos los siguientes compuestos: Hidróxido de Sodio NaOH (Merck Darmstadt Germany), Acetato de Zinc pentahidratado $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 5H_2O$ (Merck Darmstadt Germany) , Alcohol Etilico CH_3-CH_2-OH (Fermont) y agua destilada

Preparamos tres tipos de muestra:



3.2. Depósito de la pasta en sustratos conductores

Los sustratos empleados son vidrios conductores que consisten en un vidrio con una capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Usando cinta mágica formamos pequeñas áreas definidas y empleando la técnica del doctor blanding

depositamos el semiconductor de ZnO. Después la película fue sometida a tratamiento térmico a una temperatura de 380 C, por 45 min.

Estos electrodos se colocan en una solución 5mM de N719 (cis-diisotiocianato-bis (2,2 '-bipiridilo-4, 4'-dicarboxilato) rutenio (II) bis (tetrabutilamonio)) por aproximadamente 12 horas .Las moléculas del colorante se adhieren a la superficie de las partículas de óxido de zinc Al retirar el electrodo, el ZnO ahora tiene color rojo (Figuras 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5).

3.3. Preparación del electrolito

Empleamos 0.5 M LiI, 0.05 M I_2 , 0.5 M 4-tert-butylpyridine (4-TBP), en 5 ml de 3-methoxypropionitrile (MPN) como electrolito de Yoduro / Triyoduro (I^-/I_3^-) figura 3.1.

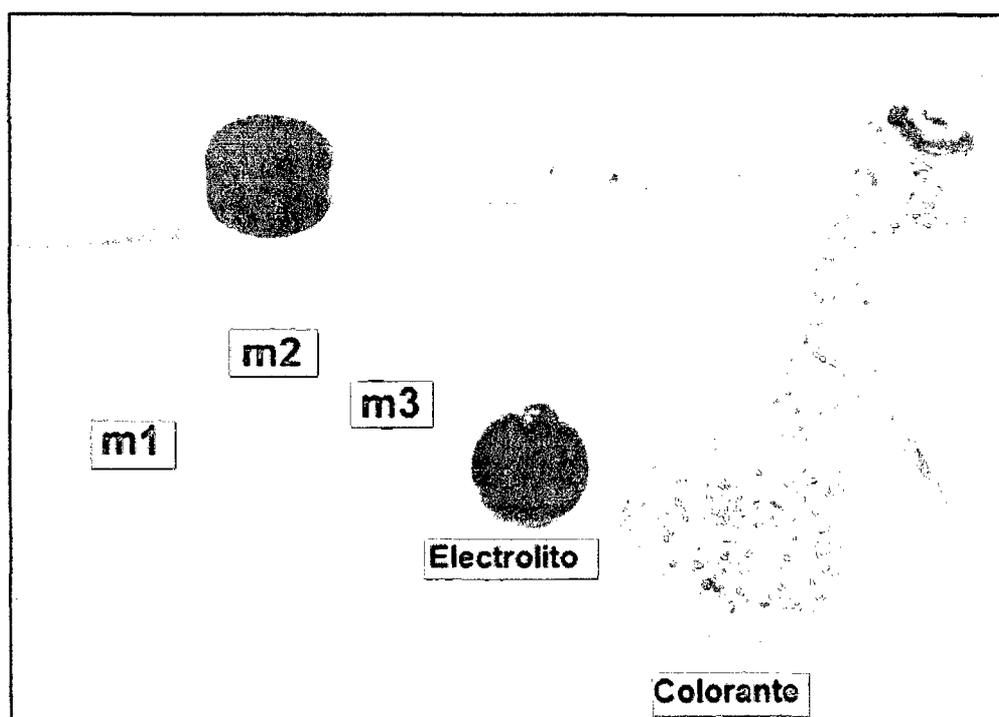


Figura3.1.Las tres diferentes pastas, el electrolito preparado y el colorante N719 en solución 5mM

Muestra 1

Muestra 2

Muestra 3

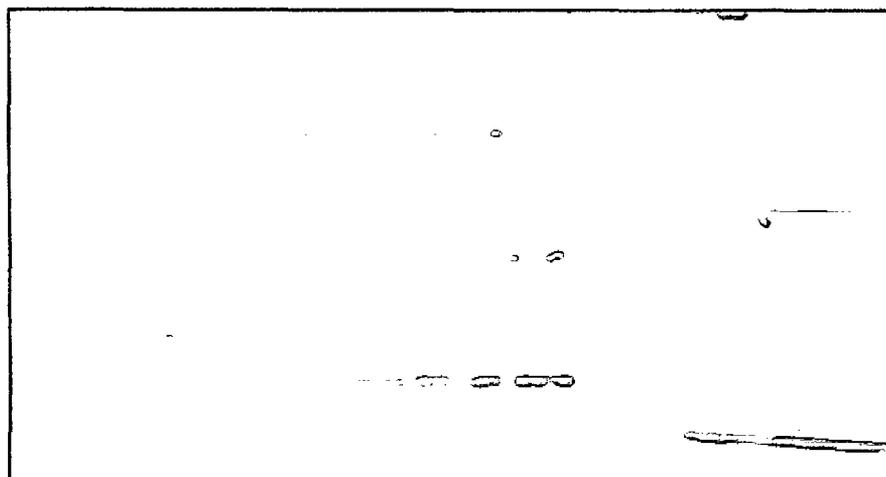


Figura 3.2. Películas de óxido de Zinc depositada en vidrios conductores con una medida de 5mm x 5mm

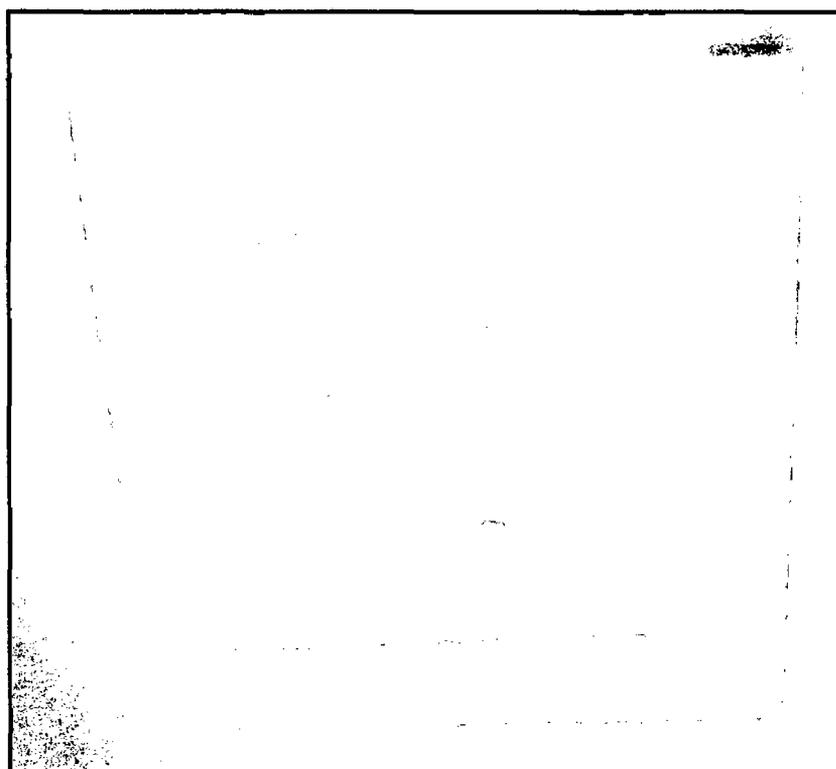


Figura 3.3. Sinterización de los electrodos en un horno a 380 °C

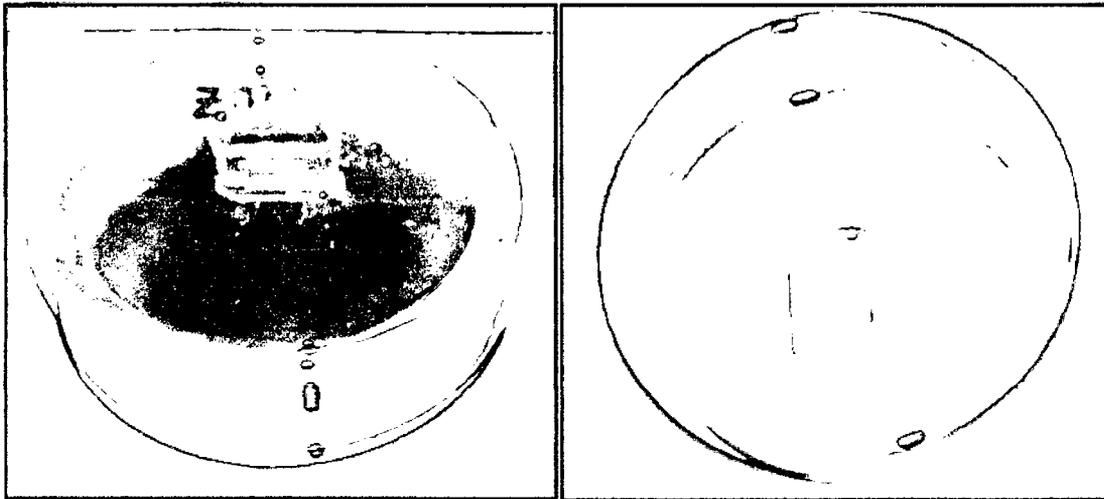


Figura 3.4. Electrodo de ZnO en proceso de sensibilización con el colorante N719

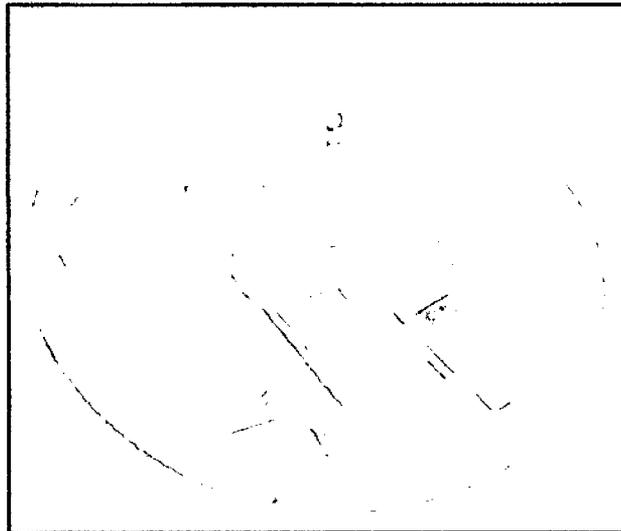


Figura 3.5. Electrodos sensibilizados con N719

3.4. Ensamblaje de la celda solar

En otro sustrato de vidrio conductor se depositó platino, usando una solución etanólica de ácido cloroplatínico, y tratamiento térmico, el cual es utilizado como contra electrodo. Se puso en contacto el electrodo con el contra electrodo colocando papel tisue impregnándolo de electrolito, el electrodo y el contra electrodo son sujetos a presión y en los extremos de los sustratos electrodo y contraelectrodo, se coloca pintura de plata para mejor contacto ver figura 3.6

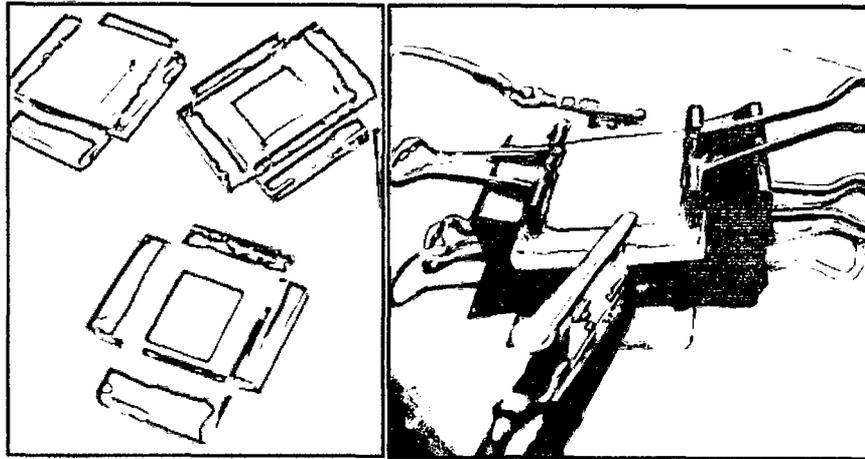


Figura 3.6. Celdas solares ensambladas.



Figura 3.7. Celda solar sensibilizada iluminada conectada a cables electricos para generar trabajo.

3.5. Técnicas de caracterización del coloide

3.5.1. Light scattering (dispersión de luz)

La luz puede ser tratada como una onda electromagnética. El campo magnético oscilante induce oscilaciones de los electrones en una partícula. Estos cambios de oscilación son la fuente de la luz dispersada. Con los años muchas características de la luz dispersada se han utilizado para determinar tamaño de las partículas. Estos incluyen: Los cambios en la intensidad media en función del ángulo, los cambios en la polarización, los cambios en la longitud de onda, las fluctuaciones de la intensidad media. Un detector de luz se fija formando un ángulo con respecto a la dirección del haz de luz incidente, se fija la

distancia del volumen de dispersión que contiene un gran número de partículas, la luz dispersada por cada partícula alcanza al detector. Dado que las partículas son pequeñas y se mueven al azar en el líquido, describiendo un movimiento browniano difusivo. La distancia que viajan las ondas dispersadas hacia el detector varía como una función de tiempo. Las ondas electromagnéticas, como las ondas del agua y el sonido, muestra los efectos de interferencia. Ondas dispersadas puede interferir constructiva o destructiva en función de las distancias recorridas hacia el detector. El resultado es una intensidad media con superposición de fluctuaciones

Los tiempos de desintegración de las fluctuaciones están relacionados con las constantes de difusión y, por tanto, los tamaños de las partículas. Las pequeñas partículas que se desplazan rápidamente causan fluctuaciones en descomposición más rápido que las partículas grandes que se mueven lentamente. Los tiempos de desintegración de estas fluctuaciones se pueden determinar ya sea en el dominio de la frecuencia (utilizando un analizador de espectro) o en el dominio del tiempo (usando un correlador). El correlador en general, ofrece los medios más eficaces para este tipo de medición (Manual, 1995).

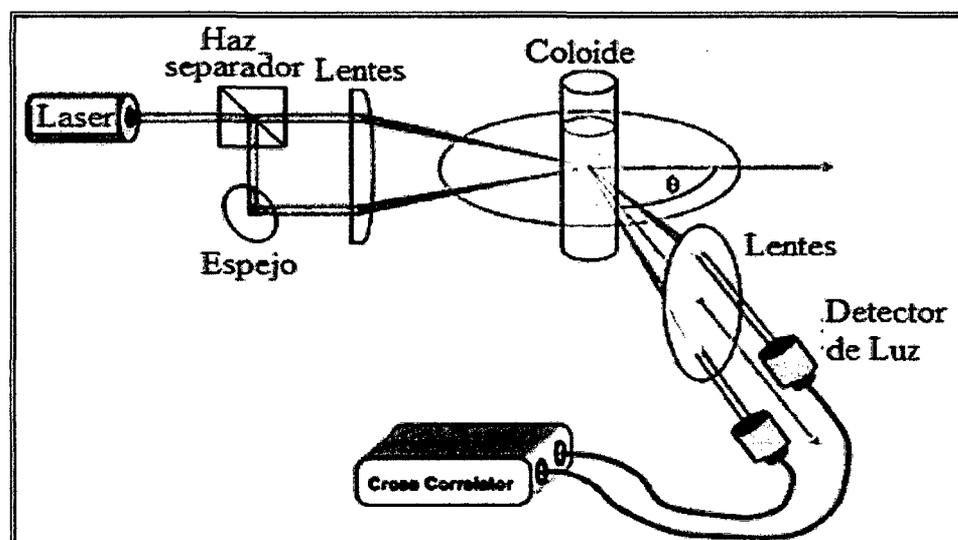


Figura 3.8. Esquema básico de un equipo de Light Scattering

3.6. Técnicas de caracterización de la pasta depositada

3.6.1. Difracción de rayos X:

La difracción de rayos X es un método de análisis fisicoquímico muy útil para analizar materiales cristalinos. Los rayos X, como todas las ondas electromagnéticas, provocan un desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo de los átomos. Estas oscilaciones inducidas provocan una reemisión de ondas electromagnéticas de la misma frecuencia. De esta manera, al pasar los rayos X por la estructura ordenada de un cristal, este se comporta como una rejilla de difracción, lo cual se esquematiza en la figura 3.9.

Siendo la longitud de onda de los rayos X del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas (10^{-10} m = 1 Å), las interferencias entre los rayos reemitidos pueden ser constructivas o destructivas. Las direcciones en las cuales las interferencias son constructivas, llamados “picos de difracción”, pueden ser determinadas fácilmente por la ley de Bragg

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots (3.1)$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia interplanar de los planos de difracción, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal y n es el orden de difracción.

En un equipo de DRX un haz monocromático incidente de rayos X es dispersado por la muestra de acuerdo a la ley de Bragg. Los rayos dispersados son detectados por un detector de fotones para diferentes ángulos de incidencia, dando lugar a un difractograma de rayos X de la muestra cristalina analizada (Callister, 2007).

A partir del difractograma es posible determinar los parámetros de la red cristalina. Esto se puede mediante la comparación con las tablas del JCPDS-ICDD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies – International Center for Diffraction Data).

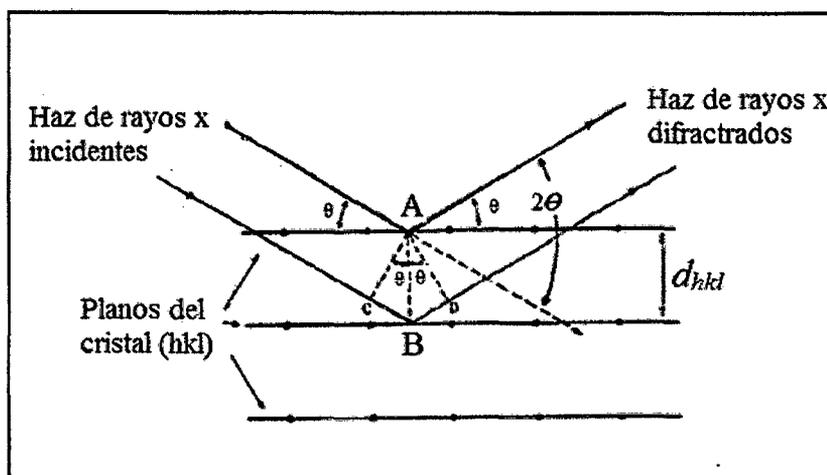


Figura 3.9. Difracción de rayos X por los planos del cristal

También es posible calcular el tamaño promedio de los granos de una estructura, a partir de la ecuación de Debye y Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(3.2)$$

Donde D es el tamaño promedio del grano, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, θ es el ángulo de difracción tomado para la máxima intensidad y β es el ancho del pico de difracción usualmente medido en radianes en la mitad de su intensidad máxima, como se muestra en la figura 3.10.

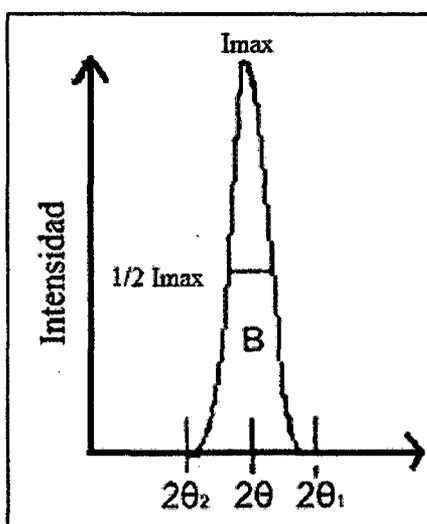


Figura 3.10. Un pico de difracción de rayos X y los parámetros utilizados en la ecuación de Scherrer.

3.6.2. Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM o MEB) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. La imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de electrones retro dispersados proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio.

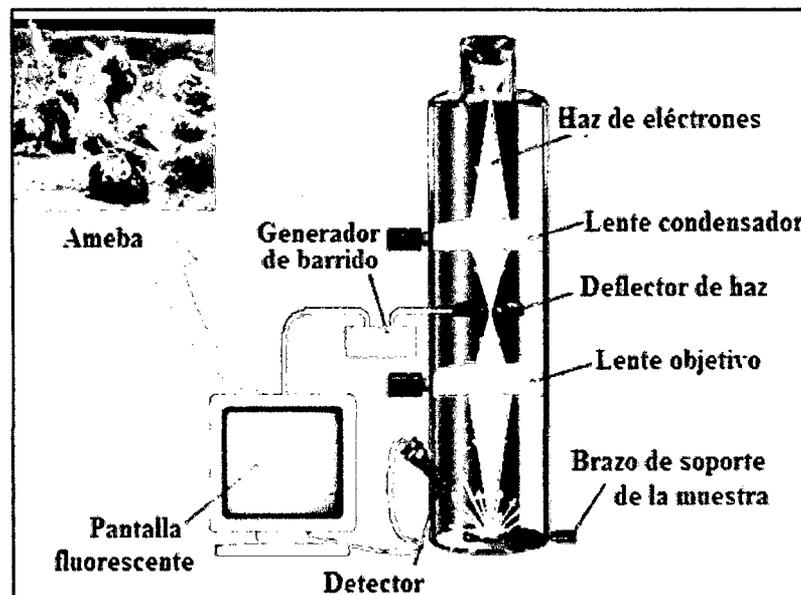


Figura 3.8. Esquema de un microscopio electrónico de barrido

3.7. Técnicas de caracterización de la pasta pigmentada:

3.7.1. Espectroscopia UV-visible

El espectro en las regiones visible y ultravioleta está constituido por bandas representativas de un gran número de transiciones. Las aplicaciones cualitativas de esta técnica son bastante limitadas. Sin embargo, la sensibilidad es relativamente alta, característica que la hace más utilizada en la práctica del análisis cuantitativo de todas las técnicas espectroscópicas.

El espectrómetro UV/Vis mide la absorción de la radiación ultravioleta (longitud de onda entre 200nm y 400nm) y visible (400nm a 800nm) por las moléculas de la sustancia a analizar , la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de la luz antes de que pase a través de la muestra (I_0) ,la relación I/I_0 se llama transmitancia y generalmente se expresa como un porcentaje (%T) ,la absorbancia "A" se basa en la transmisión: $A = -\log (\%T)$ (Gonzales Pérez & Hernandez Hernandez, 2002).

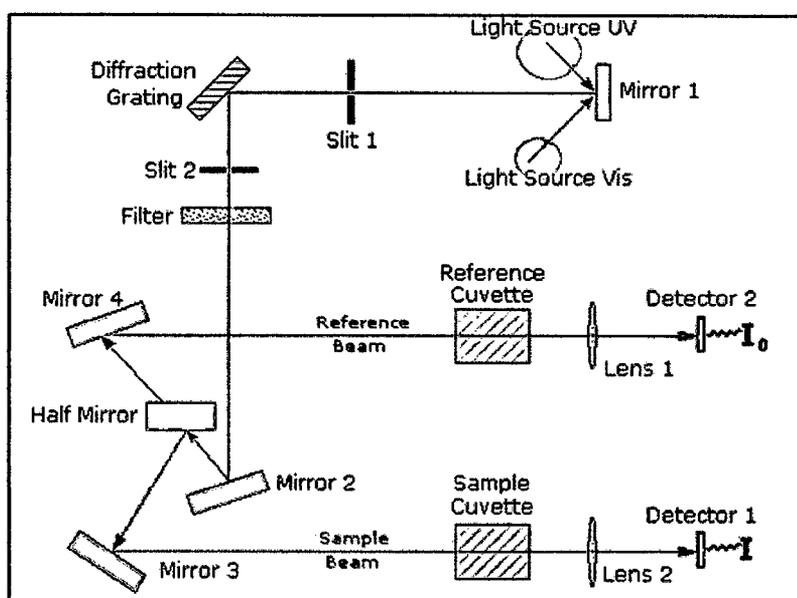


Figura 3.9.Esquema de un espectrómetro UV-Visible

3.7.2. Espectrofotómetro IR.

La absorción de energía correspondiente al infrarrojo produce cambios en la energía de vibración y rotación de los enlaces en las moléculas .Como los distintos grupos funcionales están constituidos por configuraciones atómicas definidas, la absorción de los diferentes grupos tiene lugar a longitudes de onda características. De aquí, la valiosa información cualitativa y estructural que se obtiene con este tipo de espectros. El talón de Aquiles de esta técnica es su aspecto cuantitativo pues la sensibilidad es relativamente pequeña, salvo en ciertos grupos químicos, tales como hidróxidos e isocianato que presentan fuertes absorciones. La espectrofotometría infrarroja ahora emplea un sistema de transformadas de Fourier, modalidad con la que se mejoran características en cuanto a

rapidez, precisión y posibilidad de automatización (Gonzales Pérez & Hernandez Hernandez, 2002).

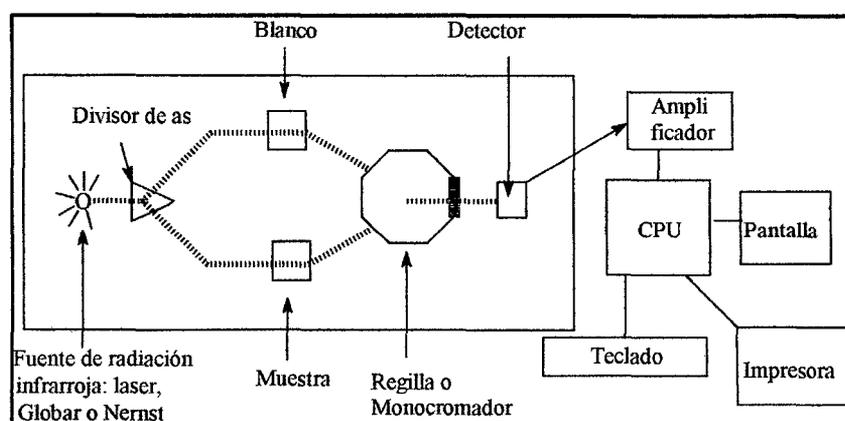


Figura 3.11. Esquema simplificado de las partes principales de un espectrofotómetro IR

3.8. Caracterización de la celda ensamblada

3.8.1. Curva corriente - voltaje (I-V):

La DSC genera una corriente I , y una tensión V , cuando se ilumina y se conecta a un circuito exterior. Si la resistencia del circuito exterior es cero, la celda se pone en cortocircuito (SC) y la corriente alcanza un valor máximo, I_{SC} , mientras que el voltaje es cero. A la inversa, si la resistencia del circuito exterior es infinita, la celda está en circuito abierto (CO) y el voltaje alcanza un valor máximo, V_{CO} , mientras que la corriente es cero. La potencia de salida de un DSC, P_{out} , es igual al producto de I y V como se expresa en la siguiente ecuación (3.3)

$$P_{out} = IV \dots \dots \dots (3.3)$$

La relación entre I y V se determina mediante la variación de la resistencia del circuito exterior de cero al infinito, mientras que simultáneamente se mide I y V , donde los datos registrados se presentan en la denominada curva I-V. Posteriormente se puede calcular para todos los puntos de datos como el producto de cada valor. Una curva típica I-V y los correspondientes valores se pueden ver en la figura 3.12

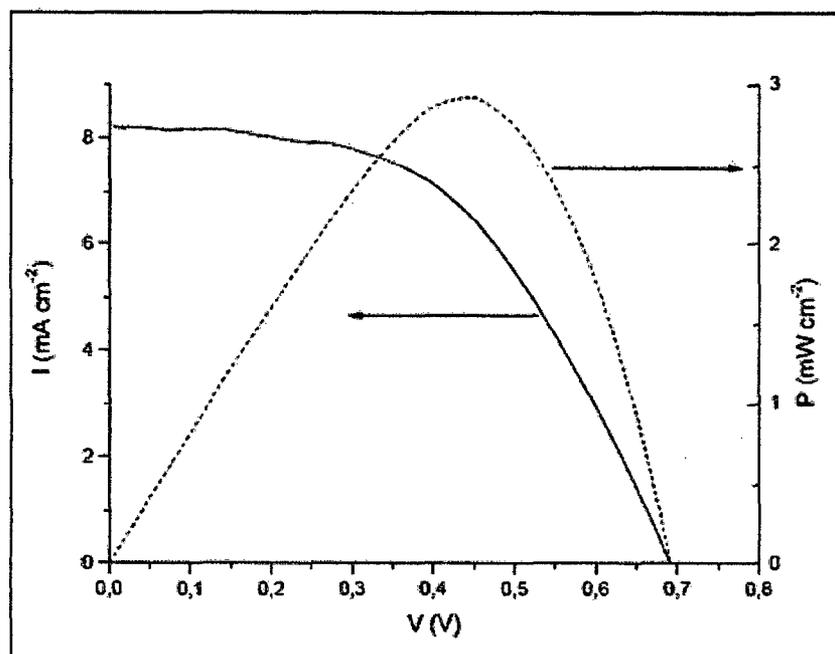


Figura 3.12. Las curvas características corriente-voltaje (izquierda) y la potencia correspondiente (derecha) para una celda solar sensibilizada a 1,0 sol.

En la figura 3.12 la corriente I es bastante constante para valores inferiores a $0,4V$, lo que implica que P_{out} aumenta linealmente con V entonces, I disminuye lentamente y P_{out} alcanza un valor máximo P_{max} , de la que disminuye más rápidamente con I hacia cero. P_{max} es comúnmente reportado como la potencia de salida de dispositivos comerciales. Sin embargo, P_{max} no es un parámetro adecuado con el que describimos la eficiencia del poder de conversión. También, tanto I y V son dependientes de la intensidad de la luz incidente, I_0 .

La eficiencia es descrita por la potencia de conversión sin unidades, η , cuyo valores igual al cociente de P_{max} y P_{in} (véase la ecuación. 2), P_{in} siendo la potencia de la luz incidente.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max}V_{max}}{P_{in}} \dots\dots\dots (2)$$

Otro parámetro directamente relacionado con la eficiencia de celdas es el factor de relleno FF , el factor de relleno expresa la eficiencia del dispositivo en comparación con la de una célula ideal donde la potencia de salida es igual al producto de I_{SC} y V_{CO} , tal como se expresa en la

ecuación 3. DSC con altas eficiencias de conversión de energía, la η , generalmente se caracteriza por los altos factores de llenado ($FF > 0,75$).

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \dots\dots\dots (3)$$

La potencia de la luz incidente, P_{in} puede calcularse a partir del espectro de emisión de la fuente de luz. Un espectro solar estandarizado AM1.5, correspondiente a una potencia incidente de 1000 W m^{-2} (1.0sol), se utiliza para caracterizar las células solares. "AM" es la abreviatura de aire masa, por lo que AM 1.5 implica que la luz tiene que viajar a 1.5 veces más lejos que la incidencia directa que antes de llegar a nivel del suelo. La distribución espectral del espectro de emisión solar de AM1.5 se puede ver la figura 3.13 (Fredin, 2007).

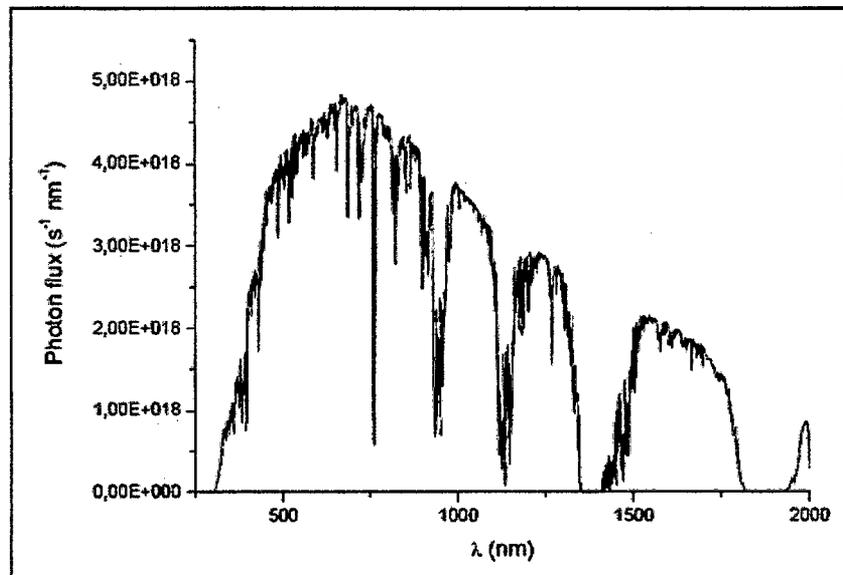


Figura 3.13. Flujo de fotones con respecto a la longitud de onda de la energía solar AM1,5 espectro de emisión.

En la figura 3.13 se puede ver que una fracción importante de los fotones emitidos tienen longitudes de onda mayores que 400 nm, es decir, por encima de la región UV por lo tanto, como se describió anteriormente, utilizando ZnO como un material absorbente de la luz daría bajas eficiencias de conversión de energía. Obviamente, el sol no siempre brilla, y en los días nublados, P_{in} puede reducirá aproximadamente 0,1sol al aire

libre, mientras que en el interior, utilizando fuentes de luz tales como lámparas y la luz difusa de las ventanas, P_{in} puede bajar a sólo unos pocos vatios por metro cuadrado ($\sim 0,001sol$). Teniendo en cuenta que la eficiencia (η), para una DSC, es altamente dependiente de P_{in} es evidente que las celdas solares sensibilizadas deben ser diseñados con respecto a estas condiciones.

3.8.2. Eficiencia en la conversión de fotón incidente en corriente, IPCE

Dependiendo de la molécula de colorante y sus propiedades espectrales cuando está unido al ZnO, la eficiencia en la conversión del fotón incidente en corriente (IPCE), varía con respecto a la longitud de onda. Generalmente, el IPCE se puede expresar como el producto de las eficiencias de absorción, la inyección, y colección, de acuerdo con la ecuación 4.

$$IPCE = \eta_{abs}\eta_{inj}\eta_{col}\dots\dots\dots (4)$$

Los espectros de IPCE de dos celdas solares, sensibilizada con los N719 y D5 colorantes, respectivamente, se pueden ver en la figura. 3.14.

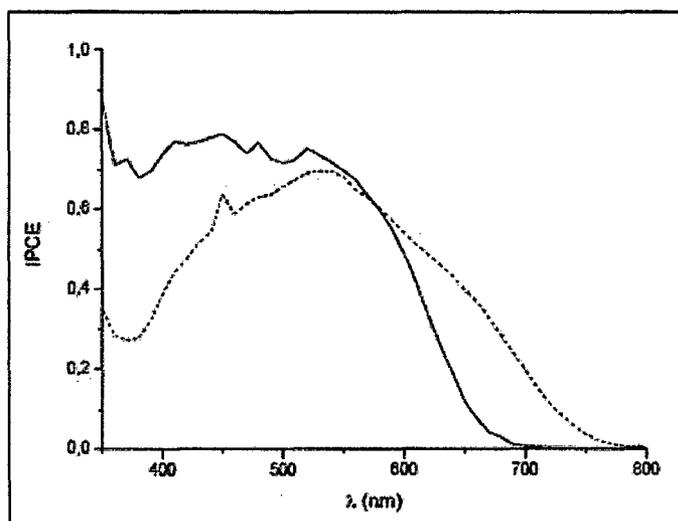


Figura3.14 IPCE espectros de DSC con D5 (línea recta) y N719 (Línea discontinua). Espesor de película es de 10um para la celda con D5 y 16 um para la celda con N719. (Fredin, 2007).

Experimentalmente, como se hace en la figura 3.14 , del IPCE se calcula en relación con la P_{in} y I_{sc} , mientras que la celda está continuamente iluminado con luz monocromática, tal como se expresa en la ecuación (5).

$$IPCE = \frac{1240 I_{sc}(Acm^{-2})}{\lambda(nm)P_{in}(Wcm^{-2})} \dots\dots\dots(5)$$

4.1. Caracterización del coloide

4.1.1. Caracterización de light scattering:

Esta caracterización nos permite calcular aproximadamente el tamaño de partícula obtenida por cada tipo de muestra, empleamos el método de Light Scattering (dispersión de luz)

Las mediciones se hicieron a los coloides filtrados para eliminar impurezas no deseadas principalmente polvo que pueden provocar una distorsión en la función de correlación.

La medición fue realizada en la facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, el quipo empleado fue 90Plus /BI-MAS MultiAngle Particle Sizing Option de Brook haven Instruments Corporation 750 blue Point Road.

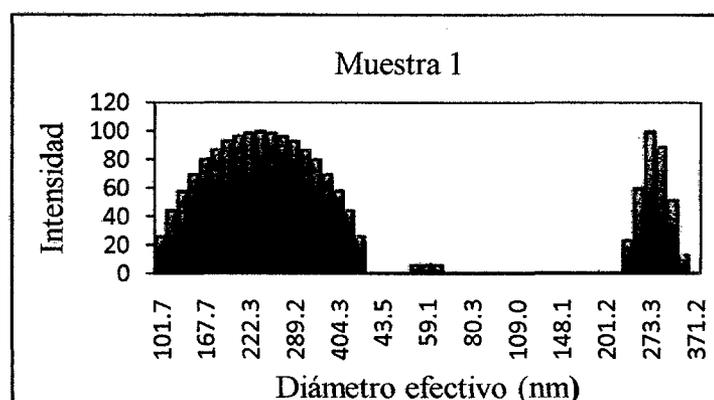


Figura 4.1. Estadística del tamaño de Partícula de la pasta de ZnO usando el método de *Light Scattering*

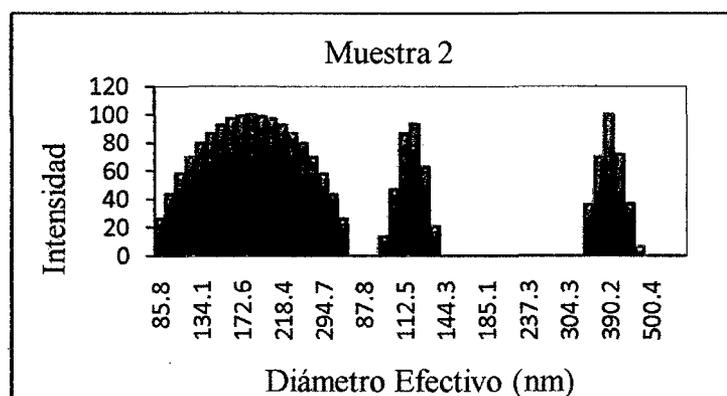


Figura 4.2. Estadística del tamaño de Partícula de la pasta de ZnO usando el método de Light Scattering

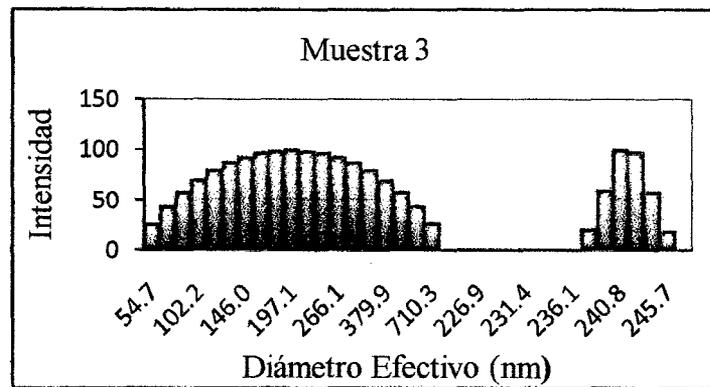


Figura 4.3. Estadística del tamaño de Partícula de la pasta de ZnO usando el método de Light Scattering

En la muestra 1 se observan dos poblaciones donde la población predominante tiene un diámetro efectivo de 237 nm.

En la muestra 2 observamos tres poblaciones donde la predominante tiene un diámetro efectivo de 182 nm.

En la muestra 3 observamos dos poblaciones, y la que predomina tiene un radio efectivo de 197nm.

A la hora de realizar la síntesis, para los tres casos el acetato de zinc siempre es disuelto en etanol, la variación que hicimos para obtener muestras diferentes fue en la disolución del hidróxido de sodio que es variando la proporción de agua como se indica en la en la parte experimental, esto trajo grandes diferencias entre los coloides . Físicamente, el coloide de la muestra 1 se mostraba homogéneo, muy opuesto al de la muestra 3 que se observaban grandes aglomeraciones parecidas a cristales mientras la muestra 2 era un intermedio de la muestra 1 y la muestra 2.

En la estadística del tamaño de partícula se ve que para los tres casos el tamaño de granos que se obtuvieron son bastantes grandes superan los 150 nm , siendo el más grande de la primera muestra.

4.2. Caracterización de la pasta depositada:

4.2.1. Difracción de rayos X:

Se realizó la difracción de rayos x con el objetivo de comprobar que la pasta sintetizada depositada en un sustrato y sinterizada es ZnO y también para evaluar el tamaño de grano obtenido por cada tipo de pasta.

La medición fue realizada por la colaboración de Dr. Jose Solis en las instalaciones del Instituto Peruano de energía Nuclear IPEN el equipo empleado fue un difractómetro RIGAKU Miniflex II Desktop X ray con ánodo de Cu ($\text{CuK}\alpha$ radiación ($\lambda=0.15045\text{nm}$)) a 30kV y 20mA con una velocidad de barrido de 3°/ min.

Los espectros DRX (fig. 14) muestran que las nanopartículas fabricadas tienen una estructura cristalina correspondiente al ZnO. Se observaron picos de difracción para los ángulos $2\theta = 31.77^\circ, 34.42^\circ, 36.25^\circ, 47.54^\circ, 56.60^\circ, 62,86^\circ$ y 67.96° , los cuales corresponden a los planos cristalográficos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) y (1 1 2) de cristales de ZnO con estructura hexagonal. Se ha demostrado experimentalmente en trabajos anteriores que el ensanchamiento o adelgazamiento es debido al tamaño de grano y los perfiles obtenidos se aproximan más a una función de Lorentz, mientras que aquellos perfiles ensanchados por efecto de las microdeformaciones se ajustan mejor a la función de Gauss., Los resultados del cálculo realizado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer (Ec.3.2) y los parámetros de la función de Lorentz. Lo presentamos en el siguiente cuadro:

Muestras	Tamaño de grano (nm)
Muestra 1	29.45
Muestra 2	30.43
Muestra 3	30.77

Tabla 4.1 Valores del tamaño de partícula de por cada tipo de muestra preparada

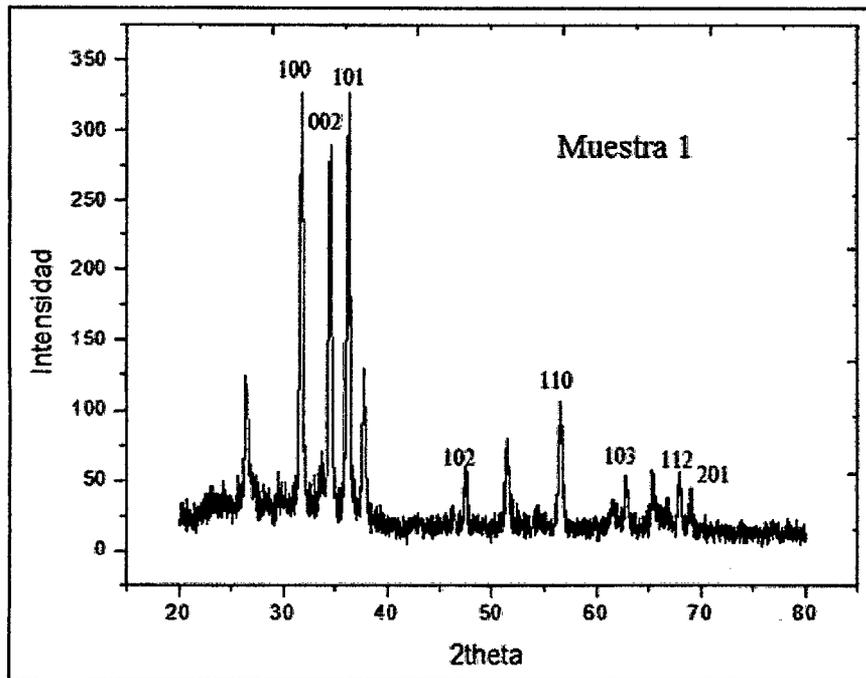


Figura 4.4. Caracterización de Rayos X, a la pasta de ZnO depositada en Sustrato de vidrio.

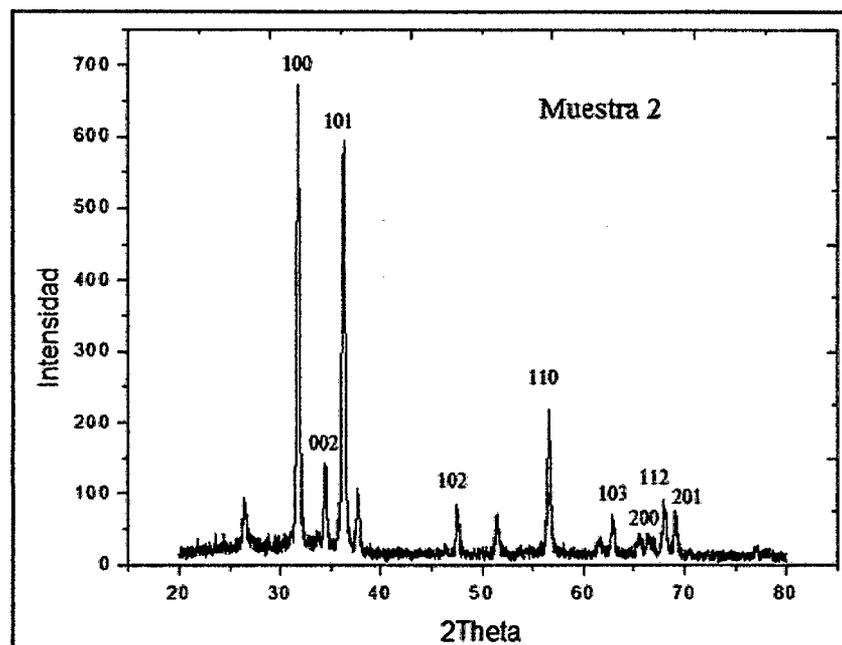


Figura 4.5. Caracterización de Rayos X, a la pasta de ZnO depositada en Sustrato de vidrio.

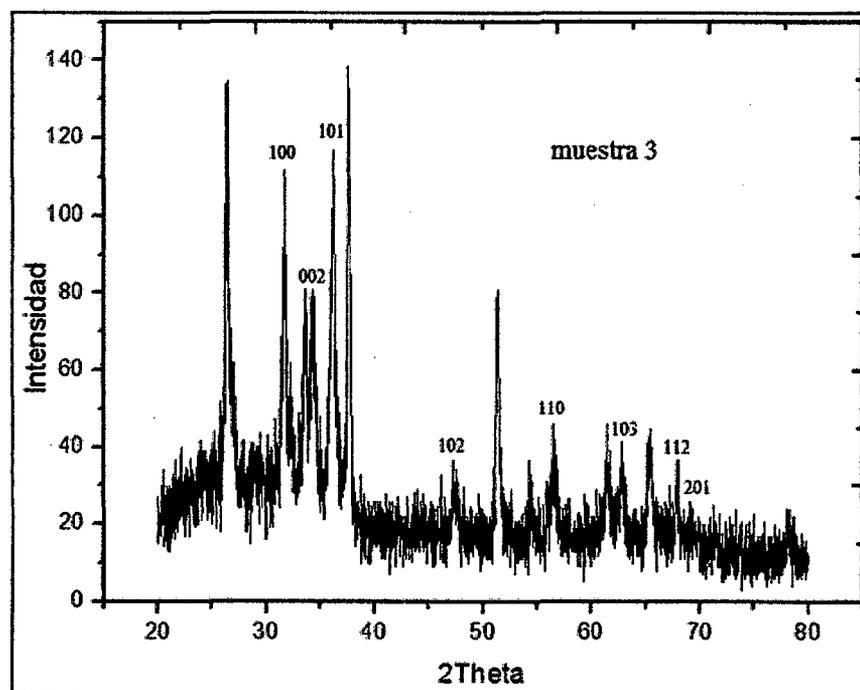


Figura 4.6. Caracterización de Rayos X, a la pasta de ZnO depositada en sustrato de vidrio.

Pese a las grandes diferencias físicas entre los coloides obtenidos, la caracterización de rayos x de las pastas depositadas, indican que en todos los casos se obtuvieron ZnO en la fase Zincita, así como podemos observar en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 en la que se observan picos característicos de ZnO así como también picos procedentes de la superficie conductora (F:SnO₂).

4.2.2. Medida de los espesores con microscopio de barrido electrónico (MEB)

Cada tipo de muestra fue depositada en sustratos de vidrios conductores, realizamos un corte transversal en la parte media de la película de ZnO, para observar la sección transversal de la película. Estas muestras se llevaron al SEM para calcular el espesor de las películas,

Esto se midió en el laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería en colaboración con el licenciado Clemente Luyo el equipo empleado fue un Microscopio Electrónico de Barrido Philips S-505

Las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 muestran las imágenes tomadas de las secciones transversales de las muestras muestra 1, muestra 2 y muestra 3 respectivamente



Figura 4.7. Imagen tomada con el SEM al corte transversal de una pasta depositada en un vidrio.

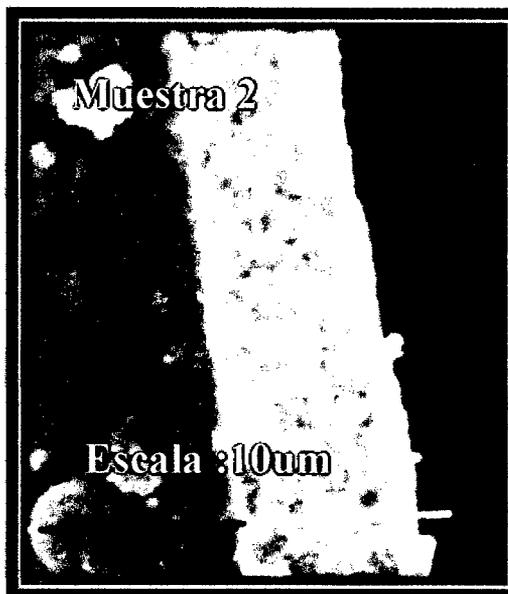


Figura 4.8. Imagen tomada con el SEM al corte transversal de una pasta depositada en un vidrio.

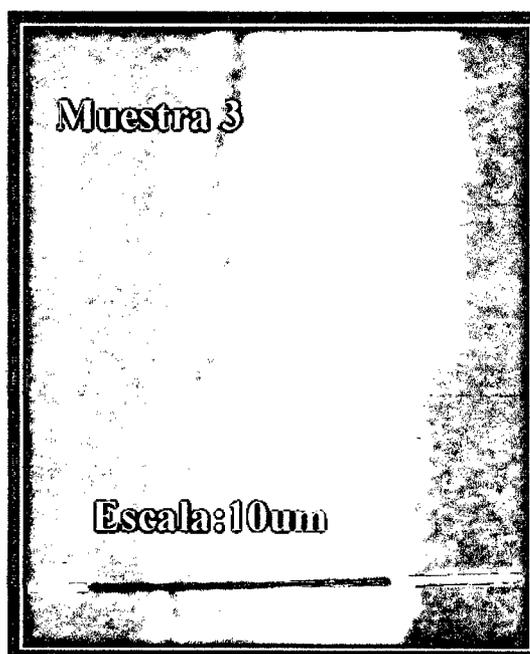


Figura 4.9. Imagen tomada con el SEM al corte transversal de una pasta depositada en un vidrio

4.2.3. Medida del espesor con el perfilómetro

El espesor medio de las películas fue medido también con un perfilómetro Dektak 3 de Veeco Instrument realizado en la Universidad de Upsala en Suecia en colaboración de la Dra. Maria Quintana, obteniéndose los resultados de la tabla 4.1.

Muestra	Micras
m1	9
m2	4,7
m3	7,5

Tabla 4.1. Medidas tomadas con un perfilómetro de los espesores de las pastas depositadas en vidrios.

La toma de datos con el Microscopio sólo nos puede dar el valor de un pequeño rango del espesor depositado, pero con el perfilómetro sacamos un promedio de toda la sección transversal. En la muestra 1, tanto con el perfilómetro y con el SEM, los valores obtenidos son similares, que es alrededor de 9 micras, para el caso de la muestra 2 observamos grandes

diferencias el SEM indica 8 a 9 micras mientras que el perfil metro indica 4.7 micras , para el caso de la muestra 3 se observa que el espesor es de 9 micras y el perfil metro 7.5

Estos resultados nos indican que la película de la muestra 1 es la más homogénea mientras que la muestra 2 y 3 presentan diferentes espesores a lo largo del contorno tomado y esto lo atribuimos a la textura de las pastas.

4.3. Morfología de la película de ZnO

4.3.1. Caracterización con el microscopio electrónico de barrido (MEB)

Se empleo esta técnica para conocer la superficie y distinguir las diferencias que hay entre los tres tipos de pastas preparadas, como películas, después de haber sido sinterizadas y sin colorante. Estas imágenes fueron tomadas en colaboración con la Dra María Quintana por el equipo Quanta de la Universidad de North Texas (Denton, USA).

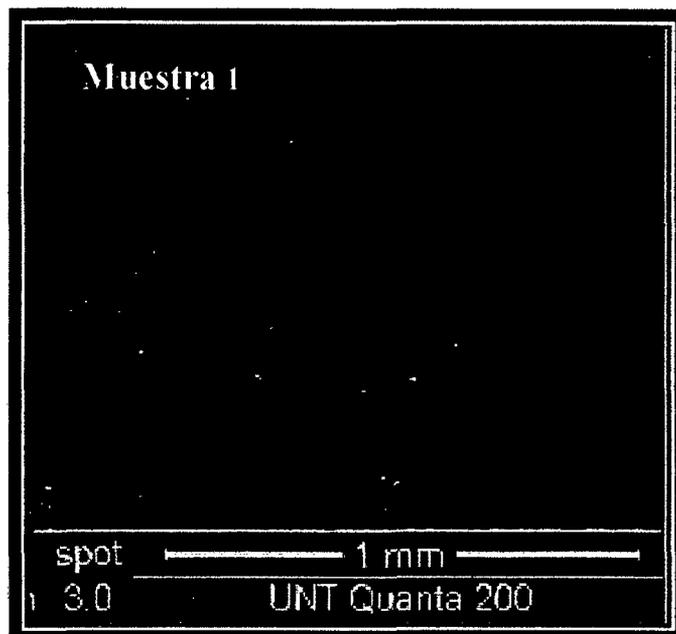


Figura 4.10. Imagen tomada por un microscopio de barrido electrónico de una muestra de ZnO

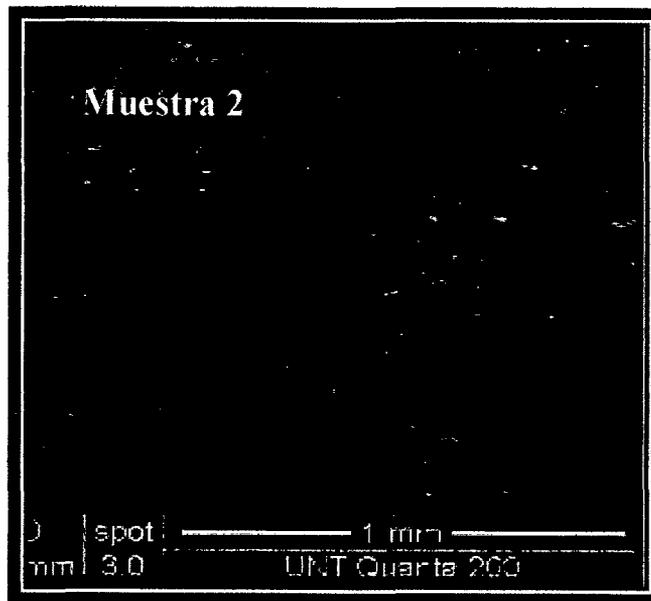


Figura 4.11. Imagen tomada por un microscopio de barrido electrónico de una muestra de ZnO.

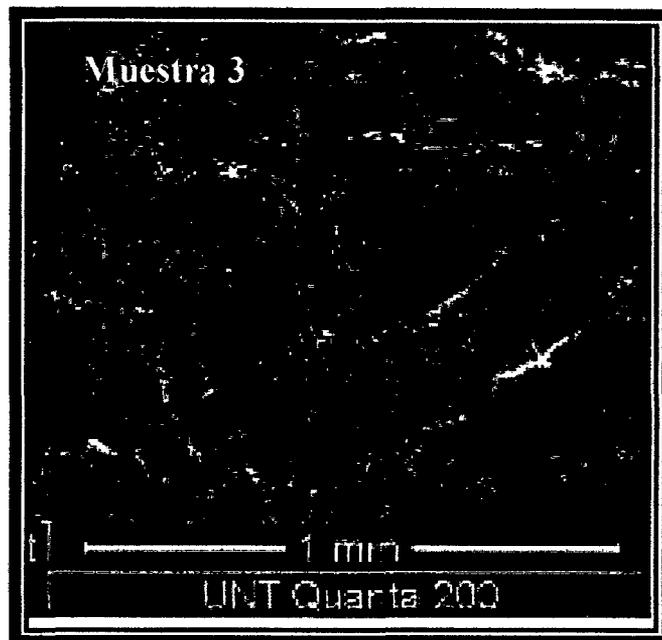


Figura 4.12. Imagen tomada por un microscopio de barrido electrónico de una muestra de ZnO

Las figuras 4.10, 4.11 y 4.12 muestran la superficie de las pastas sinterizadas en sustratos. Estas imágenes nos dan una idea de las grandes diferencias que se produjeron por variar la cantidad de agua en la disolución del hidróxido a la hora de hacer la síntesis de ZnO. El proceso sol gel con que se elaboraron los coloides hace que los materiales tengan un tamaño de poro considerable, es por eso que las pastas fueron

sometidas a tratamiento térmico (380 °C durante una hora) para mejorar la adherencia .La muestra 1 presenta una superficie bastante uniforme , la muestra 2 presenta varias cavidades y la muestra tres presenta grandes conglomerados y cavidades y en todos los casos se ven estructuras más compactas .

4.4. Caracterización de la película sensibilizada

4.4.1. Espectroscopia UV visible

Esta caracterización nos da la información de la cantidad de luz absorbida por la muestra. Primero presentamos la curva del espectro de absorción del colorante N719 a lo largo de la región visible y ultravioleta, ver figura 4.13, esta curva fue hallada usando el espectrofotómetro LAMBDA25 UV/VIS SPECTROMETER PERKIN ELMER PRESICELY .Para nuestro caso de aplicaciones en celdas solares solo necesitamos observar los picos en la región del visible que es en un rango de 400nm a 800 nm , el pico de absorción más alto se encuentra a 530 nm , este pico se encuentra en la región visible , lo que hace posible usar estos colorantes como elemento de absorción de la luz .

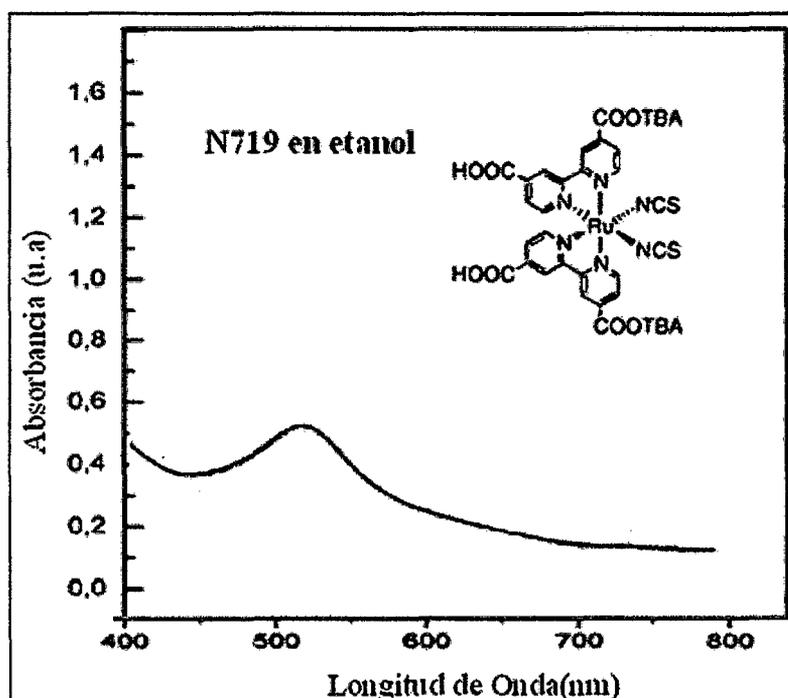


Figura 4.13. Espectro de absorción del colorante N719, se observan sus picos de absorción en la región visible y ultravioleta.

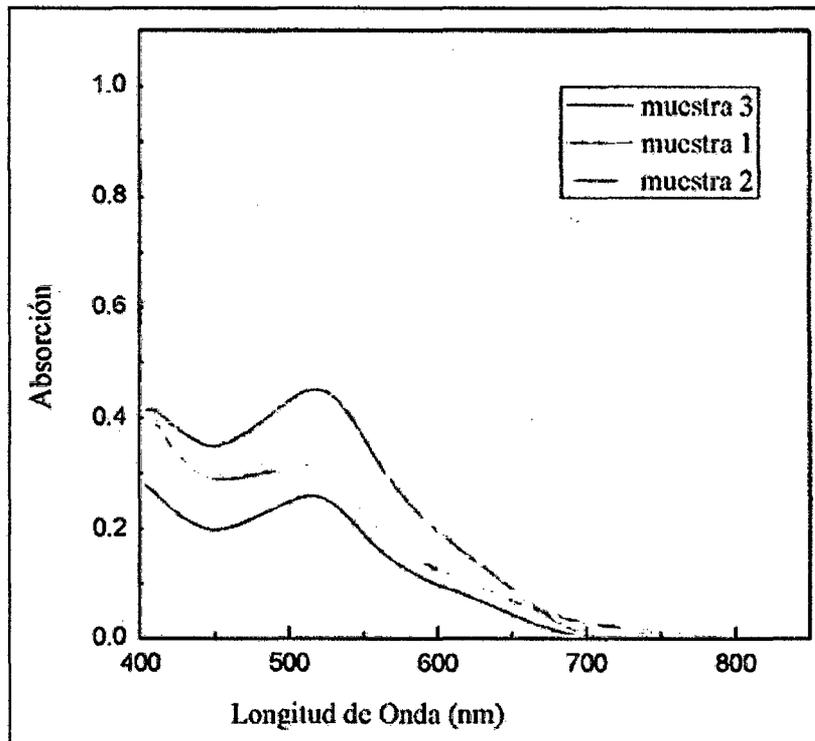


Figura 4.14. Espectro de absorción tomada a diferentes pastas de ZnO que adsorbieron el colorante N719

Las tres diferentes muestras de ZnO fueron introducidas en una solución etanólica del colorante N719 durante 14 horas, Se le realizó espectroscopia de UV-visible el equipo *UV-VIS Spectrophotometer Cary 100Scan* en la universidad de North Texas .Los resultados de ven en la figura 4.14. Observamos que para los tres casos el colorante no es adsorbido de la misma forma pese a que estuvieron remojados en las mismas condiciones. Las gráficas obtenidas por cada muestra indican que tienen un pico de absorción en la longitud aproximadamente a 530 nm como se presenta en la grafica 4.13, la diferencia es que cada muestra presenta intensidad diferente, siendo la muestra 1 mayor que la muestra 2 y esta que la muestra 3, se sabe que la altura del pico es proporcional a la cantidad de luz absorbida por la muestra.

4.4.2. Espectroscopia de la Transformada de Fourier en el Infrarrojo

Esta caracterización nos permite observar el espectro de absorción en la región del infrarrojo. La energía asociada en esta parte del espectro induce vibraciones en los átomos y la longitud de onda en el máximo pico de absorción nos da la información acerca de la estructura de la molécula.

Las mediciones de las muestras se hicieron en la Universidad Nacional de Ingeniería. Se usó el espectrofotómetro FTIR-8300 SHIMADZU, nuestro objetivo es observar los grupos funcionales del colorante N719.

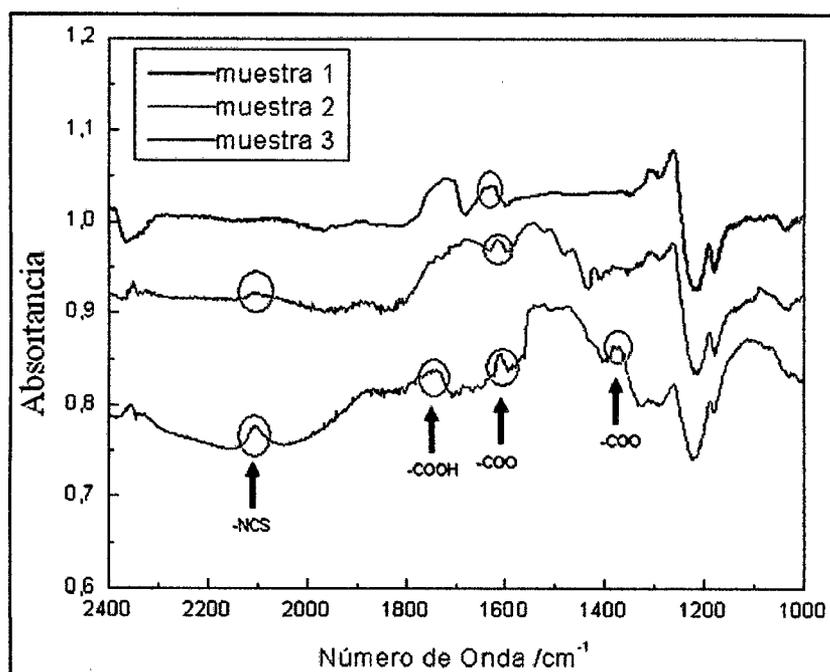


Figura 4.15. Espectro de absorción FTIR de tres muestras coloreadas con N719

El colorante N719 consta entre otros elementos de grupos orgánicos como carboxilatos tiocianatos. El ligando tiocianato (-NCS) se encuentra ubicado a 2100 cm^{-1} otros puntos de absorción se encuentra a 1728 , 1610 y 1378 cm^{-1} que corresponden a una vibración de carbonilo y grupos carboxilo, vibraciones simétrica y asimétrica de C-O de grupos carboxilatos, las bandas de absorción de los grupos de carboxilato dominan en el ZnO. Los picos resaltados lo sacamos de la bibliografía (Keis, Lindgren, Lindquist, & Hagfeldt, 2000).

4.5. Caracterización de la celda ensamblada

4.5.1. Caracterización de la eficiencia de la conversión en corriente por fotón incidente (IPCE)

Esta caracterización nos permite calcular la relación entre el número de electrones generados con el número de fotones incidentes. Las medidas de IPCE se obtuvieron usando una lámpara Xenón de 300 Watts CERMAX ILC Technologies con monocromador CVI DIGIKROM CM 110 y medidor de corriente KEITHLEY 2400 y filtros ópticos para eliminar radiaciones menores a 350nm. Estas mediciones se hicieron en los laboratorios de la universidad de Uppsala en Suecia en colaboración con la Dra. María Quintana.

Los resultados de IPCE se ven en la figura 4.16, observamos que para la muestra 1 la eficiencia de conversión esta es de aproximadamente 15% a la altura de 530 nm que es igual que el pico de absorción del colorante presentado en la figura 4.13, para el caso de la muestra 2 y la muestra 3 prácticamente no hay eficiencia en la conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica

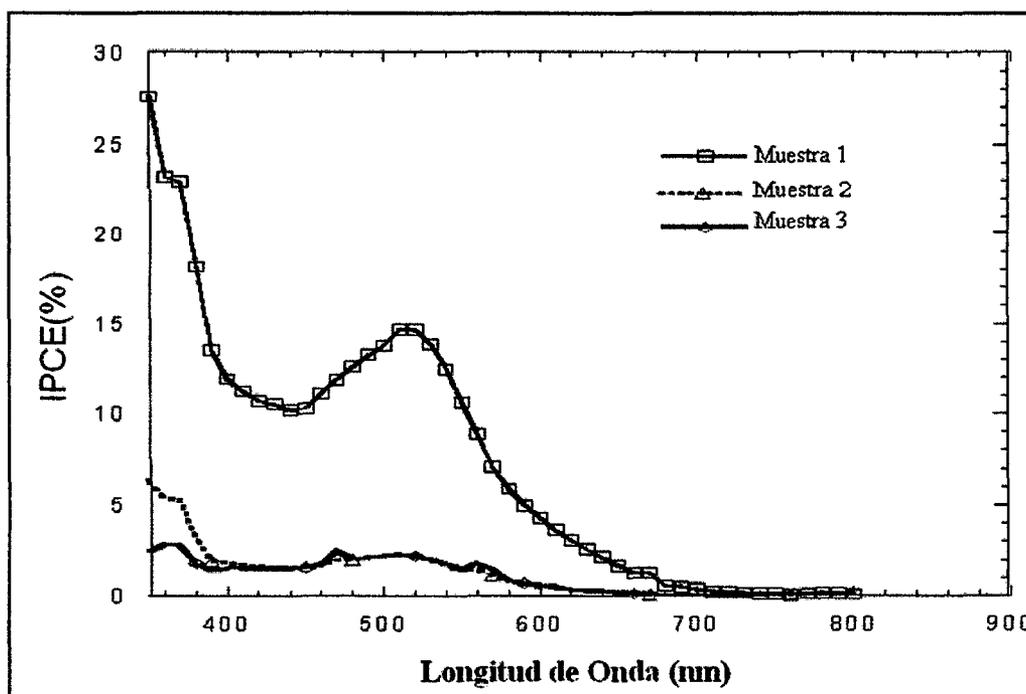


Figura 4.16. Caracterización de IPCE tomadas a tres muestras de ZnO coloreadas con N719

4.5.2. Caracterización con la curva Corriente-Voltaje

Esta curva representa el método de caracterización más importante y más directa para las DSC y para las células solares en general

Esta caracterización se realizó a una celda solar de área de 0.25 cm^2 en colaboración con la Dra. María Quintana. usando el equipo Newport Oriel 300 W Solar Simulator (Model 91160) and a Keithley 2400 source/meter

Muestras de ZnO	Voc	Isc(mA)	Isc/A	P(W*10 ⁻⁴)	FF	η (%)	IPCE (%)
Muestra 1	0.52	1.01	3.17	1.955	0.37	0.61	15
Muestra 2	0.6	0.214	0.67	0.68	0.53	0.21	2
Muestra 3	0.47	0.047	0.15	0.09	0.39	0.03	2

Tabla 4.2. Valores más resaltantes de la caracterización Corriente – Voltaje.

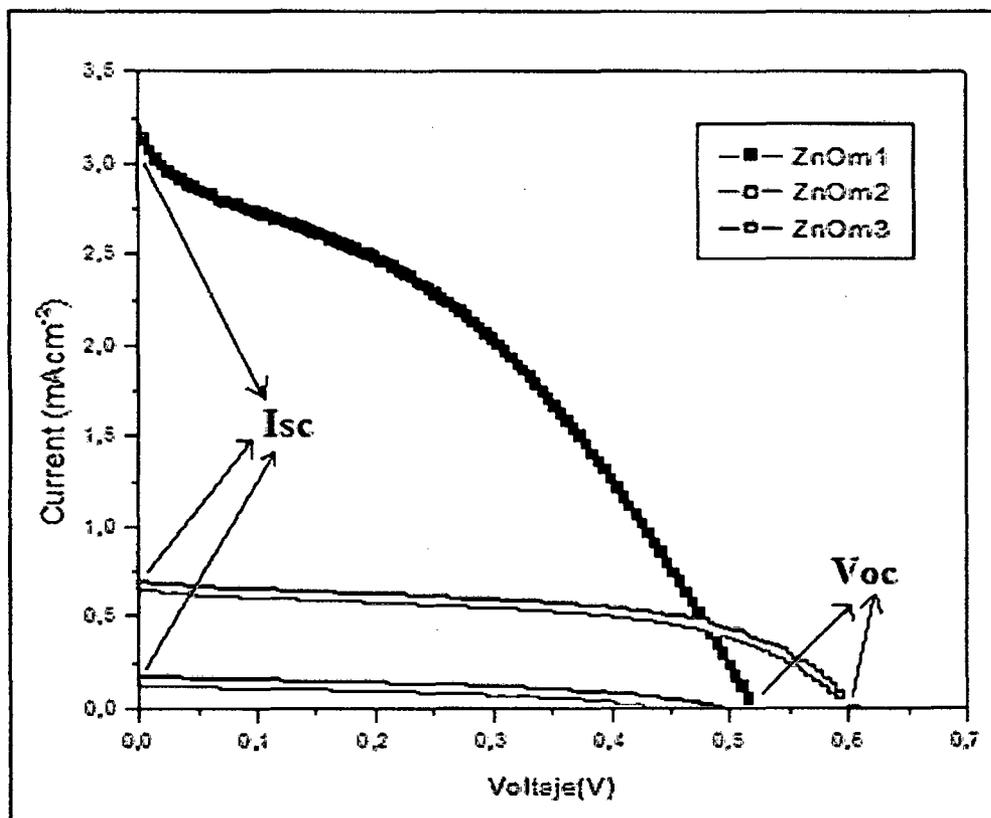


Figura 4.17. Curva Corriente Voltaje Tomada a tres muestras de ZnO que tienen un área de 0.25 cm^2 iluminada con una intensidad de 100 mW/cm^2 (1sol)

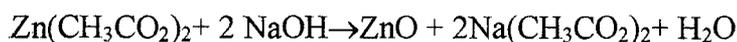
La tensión de circuito abierto (V_{oc}), corriente de cortocircuito (I_{sc}) y la forma de la curva IV de determinar la eficiencia η (%) de DSC en cualquier condición de luz emitida.

La muestra 1 es la que presenta las mejores características, tiene la mayor eficiencia 0.6 seguido de la muestra 2 que tiene una eficiencia de 0.21 y la ultima tiene una eficiencia de 0.03 , todas las muestras la misma área de 0.25 cm^2 y han sido iluminadas bajo una misma intensidad que es de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

5.1. DISCUSIONES

La discusión se dará en la misma secuencia en que se dieron todos los procesos de caracterización:

De todos los parámetros que se pueden cambiar a la hora de elaborar una celda solar, nosotros nos concentramos en trabajar con diferentes formas de ZnO. Todos los demás parámetros fueron usados en la misma cantidad y el mismo tiempo. El óxido de zinc obtenido por el método sol-gel mencionado en la parte experimental tiene la siguiente reacción:



Lo que obtuvimos fue Oxido de Zinc en la fase Zincita, esto lo determinamos por la caracterización de rayos X, La estructura cristalina más común para el ZnO es la estructura de zincita (wurtzita). La zincita tiene una estructura hexagonal, ver Figura 2.10, en la que cada átomo está rodeado por un tetraedro de átomos del tipo opuesto, La estructura consiste en una red continua de tetraedros interconectados. La cinética de nucleación y crecimiento como coarsening y agregación, son procesos que se espera que dependan fuertemente de las propiedades del solvente que en nuestro caso es el que hemos hecho variar. Para sintetizar el oxido de Zinc se pueden emplear diferentes solventes como metanol, etanol y hexanol, nosotros empleamos etanol y agua como indicamos en la parte experimental una síntesis fue solo con agua como primer caso, agua y etanol segundo caso y solo etanol tercer caso, este cambio a la hora de la síntesis es que nos produce tres pastas con bastantes diferencias físicas como se observa en la caracterización de light scattering, que nos da el tamaño de partícula y el MEB que nos muestra la morfología de la superficie, pero las tres muestras a la vez tienen la misma estructura que es zincita, esta información nos dio la caracterización de rayos X. La literatura nos indica que, frecuentemente la zincita presenta formas redondeadas y corroídas, formando agregados granulares y hojosos, esta característica fue muy notoria en la síntesis hecha a base de puro etanol, mientras

que la muestra hecha a base de sólo agua es bastante homogénea uniforme , y la muestra 2 es un intermedio de ambos

La figura 4.13. presenta la absorción de luz por el colorante N719 diluido en etanol, esta curva nos indica que en el punto máximo de absorción en la región del visible el valor de la absorbancia es 0.6 u.a cuando este colorante a sido depositado en cada una de las 3 muestras, el UV-Visible tomado a cada muestra se presenta en la fig 4.14 de donde se observa que la muestra 1 tiene aproximadamente 0.45 u.a, la muestra 2 es 0.36 u.a y la muestra 3 es 0.36. Al comparar ambas gráficas vemos que la mayor absorción se produce cuando las moléculas del colorante están diluidas en el etanol, y estas mismas moléculas cuando se han depositado en los tres tipos de sustratos preparados presentan menores valores de absorción .Por la literatura sabemos , que la absorción de los rayos solares por un colorante unido a una película de óxido tiene un problema fundamental que está limitado a la captura de luz por parte de una cierta sección transversal de la molécula del colorante. La morfología mesoporosa del óxido desempeña un papel crucial en la recolección de la luz solar , dependiendo del espesor de la película su espesor real puede hacerse fácilmente de 100- 1000 veces mayor del aparente ,cuando la luz penetra en el óxido con colorante recorre cientos de monocapas de colorante adsorbidas, de esta forma los fotones que están cerca del máximo de absorción (530nm) se absorben completamente (Quintana, 2008), en base a esto podemos decir que hay una mala porosidad para el caso de m3 ya que poco colorante se absorbió en su superficie pues presenta un pico de absorción de baja intensidad en comparación con la del colorante , esta situación mejora en la m2 y aun más en m1. Alguna información adicional acerca de la naturaleza de la superficie de unión entre el colorante y el ZnO se puede conseguirá partir de los datos espectrales de IR como se muestra en la figura 4.15. En la curva de la muestra 1 se observa que los grupos orgánicos del colorante N719 se enlazan a la superficie del semiconductor, mientras que en la muestra 2 observamos menos grupos de enlace, y en la muestra3 casi no hay unión entre el colorante y semiconductor, pese a que el colorante con que se remojó cada una de la 3 muestras tenia la misma concentración y el tiempo empleado fue el mismo. Con esto podemos decir que la débil interacción en los resultados de la superficie de ZnO / colorante da como resultado una captación pobre.

Con la caracterización IPCE en la gráfica 4.16 vemos que la única curva en la que se ve generación de electrones por fotón incidente es de la muestra 1 con un 15% de conversión, para el caso de las otras 2 muestras se comportaron igual y no se observó la foto conversión, la explicación posible que podemos dar es que los electrones generados en el colorante no logran inyectarse al semiconductor de ZnO posiblemente por la aparición de conglomerados. De la literatura sacamos la información de que entre ZnO y el colorante se forma un complejo producido por la disolución de los iones Zn^{2+} de ZnO por parte del etanol que contiene el colorante, con el cual protones de grupos carboxílicos son activados de el colorante. estos iones inician la formación de complejos $Zn^{2+}/colorante$ que se aglomeran en los poros de la superficie de ZnO (Keis, Lindgren, Lindquist, & Hagfeldt, 2000), y la última caracterización corriente y voltaje nos da las características eléctricas con las que las celdas de todos los tipos son reconocidas para ser ofrecidas al mercado , las gráficas obtenidas nos confirma que la celda que brindo mejores resultados fue la elaborada con la muestra 1 ya que nos la mayor eficiencia en comparación con las demás .

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

Las celdas solares sensibilizadas han podido ser elaboradas sin equipos sofisticados, Pudimos obtener ZnO a temperaturas bajas en comparación con otros métodos tradicionales a través del proceso sol gel.

El desarrollar el trabajo partiendo desde la misma síntesis del oxido de Zinc nos permitió modificar el material semiconductor y generar tres tipos diferentes de oxido de zinc, para comprender cuál de estos tiene mejor aplicación en la elaboración de celdas solares sensibilizas y ampliar el conocimiento del uso de otros materiales diferentes al oxido de titanio que por el momento es el más utilizado en este tipo de aplicaciones

Las caracterizaciones realizadas a cada etapa desde la síntesis hasta el ensamblado de la celda, y analizando en un amplio rango de longitudes de onda desde el ultravioleta –visible al infrarrojo nos permite concluir que

de las tres muestras preparadas , la muestra 1 es la que mejor resultados otorga , su morfología uniforme el tamaño de grano más grande y el espesor de su pasta depositada hacen que el colorante N719 se adsorba en su superficie de una forma más eficiente que en las muestras 2 y 3, como se corrobora en la caracterización FIRT .

las celdas solares fueron ensambladas a presión con sujetadores, eso hace que el electrolito que es liquido se degrade más rápido , esto influye en los obtenidos por la caracterización de IPCE y de IV q no son muy altos , destacando siempre ante esto , la muestra 1 como más eficiente en comparación con las otras dos muestras tanto en la conversión del fotón incidente en corriente eléctrica (IPCE) como en el valor de la eficiencia η (%) y los parámetros eléctricos de V_{oc} , I_{sc} (I-V)

BIBLIOGRAFÍA

1. Callister, W. (2007). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Editorial reverte.
2. Choi, J., Tabata, H., & Kawai, T. (2001). Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 226.
3. Fredin, K. (2007). Doctoral Thesis. En *Studies of Charge Transport Processes in Dye-Sensitized Solar Cells* (págs. 19-22).
4. Gerischer, H. B. (1968). *Electrochimica Acta*. European and American: The International Society of Electrochemistry.
5. Gerischer, H., Tributsch, H., & Bunsenger, B. (1969). Elektrochemische Untersuchungen über den Mechanismus der Sensibilisierung und Übersensibilisierung an ZnO-Einkristallen. *Physical Chemistry*, Vol. 73(1).
6. Gonzales Pérez, C., & Hernandez Hernandez, L. (2002). *Introducción al análisis Instrumental*.
7. Grätzel, M., & Hagfeldt, A. (1995). Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem*.
8. Greijer, H. (2003). Interactions in Dye-sensitized Solar Cells: *Acta Universitatis Upsaliensis*, 9.
9. Hagfeldt, A. (2008). *Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells*.
10. Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (Acta 1968). *Electrochimica Acta*. European and American: The International Society of Electrochemistry.
11. Halme, J. (February 2002). Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests Principios y funcionamiento.
12. Kakiuchi, K., Hosono, E., & Fujihara, S. (2006). Enhanced photoelectrochemical performance of ZnO electrodes sensitized with N-719. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 179.
13. kalyanasundaram, k. (2010). *Dye - Sensitized Solar Cells* ” Instituto Federal Tecnológico Suiso.
14. Karlsson, K. M. (2011). *Doctoral Thesis: Design, Synthesis and Properties of Organic Sensitizers for Dye Sensitized Solar Cells*. Stockholm.
15. Keis, K., Lindgren, J., Lindquist, S., & Hagfeldt, A. (2000). *Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes*. Sweden:

Department of Physical Chemistry and Department of Inorganic Chemistry, Uppsala University.

16. Keis, K., Vayssieres, L., Lindquist, S., & Hagfeldt, A. (1999). Nanostructured ZnO electrodes for photovoltaic application, *Nanostructured Materials*.
17. Manual. (1995). Instruction Manual for 90 Plus/BI-MAS Multi Angle Particle Sizing Option.
18. Marinado, T. (2009). Tesis Doctoral : Photoelectrochemical studies of dye-sensitized solar cells using organic dyes , Stockholm.
19. Matudmura, M., Matsudaira, S., Tsubomura, H., Takata, M., & Yanagida, H. (1980). Dye sensitization and surface structures of semiconductor electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 19(3).
20. Michael Grätzel, P. T. (2007). *Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy*, 365, 993-1005.
21. O'Regan, B. (Nature 1991).
22. Pan, Z., Dai, Z., & Wang, Z. (2001). Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, Vol. 291.
23. Park, W., Kim, D., Jung, S., & Yi, G. (2002). Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, Vol. 80.
24. Quintana, M. (2008). Tesis Doctoral "Celdas solares de Oxido de Zinc sensibilizadas con Colorante: nuevos enfoques"., (págs. 18-29). Lima.
25. Redmond, G., Fitzmaurice, D., & Graetzel, M. (686-691). Visible light sensitization by cis-Bis (thiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II) of a transparent nanocrystalline ZnO film prepared by sol-gel techniques. *Chemistry of Materials*, Vol. 6(5).
26. Rensmo, H., Keis, K., Lindström, H., Södergren, S., Solbrand, A., Hagfeldt, A., y otros. (1997). High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101(14).
27. Sánchez, d. A. (2010). *Tesis Doctoral: Simulación de la actividad del colorante en el proceso de captación de energía en Celdas solares sensibilizadas*. Sevilla.