

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA FÍSICA**



**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**  
**INGENIERO FÍSICO**

**TITULADA**

**EVALUACIÓN DE CAPAS DE BLOQUEO EN CELDAS GRÄTZEL DE**  
**TiO<sub>2</sub> SENSIBILIZADAS CON EL COLORANTE D7**

**PRESENTADA POR:**

**RUSSELL NAZARIO TICSE**

**ASESORA DE TESIS:**

**DRA. MARÍA ESTHER QUINTANA CÁCEDA**

**LIMA – PERÚ**

**2014**

**Digitalizado por:**

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

**DEDICADO:**

*A mis Padres, Moisés Nazario O.*

*Aydee Ticse F. Gelasio Ticse.*

*A mis hermanos y familia*

## AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de llegar hasta este momento y concluir una de las etapas más importantes de mi vida.

La presente tesis es el resultado del trabajo realizado durante los últimos años, donde se tuvo la participación de profesores, compañeros y amigos. A todos les doy el agradecimiento y las gracias.

En primer lugar quiero agradecer de manera muy especial a la **Doctora María Quintana Cáceda** por toda la confianza y paciencia que ha depositado en mí persona, por compartir sus conocimientos y por las facilidades en el laboratorio y de compartir la bibliografía del trabajo además de guiar pasó a paso el avance y culminación del trabajo. Al **Doctor Walter Estrada López** por conferir facilidades para el grupo de investigación, al profesor **Dr. Alcides López Milla** por realizar la caracterización de la capa de bloqueo con la difracción de rayos x, al **Profesor Clemente Luyo Caycho** le agradezco su disposición y tiempo para brindarme los datos de las muestras sobre la morfología del electrodo de  $TiO_2$  en las celdas solares.

A mis compañeros del grupo de investigación en el Laboratorio de Películas Delgadas, por compartir sus conocimientos y tener la disposición de ayudarme en lo necesario: **Carlos Ramos, Julieta Cabrera, Eduardo Palacios y Luis Sánchez** gracias por lo brindado.

También a mis compañeros de la Facultad de Ciencias de la UNI por su aliento y tiempo en épocas difíciles para mí, con los que hemos compartido dificultades y logros: **Luz Cerón, María Galicia, Sharon Ramón, Ignacio Giraldo, John Llerena, Jesús Palacios, Nildo Cárdenas, Cristian Camarena, Jesús Chuquiano, Rudo León, Julio Sosa** y a todo mi código 2007-I por último a mi alma mater la Universidad Nacional de Ingeniería gracias.

## 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 Dra. María Quintana, durante el periodo 2012- 2013.

El objetivo del trabajo de investigación es desarrollar en la Facultad de Ciencias, una nueva línea de investigación, antes poco desarrollada en el país, que es la de construir celdas solares de materiales nanoestructurados sensibilizadas con colorante DSC o también conocido como celdas Grätzel, en busca de nuevas fuentes de energía renovable, alternativas a las fuentes convencionales que transforman la energía solar en energía eléctrica, usando una energía renovable y limpia, además de tener un menor costo en comparación con las celdas solares convencionales (silicio).

El principal material utilizado en este trabajo es un coloide de dióxido de titanio  $TiO_2$ , sintetizado en el laboratorio por el método sol-gel, usándolo como capas de bloqueo- en inglés blocking layers, además de usarlo como el electrodo de trabajo (pasta). La capa de bloqueo es una película que se adiciona en la celda, entre la cara conductora del sustrato  $FTO$  y el semiconductor  $TiO_2$  o electrodo. La intención es mejorar la eficiencia de la celda Grätzel, contribuyendo a la investigación sobre este material a nivel mundial.

Este trabajo de investigación consta de cinco partes: introducción, fundamento teórico, parte experimental, resultados y caracterizaciones de las celdas con diversos equipos, discusiones y conclusiones.

## RESUMEN

Las celdas solares de dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) están conformadas por capas superpuestas, cada una tiene un función determinante y específico en el funcionamiento de la celda. Estas son: el electrodo de trabajo constituido por el semiconductor, el sensibilizador (colorante), el electrolito (cupla redox  $I^- / I_3^-$ ) y el contraelectrodo. El semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) es una capa nanoporosa sintetizada sobre un *sustrato conductor* FTO, cuyo espesor está en la escala micrométrica ( $\mu\text{m}$ ), luego este semiconductor se sensibiliza con el colorante para ello el semiconductor es impregnado por el colorante orgánico (D7). El contraelectrodo es una capa de platino Pt sobre un sustrato conductor. El electrodo se unirá al *contraelectrodo* por medio de sujetadores y entre ambos se colocará el *electrolito*. En este trabajo de investigación se coloca una capa de bloqueo (capa de  $\text{TiO}_2$ ) un película delgada entre el sustrato conductor FTO y el electrodo, esta capa de bloqueo es una capa más compacta en comparación con la capa  $\text{TiO}_2$  del electrodo que es más porosa. Esta capa de bloqueo tiene un espesor en la escala nanométrica ( $\text{nm}$ ).

La capa de bloqueo se preparó mediante la técnica de *Rociado Pirolítico de una solución de dióxido de titanio* sobre el sustrato conductor FTO. Para la preparación de la *solución de dióxido de titanio*, se usó el método sol – gel, consiguiendo un coloide de  $\text{TiO}_2$ , el espesor de la capa de bloqueo se controla por el número de pasadas que se pueden realizar al esprayar al realizar el rociado pirolítico. Estas partículas fueron caracterizadas preliminarmente mediante: Difracción de rayos X para conocer la estructura cristalina presente en la muestra, Light Scattering para conocer el tamaño y su distribución de las partículas. Además se realizaron micrografías mediante MEB para conocer el espesor de la capa de bloqueo y observar la morfología de la superficie de la capa de bloqueo y del electrodo semiconductor nanoporoso. Los electrodos de  $\text{TiO}_2$  preparados por el método de doctor blade luego fueron sinterizados, para después ser sensibilizados usando una solución etanólica del colorante D7. Estas películas pigmentadas fueron caracterizadas por FTIR (infrarrojo).

Las celdas se caracterizaron con su curva Corriente versus Voltaje para determinar: factor de forma, voltaje de circuito abierto, corriente de corto circuito, voltaje de máxima potencia, corriente de y principalmente la eficiencia de la celda Grätzel. El principio de funcionamiento de la celda está dada por el efecto fotovoltaico, cuando la radiación solar (luz) cae sobre la celda, el fotón choca con la molécula de colorante, esto le da energía suficiente para excitarlo y hacer que el electrón pueda escapar de la molécula del colorante y pasar al semiconductor  $\text{TiO}_2$ , cuando esto ocurre, se crea un flujo de electrones ( $e^-$ ). Entonces el electrolito líquido Yoduro/Triyoduro ( $I^- / I_3^-$ ) regenera al colorante con uno de sus propios electrones, los electrones viajan y crean un circuito eléctrico, que acciona un dispositivo. La curva I-V muestra que la celda solar tiene un óptimo desempeño para un espesor aproximado de 90  $\text{nm}$  de la capa de bloqueo.

## ABSTRACT

Solar cells Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) are made up of overlapping layers, each has a specific and crucial role in the functioning of the cell. These are: the working electrode consisting of the semiconductor, the sensitizer (dye), the electrolyte (redox couple  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ) and the counter electrode. The semiconductor ( $\text{TiO}_2$ ) is a nanoporous layer synthesized on conductive FTO substrate, whose thickness is in the micrometer scale (micron), then the semiconductor is sensitized with the dye to the semiconductor it is impregnated with organic dye (D7). The counter electrode is a platinum layer on a conductive substrate Pt. Will bind to the counter electrode by means of fasteners and between the electrolyte is placed. In this research a blocking layer (layer of  $\text{TiO}_2$ ) A conductive thin film between the substrate and the FTO electrode, the barrier layer is a seamless layer compared with  $\text{TiO}_2$  layer is more porous electrode is placed. This blocking layer has a thickness in the nanometer scale (nm).

The blocking layer was prepared by Pyrolytic Spray Technique a solution of titanium dioxide on the FTO conductive substrate. For preparation of the titanium dioxide solution, the sol used method - gel, obtaining colloid of  $\text{TiO}_2$ , the thickness of the barrier layer is controlled by the number of passes that can be made to perform the esprayar the pyrolytic spray. These particles were preliminarily characterized by: X-ray diffraction to determine the crystal structure in the sample, Light Scattering to determine the size and distribution of particles. Besides using SEM micrographs were made for the thickness of the blocking layer and observing the morphology of the surface of the barrier layer and the nanoporous semiconductor electrode. Electrodes of  $\text{TiO}_2$  prepared by the doctor blade method were then sintered, then be sensitized using an ethanol solution of the dye D7. Such pigmented films were characterized by FTIR.

The cells were characterized with its current versus voltage curve to determine: shape factor, open circuit voltage, short circuit current, maximum power voltage, current and efficiency mainly Grätzel cell. The principle of operation of the cell is given by the photovoltaic effect, when solar radiation (light) falls on the cell, the photon hits the dye molecule, this gives you enough to arouse energy and make that the electron can escape the dye molecule and the semiconductor  $\text{TiO}_2$  happen when this occurs, a flow of electrons ( $\text{e}^-$ ) is created. Then the liquid electrolyte Iodide / Triiodide ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ) regenerates the dye having one of their own electrons, the electrons travel and create an electrical circuit, which drives a device. Curve I-V shows that the solar cell has an optimum performance for a thickness of 90 nm of approximately blocking layer

## ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
ÍNDICE.....	3
LISTA DE SÍMBOLOS.....	5
LISTA DE ABREVIATURAS.....	6
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Energía renovable.....	7
1.1.1. Energía solar.....	7
1.1.2. La Luz Solar.....	8
1.1.3 La importancia sobre la investigación sobre celdas Grätzel.....	10
1.2. Reseña Histórica.....	11
CAPITULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO.....	14
2.1. CONFIGURACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS (DSC).....	14
2.1.1. COMPONENTES DE UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA.....	15
2.1.1.1. Sustratos para la Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante.....	15
2.1.1.2. Capas de bloqueo (blocking layers).....	16
2.1.1.2. 1. Proceso Sol-Gel.....	17
2.1.1.2.2. Rociado Pirolítico.....	20
2.1.1.3. Semiconductor.....	22
2.1.1.4. El Colorante.....	24
2.1.1.4.1. Colorantes orgánicos.....	25
2.1.1.5. Electrolito (redox mediador).....	28
2.1.1.5. 1. El Solvente.....	30
2.2. FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA.....	31
2.2.1. Absorción de la luz.....	34
2.2.2. Separación de cargas.....	36
2.2.3. Transporte de carga.....	38
2.2.4. Recombinación de la Carga.....	41
CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL.....	42
3.1. Síntesis del electrodo de Dióxido de Titanio.....	42
3.1.1. Preparación de la solución de Dióxido de Titanio.....	42
3.2. Elaboración de los capas de bloqueo de TiO <sub>2</sub> .....	43
3.3. Preparación de películas de TiO <sub>2</sub> en sustratos conductores.....	44
3.4. Preparación del colorante y sensibilización.....	45
3.5. Preparación del electrolito.....	46
3.6. Preparación del contra electrodo.....	46

3.7. Ensamblaje de la celda.....	46
3.8. Técnicas de caracterización del coloide.....	47
3.8.1. Light Scattering (dispersión de luz).....	47
3.8.2. Características estructurales rayos-X.....	48
3.9. Técnicas de caracterización de la capa de bloqueo.....	49
3.9.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	49
3.10. Técnicas de caracterización de la celda Grätzel.....	51
3.10.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	51
3.10.2. Caracterización Corriente-Voltaje.....	53
3.10.2.1 Parámetros generales.....	56
3.10.2.2 Método de resistencia variable.....	57
 CAPITULO IV: RESULTADOS.....	 60
4.1. Caracterización del coloide.....	60
4.1.1. Caracterización de Light Scattering.....	60
4.1.2. Difracción de rayos X.....	61
4.2. Caracterización de la capa de bloqueo.....	61
4.2.1. Medida de los espesores con microscopio de barrido electrónico (MEB).....	61
4.2.2. Caracterización de la superficie de la capa de bloqueo con microscopio de barrido electrónico (MEB).....	63
4.3. Caracterización de la película del electrodo $\text{TiO}_2$ .....	66
4.4. Caracterización de la Celda Grätzel de $\text{TiO}_2$ sensibilizada con D7.....	66
4.4.1 Caracterización infrarroja FTIR.....	68
4.4.2. Caracterización de la celda ensamblada con la curva Corriente-Voltaje.....	69
 CAPITULO V: DISCUSIONES Y CONCLUSIONES.....	 72
5.1. DISCUSIÓN.....	72
5.2. CONCLUSIONES.....	76
 CAPITULO VI: BIBLIOGRAFÍA.....	 77

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_{redox}$	: Energía del par redox
$F(E)$	: Distribución de Fermi Dirac
$h\nu$	: Iluminación de luz (fotones)
$h$	: Constante de Planck
$\eta$	: Eficiencia de absorción.
$\eta$	: Eficiencia de inyección
$\eta$	: Eficiencia de colección
$I_{sc}$	: Corriente de corto circuito.
$FF$	: Factor de Forma.
$F$	: Constante de Faraday
$J_{sc}$	: Corriente de corto circuito sobre área.
$Ox$	: Oxidación
$P_{max}$	: Potencia máxima
$P_{out}$	: Potencia de salida
$Red$	: Reducción
$qe$	: 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
$U_{redox}^0$	: Potencial redox estándar
$\nu$	: Frecuencia
$\Gamma^-$	: Yoduro
$I_3^-$	: Triyoduro
$e^-$	: Electrón
$TiO_2$	: Dióxido de Titanio
$Ru$	: Rutenio
$ZnO$	: Óxido de Zinc

## LISTA DE ABREVIATURAS

- AM 1.5 : Masa de aire 1.5, del inglés Air Mass 1.5.
- DSC : Celda solar sensibilizada del inglés Dye Sensitized Solar Cell.
- FTO : Óxido de estaño dopado con Flúor, del inglés Fluorine doped Tin Oxide
- ITO : Óxido de Indio Dopado con Estaño del inglés Indium doped Tin Oxide
- HOMO : Orbital molecular ocupado más alto, del inglés highest Occupied Molecular Orbital.
- LUMO : Orbital molecular desocupado más bajo, del inglés Lowest Un occupied Molecular Orbital.
- FTIR : Infrarrojo por transformada de Fourier, del inglés Fourier Transform Infra-Red.
- IPCE : Eficiencia de conversión en corriente eléctrica del fotón incidente del inglés, Incident Photon Current Efficiency
- MEB : Microscopia electrónica de barrido.
- UV-VIS : Ultravioleta Visible.
- MPN : metoxypropionitrilo del inglés methoxypropionitrile
- $V_{MPP}$  : Voltaje en el punto de potencia máxima, del inglés Voltaje in the Maximun Power Point.
- $I_{MPP}$  : Corriente en el Punto de Potencia Máxima, del inglés Current in the Maximun Power Point.

## **CAPITULO I: INTRODUCCIÓN**

### **1.1. Energía Renovable**

El consumo mundial actual de energía es de aproximadamente  $4.1 \times 10^{20}$ J, lo que equivale a una potencia continua de 13TW. Se proyecta que la demanda energética global va a ser más del doble (30TW) en el año 2050 y más del triple (46TW) para finales del siglo [1].

Además teniendo en cuenta que la mayor fuente de energía en el mundo, en este momento, son los combustibles fósiles, siendo un recurso escaso, y habiendo una dependencia hacia ciertos países que poseen las reservas mundiales, se hace necesario la investigación en fuentes energéticas alternativas. Por otro lado el efecto adverso que ocasiona su uso como la polución, lo cual amenaza a la salud, incluyendo a los gases de efecto invernadero responsables del cambio climático.

La energía renovable se obtiene de fuentes naturales que son virtualmente inagotables, unas por la inmensa cantidad de energía que contienen y otras porque son capaces de regenerarse por medios naturales [2].

Las fuentes renovables de energías en la actualidad representan el 20 % del consumo mundial de electricidad, siendo el 90% de ellas de origen hidráulico. El resto se consume en forme muy marginal, como sucede con la energía aprovechada a partir de biomasa (5.5%), con la energía geotérmica (1.5%), eólica (0.5%) y solar (0.05%) [2]. No obstante nuestra capacidad de utilización de estas energías depende de la densidad de energía de cada una de las varias fuentes, su localización y la extensión con la que puede explotarse económicamente y sin alterar el clima y el entorno ecológico [3].

#### **1.1.1. Energía solar**

La energía solar es una fuente de energía limpia, abundante y renovable. Se estima que la Tierra recibe cada año una cantidad de energía del Sol equivalente a 1000 veces el consumo mundial de energía [3]. La irradiancia directa normal (o perpendicular a los rayos solares) fuera de la atmosfera recibe el nombre de constante solar y tiene un valor medio de  $1,354 \text{ W/m}^2$  (que corresponde a un valor

máximo en el perihelio de  $1,395W/m^2$  y un valor mínimo en el afelio de  $1,308 W/m^2$ ) [2].

La irradiación en el sur de la región andina en la superficie terrestre es superior a  $1,000 W/m^2$ .

El aprovechamiento del calor y la energía que proceden del Sol depende de la tecnología que se usa para su propósito. La forma más simple, explorada al comienzo de la década de los ochenta, consistió en la concentración del calor de los rayos solares mediante espejos y en reflejar la radiación sobre un punto. Esta energía térmica concentrada se utiliza para generar vapor de agua que acciona una turbina y produce electricidad. En la actualidad el gran impacto es el aprovechamiento de la energía solar, esto es el uso de dispositivos fotovoltaicos. La razón principal radica no en la cantidad de energía producida sino en el hecho de que las celdas fotovoltaicas son silenciosas, no contaminantes y generan electricidad en aquellas áreas donde no existe otra forma de generar electricidad. Debido a su flexibilidad, los paneles fotovoltaicos pueden ofrecer oportunidades únicas para salud, educación, comunicación, agricultura, alumbrado y suministro de agua en áreas rurales. El diseño, la construcción y el manejo de edificios eficientes en energía con bajo impacto ambiental es un reto de gran actualidad.

El Perú puede aprovechar la radiación solar con mayor disponibilidad en casi todo el territorio gracias a su geografía, ya que por su proximidad a la línea ecuatorial y su gran altura sobre el nivel del mar, reciben una radiación solar muy fuerte que puede alcanzar una energía diaria equivalente al quemado de dos kilos de madera (es decir, leña) por metro cuadrado [2]. Una de las desventajas de la energía solar es ser una fuente energética inestable, ya que su flujo oscila según las estaciones del año. Otra desventaja, la instalación de paneles fotovoltaicos (convencional "silicio") tienen un alto costo, lo cual desanima a muchos consumidores. Pero la disponibilidad es bastante grande y bastante uniforme durante todo el año comparado con otros países, lo que hace atractivo su uso. El problema es transformar con un costo razonable esta energía solar en energía útil como para calentar agua, secar productos, cocinar, o electrificar un ambiente [4].

En el presente trabajo de investigación se busca conseguir un tipo de celda solar más económica.

### 1.1.2. La luz solar

En el más amplio sentido, la luz solar es el espectro total de radiación electromagnética proveniente del Sol. En la tierra, la luz solar es filtrada al pasar la atmósfera [1]. Esto ocurre usualmente durante las horas consideradas como día. Cerca de los polos geográficos, durante el verano, ocurre también en las horas de la noche, mientras que en el invierno la luz solar puede simplemente no llegar a estas zonas.

En cuanto a la composición de la luz solar, el espectro de radiación electromagnética golpea la atmósfera terrestre con una longitud de 100 a 10<sup>6</sup> nm (nanómetros) y puede ser dividido en cinco regiones por orden creciente de longitud de onda [1]:

- Ultravioleta C o rango UVC: se expande en el rango de 100 a 280 nm. El término ultravioleta se refiere a que la radiación está en una frecuencia mayor a la de la luz violeta, es invisible al ojo humano. Debido a la absorción y reflexión de la atmósfera solo una pequeña cantidad llega a la superficie de la tierra o litósfera. Este espectro de radiación tiene propiedades germicidas, por lo cual es usada en lámparas y para la depuración del agua.
- Ultravioleta B o rango UVB: se extiende entre 280 a 315 nm. Una gran parte de ella también es absorbida por la atmósfera. Junto a la UVC es responsable de las reacciones fotoquímicas que conllevan la producción de la capas de ozono.
- Ultravioleta A o rango UVA: se extiende de 315 a 400 nm. Ha sido tradicionalmente considerada menos dañina para el ADN.
- Rango visible o luz: se extiende entre 400 y 700 nm. Como su nombre indica, es el rango visible al ojo humano en forma natural.

- Infrarroja: se extiende entre 700 nm a 1 mm . Esta radiación es la principal responsable del calentamiento o calor que proporciona el sol

### **1.1.3 La importancia sobre la investigación sobre las celdas Grätzel**

Es conocida la importancia creciente que tiene el empleo de las fuentes renovables de energía debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y a los daños medioambientales que produce el ritmo actual del consumo de estos. La conversión directa de la radiación solar se destaca por ser esta fuente, la más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable [2]. La energía fotovoltaica, o sea, la transformación directa en energía eléctrica a través del uso de las celdas solares, reviste gran importancia futura y resulta muy atractiva. Por todo lo anterior, las celdas solares, elemento clave en los sistemas fotovoltaicos, son intensamente investigadas [5-10]. 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 unas 10000 veces más que el consumo de energía del ritmo actual del mundo [1,5]. Aun considerando este progreso, el costo de los sistemas fotovoltaicos sigue siendo elevado, su rendimiento no supera el 16% y la aplicación está sujeta a la intermitencia de la radiación solar. A pesar de estas barreras, el progreso de la industria fotovoltaica continúa con perspectivas razonables al mismo tiempo que se espera una reducción de los costes de producción. La eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas puede igualmente realizarse mediante energía solar y materiales catalíticos apropiados. Particularmente, en esta área se requiere el desarrollo de materiales semiconductores que sean más eficientes y estables que los convencionales de dióxido de titanio [3].

La importancia que tiene las celdas Grätzel son: un menor costo en comparación con las celdas convencionales, debido a que no se requiere altas temperaturas en su fabricación y sus componentes no contaminan el medio ambiente.

## 1.2. Reseña Histórica.

El efecto fotovoltaico fue atribuido por primera vez, en 1839, al físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, sin embargo, no fue hasta 1884 cuando Charles Fritts construyó la primera celda fotovoltaica, recubriendo un semiconductor de selenio con una fina capa de oro, formando las primeras uniones p-n. Este pequeño dispositivo sólo tenía una eficiencia del 1%. Russell Ohl patentó la moderna celda solar en 1946 [3,5-10].

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 siguen produciendo importantes avances [5]. Actualmente, podemos hablar ya de tres generaciones de celdas solares:

### ▪ Primera generación.

El dispositivo consiste en una gran superficie de silicio, formada por una única capa de uniones p-n, la cual es capaz de generar electricidad usando el espectro visible de la luz solar. Las celdas solares de silicio se encuentran entre las más difundidas en la actualidad, constituyendo cerca del 82% del mercado fotovoltaico [11,12]. Estas comenzaron a desarrollarse en 1954 con una eficiencia inicial de un 6% [13]. Con este tipo de celdas, a escala de laboratorio, se ha alcanzado una eficiencia record para este material de un 24.7% utilizando silicio monocristalino [11]. Pero su costo, debido al proceso de elaboración, es muy elevado.

### ▪ Segunda generación.

Se basa en múltiples capas de uniones p-n. Cada capa está diseñada para absorber una longitud de onda mayor de la luz, incrementando la producción de electricidad y por tanto, la eficiencia. Por ejemplo, las basadas en multiuniones de compuestos III-V han logrado alcanzar eficiencias superiores al 30% [7]; las celdas confeccionadas en base a cobre, indio y selenio (CIS o CIGS cuando es añadido galio) y sus aleaciones, han alcanzado una eficiencia de 18.8% [13], mientras que las basadas en la unión  $CdTe/CdS$  han alcanzado eficiencias superiores a un 16% [14,15]. Estos resultados se han logrado a escala de

laboratorio. Por otra parte, los paneles solares comerciales en base a celdas de silicio presentan ya cerca de un 15% de eficiencia [16], mientras que los basados en celdas de *CdTe/CdS* alcanzan eficiencias de 8-9% [16,17]. El resto de los materiales para celdas solares aquí mencionados (usados fundamentalmente a escala de laboratorio) son en general muy costosos y no se encuentran ampliamente difundidos a escala comercial para aplicaciones terrestres [11], aunque se ha reportado el diseño de paneles en base a celdas de multiuniones (producciones de pequeña escala) con eficiencias de 10.4% [11].

#### ▪ Tercera generación.

Esta generación es muy diferente de las otras dos. El semiconductor no se apoya sobre las uniones p-n tradicionales para separar las cargas eléctricas fotogeneradas. Las celdas solares fotoelectroquímicas, constituyen otra variante en la conversión fotovoltaica. Estas celdas basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito. La interfaz electrolito-semiconductor es muy fácil de formar (basta con ponerlos en contacto) lo que constituye una ventaja frente a otras uniones sólidas y supone un abaratamiento de los costos en el diseño de celdas solares. Los estudios relacionados con este tipo de celda tomaron un gran auge en la pasada década del 70, ya que representaba una alternativa ante una crisis energética mundial. Utilizando celdas fotoelectroquímicas se lograron alcanzar eficiencias de 15-17% en la conversión fotovoltaica [18,19]. Sin embargo, la aplicación a gran escala de esta interfaz como alternativa energética no fue posible, ya que los semiconductores idóneos para el aprovechamiento de la energía solar suelen degradarse con relativa rapidez en contacto con electrolitos. Los electrolitos no acuosos resultan algo más estables, pero disminuye sensiblemente la eficiencia de las celdas [20]. Los óxidos semiconductores resultan ser mucho más resistentes a la corrosión [20], pero por presentar una banda prohibida (“gap”) relativamente ancha, solo aprovechan una parte muy pequeña del espectro solar.

El avance en este campo se produjo cuando en 1991 en los Laboratorios de la Universidad de Lausanne en Suiza los profesores investigadores *Michael Grätzel* y *Brian O'Regan* provocaron una revolución en la utilización de las celdas fotoelectroquímicas, utilizaron un electrodo poroso de  $\text{TiO}_2$

nanocristalino que recubrieron con una monocapa de un compuesto orgánico con rutenio que actúa como sensibilizador [21]. Esta monocapa, a diferencia del  $\text{TiO}_2$ , es capaz de absorber un rango amplio del espectro solar y a partir del estado excitado transferir electrones hacia el  $\text{TiO}_2$ . El electrolito utilizado contiene el par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  en un solvente orgánico. Han logrado eficiencia de conversión mayor que 10%, a un costo muy inferior al de otros dispositivos fotovoltaicos de similar eficiencia [22]. Estos resultados han despertado gran interés en la comunidad científica y en la industria de materiales fotovoltaicos. Ya existen relojes comerciales que se abastecen de energía solar por medio de una celda de Grätzel [23]. Estas celdas, teniendo en cuenta su buen funcionamiento en niveles de radiación relativamente bajos, también han sido aplicadas en ventanas y vitrales en combinación y sustituyendo a elementos arquitectónicos [16,23] donde constituyen la fuente de abastecimiento energético de baños y anuncios electrónicos en estanterías de mercados. Las celdas solares convencionales requieren, para su mejor funcionamiento, materiales de gran pureza y cristalinidad, ya que esto facilita el transporte de los portadores disminuyendo las pérdidas debidas a recombinaciones de estos en impurezas o defectos estructurales. La obtención de materiales con estas características es un procedimiento costoso por las tecnologías sofisticadas y altas temperaturas que es necesario emplear. Sin embargo, la producción de energía eléctrica a partir de la luz solar requiere el desarrollo de celdas solares eficientes de menor costo que el logrado en la actualidad, pues la explotación de los combustibles fósiles aún es económicamente más rentable.

## CAPITULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. CONFIGURACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS (DSC)

En contraste con los sistemas convencionales, en los que el semiconductor asume tanto la tarea de absorción de la luz y el transporte de portadores de carga, las dos funciones están separadas en una celda Grätzel.

La DSC está conformada por un sustrato conductor, un semiconductor, un colorante, un electrolito con un par redox y un contraelectrodo (Ver figura N° 1). Cada uno de los componentes tienen funciones específicas en las celdas Grätzel. Todos estos componentes han recibido investigación a fondo durante las últimas décadas, donde se ha buscado optimizar cada uno de estos, para mejorar la eficiencia global en la celda solar. En este trabajo tenemos componentes definidos y fijos, como son: el semiconductor, una capa mesoporosa y nanoestructurada de  $TiO_2$ ; el sensibilizador colorante *D7*; el electrolito  $I^-/I_3^-$ ; el sustrato conductor *FTO*, y el contraelectrodo Platino *Pt*. Se colocó una película delgada de  $TiO_2$ , entre el sustrato conductor *FTO* y el semiconductor  $TiO_2$ . Esta película delgada se denomina Capa de Bloqueo (del inglés "Blocking layers") cuyo espesor está en la escala nanométrica. En este trabajo nos orientamos a encontrar un espesor óptimo que determine una eficiencia de mejor rendimiento.

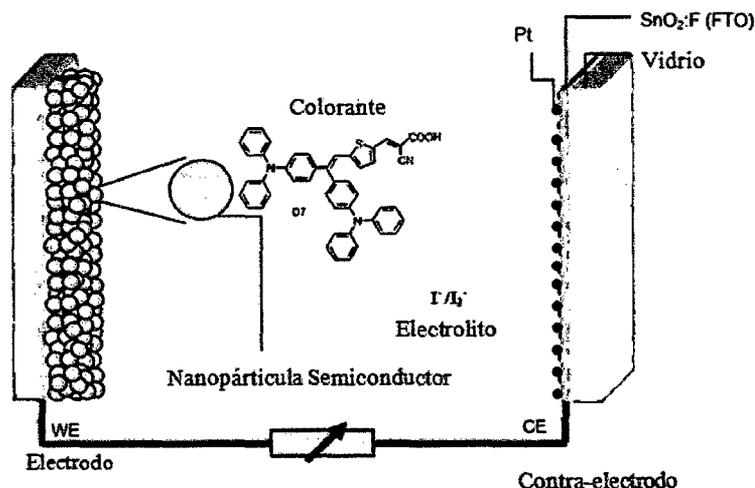


Figura N° 1. Esquema de una celda Solar Grätzel con los componentes [25].

### 2.1.1. COMPONENTES DE UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA

La celda Grätzel está compuesta de una serie de componentes y cada una de ellas tienen una función específica y fundamental en el funcionamiento de la celda solar. En la figura N° 2 se muestra la superposición de los componentes.

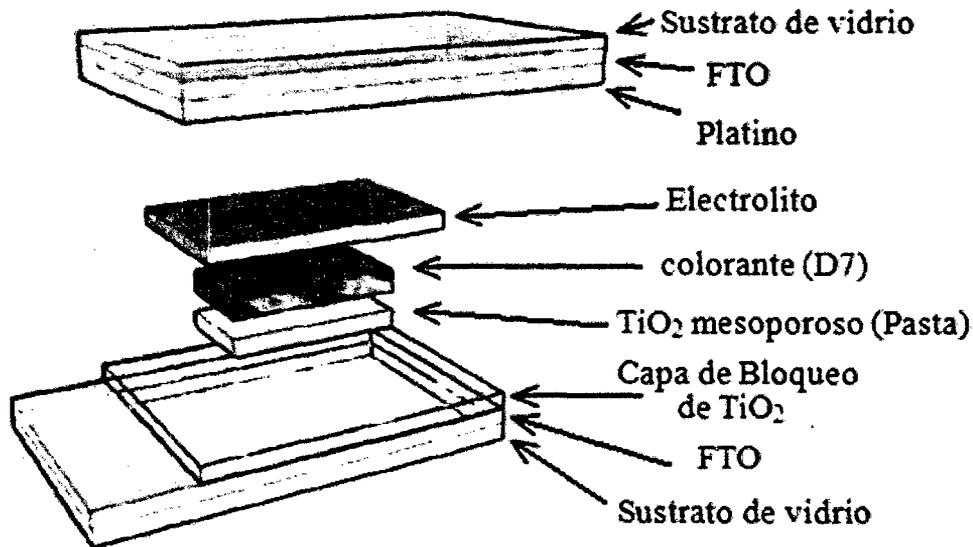


Figura N° 2. Modelo de la superposición de cada componente de la celda Grätzel de  $TiO_2$  sensibilizado con el colorante D7, con una película delgada extra (la Capa de Bloqueo) [26].

#### 2.1.1.1. Sustratos para las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante

La estructura del modelo de superposición de la DSC incluye dos sustratos de vidrio conductor transparente como se observa en la Figura N°2. Uno de los requisitos para los sustratos es una baja resistencia de la película que debe ser independiente de la temperatura y resistente a las altas temperaturas (450 a 520°C) utilizados para el proceso de sinterización de la capa de  $TiO_2$ . Por otra parte, es necesario, una alta transparencia a la radiación solar en la región visible-IR. La resistencia de película típica de la TCO utilizado es de (5-15)  $\Omega/\square$ , cuando se utiliza "ohmios por cuadrado", Ambos, óxido de Indio dopado con Estaño ( $In: SnO_2$ , ITO) y óxido de Estaño dopado con Flúor ( $F: SnO_2$ , FTO) se han empleado, sin embargo, debido a la pobre estabilidad térmica de las capas de vidrio ITO, el FTO es el sustrato preferido para la realización de la aplicación en celdas solares sensibilizadas con colorante.

Las capas de óxido semiconductor también pueden ser depositadas sobre una variedad de sustratos, incluyendo polímero o plásticos. Las ventajas de tales DSC son el bajo peso, la flexibilidad y los posibles métodos de preparación industrial como rollo a rollo de impresión. Las desventajas de los sustratos de plástico incluyen la tolerancia muy limitada a altas temperaturas (máx. 150 a 160 °C), comparativamente mayor resistencia de la lámina ( $60 \Omega/\square$ , para ITO - PET), y la permeabilidad de los plásticos a la humedad [27].

#### 2.1.1.2. Capas de bloqueo (blocking layers)

Esta investigación se centra en la interfase entre el electrodo (semiconductor  $TiO_2$ ) y el FTO del sustrato, pues siendo el  $TiO_2$  una capa mesoporosa, al estar en contacto con el FTO quedan lugares en los que no hay un buen contacto entre dichos componentes de la celda y el electrón que se propaga por el semiconductor, el cual termina recombinándose antes de llegar al FTO del sustrato [26]. En este trabajo de investigación se ha propuesto emplear la capa de bloqueo (del inglés blocking layers) con el propósito de suprimir la recombinación entre el interfase semiconductor/FTO del DSC basado en  $TiO_2$  como se muestra en la figura N° 3. Esto implica la inserción de una película ultra fina de  $TiO_2$  entre las interfases de semiconductor ( $TiO_2$ )/FTO. La capa aislante actúa como una barrera física para evitar el contacto directo entre electrodo (pasta)  $TiO_2$  y sustrato conductor F:  $SnO_2$ . Esta capa debe tener el espesor apropiado con el fin de mantener la eficiencia de tunelización de los electrones de que se transportan por el  $TiO_2$  que pasan al F:  $SnO_2$ . Esta idea parece razonable para la supresión de la recombinación interfacial. La capa de bloqueo se obtuvo usando la técnica del Rociado Piroclítico. El espesor de la capa de bloqueo de  $TiO_2$  fue controlado por el número de ciclos o pasadas con el rociador.

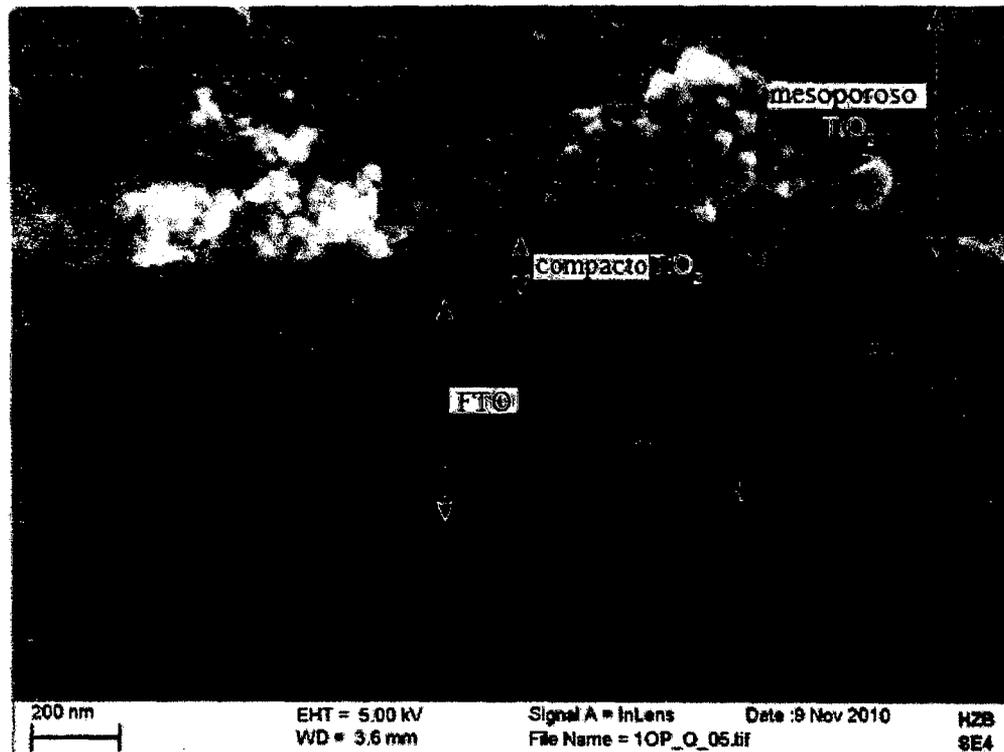


Figura N° 3. Sección transversal del SEM de la capa de  $TiO_2$  compacta entre el vidrio conductor FTO y el electrodo de  $TiO_2$  mesoporoso [27].

Con el fin de evitar pérdidas en la eficiencia, debida a la recombinación del electrón que se propaga por la estructura mesoporosa del  $TiO_2$  hacia el electrolito, se deposita una capa más compacta de  $TiO_2$  que denominamos capa de bloque, como se ha mencionado anteriormente. Se ha encontrado que la inyección de un electrón del colorante en estado excitado hacia el semiconductor se realiza en muy poco tiempo, pero el tiempo que requiere el electrón para alcanzar los electrodos es del mismo orden de magnitud del tiempo requerido para recombinarse con el electrolito. En líneas punteadas se muestran los procesos que representan pérdidas del electrón antes de que complete su recorrido hasta el electrodo. Estas pérdidas incluyen el decaimiento del colorante de su estado excitado (\*) al estado base, y la recombinación del electrón inyectado con los cationes del colorante y/o con el electrolito.

La recombinación al electrolito se puede disminuir por medio de la capa bloqueante, ya que una vez inyectados los electrones en el semiconductor nanoporoso se busca que, al colocar una capa más densa del mismo semiconductor, los electrones no

tengan ningún impedimento para continuar con su propagación, pero se disminuye considerablemente los espacios ocupados por el electrolito. Una vez que el electrón se ha difundido a cierta profundidad por el semiconductor, ya no se requiere gran cantidad de poros.

Se investigó el efecto de la capa de  $TiO_2$  compacta en la recombinación interfásial promedio de las mediciones con el método de resistencia variables para determinar la relación entre el voltaje y corriente eléctrica para determinar la curva V-I. Esta medición proporciona una investigación directa sobre la influencia en la eficiencia de la celda Grätzel. El resultado debe ser prometedor. La capa de bloqueo debería mejorar todos los parámetros de la celda, incluyendo el voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), la corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ), el  $FF$ , y la eficiencia de conversión. Las mejoras en  $V_{OC}$  y  $FF$  son evidencia directa de la supresión de la recombinación interfásial semiconductor/FTO.

#### 2.1.1.2. 1. Proceso Sol-Gel

El método de sol-gel es empleado para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es un método económico y relativamente fácil. Un sol es una *suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida*, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Y un gel es una *red de material sólido contenido un componente líquido*, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso. Con ello se consiguen un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y buena resistencia térmica a baja temperatura comparada con los métodos tradicionales, más energéticos. Este método también permite desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvo con unos tamaños de partícula nanométrico [29].

Los precursores usados en la preparación del “sol” son sales metálicas inorgánicas y, más frecuentemente, compuestos metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico sol-gel, como se muestra en la figura N° 4, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal, o “sol”; normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizadores. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son

tan pequeñas, de 1 a 1000 *nm*, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulómbicas y estéricas; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica, el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores [30]. La transformación del sol a gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas y la obtención de películas finas sobre un sustrato. Cuando el “sol” se coloca en un recipiente, preferentemente de vidrio, se forma un “gel húmedo” que con un secado y un tratamiento térmico posterior se convierte en un polvo cerámico [30].

En este trabajo se sintetizó  $TiO_2$ , fase anatasa principalmente, utilizando el método de sol-gel. Además se realizó una adecuada descripción del proceso para garantizar su control y por lo tanto la reproducibilidad del mismo, garantizando así la obtención de las propiedades deseadas del producto. Se caracterizó por Light Scattering, difracción de rayos X, y de los grupos funcionales presentes en el sol. A pesar de no tener un ambiente totalmente controlado, en humedad y temperatura, los resultados obtenidos permitieron realizar un estudio de la formación de las partículas en el seno del sistema.

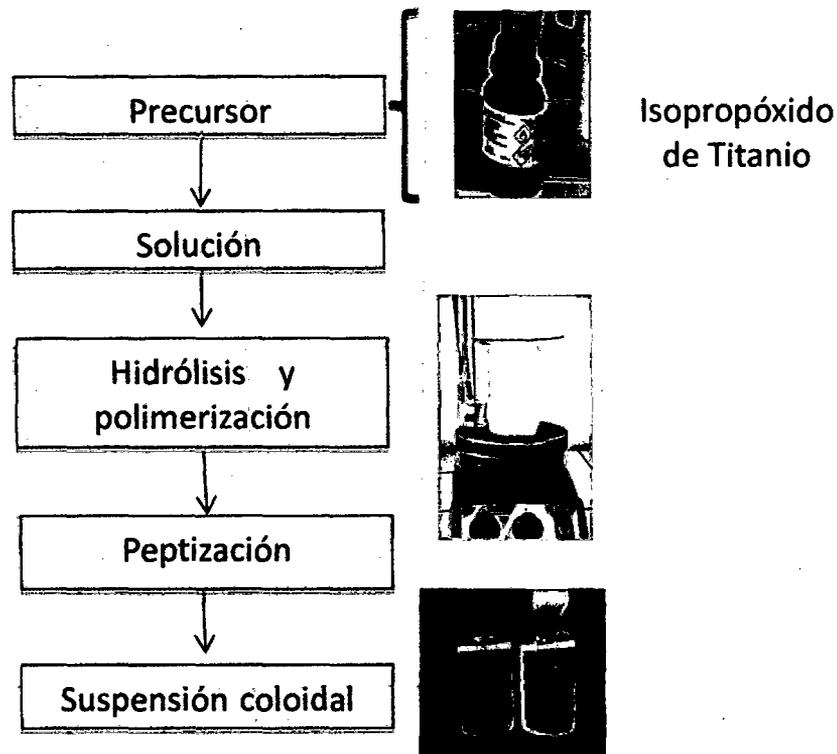


Figura N° 4. Esquema del metodo sol-gel para conseguir la suspension coloidal del Titanio.

#### 2.1.1.2.2. ROCIADO PIROLÍTICO

Esta técnica consiste básicamente en la pulverización de una solución que contiene los iones metálicos del óxido que se quiere producir sobre un sustrato que está a una temperatura relativamente elevada. El precursor del material a ser fabricado se disuelve generalmente en agua o alcohol. Esta solución, denominada solución precursora, se transforma en partículas finísimas mediante un nebulizador formando una especie de nubecilla; la solución nebulizada se transporta hacia el sustrato caliente con ayuda de un gas portador (por ejemplo aire comprimido u oxígeno), de tal manera que llega al sustrato en forma de pequeñas gotas como se muestra en la figura N° 5. La pirólisis se produce en la superficie caliente del sustrato dando lugar a un recubrimiento delgado como producto de la descomposición del compuesto químico por acción del calor [31].

Esta técnica hizo posible la formación de las capas de bloqueo. El control del espesor de las capas de bloqueo se realizó mediante el número de pasadas o barridos de la solución sobre del superficie del FTO del sustrato.

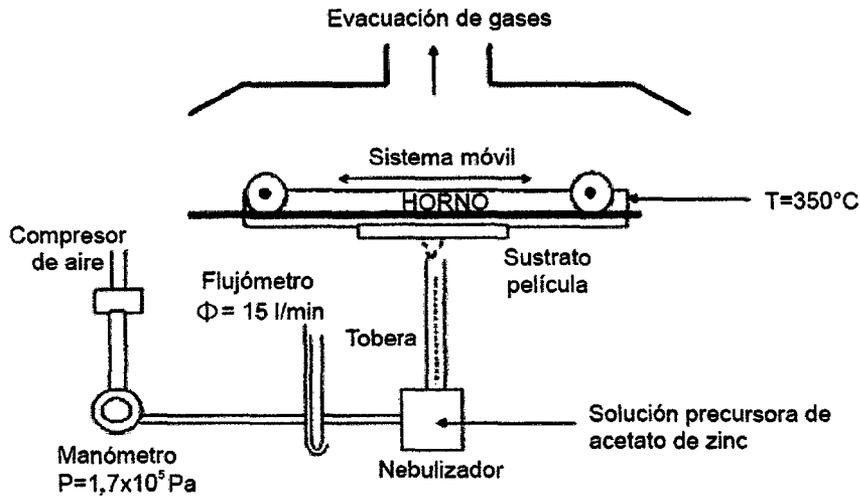


Figura N°5. Esquema del sistema de fabricación de recubrimientos delgados por rociado Pirolítico [32].

Las películas de capa de bloqueo de  $\text{TiO}_2$  pueden ser preparados con diferentes temperaturas en la superficie de sustrato conductor (FTO), temperaturas de  $220^\circ\text{C}$ ,  $260^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  y hasta de  $350^\circ\text{C}$  [33], como se muestra el Figura N° 6 la solución sale gracias a la presión que se aplica al fluido, y luego se dirige al sustrato caliente mientras este se mueve horizontalmente. En este trabajo de investigación la temperatura que se fijo fue  $250^\circ\text{C}$ . Los otros parámetros: Presión del aire comprimido fue de 25 Bar. Velocidad del carrito que desplaza el sustrato caliente es de 8 cm/s.

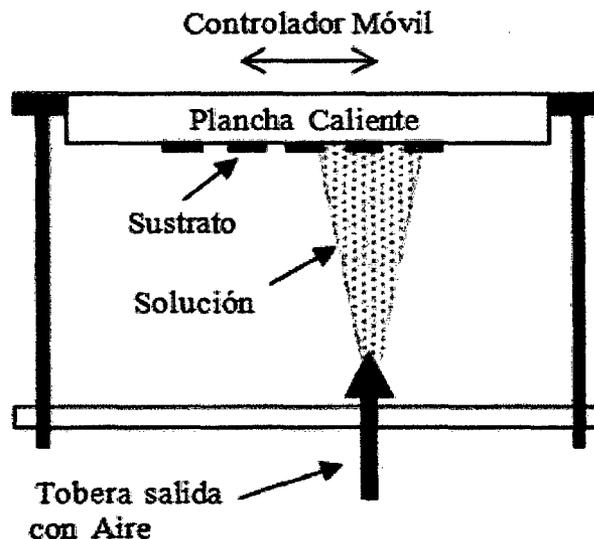


Figura N° 6 Esquema del proceso de rociado Pirolítico con una solución coloidal de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato conductor [33].

### 2.1.1.3. Semiconductor

#### Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un sólido inorgánico de color blanco, insoluble en medio acuoso, y no tóxico. Puede presentar fotoactividad, es químicamente inerte, y se fabrica en grandes cantidades. Es un excelente pigmento blanco que se aplica en las industrias del plástico, papel, pintura y alimentación. También recibe importantes aplicaciones en el campo de la tecnología, como por ejemplo en sensores de gases, filtros de radiaciones y membranas cerámicas [34]. El dióxido de titanio tiene tres estructuras polimórficas, que son: anatasa, rutilo y brookita, como se muestra en la Figura N° 7. Las propiedades catalíticas del material están relacionadas con los estados energéticos de los átomos que se encuentran en la superficie. Estos átomos tienen números de coordinación disminuidos respecto a los del interior del cristal y, en consecuencia, presentan una mayor reactividad. El dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente [35].

Un gran número de trabajos han reportado que el  $\text{TiO}_2$  es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida ( $\sim 3.2$  eV) [35]. Los polvos de dióxido de titanio han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre ellos: síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, precipitación controlada y el denominado proceso sol-gel, entre otros [36-39].

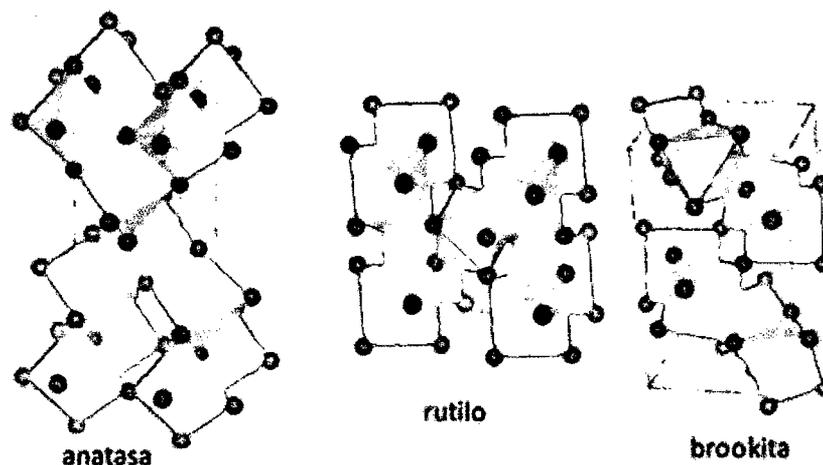


Figura N° 7. Estructuras cristalina del titanio: anatasa, rutilo, brookita [40].

Tabla N°1. Propiedades físicas del  $TiO_2$  en sus fases de anatasa, rutilo, brookita [35-42].

Fase	Anatasa	Rutilo	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple	Ortorrónica
Densidad ( $g/cm^3$ )	3.89	4.25	4.12
Parámetros de red			
a (Å)	3.785	4.593	5.455
b(Å)			9.181
c(Å)	9.513	2.959	5.142
Energía de banda prohibida (eV)	3.2	3.0	3.4
Temperatura de estabilidad (°C)	300~700 °C	500~1200 °C	< 400 °C
Aplicaciones	Fotocatálisis Bactericida Celdas solares Aislante y dieléctrico	Pigmentos Catalizador Joyería	Microelectrónica

En este trabajo se utilizó el método Sol-Gel para sintetizar dióxido de titanio, proceso que permitió obtener materiales amorfos y policristalinos de forma sencilla, para los blocking layers. Poniendo especial atención a la fase cristalina presente en el sólido, en nuestro caso anatasa. Se caracterizaron empleando diferentes técnicas, principalmente Light Scattering, difracción de rayos X, y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados indican que utilizando el método sol-gel se pueden obtener partículas nanométricas de  $TiO_2$  fase anatasa, muy bien cristalizado a 450°C.

El óxido de titanio tiene propiedades fundamentales que lo hacen muy útil:

- Es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega, y mantiene su color de forma permanente.

- Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado, y por esta misma razón es muy opaco. Esta propiedad sirve para proteger en cierta medida de la luz del sol: refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta, y la que no refleja la absorbe.
- Es un fotocatalizador muy eficaz acelerando las reacciones químicas provocadas por la radiación luminosa. Gracias a esta propiedad del óxido de titanio se puede usar en las celdas Grätzel se pueden usar innumerables tipos de colorantes.
- El óxido de titanio (IV) es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV como se muestra en la Figura N°8. El óxido de titanio (IV) es muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúorídrico.

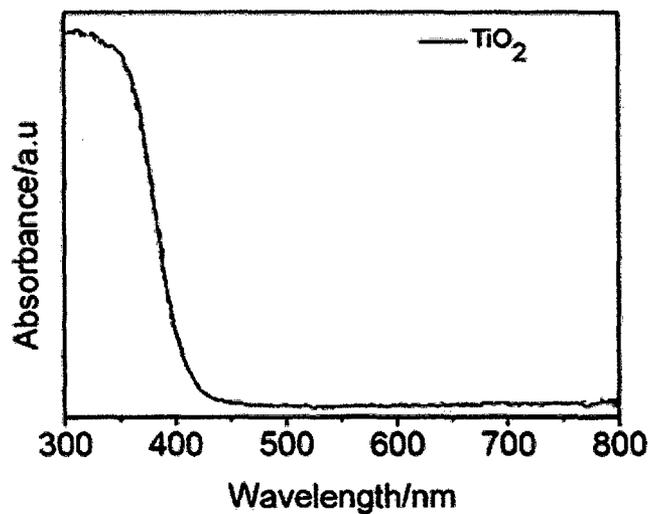


Figura N° 8. Rango de Absorción versus Longitud de onda del  $\text{TiO}_2$ . [42]

#### 2.1.1.4. El Colorante.

El colorante es adsorbido sobre la superficie de los electrodos (semiconductor) recubriéndolo y coloreándolo. Se dice sensibilizador porque es el responsable de la captura de la luz del sol en el DSC, debido a la absorción en el rango visible mientras que el semiconductor o electrodo solo captura el rango UV. Los colorantes tienen tipos de moléculas naturales o creadas artificialmente. Los colorantes procesados en laboratorio se pueden dividir en dos categorías: complejos a base de

metal y colorantes orgánicos sin metal. Los rendimientos basados en complejos de rutenio son los mejores hasta el momento (11-12%) [6-8]. Algunos de los colorantes de rutenio más destacados hasta la fecha son N719 y N3, colorante Negro, K19 y K77. El N3 es el colorante pionero reportado en 1993 por Nazeeruddin [37]. El N719 y N3 absorben hasta 720 nm. En este trabajo de investigación se usó principalmente un colorante orgánico D7.

#### 2.1.1.4.1. Colorantes orgánicos

El Rutenio (Ru) es un metal raro y caro. Cuando la producción en masa de los DSC se vuelva factible, los colorantes de complejos de Ru no serán los preferidos. Por lo tanto, se hicieron grandes esfuerzos para sintetizar colorantes orgánicos para DSC [44]. Desde el año de 2000, el interés por los tintes orgánicos se ha incrementado de manera constante produciendo eficiencias récord de 4% a 9 %, con colorantes totalmente orgánicos. El reciente avance en el diseño molecular de los colorantes orgánicos ha sido revisado a fondo, donde las principales ventajas de los colorantes orgánicos son las rutas sintéticas cortas, establecidas para que las modificaciones estructurales de los colorantes sean relativamente fáciles [43]. Los colorantes orgánicos tienen bandas de absorción muy estrechas en comparación con los colorantes de metalorgánicos, tienden a tener la vida de los electrones más corto en comparación con los colorantes convencionales de Ru [43,44]. Los altos coeficientes de extinción de colorantes orgánicos reducen la cantidad de colorante necesaria para la recolección eficiente de la luz y son adecuados para las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> necesarios para DSC de estado sólido [43].

Los colorantes a base de grupos de carboxilo (-COOH) como en nuestro caso, el colorante D7, se muestra en la figura N° 9. Las moléculas de colorante generalmente tienen los grupos carboxilo (-COOH) como unidades de fijación y al unirse a un protón (H<sup>+</sup>) se libera de la superficie de óxido, saliendo la molécula de colorante cargada negativamente. La diferencia de potencial en la capa de Helmholtz formada, es aproximadamente 0,3 eV, y ayudará a separar las cargas y reducir la recombinación [39]. Con respecto al colorante D7 usado se tiene la forma C<sub>46</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>1</sub> [25].

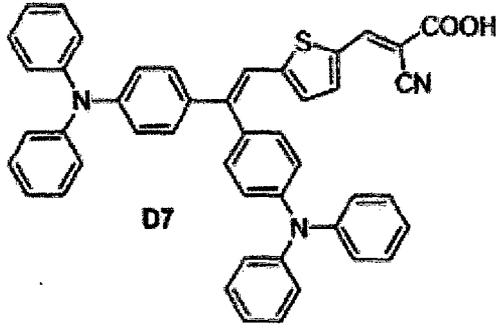


Figura N° 9. Fórmula molecular del colorante D7 [25].

Al llegar la luz al colorante S, éste tiende a excitarse de tal manera que presenta la facilidad de perder un electrón y donarlo a alguien que lo acepte.

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 [39].

El colorante debe contar con las siguientes características:

- **Absorción:**

El colorante debe tener un amplio espectro de absorción, de preferencia hasta el rango del infrarrojo, con el fin de absorber la mayor cantidad de fotones incidentes como sea posible. Es decir el colorante debe absorber longitudes de onda de hasta  $920\text{ nm}$ , es decir la energía del estado excitado de la molécula debe ser por lo menos  $1.35\text{ eV}$  por encima de su estado electrónico no excitado. Y debe tener adecuado coeficiente de extinción lo que permitirá el uso de películas delgadas de semiconductores y mantener un alto grado de fotones absorbidos. El D7 absorbe en  $450\text{ nm}$ .

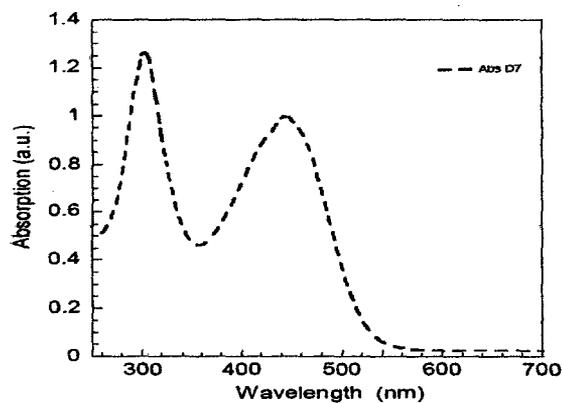


Figura N° 10. Gráfico de absorción *u. a.* versus longitud de onda *nm* para el colorante D7 [25].

- **Energía:**

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 suficientemente alta como para generar una fuerza de movimiento 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 [46].

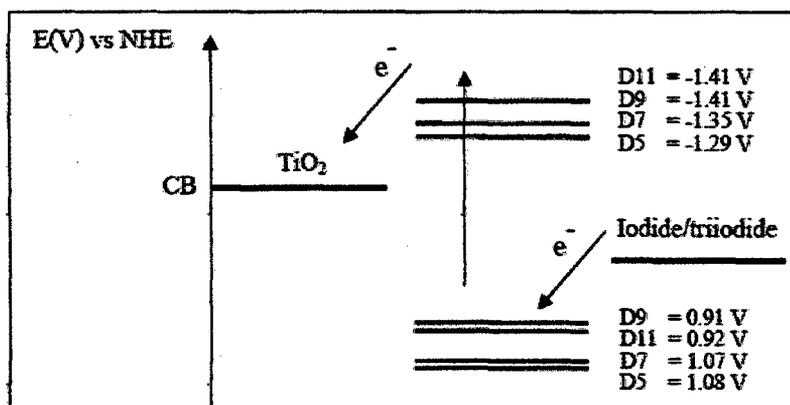


Figura N° 11. Nivel de energía del colorante D7 entre la energía del electrodo y del semiconductor [25].

- **Cinética:**

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. La excitación de la molécula debería ser preferencialmente del tipo MLCT [46].

- **Estabilidad:**

La molécula adsorbida debería ser suficientemente estable en el ambiente donde se desempeñará (en la interfase semiconductor-electrolito) para durar por lo menos 20 años de operación expuesto a luz natural del sol [46].

- **Propiedades interfaciales:**

Buena adsorción a la superficie del semiconductor. Para la estabilidad a largo plazo [46].

- **Propiedades prácticas:**

Fácil y sencilla forma de sintetizar para la futura producción a gran escala. Baja toxicidad y la posibilidad de reciclar [46].

Alta solubilidad en el solvente usado con el colorante.

### 2.1.1.5. Electrolito (mediador redox)

El electrolito es el que realiza un papel importante en la transferencia del electrón dentro de la celda Grätzel porque permite la regeneración del colorante sensibilizador [44], y el hueco hacia el contraelectrodo (Pt). El electrolito usado en la DSC, generalmente consta de un par redox  $I^- / I_3^-$  disuelto en un solvente orgánico junto con otras sustancias añadidas ayudan a mejorar las propiedades del electrolito. La pareja 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 [25,45].

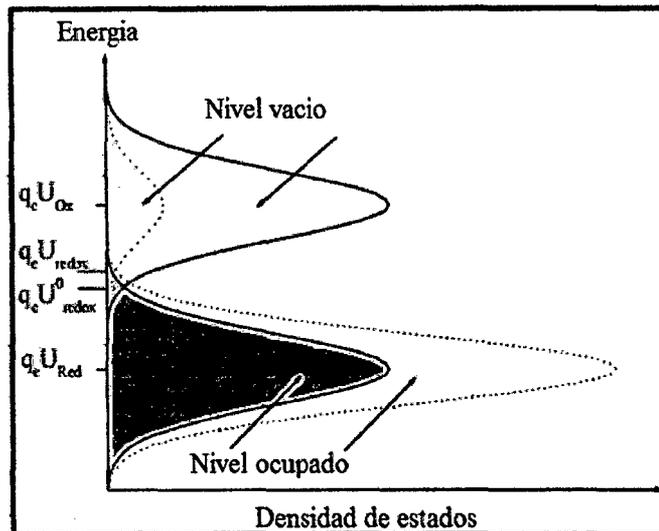
El sistema redox del electrolito tiene niveles de energía vacíos y ocupados, que son comparables a las bandas de conducción y de valencia en el semiconductor sólido, respectivamente. La tendencia de donar o aceptar los electrones depende de la distribución de los niveles de energía de la molécula redox cuando esta se aproxima a la superficie del electrodo sólido. La diferencia de energía del estado reducido y oxidado es debido a la energía de reorganización del disolvente y del par redox. Debido a las fluctuaciones de la capa de solvatación de las moléculas redox hacen que sus estados de energía estén distribuidos por encima de cierto rango. Se asume una oscilación armónica de la capa de solvatación, la densidad de los estados ocupados ( $D_{red}$ ) y de los estados desocupados ( $D_{ox}$ ) se pueden describir mediante funciones Gaussianas [47] (véase la Figura N °13).

Las posiciones máximas de la función de Gauss determinan las posiciones energéticas del nivel de las formas oxidada y reducida, es decir los potenciales electroquímicos de estas especies [48].

El punto de intersección de la distribución de las especies oxidada y reducida es el nivel que corresponde al potencial redox del electrolito  $E_{red/ox}$ , el cual representa al nivel de energía de la disolución redox:

$$E_{redox} = q_e U_{redox} \quad (2.1)$$

Este punto representa un estado donde la posibilidad de encontrar un electrón es  $f(E) = 1/2$ , donde la mitad de los orbitales están ocupados, como es el nivel de Fermi ( $E_f$ ) para el semiconductor.

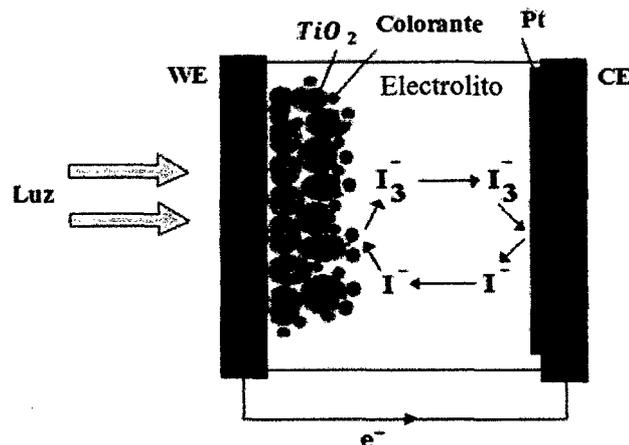


**Figura N°13.** Distribuciones gaussianas de estados electrónicos ocupados y vacíos de un proceso redox de un electrolito. Las líneas continuas indican un electrolito  $\{Red\} = \{Ox\}$  y la intersección de las dos curvas corresponde al potencial redox estándar  $U_{redox}^0$ . Un electrolito con una relación de 9/1 para  $\{Red\} / \{Ox\}$  es indicado por líneas punteadas en la solución potencial redox.

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

$$U_{redox} = U_{redox}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \quad (2.2)$$

Donde  $z$  es el número de electrones transferidos en la reacción redox,  $F$  es la constante de Faraday,  $\{Ox\}$  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 [49].



**Figura N°14.** Trabajo del electrolito en la celda Grätzel, la tarea de la regeneración del colorante y su auto regeneración del mismo con el contacto al Pt [50].

Las características ideales del par redox para el electrolito son [46]:

1. Tener un potencial redox energéticamente favorable con respecto al potencial redox del colorante para maximizar el voltaje de la celda.
2. Alta solubilidad en el solvente a ser usado en la celda, alta concentración de portadores de cargas en el electrolito.
3. Alto coeficiente de difusión en el solvente usado para posibilitar un eficiente transporte de masa.
4. Ausencia de características espectrales en el rango visible para prevenir la absorción de la luz incidente en el electrolito.
5. Alta estabilidad de las formas oxidadas y reducidas, para que operen durante un largo tiempo.
6. Alta reversibilidad, facilidad del electrón para la transferencia cinética.
7. Químicamente inerte con todos los componentes de la celda.

#### **2.1.1.5. 1. El Solvente.**

Los criterios para un disolvente adecuado para una alta eficiencia de electrolito líquido DSSC [51,52]:

1. Debe ser un líquido con baja volatilidad a las temperaturas de operación ( $-40^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ ) para evitar congelamiento o dilatación del electrolito que pudiera dañar la celda.
2. Debe tener baja viscosidad para permitir rápida difusión de los portadores de carga.
3. El par redox debe ser soluble en el solvente.
4. Debe tener alta constante dieléctrica para facilitar la disolución del par redox.
5. El colorante no debe presentar desorción en este solvente.
6. Debe ser resistente a la descomposición por un prolongado periodo de tiempo.
7. Desde el punto de vista comercial debe ser de bajo costo y baja toxicidad.

Los ejemplos de los disolventes utilizados en los electrolitos en DSC son: acetonitrilo, metoxiacetonitrilo, metoxipropionitrilo, glutaronitrilo, butironitrilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno [51].

El solvente usado en las primeras celdas, el acetonitrilo, parece ser todavía la mejor elección para maximizar la eficiencia de la celda, sin embargo, con respecto a las propiedades mencionadas el acetonitrilo falla en algunos puntos, primeramente es altamente volátil con temperatura de ebullición de 82°C, la cual es la temperatura de una celda en un techo con plena luz del sol.

Debido a esta alta volatilidad fácilmente escapa de la celda a través del material sellante, además el acetonitrilo es altamente tóxico, es un químico cancerígeno que no puede ser usado en celdas solares comerciales.

Entre otros solventes el metoxypropionitrilo parece surgir como el candidato para las celdas solares comerciales, ya que es no tóxico y tiene un punto de ebullición de 160°C [50].

## **2.2. FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA**

El objetivo de cualquier dispositivo de celda solar, es la de convertir la energía luminosa del sol en energía eléctrica. El principio de funcionamiento del DSC implica algunos procesos clave como: la absorción de la luz, separación de carga y recolección de carga, como se ilustra en la Figura N° 14. Bajo la iluminación de la luz solar, los colorantes absorben fotones (luz) y se da la fotoexcitación, paso (1). Las moléculas de colorante excitado se oxidan, luego inyectan los electrones en el electrodo de trabajo  $TiO_2$ , paso (2). La separación de cargas se alcanza a través de la interfaz de semiconductores donde se encuentra un electrón en el  $TiO_2$  y un hueco se encuentra en la molécula de colorante oxidado. Los electrones luego se filtran a través de la red porosa de  $TiO_2$  y, finalmente, llegan al contacto posterior del electrodo de trabajo donde se produce la recolección y extracción de carga, paso (3). La carga extraída puede realizar posteriormente el trabajo eléctrico en el circuito externo y, finalmente, volver al contraelectrodo, donde la reducción del mediador redox se lleva a cabo, paso (4). El electrolito redox líquido completa el circuito, reduciendo el colorante oxidado, paso (5) [43].

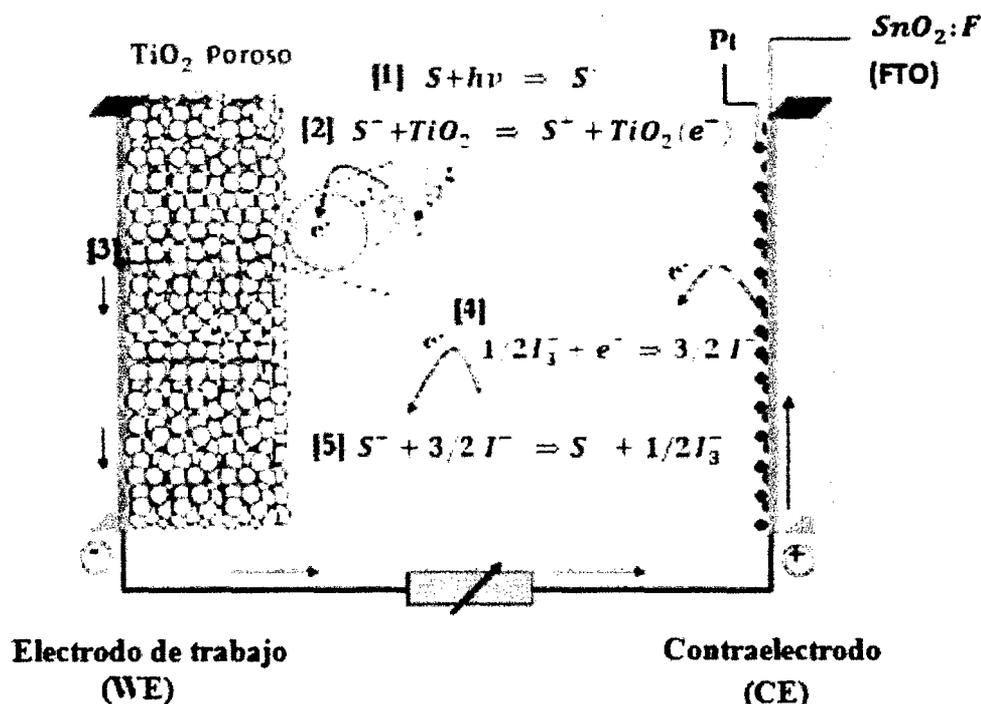


Figura N°14. Ilustración esquemática del flujo de electrones en un DSC operativo. (1) La excitación del colorante, (2) la inyección de electrones del colorante fotoexcitado en  $TiO_2$ , (3) de colección de carga en el electrodo de trabajo, (4) la reducción de triyoduro en el contraelectrodo y (5) la regeneración (reducción) del colorante oxidado [43].

La celda Grätzel usa semiconductores como por ejemplo  $TiO_2$  ó  $ZnO$  pero estos sólo absorben la radiación solar en el rango ultravioleta, para ello se coloca colorante en la superficie del semiconductor, que amplía su respuesta espectral haciendo que estas moléculas absorban fotones de la región del espectro visible. Este último proceso es llamado la sensibilización del semiconductor [52].

La operación de una celda solar general lo podemos dividir en las etapas básicas [47].

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

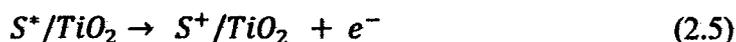
Consideramos en primer lugar las reacciones que tienen lugar en el ánodo, donde la absorción de la luz por el colorante S conduce a la formación del Estado electrónicamente excitado:



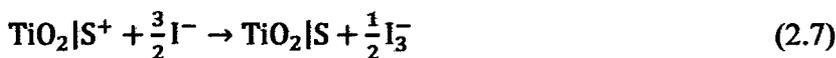
La molécula en el estado excitado puede decaer de nuevo a estado fundamental o someterse a enfriamiento oxidativo:



Cuando se da fotoexcitación del colorante se genera un excitón (par electrón-hueco). Los electrones se inyectan en la banda de conducción del  $TiO_2$ .



Junto a la matriz nanoporosa de  $TiO_2$ , se deposita el electrolito que en este caso es el yodo/Yoduro, no olvidemos que al generar los excitones también se genera los huecos, estos son llevados por el electrolito hacia el contraelectrodo (cátodo) y el electrolito dona un electrón al colorante S ayudando a que se regenere.



Los electrones llegan al contraelectrodo 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 ( $I_2/I^-$ ), 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 [28].

Celda:



### 2.2.1. Absorción de la luz

La división del sensibilizador orgánico en tres componentes; donante, enlazador y aceptor, es un método conveniente para sistematizar los sensibilizadores. Son varios los criterios básicos que un sensibilizador eficiente debe cumplir, y estos criterios se pueden utilizar en el diseño de un nuevo colorante. En primer lugar, la excitación de luz debe ser asociado con vectorial de flujo de electrones a partir de la fracción de recolección de luz del colorante, es decir, el donante y el enlazador, hacia la proximidad de los semiconductores, es decir, el aceptor / grupo del colorante de anclaje [53,54].

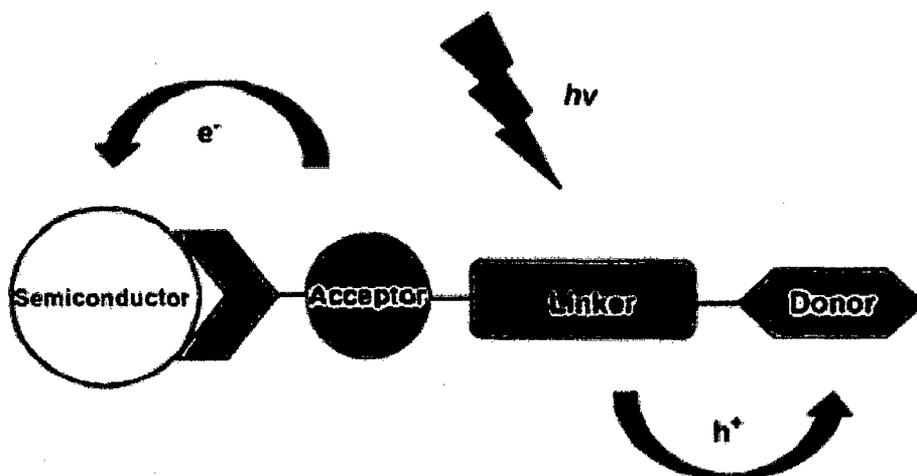


Figura N ° 15 Esquema de un sistema Aceptor/ enlace/ donante para una colorante orgánico [54].

Esto puede ser visto como el HOMO situado sobre el donante y el enlazador, mientras que el LUMO está localizado sobre el aceptor, es decir, un efecto de empuje-tracción pronunciado. En segundo lugar, el potencial HOMO del colorante debe ser suficientemente positivo en comparación con el potencial redox del electrolito para la regeneración eficiente del colorante. En tercer lugar, el potencial LUMO del colorante debe ser suficientemente negativo para que coincida con el potencial del borde de banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . En cuarto lugar, una fuerte conjugación y acoplamiento electrónico a través del donante y el aceptor es necesario para garantizar altas tasas de transferencia de electrones.

Por último, el colorante debe ser eficiente generador de corriente. Existen dos tipos de anclaje en la interfase semiconductor /colorante: anclaje con ácido carboxílico o ácido fosfórico. Colorantes anclados con ácido fosfórico han demostrado una mejor estabilidad a largo plazo contra la humedad en el medio ambiente en comparación con el anclaje de ácido carboxílico que por lo general se degrada después de la absorción de la humedad [55]. Sin embargo, la velocidad de inyección de electrones desde el colorante a través del grupo carboxílico se ha reportado que es casi el doble en comparación con la unión a través del grupo de anclaje fosfórico [56].

Por lo tanto, fotocorrientes de mayor intensidad se pueden obtener de los colorantes que enlazan con sus ácidos carboxílicos [57].

La distancia óxido metálico – colorante debe ser más corto y por lo tanto el modo de unión de colorante al óxido metálico necesita más atención. Investigaciones previas han encontrado que los enlaces del colorante sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  a través de la coordinación puente bidentado (Figura N°16) es más estable y preferencial [38-40] porque el enlace bidentado es más corto y por lo tanto se incrementa la tasa de inyección de electrones.

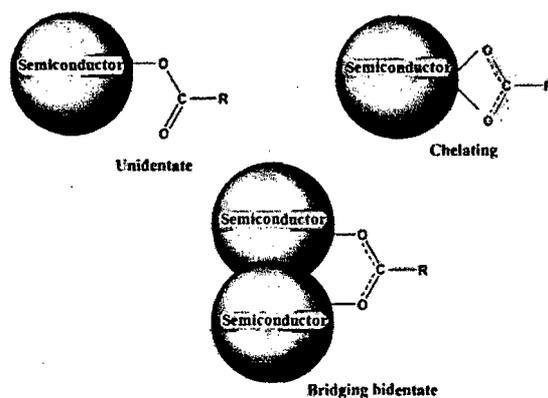


Figura N°16 Posibles modos de enlace de los grupos de ácido carboxílico del colorante sobre la superficie del óxido metálico [58].

La naturaleza de la vinculación del grupo carboxilo en la superficie del óxido de metal también juega un papel en la mejora de inyección de electrones. Los grupos carboxilo pueden formar enlaces de tipo éster (C=O) o vínculos carboxilato (C-O-O-) con la superficie del óxido metálico, a través del átomo de titanio en el caso del TiO<sub>2</sub>. Enlaces de carboxilo (C-O-O-) dan resultados de disminución de la densidad de electrones del ligando, lo que lleva al menor cambio de energía de banda en puente bidentado [58,59].

### 2.2.2. 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. Al producirse la fotoexcitación del colorante que produce la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor y la inyección de huecos en el electrolito, dicho colorante se reduce. Las moléculas de colorante generalmente tienen grupos de ácido (COOH) como unidades de fijación y al unirse un protón (H<sup>+</sup>) 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 [45]. 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 mayor mecanismo para la separación de cargas es sin embargo el posicionamiento de los niveles de energía (Figura N °16) entre la molécula del

colorante y la nanopartícula semiconductor. 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 [46].

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  $V$  [46]. 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.

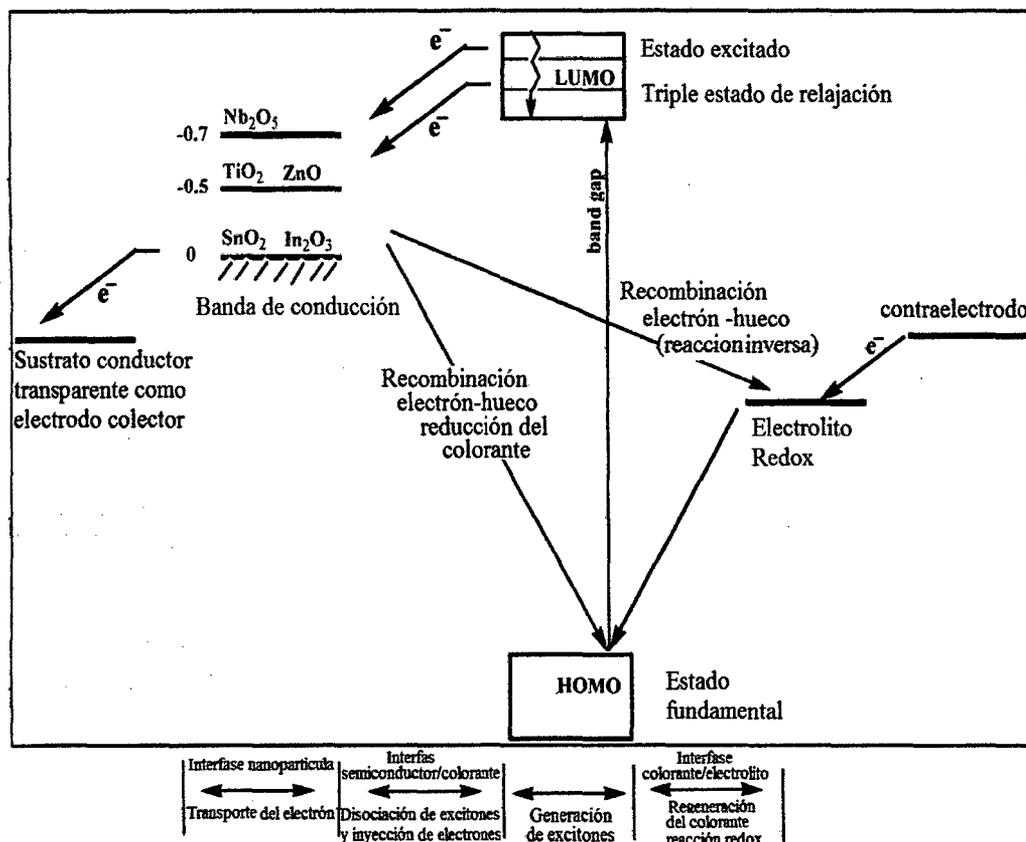


Figura N ° 17. Diagrama de los niveles de energía para interfases semiconductor/colorante/electrolito [58].

### 2.2.3. Transporte de carga

La inyección de electrones desde el colorante introduce concentración de electrones en la matriz de nanopartículas del semiconductor. Se altera la energía del nivel de cuasi-Fermi del semiconductor y crea un gradiente de potencial dentro de las partículas, que es la fuerza motriz para transporte de electrones. Las nanopartículas de semiconductor utilizados en DSC suelen ser una red de cristalitos al azar mal alineados [60] y, como consecuencia, los desajustes reticulares en los límites de grano desarrollan e influyen en la dispersión de electrones y actúan como trampa de electrones (Fig. 18). Para la matriz de nanopartículas con un espesor de 10  $\mu\text{m}$ , aproximadamente  $10^6$  partículas son visitados por un electrón [61]. Como resultado, el transporte de electrones será limitado y conducirá a la acumulación de electrones en la matriz de nanopartículas. Los electrones acumulados cambian el nivel de cuasi-Fermi y se someten a las pérdidas de energía por radiación, los electrones podrían recombinarse con el electrolito (reacción inversa) o el colorante reducido.

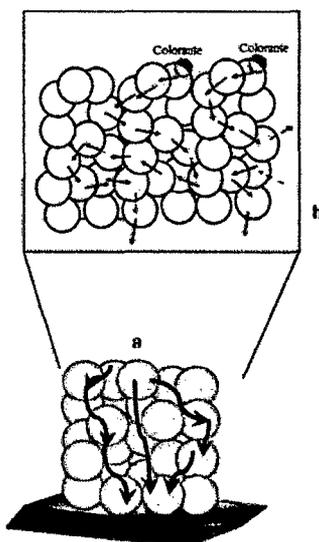


Figura N° 18. (a) Dispersión de electrones en las nanopartículas de semiconductor, (b) Vista ampliada de dispersión de electrones en la interfaz de nanopartículas esféricas [58].

Los límites de grano interrumpen el transporte del electrón a través del material y, por tanto, en los límites de grano del semiconductor tipo n se consideran como defectos, especialmente cuando están destinadas a promover la conductividad electrónica. En las nanoestructuras de  $TiO_2$  de la celda, los efectos de límites de grano podrían ser restringidos [62,63].

El principal problema de la utilización de electrodos nanoestructurados en DSC, es su mala adhesión a los sustratos que surge debido a la alta temperatura utilizada para la sinterización.

Se tiene referencia que el aumento del espesor de la matriz compacta se ha traducido en un aumento de  $V_{OC}$ ,  $FF$  y  $J_{SC}$ . Puede tenerse en cuenta que el espesor de la matriz utilizada para el transporte de electrones desempeña un papel fundamental. Se ha reportado que las nanoestructuras de mayor grosor proporcionen una mayor eficiencia para el  $TiO_2$ . Cabe señalar que el coeficiente de difusión de electrones es una función de la longitud de difusión y el tiempo de residencia de acuerdo con la correlación de la siguiente manera [64]:

$$L = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (2.14)$$

Dónde:  $D_e = kT\mu_e/e$  es decir  $L \propto \tau_e$  y  $L \propto \mu_e$

Donde  $L$  es la longitud de difusión,  $D_e$  es el coeficiente de difusión de electrones,  $\tau_e$  es el tiempo de residencia de electrones y  $\mu_e$  es la movilidad de electrones. Un aumento de la longitud incrementa el transporte de electrones en la matriz de nanopartículas por el incremento de la movilidad electrónica, al mismo tiempo, aumenta el tiempo de residencia de electrones en la matriz. El aumento del espesor más allá del punto óptimo conducirá a mayor tiempo de residencia de electrones en la matriz de semiconductor que ponga en peligro el rendimiento DSC al facilitar la recombinación de electrones, ya sea con el electrolito o con el colorante y también el estado de energía del semiconductor.

Además, el tiempo de vida de los electrones (tiempo de residencia) en la matriz podría desempeñar un importante papel. Para igual tamaño de las nanopartículas de  $TiO_2$ , la vida del electrón se ha encontrado significativamente más largo en  $ZnO$  que en  $TiO_2$ . Los investigadores han medido  $\tau_e$  en 0,6 s para  $TiO_2$  y 1,0 s para  $ZnO$  [65], en condiciones experimentales similares para las interfases  $N719/TiO_2$  y  $N719/ZnO$  respectivamente. La residencia de electrones ( $\tau_e$ ) en el semiconductor se relaciona con  $V_{OC}$ .  $\tau_e$  aumenta con la disminución de  $V_{OC}$ , por la relación [66]:

$$\tau_e = -\frac{kT}{e} \left( \frac{dV_{OC}}{dt} \right)^{-1} \quad (2.15)$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $e$  es la carga elemental. Por lo tanto aumentando el espesor de película de nanomateriales podría facilitar la recombinación con el electrolito cuando se excede el espesor óptimo. El espesor óptimo tiene que ser diseñado sobre la base del rango espectral del colorante y del tipo del semiconductor empleado en DSC.

Este trabajo de investigación no ha cubierto otros factores importantes como el efecto de tamaño de poro de los materiales, temperatura de sinterización, y electrolitos, a pesar de que influyen en la inyección de electrones y transporte de manera significativa. Hay otras críticas excelentes que han cubierto dichos factores y están disponibles en otros lugares [67-69].

#### 2.2.4. Recombinación de la Carga

Hay tres grandes vías de recombinación dentro de la celda. Uno de ellos implica la recombinación de  $e_{TiO_2}^-$  con el colorante oxidado antes de que el colorante puede ser regenerado por el par redox:



Este proceso es muy lento (microsegundos a milisegundos para colorantes de Rutenio) en Cortocircuito y por lo tanto no limita la densidad de fotocorriente de cortocircuito [70]. Sin embargo, cuando el potencial del electrodo de trabajo se hace más negativo (por ejemplo, como los cambios de voltaje de la celda de cortocircuito ( $V_0$ ) a su fotovoltaje de circuito abierto,  $V_{OC}$ ), la velocidad de reacción (2,16) aumenta [71,72]. En circuito abierto, no fluye corriente y la tasa de fotogeneración de carga es igual a la tasa total de recombinación de carga

Las otras dos reacciones de recombinación son la recombinación de  $e_{TiO_2}^-$  con las especies redox oxidados



Y la recombinación de un electrón en el sustrato de FTO ( $e_{FTO}^-$ ) con las especies redox oxidados:



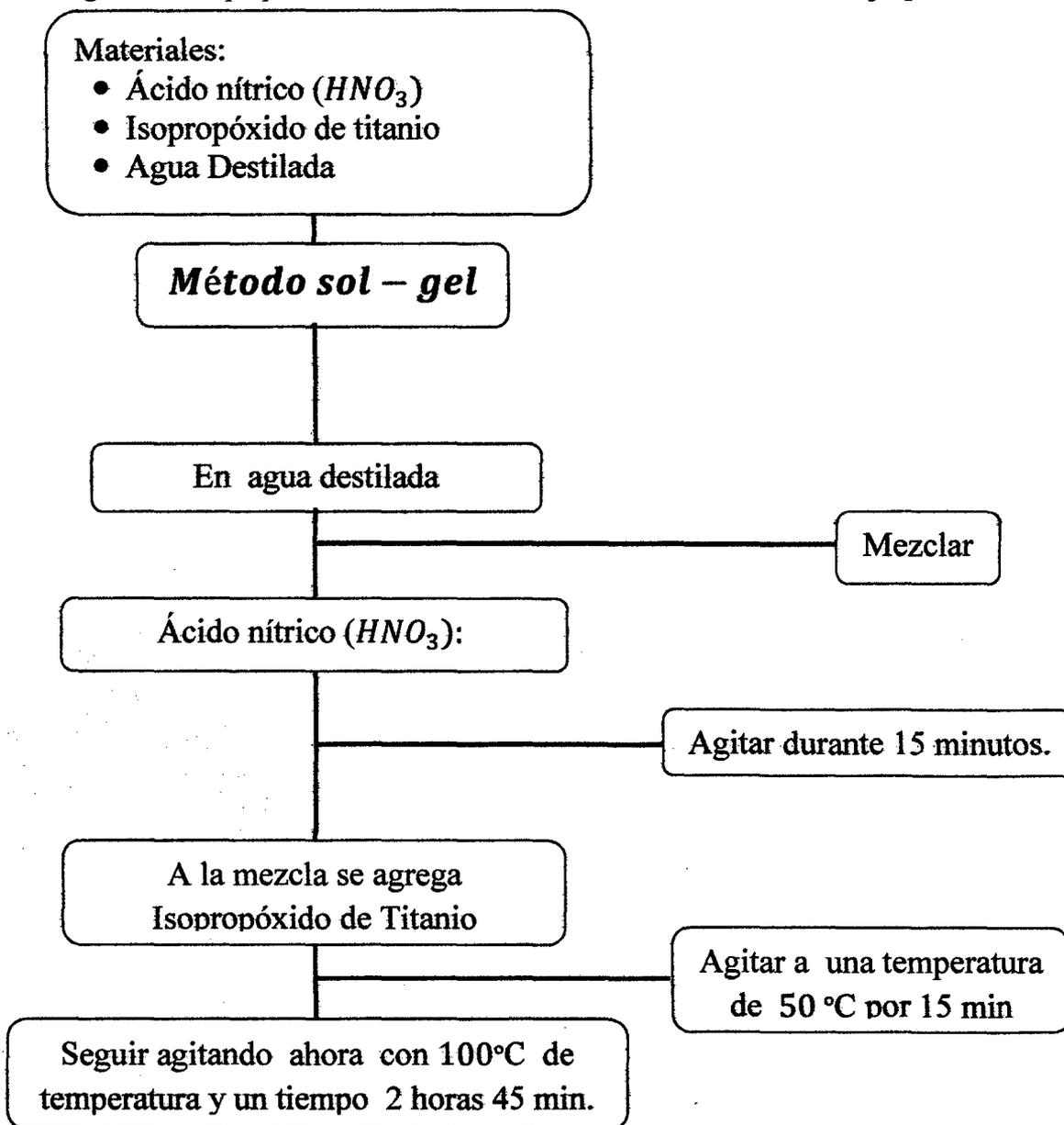
La reacción 2.18 puede ser *inhibida por la aplicación de una capa de bloqueo compacto en el FTO sustrato para cubrir los espacios entre las partículas coloidales en el que el sustrato entra en contacto directo con la disolución redox del electrolito [70,71]. La reacción 2.17 se ve favorecida por la gran área superficial del  $TiO_2$  en relación con la FTO [70].*

## CAPITULO III: PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Síntesis del electrodo de Dióxido de Titanio

#### 3.1.1. Preparación de la solución de $TiO_2$

Diagrama de la preparación de la solución coloidal del óxido de titanio [73]



**Nota:** esta solución se usara posteriormente en los capas de bloqueo de la celda solar.

### 3.2. Elaboración de las capas de bloqueo de $TiO_2$

Usando la técnica del rociado Piroclítico se obtiene las capas de bloqueo. Se usó el equipo rociado Piroclítico (Equipo elaborado en la Facultad de Ciencias, ver figura N° 19). Para esto se preparó la solución de  $TiO_2$  con anticipación. Las películas o capas de bloqueo se prepararon a las condiciones de: temperatura de  $250^{\circ}C$  y una presión de  $25\ Bar$  [33].

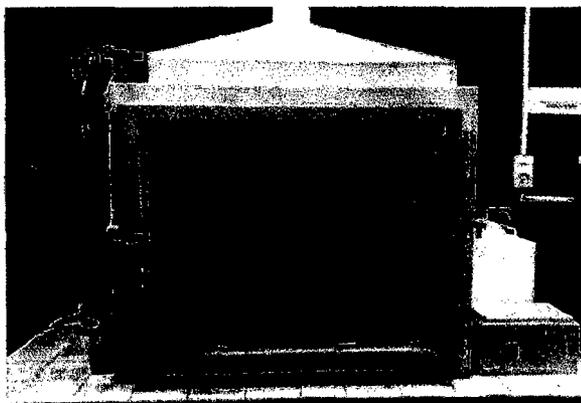


Figura N° 19. Equipo de rociado Piroclítico que se usó para obtener las capas de bloqueo, Facultad de ciencias de UNI -Laboratorio de Películas Delgadas.

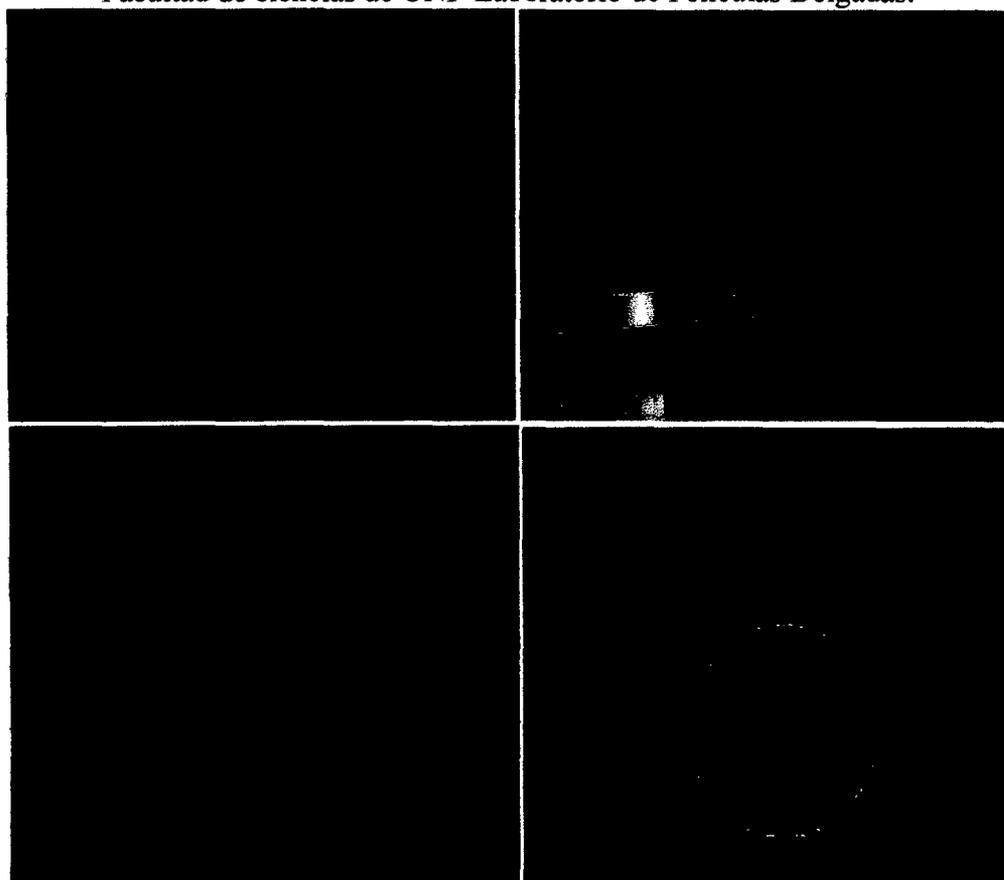


Figura N° 20. Fotografías que muestran el proceso de rociado de la solución de titanio en los sustratos conductores FTO.

### 3.3. Preparación de películas de $TiO_2$ en sustratos conductores

Diagrama de la preparación del electrodo "Pasta"

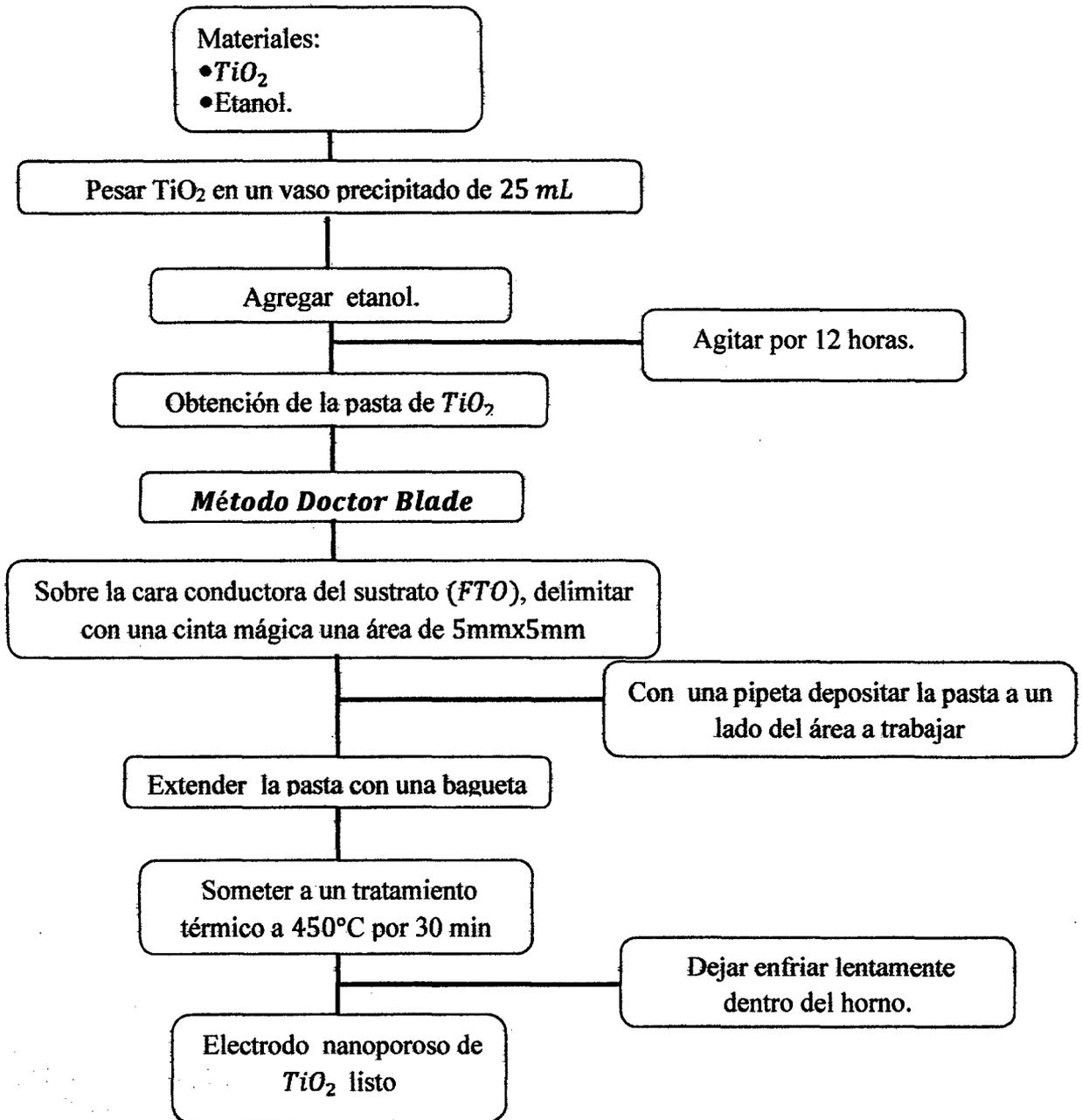


Figura N°22 Se muestra la pasta de titanio, y el proceso de agitación magnético.

### 3.4. Preparación del colorante y sensibilización.

Después de la preparación de las películas nanoporosas de  $TiO_2$  estas fueron sumergidas en una solución etanólica 0.3 mM de colorante orgánico D7 por tiempo de 14 horas en oscuridad [25], para eso se cubrió el frasco con papel aluminio. Luego de la sensibilización los electrodos fueron enjuagados con etanol para remover el exceso de colorante. Luego los electrodos coloreados son directamente usados para ensamblar la celda.



Figura N° 23. Proceso de sensibilización del electrodo.

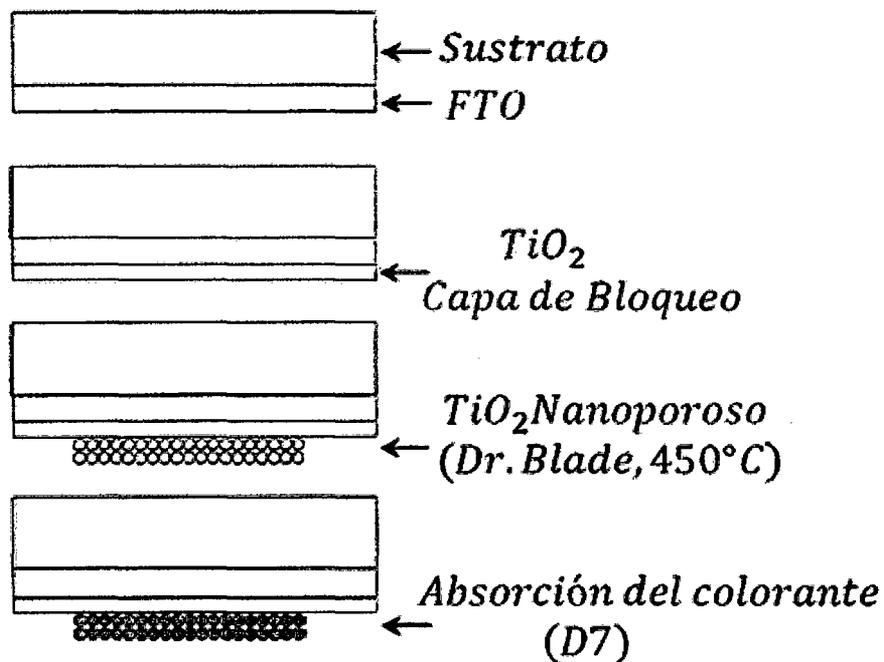


Figura N°24. Esquema del procedimiento hasta conseguir el electrodo sensibilizado con el colorante D7 [74].

### 3.5. Preparación del electrolito

Electrolito de Yoduro/Triyoduro ( $I^-/I_3^-$ ) se preparó con: 0.5 M  $I_2$ , 0.05 M  $I_3^-$ , 0.5 M 4-*tert*-butylpyridine (4-TBP), teniendo como solvente 5 mL de 3-metoxypionitrilo (MPN) [24].

### 3.6. Preparación del contra electrodo

El contra electrodo está compuesto por una placa de sustrato conductor el cual es recubierto con un material catalítico (en nuestro caso es una solución de platino  $H_2Cl_6Pt.6H_2O$  con etanol como solvente con una concentración de 5mM [45]) después de aplicada la solución de platino se le lleva al horno a una temperatura de 450 °C por un tiempo de 15 minutos y se deja enfriar lentamente en el mismo horno [75].

### 3.7. Ensamblaje de la celda

En esta parte del trabajo luego del proceso de sensibilización del recubrimiento de  $TiO_2$  por el colorante D7 se coloca papel óptico de 0.5cmx0.5cm sobre la capa mesoporoso de  $TiO_2$  (electrodo), enseguida se coloca pintura de plata en los bordes del contraelectrodo y del sustrato donde está el electrodo. Luego usando una pipeta se procede a añadir una o dos gotas del electrolito Yoduro/Triyoduro ( $I^-/I_3^-$ ), inmediatamente se ponen en contacto del electrodo y el contraelectrodo sujetos a presión usando ganchos y luego se recubre la superficie de la celda solar, dejando solamente descubierto del área del electrodo. Finalmente se colocan los dientes de los cocodrilos sobre la zona donde está la pintura de plata cerrando el circuito eléctrico. De esta manera la celda esta lista para realizar la medición de la curva I-V.

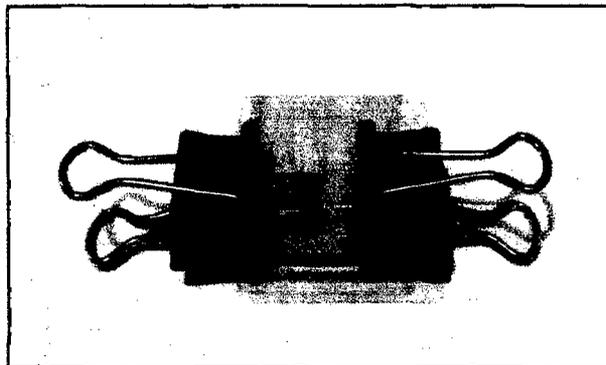


Figura N° 25. Imagen de la celda armada lista para empezar medir el voltaje y la corriente en el simulador.

### 3.8. Técnicas de caracterización del coloide

#### 3.8.1. Light Scattering (dispersión de luz)

La luz es 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, describen un movimiento browniano difusivo. La distancia que viajan las ondas dispersadas hacia el detector varían como una función de tiempo. Las ondas electromagnéticas, como las ondas del agua y el sonido, muestra los efectos de interferencia. Las ondas dispersadas pueden interferir constructiva o destructivamente 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 [76].

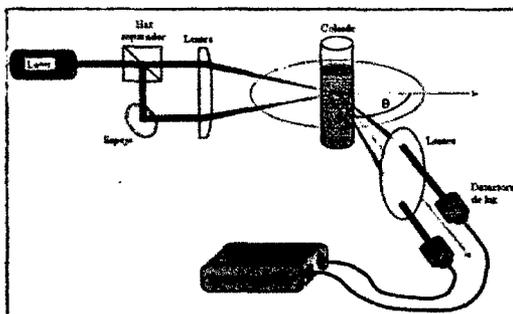


Figura N°26. Esquema básico de un equipo de Light Scattering [24].



entre los planos cristalinos ( $\lambda < 2d$ ), estas condiciones son mostradas en la figura N°28. Entonces, la interferencia constructiva solo tendrá lugar cuando la diferencia de camino entre los rayos incidentes y el dispersado difiera exactamente un número entero,  $n$ , de longitudes de onda  $\lambda$ . De la figura obtenemos tenemos:

$$\begin{aligned} AB + BC &= n\lambda \\ AB = BC &= d \sin \theta \\ \Rightarrow 2d \sin \theta &= n\lambda \end{aligned}$$

La ecuación anterior es conocida como *la Ley de Bragg*, la cual nos permite calcular las distancias entre las familias de planos atómicos  $d$  que conforman la red cuando se conoce de antemano el ángulo de incidencia y la longitud de onda. Los ángulos de incidencia que no cumplan con la ecuación anterior tendrán una interferencia destructiva.

En teoría, para un cristal infinito, los picos de difracción de rayos X tienen un ancho nulo, es decir, tienen la forma funcional de una "*delta de Dirac*". En la práctica, el tamaño finito de un cristal genera un ensanchamiento de estos picos. La relación entre el ancho de los picos de difracción ( $B$ ) y el tamaño de cristalita ( $L$ ) está dado por la ecuación de Scherrer [31]:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda_x}{L \cos \theta}$$

Donde  $\lambda_x$  es la longitud de onda de la radiación de la radiación X y  $K$  la constante de Scherrer. El valor de  $K$  depende de cómo son determinados los anchos de los picos (ancho integral, ancho a altura media, etc.), de la forma del cristal y de la distribución de tamaños [77]; el valor más comúnmente utilizado es  $K = 0,94$ .

### **3.9. Técnicas de caracterización de la capa de bloque**

#### **3.9.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. La imagen entregada por el MEB se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. La incidencia del haz electrónico sobre el sólido puede generar varios procesos, como podemos observar esquemáticamente en la

figura N°28, todas estas señales pueden ser detectadas y amplificadas convenientemente con dispositivos adecuados en cada caso, dando información importante acerca del material de estudio.

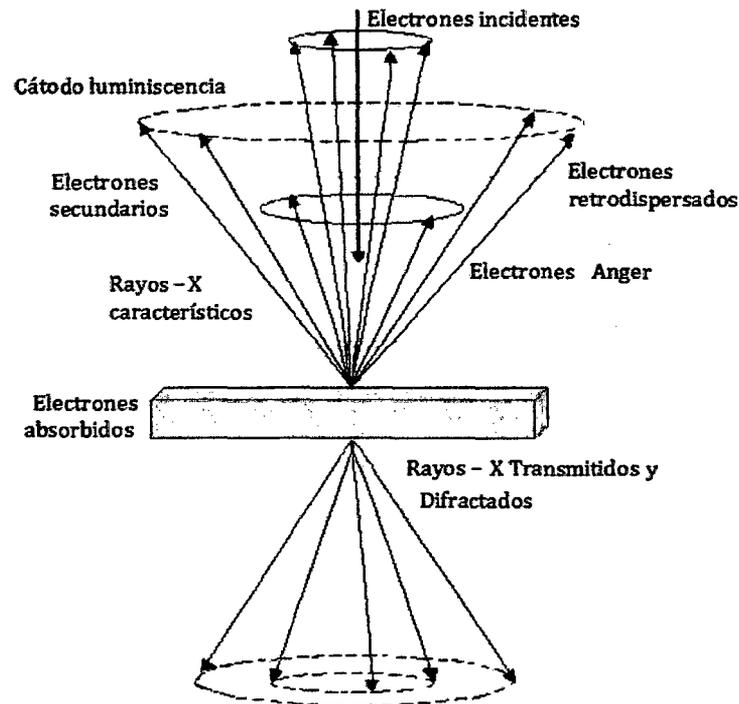


Figura N°28. Esquema de las principales interacciones entre un haz electrónico y un sólido [76].

La manera en que se forma la imagen consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y rastrear la superficie de la misma, moviendo el haz, de la misma manera como se hace en una pantalla de TV, detectando en cada punto o localización temporal del haz, una intensidad promedio con la cual se alimenta el filamento del tubo de rayos catódicos, lo cual da lugar a una imagen de la muestra en la pantalla [76]. Este proceso da el nombre de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El MEB se usa comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra. Una de las principales ventajas del uso del MEB sobre un microscopio óptico es que el MEB tiene mayor resolución y profundidad de campo, además da la apariencia de tener la imagen en tres dimensiones e intuitivamente

pueden ser fáciles de interpretar. El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura N°29.

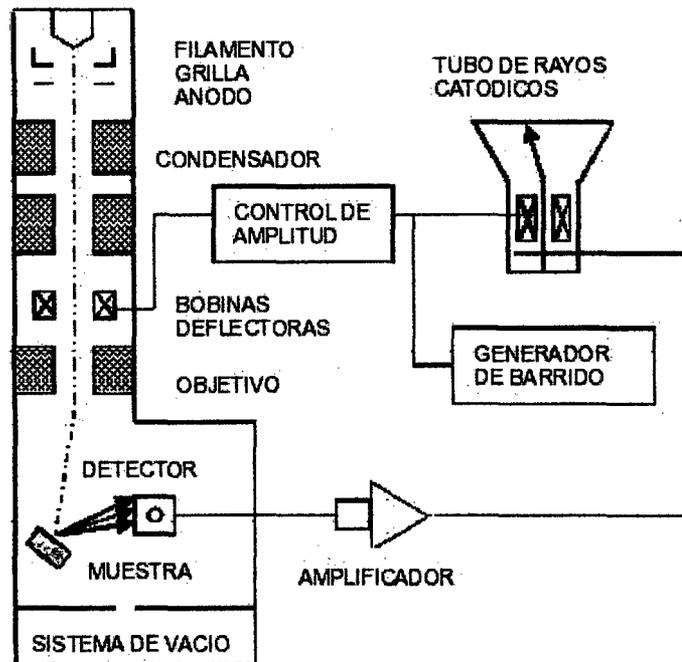


Figura N ° 29. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [76].

### 3.10. Técnicas de caracterización de la celda Grätzel

#### 3.10.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La región infrarroja del espectro se extiende entre las longitudes de onda de 0.75 a 1000  $\mu\text{m}$ . Usualmente se utiliza la recíproca de la longitud de onda, el llamado *número de onda* y se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando se refiere al espectro infrarrojo se refiere a la región fundamental (2.5 – 25 $\mu\text{m}$  ó 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) es donde se producen las transiciones energéticas de vibración y rotación [76,77]. Para que exista absorción de la radiación infrarroja por la materia existen dos requisitos: (1) La radiación debe tener la cantidad de energía necesaria para provocar transiciones vibracionales en las moléculas, esto se cumple si la radiación infrarroja corresponde exactamente a una frecuencia fundamental de vibración de una determinada molécula y (2) debe producirse un acoplamiento (o interacción) entre la radiación y la materia. Para esto, la molécula debe experimentar un cambio de momento dipolar cuando se da una vibración fundamental. Si no hay cambio en el momento dipolar al vibrar la molécula no habrá interacción de la radiación con la molécula

pese a la compatibilidad energética y tampoco habrá absorción. Tal vibración se dice que es inactiva en el infrarrojo [78].

En la actualidad se emplean dos tipos de espectrómetros IR que se diferencian en su instrumentación [77]. Ambos espectrómetros tienen el mismo fundamento: una fuente de luz IR que emite una radiación, que disminuye de intensidad al pasar a través de la muestra. La disminución depende de la frecuencia y corresponde a las vibraciones moleculares producida por excitación. La radiación residual se mide en un detector y se transforma electrónicamente en un espectro. El espectrómetro IR por transformada de Fourier (FTIR), se basa en el registro simultáneo de todas las frecuencias del espectro IR por el detector. Esto se consigue si la luz policromática de la fuente luminosa IR, con la misma intensidad y banda de frecuencia se transforma en un interferograma que es función del tiempo (es decir transformación del dominio de frecuencias al dominio del tiempo). Después del paso de la radiación, a través de la muestra, se vuelve a convertir el interferograma en un espectro mediante una operación matemática, la transformación de Fourier (es decir, se vuelve al dominio de frecuencia) obteniéndose finalmente el espectro deseado. En el equipo mostrado en la Figura 4.6, la radiación IR se dirige hacia el interferómetro, donde un separador de haz lo divide en dos, una mitad hacia el espejo fijo y la otra mitad al espejo móvil. Ambos espejos reflejan la radiación hacia la placa, donde se produce la interferencia (constructiva o destructiva según la posición del espejo móvil). Como la radiación IR es policromática, el interferograma obtenido es una superposición de los interferogramas individuales. A continuación la radiación modulada atraviesa la muestra, donde es absorbida selectivamente, dependiendo de las vibraciones de excitación de la muestra. El detector registra la luz emergente que llega como interferograma, transforma las señales ópticas en eléctricas y las almacena en un ordenador. Éste convierte la información sobre las frecuencias, contenidas en el interferograma mediante la transformación de Fourier, nuevamente en frecuencia aislada y se obtiene el espectro acostumbrado. La luz monocromática del láser (de frecuencia conocida) se puede agregar para mejorar la precisión en el número de onda.

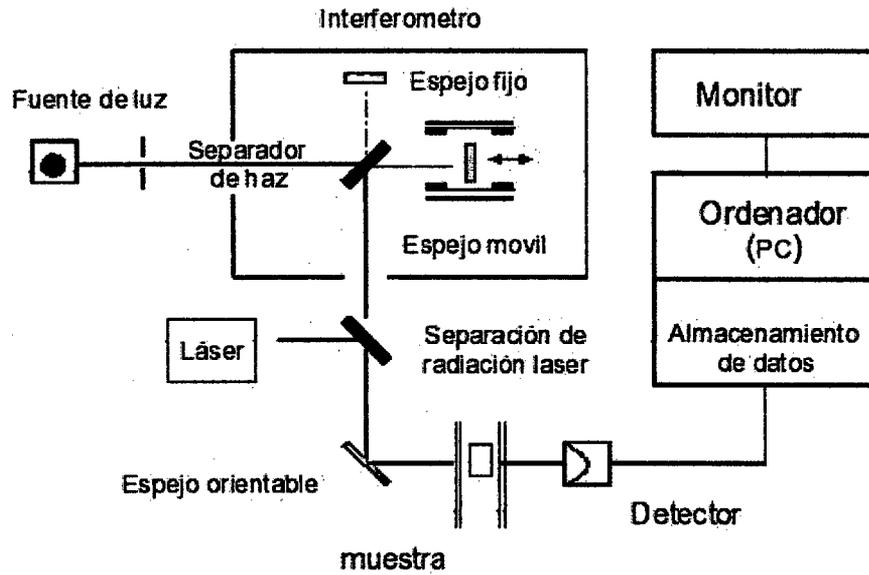


Figura N°30. Equipo de espectrometría FTIR [79].

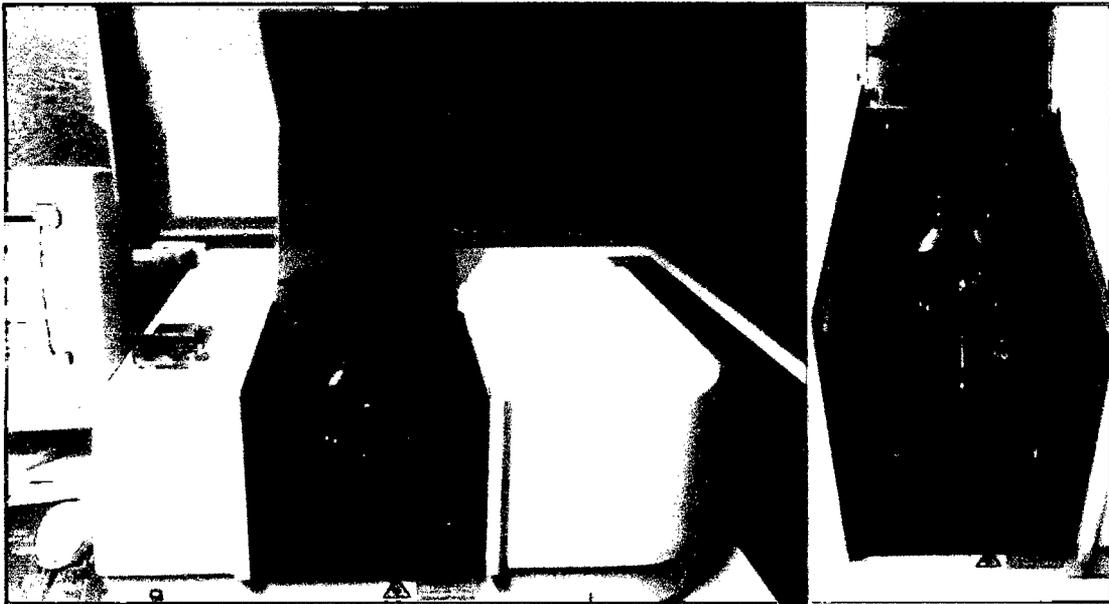


Figura N°31. Fotografía del equipo que se utilizó para obtener los espectros de radiación infrarrojo, el modelo FTIR 8300.

### 3.10.2. Caracterización Corriente-Voltaje.

El propósito del trabajo de investigación es mejorar la eficiencia de la celda Grätzel usando las capas de bloqueo y para ello se necesita hacer una caracterización de su curva corriente versus voltaje, I-V.

La DSC 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 infinita, la celda está en circuito abierto (*CO*) y el voltaje máximo  $V_{OC}$  se da cuando la corriente es cero. La potencia de salida  $P_{max}$  de un DSC es igual al producto de  $I$  y  $V$  como se expresa en la siguiente ecuación [44].

$$P_{MAX} = V_{MPP} I_{MPP} \quad (3.1)$$

El rendimiento de la celda Grätzel es crucial y siempre han sido diseñados utilizando los parámetros: voltaje de circuito abierto  $V_{OC}$ , factor de llenado  $FF$ , y la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), y esto se puede apreciar en una curva I-V como se muestra en el gráfico. [80].

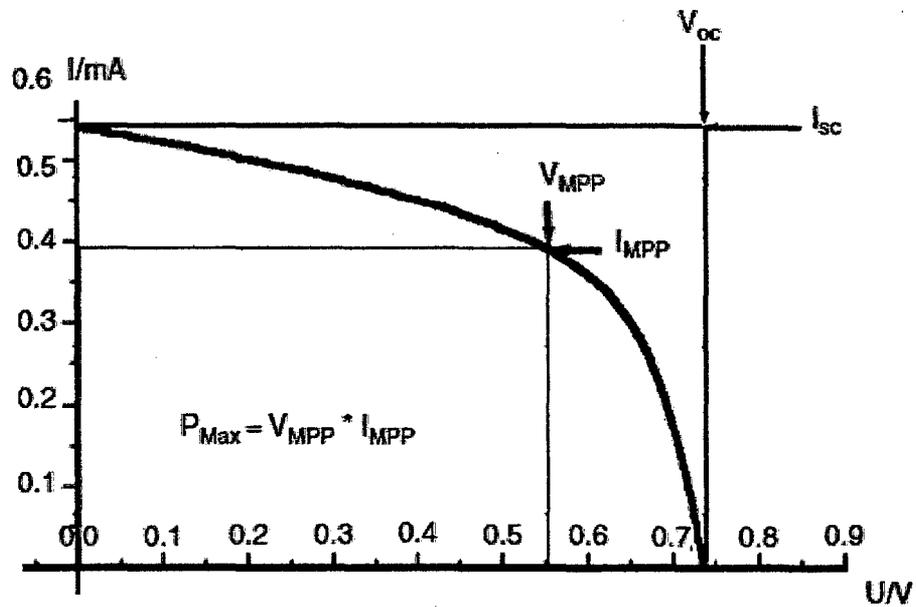


Figura N°32. Curva I versus V

La eficiencia ( $\eta$ ) se expresa usando la ecuación [80,81]:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{in}} \quad (3.2)$$

El Factor Forma se puede expresar

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (3.3)$$

Que es igual

$$FF = \frac{V_{MPP}I_{MPP}}{V_{OC}I_{SC}} \quad (3.4)$$

Por lo tanto tenemos

$$\eta = \frac{V_{OC}I_{SC}FF}{P_{in}} \quad (3.5)$$

Dónde:

$V_{OC}$  : es el voltaje máximo obtenida a corriente cero.

$I_{SC}$  : La corriente de cortocircuito, es la corriente máxima obtenida bajo menos condiciones de resistencia (cortocircuito).

$P_{in}$  : es la intensidad de radiación solar.

$I_{MPP}$  : Corriente máxima.

$V_{MPP}$  : Voltaje máximo.

Un propósito del trabajo es estudiar cómo mejorar la eficiencia de la celda Grätzel usando las capas de bloqueo, siendo una de las principales caracterizaciones de los sistemas fotovoltaicos obteniendo la eficiencia ( $\eta$ ) del sistema, el valor de densidad de corriente  $J_{SC}$  ( $mA/cm^2$ ), el cual depende de la inyección de carga y el transporte. Para lograr  $J_{SC}$  más grandes, el transporte de electrones debe ser más rápido que la reacción con las moléculas en el electrolito. Por lo tanto, la  $J_{SC}$  depende del rendimiento de la interfase semiconductor/colorante/electrolito [58]. Mientras que el factor de forma  $FF$  se atribuye al funcionamiento de la interfase de semiconductor/electrolito [58]. Cuanto mayor es la recombinación de los electrones de la banda de conducción con el electrolito, menor será el  $FF$ . La inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor da como resultado un gran aumento en la densidad electrónica, el aumento del Nivel de Fermi hacia el borde de la banda de conducción. Este cambio del Nivel de Fermi del semiconductor con irradiación aumenta la energía libre de los electrones inyectados y es responsable de la generación del fotovoltaje en el circuito externo. El  $V_{OC}$  está relacionado con la diferencia de energía entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial de Nernst del par redox en el electrolito. El  $V_{OC}$  está influenciado por la electronegatividad (afinidad electrónica) del óxido metálico, y el potencial de ionización de colorante [82,83]. El aumento del nivel de energía de la banda de conducción del semiconductor debe reducir las pérdidas de

recombinación, y el resultado es un aumento en el voltaje de circuito abierto. La supresión de la corriente oscura en la interfaz óxido metálico/electrolito aumentará el  $V_{OC}$ .

La eficiencia teórica máxima alcanzable ( $\eta$ ) de la conversión de la energía solar en energía eléctrica se ha estimado en 31 % para DSC [84], sin embargo, la más alta demostración de la eficiencia hasta ahora ha sido sólo el 11 % [85]. La inyección máxima de carga y *la recombinación mínima son la clave para lograr una mayor eficiencia.*

El control de la inyección electrónica y el transporte en las interfases de los materiales son centrales para los diseños de DSC. Este trabajo se centra en la interfase de los materiales que influyen en el transporte eficiente de electrones, especialmente en semiconductor y el FTO.

### 3.10.2.1. Parámetros generales

#### a) Corriente de cortocircuito con iluminación

La celda iluminada en corto circuito (la resistencia de la carga exterior es igual a cero). El valor de la intensidad generada que atraviesa la celda es función de la irradiación, de tal forma que para cada longitud de onda del espectro de la radiación solar se obtiene un valor de corriente de cortocircuito, de modo que la corriente total de cortocircuito ( $I_{SC}$ ) bajo iluminación es la suma de las corrientes correspondientes para cada longitud de onda de todas las que componen el espectro solar [86].

#### b) Voltaje a circuito abierto

La celda iluminada pero a circuito abierto (sin carga exterior). En esta situación el voltaje que aparece en extremos de la celda se denomina voltaje a circuito abierto o voltaje de vacío ( $V_0$ ) es positivo. Es el valor máximo de voltaje que puede dar la celda [86].

#### c) Limitaciones [86]

- Energía de los fotones incidentes. En la radiación solar, una parte de los fotones incidentes no tienen esa energía, por lo que se pierden, y otros tienen una energía mayor, por lo que se pierde ese exceso.

- Pérdidas por recombinación. Como también se explicó, el proceso de recombinación depende de la densidad de “trampas” o defectos de la estructura cristalina del semiconductor; cuanto más puro sea, estas pérdidas serán menores.
- Resistencia en serie. La resistencia en serie es una característica muy importante, ya que disminuye el factor de forma y por lo tanto, la eficiencia de la celda. Esta resistencia se debe a que los electrones generados en el semiconductor. Esta resistencia, además, disipa energía por el efecto de Joule, al circular corriente por ella, en forma de calor que debe disipar la celda.
- Pérdida por reflexión parcial. Parte de la luz que incide sobre la celda es reflejada por la superficie de esta, por la que se pierde. Para evitar esta pérdida, en la fabricación de las celdas se emplean capas anti reflectantes y superficies rugosas.

(a) Efecto resistencia serie

(b) Efecto pérdidas por reflexión

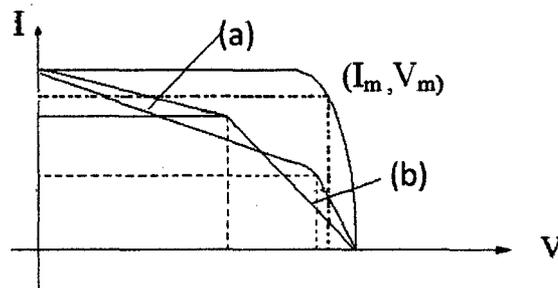


Figura N° 33 Influencia de algunos factores de pérdidas [86].

### 3.10.2.2. Método de resistencia variable

La relación entre  $I$  y  $V$  se determina mediante la variación de la resistencia del circuito exterior desde cero al infinito, registrando cada resistencia  $R$  y para cada resistencia simultáneamente se mide el voltaje  $V$ , y la corriente a través de la carga para cada valor de la resistencia, la corriente puede ser obtenida también conociendo el valor del voltaje para cada valor de la resistencia variable y aplicando la ley de Ohm.

$$I = \frac{V}{R} \quad (3.6)$$

En la Figura 34 se muestra un esquema de la conexión de la celda con el dispositivo del circuito de resistencia variable. Se mide voltaje a través de la resistencia variable donde los datos registrados se conectan cada punto y con esa información se grafica la curva corriente vs voltaje y es suficiente para obtener los parámetros de la celda.

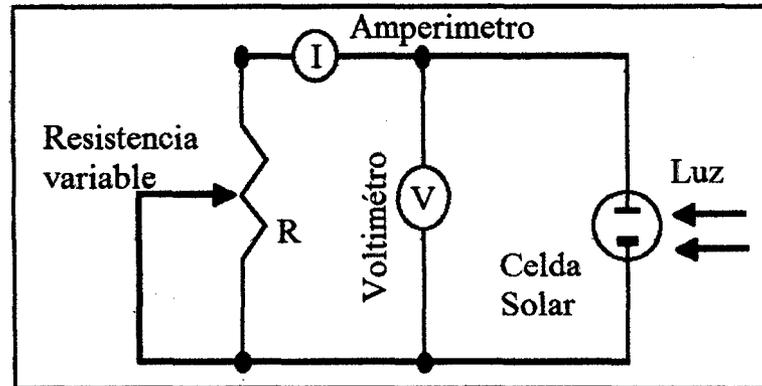


Figura N°34. Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V.

Luego se registra los valores que son característicos de la celda: corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) voltaje máximo  $V_{mpp}$  y corriente máxima  $I_{mpp}$ . Para hacer los resultados independientes del tamaño de la celda se usa la densidad de corriente expresado en  $(\frac{A}{cm^2})$  en vez de solo la corriente en (A). Las curvas corriente-voltaje de una celda solar dependen de la distribución espectral ( $W/m^2\mu m$ ) y de la irradiancia ( $W/m^2$ ) y también de las condiciones ambientales (principalmente la temperatura). Las medidas de corriente-voltaje se realizaron en dos montajes experimentales : En el Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI se empleó el sistema mostrado en la figura N° 36, que consta de un sistema con iluminación artificial en arreglo de banco óptico que incluye una lámpara dicróica de 60W con fuente de iluminación de 4A y 12V, filtro de agua para bloquear la radiación IR, un radiómetro SOLAR118 instrument HAFNNI MESSGERATE para la medición de la intensidad de radiación alineados horizontalmente en arreglo de banco óptico, un multímetro para registrar el voltaje y una resistencia variable en serie. La celda fue usada para aproximar la respuesta  $I - V$  con ayuda de una hoja de cálculo. El sistema armado es útil solo para celdas de pequeña área ( $< 1cm^2$ ) debido a que la uniformidad de la radiación se da en una pequeña región frente a la fuente de luz [87].

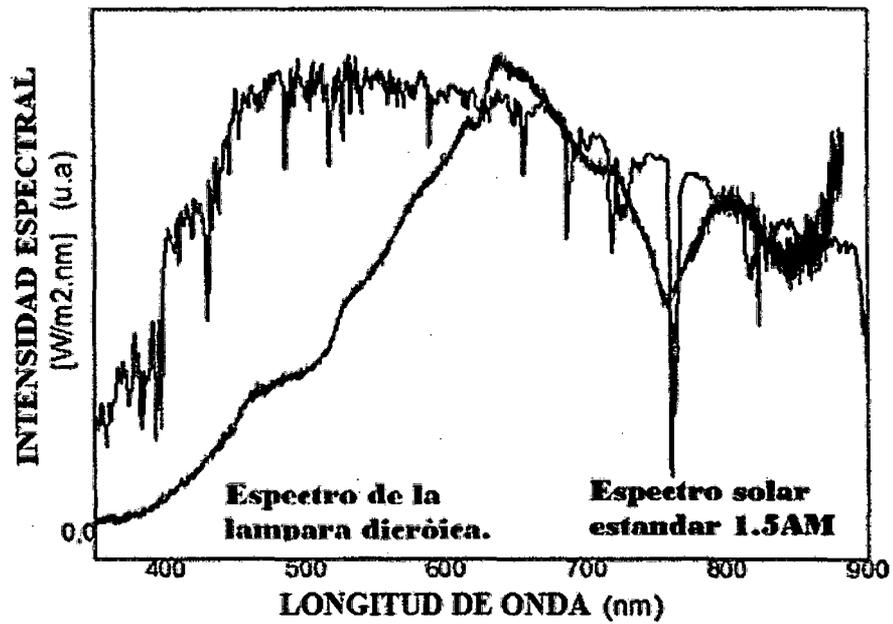


Figura N°35. Intensidad espectral de la lámpara dicróica ha  $1000\text{W}/\text{m}^2$  comparado con la intensidad espectral estándar AM 1.5 [87].

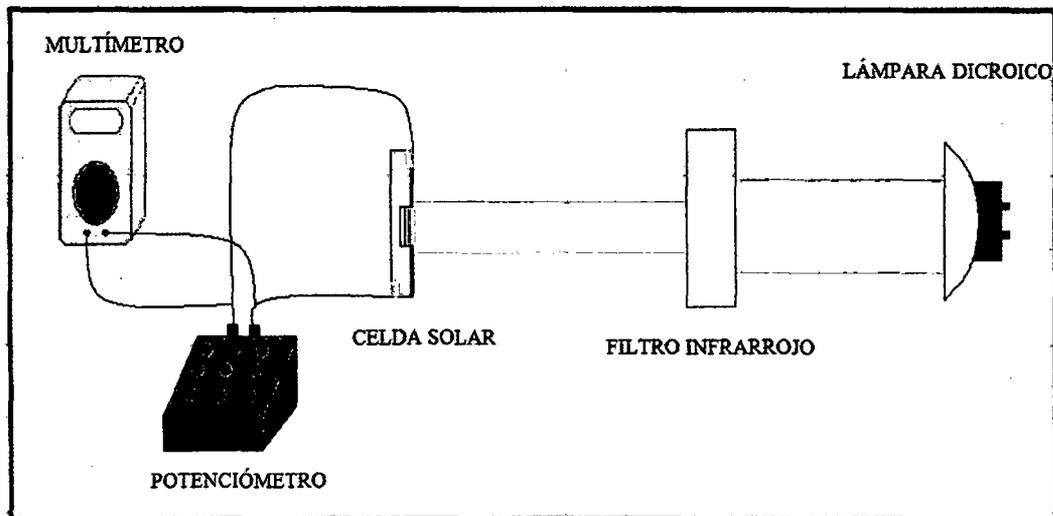


Figura N° 36 Esquema del proceso de obtención de la curva IV: Voltaje versus corriente de la celda solar.

## CAPITULO IV: RESULTADOS

### 4.1. Caracterización del coloide

#### 4.1.1. Caracterización de la distribución de tamaño de partícula por Light Scattering:

Esta caracterización nos permite calcular aproximadamente la distribución del 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 equipo empleado fue 90Plus /BI-MAS Multi Angle Particle Sizing Option de Brook haven Instruments Corporation 750 blue Point Road

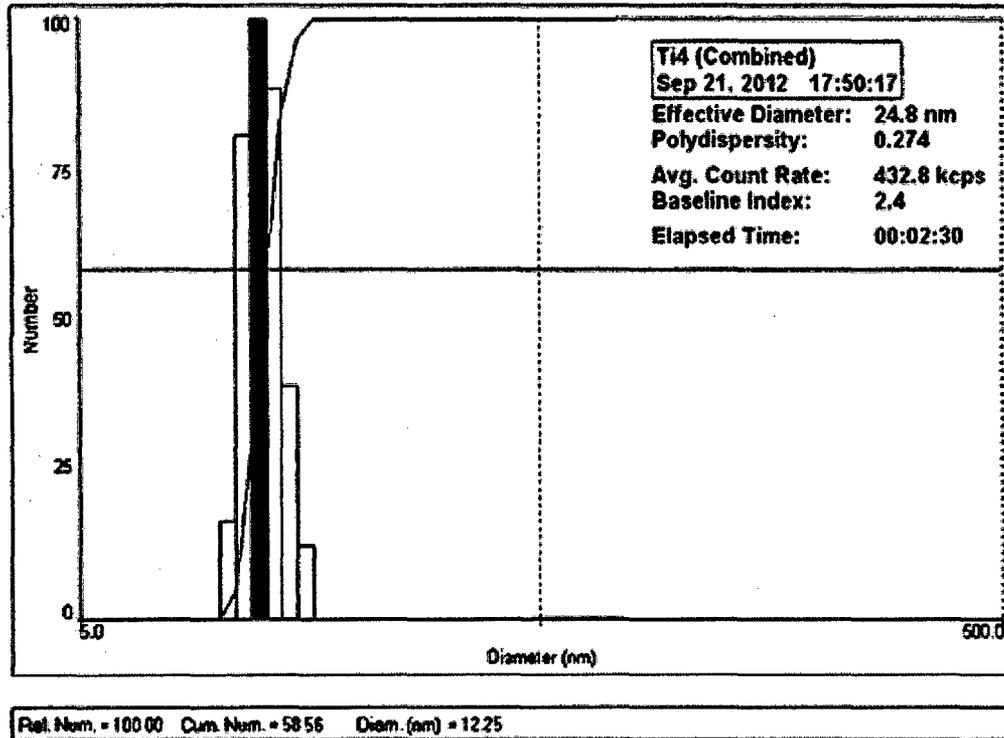


Figura N ° 37. Diagramas de distribución de tamaños de partículas obtenidos por Light Scattering para los coloides obtenidos con  $HNO_3$ .

En la muestra se observan una población predominante con un diámetro efectivo de 24.8 nm.

En la estadística del tamaño de partícula se observa que el tamaño de grano que se obtuvo es bastante pequeño, se encuentra en la escala nanométrica.

#### 4.1.2. Difracción de rayos X:

Empleamos la técnica de difracción de rayos X para comprobar que la solución de  $\text{TiO}_2$  para conocer su estructura cristalina. La medición fue realizada 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 ( $\text{CuK}\alpha 1$  radiación ( $\lambda=0.1540562 \text{ nm}$ )) a 30kV y 20mA con una velocidad de barrido de  $3^\circ/\text{min}$ . Número de puntos 1676.

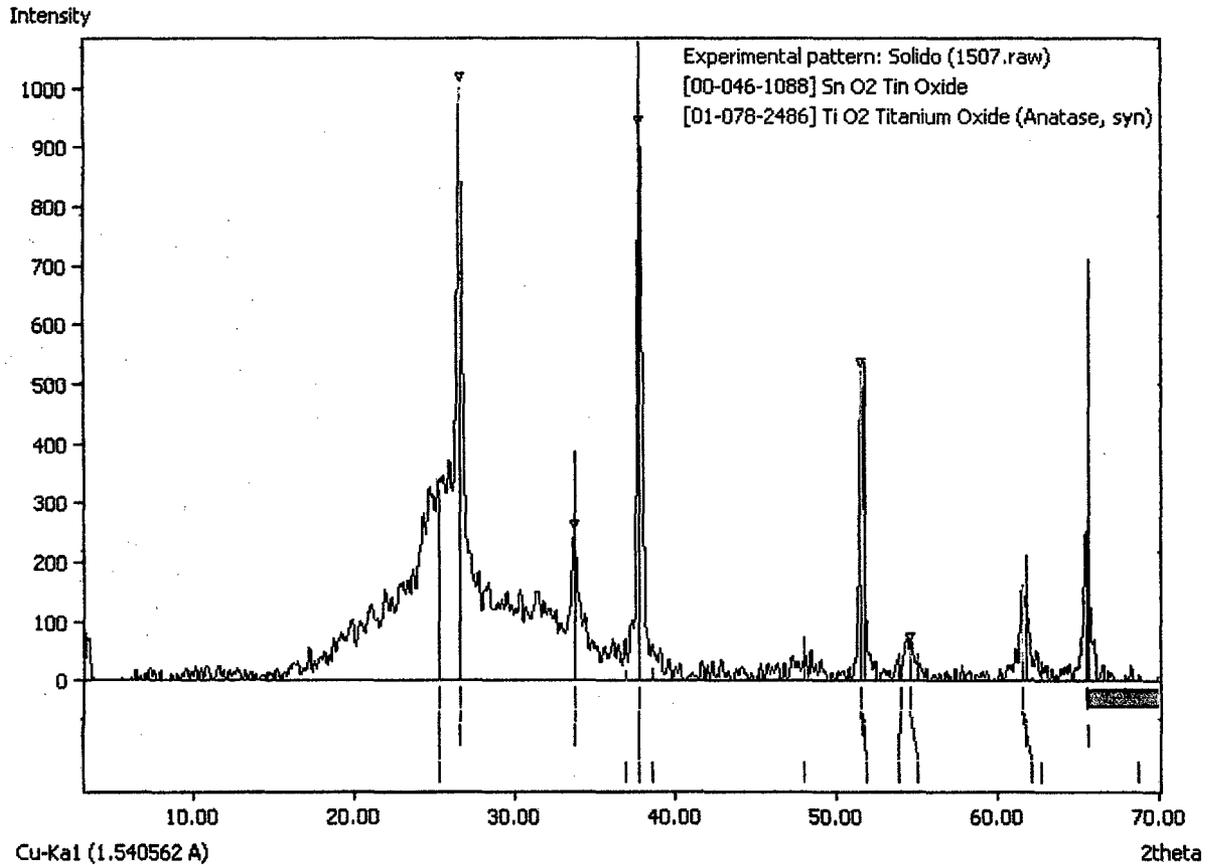


Figura N ° 38 Grafico de difracción; intensidad versus  $2\theta$ . Para identificar las estructuras cristalinas presente en la capa de bloqueo.

#### 4.2. Caracterización de la capa de bloqueo

##### 4.2.1. Medida de los espesores con Microscopio de Barrido Electrónico (MEB)

La placa de bloqueo fue depositada sobre la capa conductora FTO del sustrato ahora para analizar el espesor de la película y su morfología se utilizó imágenes proporcionadas por el MEB.

Estas mediciones se realizaron en el laboratorio de Comossariat à l'énergie atomique et aux énergie alternatives. (Francia-2013)

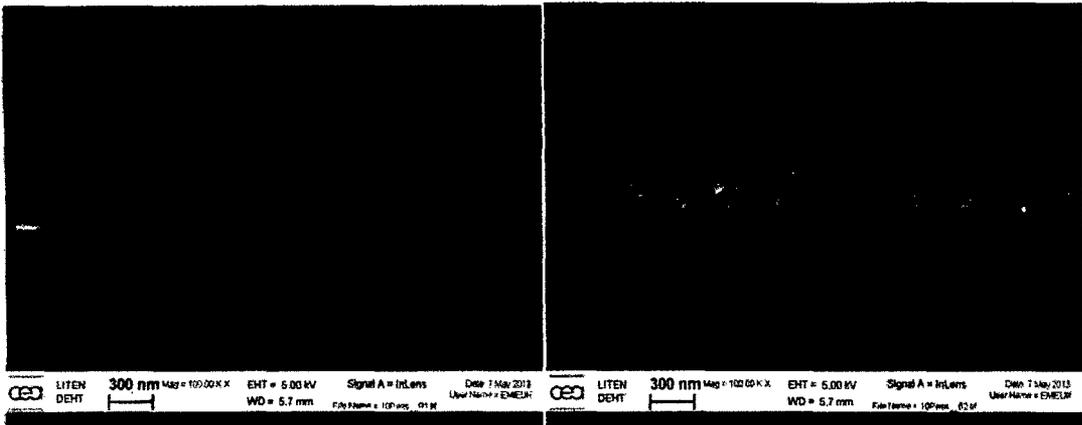


Figura N ° 39 (a) Medición del espesor para 10 pasadas

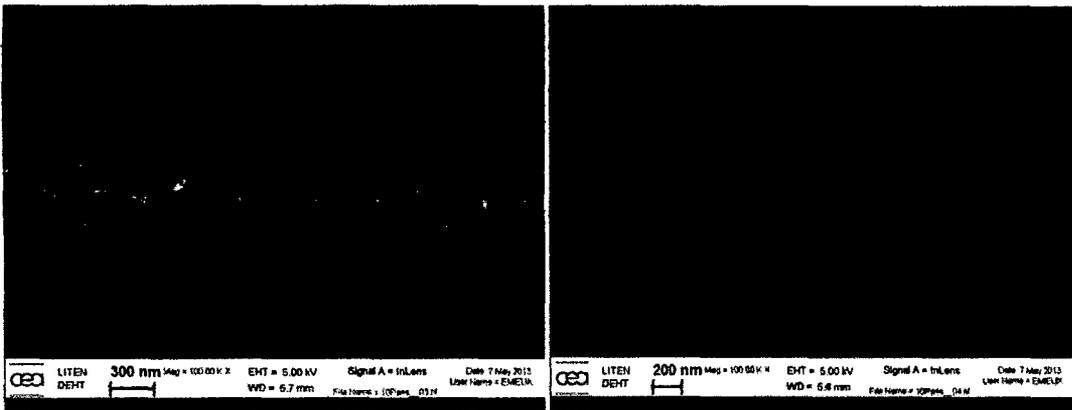


Figura N ° 39 (b). Medición del espesor para 10 pasadas

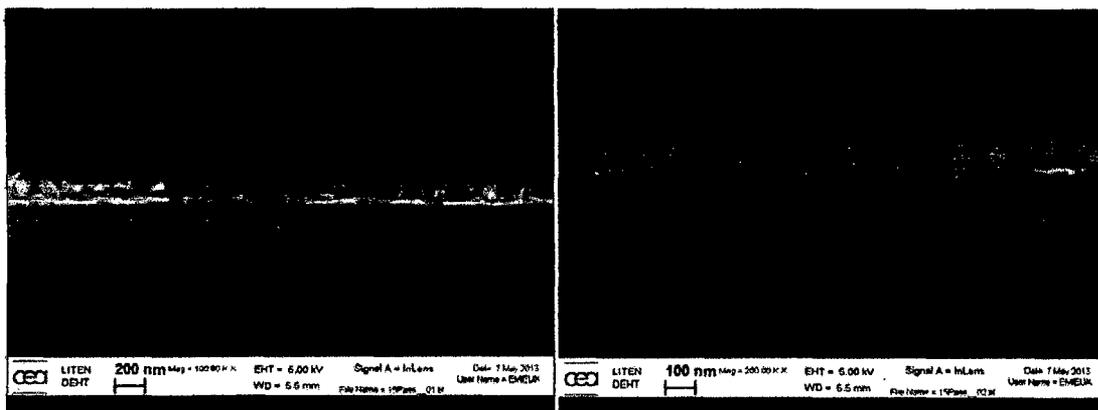


Figura N ° 40 (a). Medición del espesor para 15 pasadas

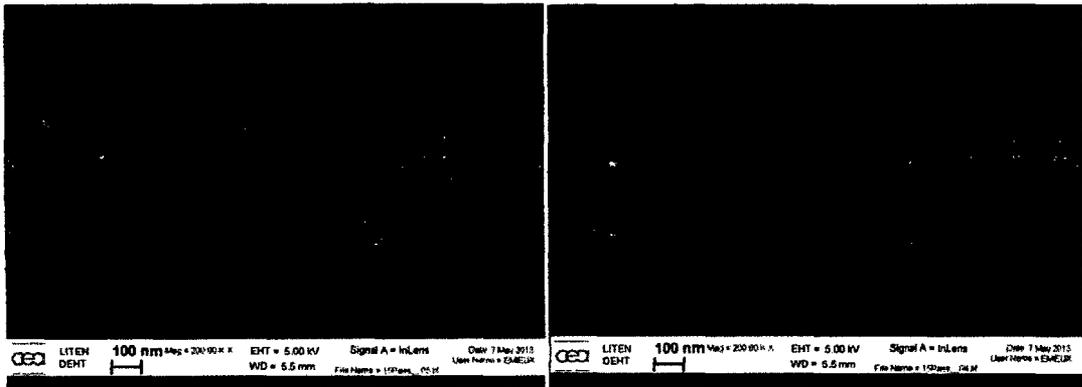


Figura N ° 40 (b). Medición del espesor para 15 pasadas

#### 4.2.2. Caracterización de la superficie de la capa de bloque con microscopio de barrido electrónico (MEB).

Cada tipo de muestra fue depositada en sustratos de vidrios conductores, y se analizó la sección transversal de la película de  $\text{TiO}_2$ . Estas muestras se llevaron al SEM para calcular el espesor de las películas. Esto se analizó en el laboratorio de Comossariat à l'énergie atomique et aux énergie alternatives. (Francia-2013)

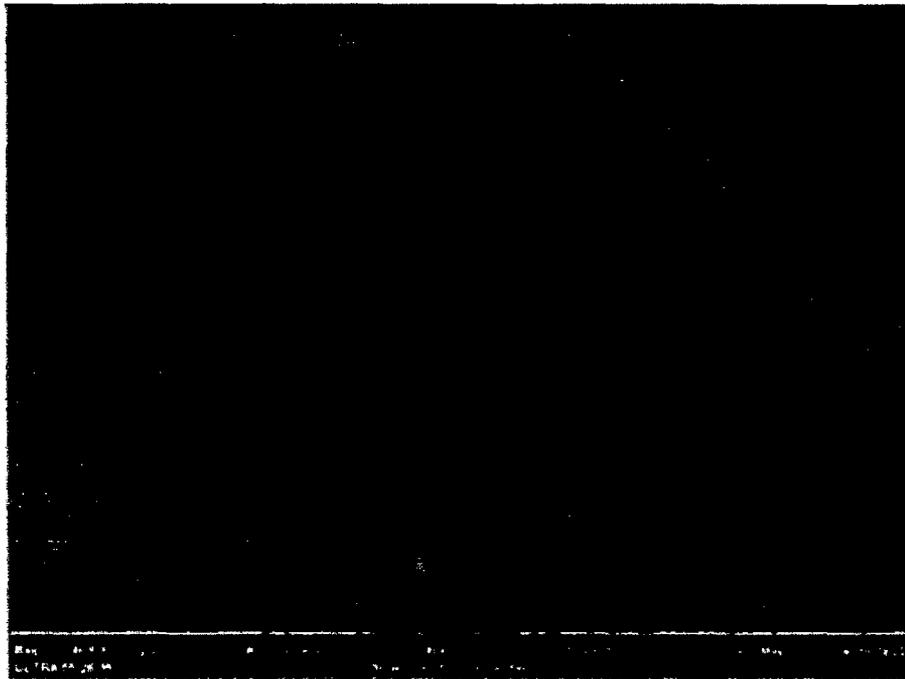


Figura N ° 41 (a)



Figura N ° 41 (b)



Figura N ° 41 (c)

Figura N ° 41. Micrografía de la superficie para de la capa de bloqueo de 104.2 nm de espesor de la capa de bloqueo. (a) Escala  $2\mu m$  , (b) escala de  $1\mu m$ , (c) escala de  $200\text{ nm}$ .

Imágenes de la superficie de las capas de bloqueo de  $\text{TiO}_2$  con 153.2 nm de espesor.



Figura N ° 42 (a)



Figura N ° 42 (b)



Figura N ° 42 (c)

Figura N ° 42. Micrografía de la superficie para de la capa de bloqueo de 154.2 nm de espesor: (a) Escala  $2\mu\text{m}$  , (b) escala de  $1\mu\text{m}$ , (c) escala de 200 nm.

### 4.3. Caracterización de la película del electrodo $TiO_2$

Se empleó esta técnica para conocer la morfología en la superficie de pasta del  $TiO_2$ . Estas pruebas se realizaron en el laboratorio de Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives. (Francia-2013)

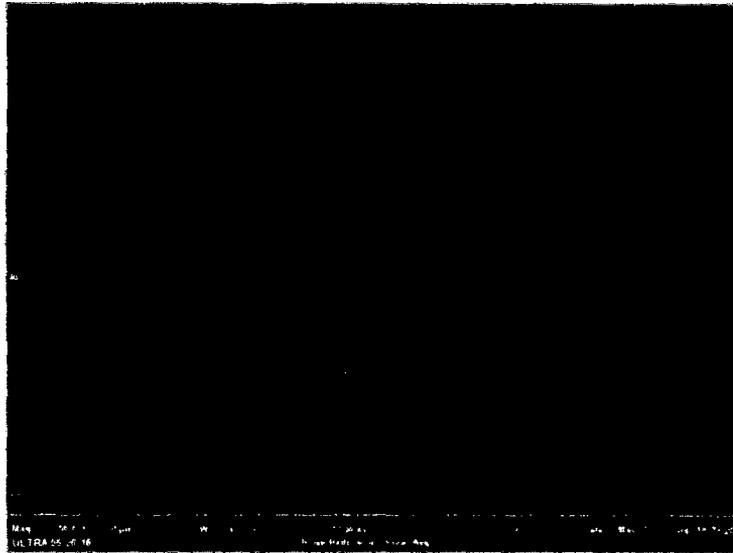


Figura N ° 43 (a)

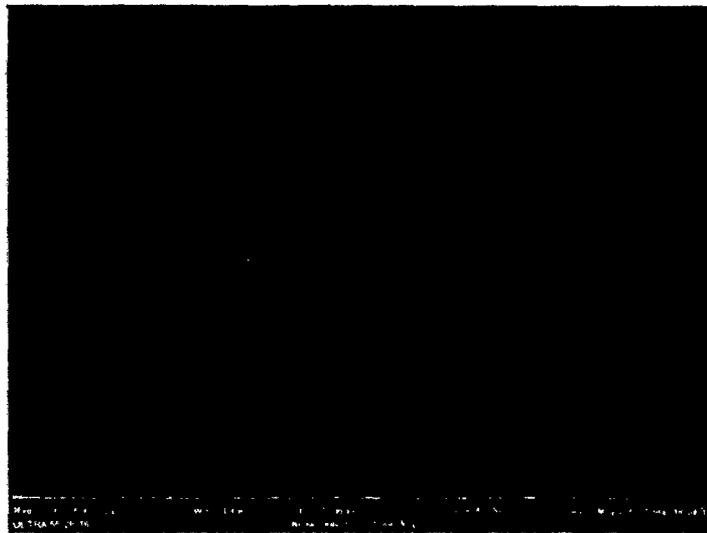


Figura N ° 43 (b)

Figura N ° 43. Micrografía de la superficie de electrodo de  $TiO_2$  para 104.2 nm de espesor de la capa de bloqueo (a) escala de 20  $\mu m$ , (b) escala de 2  $\mu m$



Figura N ° 44 (a)



Figura N ° 4a (b)

Figura N ° 44. Micrografía de la superficie de electrodo de  $TiO_2$  para 153.2 nm de espesor de la capa de bloqueo (a) escala de 100  $\mu m$ , (b) escala de 20  $\mu m$ , (c) escala de 2  $\mu m$

Esta pruebas se realizaron en el laboratorio de películas delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería el equipo empleado fue un Microscopio Electrónico de Barrido Philips S-505 a cargo del profesor Clemente Luyo



Figura N°44. Imagen tomada del SEM imagen proporcionado por el Laboratorio de películas Delgadas. Donde tenemos como resultado un radio promedio de 66 nm

#### 4.4. Caracterización de la Celda Grätzel de $TiO_2$ sensibilizada con D7

##### 4.4.1 Caracterización infrarroja FTIR.

En la Figura N°45 se observa el espectro de absorción en la región infrarroja del recubrimiento de dióxido de titanio antes y después del proceso de sensibilización. En la gráfica correspondiente a la película sin sensibilizar, se observan los picos correspondientes a las vibraciones Ti-O ( $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ ) que se espera deben estar unidos a la superficie del semiconductor.

La curva de la película sensibilizada muestra la presencia de este colorante, se observa las vibraciones atribuidas a los grupos carboxilato ( $\sim 1370, 1610\text{ cm}^{-1}$ ), tiocianato ( $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ ) y TBA ( $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ ) que forman parte de la estructura molecular del colorante.

Hacemos un filtrado convenientemente a nuestros datos obtenidos de intensidad con número de onda, se puede obtener la imagen de la figura N° 45.

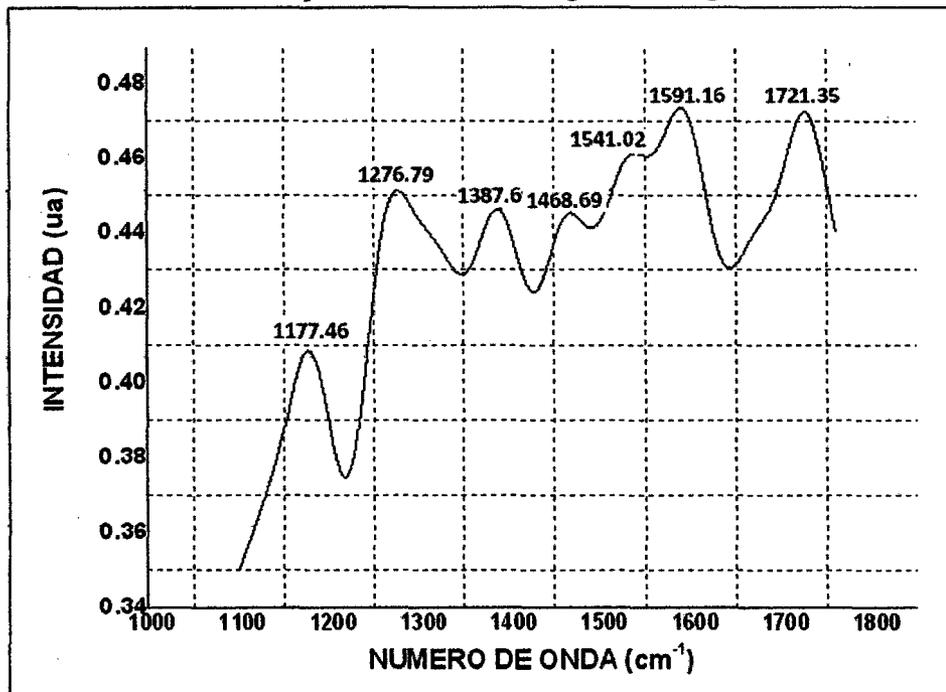


Figura N° 45. Espectro para la película de  $TiO_2$  sensibilizado en el colorante D7

A continuación mostramos una tabla con los valores más altos de la intensidad con sus respectivos valores del número de onda, para la película de TiO<sub>2</sub> pintado con el colorante D7.

Tabla N°6

Tabla de identificación de los valores de la intensidad (ua) número de onda (cm<sup>-1</sup>) y de longitud de onda (μm) para el reconocimiento de grupo orgánico.

Intensidad (ua)	Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Longitud de onda (μm)	Grupo Orgánico Identificado (cm <sup>-1</sup> )
0.408	1177.461	8.493	C-O 1000-1200
0.451	1276.788	7.832	C-N 1000-1350
0.446	1387.687	7.206	Los Metilos (CH <sub>3</sub> ) C-H 1375-1380
0.445	1468.692	6.809	Los metilenos (CH <sub>2</sub> ) C-H 1450-1485
0.461	1541.017	6.489	N-H 1560-1640
0.466	1721.35	5.809	C=O 1725

#### 4.4.2. Caracterización de la celda ensamblada con la curva Corriente-Voltaje

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

Esta caracterización se realizó a una celda solar de área de 0.25 cm<sup>2</sup> usando el equipo de la Facultad de Ciencias en el laboratorio de películas delgas.

Se muestra las curvas característica V- I para cada número de pasadas de las capas de bloqueo.

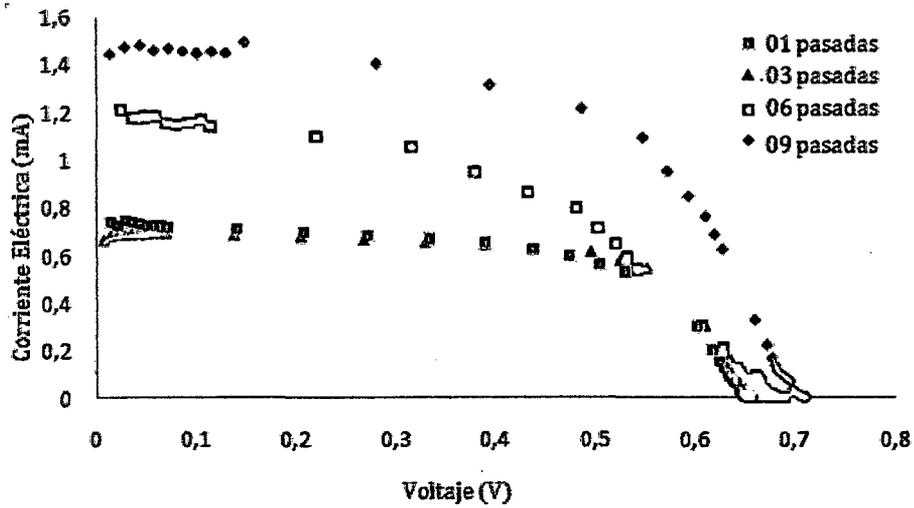


Figura N° 46 Gráfico de la curva I-V para 1,3, 6, 9 pasadas de capas de bloqueo

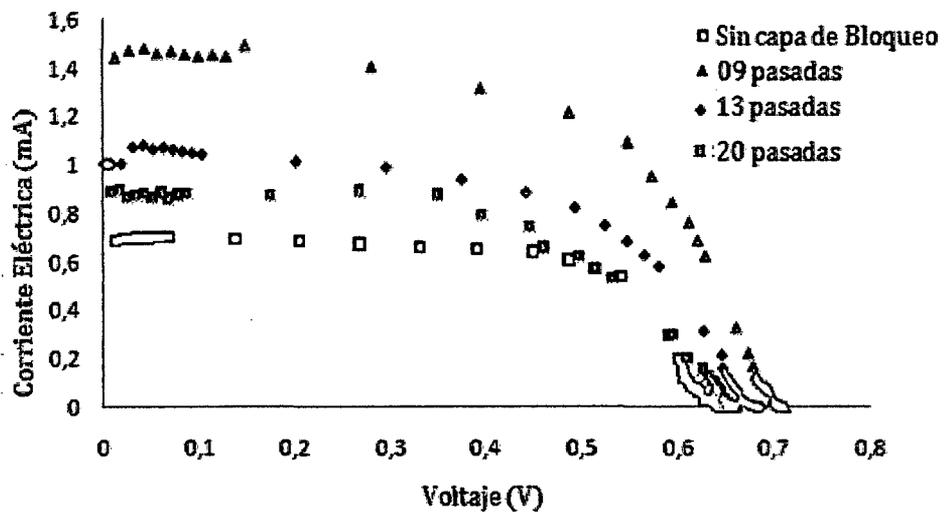


Figura N° 47. Gráfico de la curva I-V para 9, 13, 20 pasadas de capas de bloqueo, también una celda sin capa de bloqueo.

**Cuadro N°1** Tabla que muestra los valores de corriente máxima  $I_{MPP}$ , voltaje máximo  $V_{MPP}$ , corriente de cortocircuito ICC, voltaje de circuito abierto, eficiencia de la celda Grätzel, factor de forma de la celda Grätzel valores encontrados para los diferentes números de pasadas.

NUMERO DE CAPAS DE BLOQUEO	CORRIENTE DE CIRCUITO CORTO ( $I_{sc}$ ) mA	VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO ( $V_{oc}$ )	CORRIENTE máxima ( $I_{PMM}$ ) mA	VOLTAJE máximo ( $V_{PMM}$ ) V	Densidad de corriente $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FACTOR DE FORMA (FF)	EFICIENCIA ( $\eta$ )
0	0,669 ± 0.028	0.644 ± 0.026	0,561 ± 0.036	0,390 ± 0.032	6.69 ± 0.16	0.507 ± 0.207	1,166 ± 0,181
1	0,743 ± 0.021	0.658 ± 0.031	0,609 ± 0.044	0,426 ± 0.049	7.43 ± 0.21	0.530 ± 0.227	1,226 ± 0,220
2	0,789 ± 0.027	0.671 ± 0.029	0,619 ± 0.042	0,505 ± 0.039	7.89 ± 0.27	0.590 ± 0.200	1,250 ± 0,194
3	0,864 ± 0.023	0.678 ± 0.031	0,655 ± 0.049	0,522 ± 0.047	8.64 ± 0.18	0.585 ± 0.220	1,368 ± 0,239
5	0,952 ± 0.021	0.681 ± 0.026	0,699 ± 0.043	0,552 ± 0.051	9.52 ± 0.24	0.595 ± 0.191	1,544 ± 0,253
6	1,037 ± 0.026	0.688 ± 0.024	0,803 ± 0.033	0,481 ± 0.029	10.37 ± 0.20	0.541 ± 0.166	1,688 ± 0,188
7	1,172 ± 0.031	0.681 ± 0.026	0,919 ± 0.032	0,459 ± 0.029	11.72 ± 0.21	0.523 ± 0.160	1.723 ± 0,214
8	1,542 ± 0.028	0.696 ± 0.024	1.187 ± 0.033	0,474 ± 0.027	15.42 ± 0.25	0.524 ± 0.150	2,252 ± 0,228
9	1,482 ± 0.026	0.710 ± 0.023	1,096 ± 0.035	0,547 ± 0.029	14.82 ± 0.31	0.570 ± 0.144	2,398 ± 0,231
10	1,437 ± 0.031	0.697 ± 0.026	0,985 ± 0.041	0.514 ± 0.032	14.83 ± 0.32	0.515 ± 0.154	2.025 ± 0,241
11	1,430 ± 0.022	0.691 ± 0.023	0,967 ± 0.047	0.547 ± 0.031	14.30 ± 0.27	0.535 ± 0.167	1,870 ± 0,216
12	1,135 ± 0.034	0.685 ± 0.026	0,821 ± 0.038	0.483 ± 0.024	11.35 ± 0.21	0.510 ± 0.153	1,616 ± 0,171
13	1,076 ± 0.029	0.678 ± 0.024	0,781 ± 0.039	0.492 ± 0.035	10.76 ± 0.23	0.527 ± 0.197	1.455 ± 0,201
15	0,974 ± 0.028	0.673 ± 0.021	0,732 ± 0.041	0.468 ± 0.034	9.74 ± 0.28	0.522 ± 0.173	1,372 ± 0,190
20	0,959 ± 0.024	0.661 ± 0.019	0,607 ± 0.042	0.439 ± 0.031	9.59 ± 0.24	0.420 ± 0.204	1,286 ± 0,193

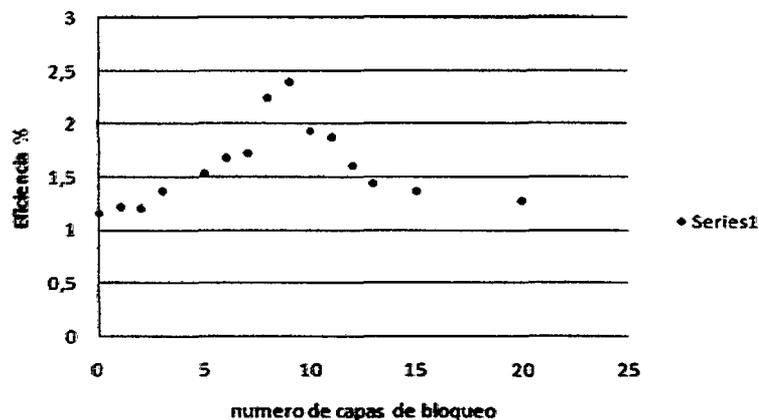


Figura N ° 48. Número de Capas de Bloqueo versus Eficiencia de la Celda

### 5.1. DISCUSIÓN

La capa de bloqueo dentro de una celda solar Grätzel tiene varias razones para ser utilizada en la mejora del rendimiento de la celda solar tratando de aumentando la eficiencia de la celda. En primer lugar, la capa de bloqueo evita el contacto entre el electrolito y la capa conductora del sustrato conductor (FTO). El electrodo es una capa porosa de  $\text{TiO}_2$ , esta capa tiene agujeros o grietas por donde el electrolito puede ingresar y tener un contacto directo con el (FTO), entonces la capa de bloqueo evita de este modo cortocircuitos en la celda. Dado que el  $\text{TiO}_2$  es aislante eléctricamente más que el  $\text{F:SnO}_2$ , la capa de bloqueo proporciona una cierta resistencia a la transferencia de electrones desde el  $\text{F:SnO}_2$  al electrolito. Entonces se tiene por hipótesis que la capa de bloqueo es eficaz en la prevención de recombinación de cargas entre los electrones en el  $\text{F:SnO}_2$  y el electrolito. El incremento del voltaje, el aumento de la corriente eléctrica y la densidad de electrones con relación al espesor en la capa de bloqueo debido al equilibrio de los electrones a lo largo de la película de  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo con esto, los resultados de este estudio indican que la presencia de la capa de bloqueo afecta al Voltaje de circuito abierto y de forma más significativa a la corriente de cortocircuito  $I_{SC}$ . Otra razón para aplicar la capa de bloqueo para mejorar el rendimiento de la celda Grätzel es la mejora de contacto interfásial entre la capa conductora, en el sustrato de vidrio (FTO) y la capa porosa de  $\text{TiO}_2$ , mediante la reducción de la dispersión de luz cerca del sustrato de vidrio conductor, debido a las pequeñas partículas y la transparencia de la capa de bloqueo. La fuerte dispersión de la luz cerca del sustrato de cristal conduce a la pérdida de la luz de la celda solar, lo que reduce la corriente de cortocircuito.

Todas estas explicaciones podrían ser factores en la mejora de la eficiencia en la celda Grätzel, con la aplicación de capas de bloqueo que se observó en este trabajo de investigación. Para demostrar que este era el caso, las celdas solares se pusieron a prueba con diferentes números de capas sólo de bloqueo. Las celdas Grätzel sólo tenían una eficiencia creciente hasta aproximadamente 90 nm (9 pasadas) y luego empieza a disminuir, y como el número de pasadas está en relación con el espesor

de las capas se puede decir que tienen un espesor óptimo que maximiza la eficiencia. En el cuadro que se observa, los valores de Corriente de Corto Circuito  $I_{SC}$ , Voltaje de Circuito Abierto  $V_{OC}$ , Factor de Forma  $FF$ , los datos han sido tratados estadísticamente ya que se han realizado pruebas con muchas celdas solares y se han tomado una población donde registran valores cercanos, observando también una variación de los parámetros en relación a números de pasadas o número de la capa de bloqueo. Por consecuencia la relación del espesor de la capa de bloqueo de  $TiO_2$  (con el aumento de espesor de la película) generalmente causan una disminución en la eficiencia de la capa de bloqueo para espesores mayores al espesor óptimo.

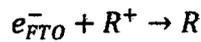
Se ha hecho un estudio de una celda solar sensibilizada con colorante, con capas de bloqueo con el fin de determinar el efecto de la capa de bloqueo dentro de una celda Grätzel y con base en los resultados registrados en las mediciones de la celda solar construida, se pudieron determinar algunas de las características. Por medio del SEM se determinó que los capas de bloqueo para 10 pasadas tiene un espesor de  $104.2\text{ nm}$  mientras que las de 15 pasadas tienen un espesor de  $153.2\text{ nm}$ , esto implica que por cada pasada aumenta un espesor de  $\sim 10\text{ nm}$  en promedio. Con respecto a la superficie una capa compacta, el tamaño de grano, es de  $34.5\text{ nm}$  de diámetro. Las figuras circulares que se forman en la superficie de la capa de bloqueo se deben al proceso del Rociado Piroclítico.

En el figura N°46 se observa un aumento en el Voltaje de circuito abierto  $V_{OC}$ , además de un mayor aumento en la Corriente de Corto Circuito  $I_{SC}$  en relación con el número de capas de bloqueo fue hasta en 9 pasadas ó  $\sim 90\text{ nm}$ . Al aumentar el número de pasadas disminuyen el  $V_{OC}$  y  $I_{SC}$ , ocurriendo lo mismo con la eficiencia (ver fig.46-48).

Se puede apreciar a mayor número de pasadas realizadas con el equipo de rociado Piroclítico, mayor es el espesor pero hay una menor eficiencia en las celdas solares, es decir hay una eficiencia óptima para 9 pasadas de óxido de titanio. Cuando no hay una capa de bloqueo la eficiencia es menor que cuando existe la capa de óxido de titanio con capa de bloqueo. El equipo con que se realizó las mediciones de caracterización de las celdas tiene una lámpara de dicróico teniendo en cuenta que este espectro no iguala al espectro solar pero puede ser usado para hacer mejores

estimaciones de la eficiencia de la celda. Las celdas solares fueron ensambladas a presión con sujetadores, es hace que el electrolito que es liquido se evapore más rápido esto influye en los resultados obtenidos por la caracterización de I-V que no son muy altos, en el valor de la eficiencia  $\eta$  (%) y los parámetros eléctricos de  $V_{OC}$  y  $I_{SC}$  (I-V)

Siendo la capa del semiconductor mesoporosa (~50%) existen regiones donde no hay buen contacto entre el Electrodo y el FTO. Con la capa de Bloqueo (una capa más compacta) se mejora el contacto ayudando al transporte del electrón, además de evitar el contacto entre el FTO y el electrolito evitando la recombinación del tipo:



Al aumentar el número de pasadas en el rociado se aumenta el espesor de la capa de bloqueo, por consecuencia aumenta la longitud por donde se desplaza el electrón (difusión en el semiconductor) es decir aumenta el recorrido del electrón dentro del semiconductor en consecuencia se tiene un problema de resistencia eléctrica disminuyendo la eficiencia del electrón.

Entonces al aumentar el espesor de la capa de bloqueo se disminuye la recombinación del electrón del FTO con el electrolito pero aumenta la resistencia eléctrica por la difusión del electrón en el  $TiO_2$ .

Se tiene referencia que el aumento del espesor de la matriz compacta se ha traducido en un aumento de  $V_{OC}$ ,  $FF$  y  $I_{SC}$ . Puede tenerse en cuenta que son nanodimensiones, es decir, el espesor de la matriz utilizada para el transporte de electrones desempeñan un papel fundamental. Se ha reportado que las nanoestructuras de mayor grosor proporcionan una mayor eficiencia para  $TiO_2$ [75]. Es de señalar que el coeficiente de difusión de electrones es una función de la longitud de difusión y el tiempo de residencia de acuerdo con la correlación de la siguiente manera [58]:

$$L = \sqrt{D_e \tau_e}$$

Donde  $D_e = \frac{kT\mu_e}{e}$  es decir  $L \propto \tau_e$  y  $L \propto \mu_e$

Donde  $L$  es la longitud de difusión,  $D_e$  es el coeficiente de difusión de electrones,  $\tau_e$  es el tiempo de residencia de electrones y  $\mu_e$  es la movilidad de electrones [24]. Un aumento de la longitud se incrementa el transporte de electrones en la matriz de nanopartículas por el incremento de la movilidad electrónica, al mismo tiempo, aumenta el tiempo de residencia de electrones en la matriz. El aumento del espesor más allá del punto óptimo conducirá a mayor tiempo de residencia de electrones en la matriz de semiconductor que ponga en peligro el rendimiento DSC al facilitar la recombinación, ya sea con el electrolito o con el colorante. Además, el tiempo de vida de electrones (tiempo de residencia) en el transporte de la matriz desempeña un importante rol. Para tamaños iguales (a nuestro estudio) de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , la vida del electrón se ha encontrado que en  $\text{TiO}_2$  es de 0,6s [58]. La residencia de electrones ( $\tau_e$ ) en semiconductores se relaciona con  $V_{OC}$ ,  $\tau_e$  aumenta con la disminución de  $V_{OC}$ , por la relación [58]:

$$\tau_e = -\frac{kT}{e} \left( \frac{dV_{OC}}{d\tau} \right)^{-1}$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $e$  es la carga elemental. Por lo tanto aumentando el espesor de película de nanomateriales podría facilitar para la recombinación del electrón del  $\text{TiO}_2$  nanoporoso  $e_{\text{TiO}_2}$  con el electrolito cuando se excede el espesor óptimo. El espesor óptimo tiene que ser diseñado sobre la base del rango espectral del colorante y del tipo de óxido metálico empleado en DSC.

Esta opinión no ha cubierto otros factores importantes como el efecto de tamaño de poro de los materiales, temperatura de sinterización, y electrolitos, a pesar de que influyen en la inyección de electrones y transporte de manera significativa. Hay otras críticas excelentes que han cubierto dichos factores y están disponibles en otros lugares [66-69].

En otras palabras la capa de bloqueo se puede resumir. Al aumentar el espesor de la capa de bloqueo evitas la recombinación del electrón del sustrato conductor FTO con el electrolito, además de mejorar el transporte del electrón en el semiconductor, ya que al ser más compacta el electrón se puede trasladar de pero a su vez aumenta el recorrido del electrón, es por eso que existe un equilibrio entre la recombinación y la difusión existiendo un espesor óptimo que hallamos experimentalmente.

## 5.2. CONCLUSIONES

Las celdas solares sensibilizadas han podido ser elaboradas sin equipos sofisticados. Se pudo obtener  $\text{TiO}_2$  a temperaturas bajas en comparación con otros métodos tradicionales a través del proceso sol gel. En el presente trabajo se consiguió nanopartículas  $\text{TiO}_2$ . Con el fin de lograr una alta eficiencia de las celdas solares, otro factor importante es el tamaño de las partículas obtenidas ya que a menor tamaño se tiene mayor eficiencia. Todos los componentes, incluyendo materiales orgánicos e inorgánicos deben ser diseñados adecuadamente en vista de la cinética de transporte de electrones y la transferencia, cuyo mecanismo se rige por estructuras nanométricas.

En este trabajo, se ha informado del efecto de capas de bloqueo en el rendimiento de las celdas solares sensibilizadas por colorante. De acuerdo con nuestros resultados de los obtenidos en las curvas V-I.

Se evaluó el rendimiento de la capa de bloqueo en la celda solar obtenido un eficiencia máxima para capa de bloqueo de espesor 90nm aproximadamente.

Las caracterizaciones realizadas a cada etapa desde la síntesis hasta el ensamblado de la celda, y analizando los resultados nos permite identificar la muestra, con los mejores resultados, su morfología uniforme, el tamaño de grano pequeño y el espesor.

- Con la identificación de los picos (valor del número de onda) del espectro donde la intensidad es máxima, finalmente se reconoció los enlaces del colorante D7 con el  $\text{TiO}_2$
- En el electrodo o la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , los tamaños de las partículas de la película de  $\text{TiO}_2$  podemos apreciar que existe un promedio de 66 nm de radio de los granos en la celda.
- Los espesores por cada número de pasadas de la capa de bloque son de :
  - 104.2 nm para 10 pasadas
  - 153.2 nm para 15 pasadas
  - 196.4 nm para 20 pasadas

## CAPITULO VI: BIBLIOGRAFÍA

- [1] Nathan S. Lewis, George Crabtree, Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Science Workshop on Solar Energy Utilization, USA, 2005.
- [2] Jorge Ruelas M., Innovaciones Tecnológicas Utilizando Energías Renovables, Cusco, Perú, 2010.
- [3] Carmen Mijangos, José Serafín Moya, "Nuevos Materiales En La Sociedad Del Siglo XXI", Consejo Superior De Investigaciones Científicas, Madrid, España, 2007.
- [4] M.Horn; "Energía solar para el desarrollo de regiones rurales andinas alejadas" XVIII Simposio Peruano de Energía Solar Lima 14 -18.11.011, 2011.
- [5] Jae-Joon Lee, George M. Coia, and Nathan S. Lewis, J. Phys. Chem. B. Current Density versus Potential Characteristics of Dye-Sensitized Nanostructured Semiconductor Photoelectrodes. 2. Simulations, **108** 5282-5293, 2004
- [6] Juan Bisquert and Vyacheslav S. Vikhrenko, J. Phys. Chem. Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells, B, **108**, 2313-2322, 2004
- [7] Masafumi Yamaguchi, III-V Compound Multi-Junction Solar Cells: Present and Future, Solar Energy Materials & Solar Cells **75** 261-269, 2003
- [8] Tadashi Ito, Hideoki ukushima, Masafumi Yamaguchi, "Efficiency Potential of Thin Film Polycrystalline Silicon Solar Cells by Silane-Gas- Free Process Using Aluminum-Induced-Crystallization", Solar Energy Materials & Solar Cells **83** 91-99, 2004.
- [9] M. Kondo, A. Matsuda, Novel Aspects in Thin Film Silicon Solar Cells-Amorphous, Microcrystalline and Nanocrystalline Silicon, Thin Solid Films **457** 97-102, 2004
- [10] P. Delli Veneri, L.V. Mercaldo, C. Minarini, C. Privato, VHF PECVD Microcrystalline Silicon: From Material to Solar Cells, Thin Solid Films **451** -452 269-273, 2004
- [11] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari and S. Warta, Solar Cell Efficiency Tables (Version 19), Prog. Photovolt. Res. Appl., **10** 55-62, 2002
- [12] Jianhua Zhao, Recent Advances of High-Efficiency Single Crystalline Silicon Solar Cells in Processing Technologies and Substrate Materials, Solar Energy Materials & Solar Cells **82** 53-64, 2004
- [13] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, Progress and Outlook for High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells, S.R. Wenham, Solar Energy Materials & Solar Cells **65** 9-16, 2001

- [14] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, and P. Sheldon 16.5%-Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell, , 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 22-26 October, 2001
- [15] J. Pantoja Enríquez, X. Mathew, G.P. Hernández, U. Pal, C. Magan, D.R. Acosta, R. Guardian, J.A. Toledo, G. Contreras Puente, J.A. Chávez Carvayar, CdTe/CdS Solar Cells on Flexible Molybdenum Substrates, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **82** 307– 314, 2004
- [16] A. Shah, *Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells*, *Science* **285** 692-698, 1999
- [17] J. Versluys, P. Clauws, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman Characterization of deep defects in CdS/CdTe thin film solar cells using deep level transient spectroscopy, , *Thin Solid Films* **451–452** 434–438, 2004
- [18] Nathan S. Lewis, *New Directions and Challenges in Electrochemistry: Frontiers of Research in Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **508** 1–10, 2001
- [19] D. Meissner, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Solar Technology - Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, Sixth Edition, Electronic Release, 1999
- [20] S. Chandra and R. K. Pandey, *Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **72**, 415-454, 1982
- [21] Brian O'Regan & Michael Grätzel; "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, 1991
- [22] Michael Grätzel, "Low cost and efficient photovoltaic conversion by nanocrystalline solar cells", invited lecture presented at a workshop on Photochemical Sciences, Texas (1996)
- [23] M. Grätzel, *Highly Efficient Nanocrystalline Photovoltaic Devices*, *Platinum Metals Rev.*, **38-4** 151-159 (1994).
- [24] Tatiana Nadezdina León Rojas, Tesis de titulación: "Celdas Solares de Óxido de Zinc sensibilizadas con colorante", Universidad Nacional de Ingeniería, Lima – Perú, 2012
- [25] Daniel Hagberg, Doctoral Thesis: "Synthesis of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells" *Organic Chemistry*, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 2009.
- [26] Pedro Rojas Ortiz, Tesis de Maestría: "Depósitos de capas de TiO<sub>2</sub> Bloqueantes para celdas Grätzel", Instituto Politécnico Nacional- Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria México, 2010

- [27] S.A. Campbell, Gladfeter, W. L. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based gate insulators. *IBM J. Res. Dev.* 43, 383-392, 1999
- [28] K. Kalyanasundaram, “*Dye-Sensitized Solar Cells*”, EPFL Press, Lausanne, 2010.
- [29] Tania Elizabeth Soto Guzmán, Tesis de Maestría, “Síntesis de Partículas de Dióxido de Titanio por el Método de Sol-Gel Secado por Pulverización y su Aplicación en Foto-Oxidación”, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Mexico, 2011.
- [30] C. J. Brinker and G. sherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
- [31] Walter Estrada, José Solís, Juan Rodríguez. ” Recubrimientos delgados obtenidos por procedimientos fisico-quimicos”. Primera impresión, Editorial universitaria UNI, Perú, 2009
- [32] Carlos Ramos<sup>a</sup>, Julio Alarcón <sup>a,b</sup>, María Quintana <sup>a</sup>, Juan Rodríguez <sup>a,b</sup> y Walter Estrada <sup>a</sup> . “Formación y caracterización de nanocolumnas de ZnO en soluciones acuosas”, <sup>a</sup> UNI y <sup>b</sup> IPEN. Lima –Perú. 2008
- [33] Changyun Jiang, Wei Lin Koh, Man Yin Leung, Wei Hong, Yuning Li, Jie Zhang. “Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO<sub>2</sub> blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells”, Department of Chemical Engineering and Waterloo Institute for Nanotechnology, University of Waterloo, Canada, 2012.
- [34] E. Bevilacqua. “Health and Safety Manager Tioxide Europe SAS”. *Huntsman European Environment*. Vol 1. 2004.
- [35] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán. “Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO<sub>2</sub>-anatasa producidos por sol-gel”. *X Congreso Nacional de Materiales. Donostia*. San Sebastián (España). 2008.
- [36] K. Akurati. “Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titanium powders produced by chemical vapour synthesis”. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 39. 2006.
- [37] A. J. Moulson J. M. Herbert. *Electroceramics. Materials, properties, applications*. Ed. Chapman & Hall. 1990.
- [38] H. R. Clauser. *The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes*. Editorial Labor S. A. Barcelona. 1990.
- [39] H. Monreal, V. A. Martínez. “Obtención de nanocilindros de TiO<sub>2</sub> por ADN mediante Sol-Gel”. *Revista del centro de investigación, Universidad La Salle. México*. Vol. 6. 2006.

- [40] <http://www.bo.embjapan.go.jp/hp/04culture/02becas/academic/orlandoprieto/es.htm> consultado 12/07/13.
- [41] Colorado, U.o. Mineral Structure and Property Data-TiO<sub>2</sub> Group; from: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2> consultado 22 de noviembre del 2013.
- [42] Improved visible light photocatalytic activity of titania doped with tin and nitrogen Enjun Wang <sup>a</sup>, Tao He <sup>\*b</sup>, Lusong Zhao <sup>a</sup>, Yongmei Chen <sup>c</sup> and Yaan Cao <sup>\*a</sup>  
<sup>a</sup>Teda Applied Physics School, Institute of Physics, Nankai University, Tianjin, 300071, China, <sup>b</sup>National Center for Nanoscience and Technology, Beijing, 100190, China. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China, 2010.
- [43] Tannia Marinado, Doctoral Thesis “Photoelectrochemical Studies Of Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes” Physical Chemistry, Chemical Science And Engineering, KTH, Royal Institute Of Technology, Stockholm, Sweden. 2009.
- [44] Tetsuo Soga, “Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion”, Department of Environmental Technology and Urban Planning Nagoya Institute of Technology Nagoya, Japan. 2006.
- [45] María Esther Quintana Cáceda, Tesis Doctoral, “Celdas Solares de Óxido de Zinc Sensibilizadas con Colorante: Nuevos Enfoques”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú, 2008.
- [46] Halme, J.; Máster Thesis, “Dye sensitized nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary test”, Helsinki University of Technology, Finland. 2002.
- [47] P. Bonasewicz, W. Hirschwald, and G. Neumann, J. Electrochem. Soc., 1332270–2278, 1986.
- [48] Gómez León, Mónica Marcela , Tesis de maestría, Estudio de la fotorespuesta de las películas delgadas de óxido de titanio obtenidas por “sputtering”, Universidad Nacional de Ingeniería, lima Perú, 1999.
- [49] Greijer, H., Interactions in Dye-sensitized Solar Cells. *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2003
- [50] Mikhail Gorlov and Lars Kloo\*, Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Department of Chemistry, The Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, 2008*
- [51] Hugo A. Alarcón Cavero, *Tesis Doctoral*, “Celdas Solares Fotoelectroquímicas de Dióxido de Titanio Sensibilizadas y Modificadas con Aluminio”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú, 2008
- [52] Stanley A., Verity B. and Matthews D., Solar Energy Materials & Solar Cells, 52, 141-154, 1998

- [53] Eric Daniel Głowacki <sup>1</sup>, Niyazi Serdar Sariciftci <sup>1</sup>, Ching W. Tang <sup>2</sup>, "Organic Solar Cells", 1 Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Johannes Kepler University, Linz, Austria, 2 Department of Chemical Engineering, University of Rochester, Rochester, New York, USA, 2103
- [54] Peng Qin, Doctoral Thesis: "The Study of Organic Dyes for p-Type Dye Sensitized Solar Cells" Organic Chemistry, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 2010
- [55] E. Bae, W. Choi, J. Park, H.S. Shin, S.B. Kim, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. B* 108 14093–14101, 2004
- [56] M. Nilsing, P. Persson, L. Ojamae, *Chem. Phys. Lett.* 415 375–380, 2005
- [57] H. Park, E. Bae, J.-J. Lee, J. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 110 8740–8749, 2006
- [58] Thavasi V.; Renugopalakrishnan V.; Jose R.; Ramakrishna S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering R. (R 63)* 81- 99. 2008
- [59] M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Graetzel, *J. Phys. Chem. B* 107 8981–8987, 2003
- [60] T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gomez, *J. Phys. Chem. C* 111(0) 9936–9942. 2007
- [61] L. Hu, S. Dai, J. Weng, S. Xiao, Y. Sui, Y. Huang, S. Chen, F. Kong, X. Pan, L. Liang, K. Wang, *J. Phys. Chem. B* 111 358–362. (2007)
- [62] K. Fujihara, A. Kumar, R. Jose, S. Ramakrishna, S. Uchida, *Nanotechnology* 18, 365709/365701–365709/365705. (2007)
- [63] J.B. Baxter, E.S. Aydil, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 607–622. (2006)
- [64] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 126 14943–14949. (2004)
- [65] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C* 111, 1035–1041. 2007
- [66] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Chem. Phys. Chem.* 4 859–864. (2003)
- [67] S. Fujihara, K. Kakiuchi, E. Hosono, *Electrochemistry* 133–157. (2005)
- [68] C. Longo, M.-A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 889–901. (2003)

- [69] H.S. Jung, J.-K.Lee, M. Nastasi, S.-W.Lee, J.-Y.Kim, J.-S. Park, K.S. Hong, H. Shin, *Langmuir* 21 10332–10335. (2005)
- [70] Dennis Friedrich, “A study of charge transfer kinetics in dye-sensitized surface conductivity solar cells”, Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien, Universität Berlin, German 2011
- [71] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel. *Coord. Chem. Rev.* 177, 347, 1998.
- [72] B. A. Gregg. In *Semiconductor photochemistry and photophysics*, edited by V. Ramamurthy, K. S. Schanze, volume 10 of *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, p. 51. CRC Press, 2003.
- [73] Quintana Cáceda, María Esther, tesis de maestría, Influencia del catalizador en la obtención de las fases cristalinas del óxido de titanio mediante el método del sol gel, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima Perú, 2004.
- [74] Youl-Moon Sung, ” Deposition of TiO<sub>2</sub> Blocking layers of Photovoltaic cell Using RF Magnetron Sputtering technology”, *Department of Electrical Engineering, Kyungshung University, Busan 608-736, Korea*, 2013.
- [75] Hyun-Joong Kim, Jae-Deok Jeon, Dong Young Kim, ”Improved performance of dye-sensitized solar cells with compact TiO<sub>2</sub> blocking layer prepared using low-temperature reactive ICP-assisted DC magnetron sputtering”, Seoul National University, Republic of Korea, 2012.
- [76] Manual. (1995). Instruction Manual for 90 Plus/BI-MAS Multi Angle Particle Sizing Option.
- [77] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 45, Springer\_Verlag, Berlin, 1985.

- [78] Manual del equipo. Shimadzu Fourier Transform. Infrared Spectrophotometer 8300.
- [79]. D., Skoog y D. West, *Análisis Instrumental*, Mac Graw Hill Interamericana, México, 1990.
- [80] Rafael Formentín Vallés, “Estudio de las características electrónicas de dispositivos fotovoltaicos moleculares: células Grätzel” Universidad Politécnica de Valencia, España, 2013.
- [81] Enrique Sanchez, Gerardo L. Araojo, “On The Analytical Determination Of Solar Cell Fill Factor And Efficiency”, Madrid, *Solar Cells*, 20 (1987) 1 – 11, Spain, 1986
- [82] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 841–843.
- [83] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 374–380.
- [84] G.W. Crabtree, N.S. Lewis, *Phys. Today* 60 (2007) 37–42.
- [85] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bignozzi, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1613–1624.
- [86] M. Castro, J. Carpio, R. Guirado, A. Colmenar, L. Dávila, *Energía solar fotovoltaica segunda edición*, Editorial. PROGNSA, España, 2004.
- [87] Alexander R. Naupa Roque, Tesis de titulación, “Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas a base de dióxido de titanio nanoestructurado”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú, 2012