

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“CELDA SOLAR SELLADA A BASE DE ÓXIDO DE
TITANIO MODIFICADO SUPERFICIALMENTE CON
ÓXIDO DE MAGNESIO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES Y
EFICIENCIA ENERGÉTICA

ELABORADO POR:

OSWALDO ROJAS ESTELA

ASESORA:

Dra. MÓNICA MARCELA GÓMEZ LEON

LIMA – PERÚ

2016

Resumen

En el presente trabajo se fabricaron y se caracterizaron celdas solares nanoestructuradas de óxido de titanio modificado con óxido de magnesio las cuales fueron sensibilizadas con el colorante N719.

Los recubrimientos de óxido de titanio se obtuvieron por medio del método del dr. Blade empleando una pasta preparada con polvo comercial P25. Para obtener electrodos de trabajo de una sola capa se hizo un solo depósito de la pasta, mientras que para electrodos de trabajo de doble capa, se realizaron dos recubrimientos consecutivos, cada uno de ellos con un proceso de sinterizado a 530 °C.

La modificación de las películas de óxido de titanio con óxido de magnesio se realizó empleando suspensiones de diferentes concentraciones de hidróxido de magnesio preparado a partir de una solución acuosa de nitrato de magnesio. Una gota de la suspensión se colocó sobre el recubrimiento del óxido de titanio, y luego todo el sistema se llevó a sinterización a 530 °C durante 30 minutos.

Para el sellado de la celda se utilizó un contraelectrodo de una superficie conductora platinizada, un electrolito líquido basado en un disolvente orgánico yoduro/triyoduro y un polímero comercial como sellante.

Las celdas modificadas obtenidas presentaron una eficiencia de 4,37% para una celda construida con un electrodo de trabajo de una sola capa, incrementándose en 66,15% en relación a la no modificada de eficiencia igual a 2,63%. Para las celdas de estructura de doble capa se obtuvo 6,51% de eficiencia, incrementándose en 6,70% comparado con la celda de doble capa no modificada de eficiencia 6,10%.

Prefacio

El trabajo presentado en esta tesis se realizó en el Laboratorio de Energía Solar de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Lima – Perú, durante los años 2012 y 2015. Y corresponde a una Maestría de Investigación con Mención en Energías Renovables y Eficiencia Energética la cual fue creada en el año 2012, y contó durante dos años con el apoyo del Concejo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC) mediante la financiación al proyecto de investigación aplicada en las Cátedras CONCYTEC con la propuesta “Optimización de la Eficiencia Energética empleando Energías Renovables para Viviendas Rurales”.

Desde hace más de 15 años en la Facultad de Ciencias (FC) de la UNI se vienen desarrollando trabajos de investigación el área de celdas solares sensibilizadas, así lo demuestran las tesis que preceden a esta, en las que se ha trabajado no solo con TiO_2 ,¹ sino también con otros materiales,² y con mezclas del TiO_2 y otros óxidos³. Este trabajo es una contribución al esfuerzo que se viene haciendo en esta área de investigación en la FC - UNI.

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

- Oswaldo Rojas, Mónica Gómez, Alcides López, *FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE TiO_2 CON MgO* , XXI Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XXI- SPES), Piura, 10 - 14.11.2014.
- Oswaldo Rojas, Francisco Paraguay, José L. Solís y Mónica M. Gómez, *SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE MgO Y SU INCORPORACIÓN EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS A BASE DE TiO_2* , sometido a la Revista de la Sociedad Química del Perú (agosto 2016).

¹ Tesis de Doctorado: M. Gómez (2001), Tesis de Licenciatura: A. Naupa (2012), Tesis de Licenciatura: R. Nazario (2014), Tesis de Licenciatura: A. Huamán (2014).

² Tesis de Doctorado: M. Quintana (2008), Tesis de Maestría: R. Nazario (2016).

³ Tesis de Doctorado: H. Alarcón (2008), Tesis Licenciatura: M. Galicia (2016), Tesis Maestría: V. Martinez (2016), y Tesis Maestría: A. Huamán (2016).

Agradecimientos

En primer lugar deseo dar las gracias a Dios por permitirme sentir y ver el milagro de la vida.

Dar las gracias a la Dra. Mónica Gómez por darme la oportunidad de desarrollar esta tesis de Maestría, por confiar en mis habilidades, su paciencia y comprensión y poner todos los medios para conseguir los mejores resultados y por todo lo que me ha enseñado. A los profesores de la maestría por su gran enseñanza durante los dos años de estudio. Me gustaría agradecer a todas las personas que han hecho mi trabajo mucho más fácil: A la Dra. Carmen Eyzaguirre por su apoyo durante este proyecto y por siempre bien recibidos consejos tanto a nivel profesional como personal, al Lic. Alejandro Aranda por su ayuda en las mediciones de voltametría, al Mag. Carlos Castillo por su ayuda en las mediciones de IPCE, al Dr. Hugo Alarcón por habernos facilitado el ambiente del Laboratorio de Investigación de Análisis Estructural y el Medio Ambiente, a la Dra. Gladys Ocharán por las imágenes de SEM, al Dr. Alcides López del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) por las medidas de Difracción de Rayos X, al Dr. José Solís por su ayuda en mi trabajo de Difracción de Rayos X, al Dr. Francisco Paraguay del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, en Chihuahua, México, por las imágenes TEM, y al Laboratorio de Energía Solar de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, que nos permitió tener las facilidades para realizar todo el trabajo de investigación de la presente tesis.

A todos mis compañeros de la maestría y amigos que me acompañaron en estos años de estudio compartiendo conocimientos y experiencias.

Y a mis padres y a mi abuela, es mucho lo que tengo que agradecer, el gran esfuerzo que han hecho por darme la educación que he tenido, nada me haría más feliz saber que desde donde se encuentren se sientan orgullosos y espero haberlo logrado. A mis hermanos que siempre me han apoyado en todo lo que he hecho desde que empecé la Universidad. Gracias a mi señora esposa Leticia y a mi hija Kelly, gracias por su paciencia, sus consejos, por estar a mi lado y cuidarme cuando lo he necesitado.

Gracias a todos.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
PREFACIO	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE GENERAL	IV
SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Evolución de las celdas solares	1
1.2. Radiación solar en el Perú	5
1.3. Objetivos del trabajo	8
2. LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON COLORANTE	10
2.1. Interface semiconductor/electrolito	10
2.2. Estructura y componentes	12
2.3. Principio de funcionamiento	24
3. TÉCNICA Y CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL	27
3.1. Síntesis de nanopartículas de <i>MgO</i>	27
3.2. Preparación de las celdas	29
3.3. Caracterización estructural y morfológica	32
3.3.1. Difracción de rayos X	33
3.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	36
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido	38
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión	39
3.3.5. Dispersión dinámica de luz	42
3.4. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	43
3.4.1. Voltametría cíclica	44
3.4.2. Eficiencia fotón incidente-corriente	45
3.4.3. Medidas corriente-voltaje	46

4. DISCUSIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE <i>MgO</i>	50
4.1. Caracterización por difracción de rayos X	50
4.2. Caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	51
4.3. Caracterización por microscopia electrónica de barrido	54
4.4. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión	54
4.5. Dispersión de luz y de rayos X	57
5. DISCUSIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS EVALUACIONES ELECTROQUÍMICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS DE LOS ELECTRODOS DE TiO_2 MODIFICADOS CON <i>MgO</i>.	58
5.1. Voltametría cíclica	58
5.2. Eficiencia fotón incidente – electrón generado	60
5.3. Medidas corriente-voltaje	61
6. CONCLUSIONES	71
7. BIBLIOGRAFÍA	73
ANEXOS	80
Anexo 1	81
Sistema empleado para la caracterización de la fuente luminosa	81
Anexo 2	83
Lámpara UV	83
Anexo 3	84
Artículo presentado al XXI Simposio Peruano de Energía Solar	84
Anexo 4	91
Artículo sometido a la Revista de la SQP	91
Anexo 5	102
Parámetros I-V de muestras de DSSC selladas sin/con modificación de MgO	102

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

- A : Área (cm², m²)
- AM 1,5: Masa de aire 1,5
- BC : Banda de conducción
- BV : Banda de valencia
- CE : Contraelectrodo
- CV : Voltametría cíclica (de los términos en inglés: *Cyclic Voltammetry*)
- °C : Grados Celsius
- cm : Centímetro
- d_a : Diámetro de los agregados cristalinos (nm)
- d_p : Diámetro de partículas individuales (nm)
- DLS : Dispersión dinámica de luz (de los términos en inglés: *Dispersion Light Scattering*)
- DSSC : Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (de los términos en inglés: *Dye Sensitized Solar Cells*)
- eV : Electrón voltio
- e^- : Electrón
- E_F : Nivel de Fermi
- E_C : Energía del borde inferior de la banda de conducción
- E_v : Energía del borde superior de la banda de valencia
- E_{redox} : Potencial redox del electrolito
- $E_{F,redox}$: Energía del par redox en escala absoluta eV
- E_g : Energía de banda prohibida (en inglés: *bandgap energy*)
- ENH : Electrodo normal de hidrógeno
- F : Constante de Faraday (96484,5561 C/mol)
- FF : Factor de llenado
- FTO : Óxido de estaño dopado con flúor (de los términos en inglés: *Fluor tin oxide*)
- FTIR : Infrarrojo por transformada de Fourier (de los términos en inglés: *Fourier transform infrared*)

HOMO: Orbital molecular ocupado de mayor energía (de los términos en inglés: *Highest Occupied Molecular Orbital*)

I_{sc} : Corriente de corto circuito (mA)

$I_{m\acute{a}x.}$: Corriente a la potencia máxima (mA)

I^- : Yoduro

I_3^- : Triyoduro

I^-/I_3^- : Par redóx Ioduro/Triyoduro

ITO : Óxido de indio dopado con estaño (de los términos en inglés: *Indium tin oxide*)

IPCE : Eficiencia de la conversión fotón incidente-electrón generado (de los términos en inglés: *Incident Photon to Current Efficiency*)

IEA : Agencia de Energía Internacional (de los términos en inglés: *International Energy Agency*)

J_{sc} : Densidad de corriente (mA/cm²)

λ : Longitud de onda (nm, μ m)

δ : Diferencia de trayecto óptico entre los dos caminos

LUMO: Orbital molecular desocupado más bajo (de los términos en inglés: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MgO : Óxido de magnesio

nm : Nanómetro

η : Eficiencia fotovoltaica

η_{abs} : Eficiencia de absorción de la radiación incidente

η_{iny} : Eficiencia de inyección de electrones

η_{col} : Eficiencia de colección de electrones

η_{reg} : Eficiencia de regeneración del colorante

N719 : Cis-bis(isotiocianato) - bis(2,2' bipyridil-4,4' dicarboxilato)rutenio(II)bistetrautilamonio.

PEC_s : Celdas fotoelectroquímicas (de los términos en inglés: *Photoelectrochemical cells*)

$P_{m\acute{a}x.}$: Potencia máxima (W, mW)

P_{in} : Radiación incidente (W/m²)

- Pt : Platino
- P25 : Dióxido de titanio comercial P25 fabricado por Degussa
- S_g : Superficie específica ($mm^2 g^{-1}$)
- S : Colorante estado fundamental
- S* : Colorante estado excitado
- S⁺ : Colorante estado oxidado
- SEIN : Sistema eléctrico interconectado nacional
- SEM : Microscopia electrónica de barrido (de los términos en inglés: *Scanning electron microscopy*)
- SFV_s : Sistemas fotovoltaicos
- TEM : Microscopia electrónica de transmisión (de los términos en inglés: *Transmisión electrón microscopy*)
- TiO_2 : Óxido de titanio (IV)
- TCO : Óxido conductor transparente (de los términos en inglés: *Transparent conductive oxide*)
- UV : Ultravioleta
- V_{oc} : Voltaje de circuito abierto (V)
- $V_{máx.}$: Voltaje a la potencia máxima (V)
- W : Watios
- XRD : Difracción de rayos X (de los términos en inglés: *X-Ray Difracción*)

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Las celdas solares fotovoltaicas de acuerdo a condiciones estándar. Espectro AM 1,5 (1 000 W/m ²) a 25 °C. A: áreas de las celdas, η : eficiencia, J_{sc} : densidad de corriente, V_{oc} : voltaje de circuito abierto, FF: factor de llenado.	4
Tabla 2. Recurso energético con mayor disponibilidad en casi todo el territorio nacional. Promedio Anual por día.	6
Tabla 3. Potencia instalada y producción de paneles solares.	8
Tabla 4. Diámetro de partículas individuales (d_p), diámetro de los Agregados cristalinos (d_a) formados en agua de conductividad 18 M Ω (d_a) y superficie específica (Sg) de polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedor.	17
Tabla 5. Características físicas de TiO ₂ Degussa P25.	18
Tabla 6. Especificaciones del sellante Surllyn MS004610.	31
Tabla 7. Potenciales de ánodo y cátodo de la muestra modificada y sin modificar.	60
Tabla 8. Concentración del Mg(OH) ₂ en suspensiones modificantes.	62
Tabla 9. Parámetros de funcionamiento de DSSC de TiO ₂ modificadas MgO.	64
Tabla 10. Valores que se obtuvieron a partir de los datos experimentales de las curvas características I – V, para las DSSC selladas sin y con modificación.	67
Tabla 11. Proceso de envejecimiento de una celda sellada de 02 capas de TiO ₂ + MgO, sometido a tiempos de exposición con/sin irradiación UV.	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes energéticas primarias por recursos 1993, 2011 y 2020 en Mtoe (millones de toneladas equivalente de petróleo) y en porcentaje.	2
Figura 2. Potencial solar del Perú.	6
Figura 3. Se muestra la potencia instalada con energía renovable en algunos departamentos del Perú correspondiente al año 2012.	7
Figura 4. Esquema muestra la relación entre el diagrama de energía de bandas del semiconductor y el potencial electroquímico en un electrolito. E_F es la energía del nivel de Fermi, E_c energía del borde inferior de la banda de conducción, E_v energía del borde superior de la banda de valencia, y E_g la banda prohibida.	12
Figura 5. Representación esquemática de las celdas solares sensibilizadas con colorante.	13
Figura 6. Variación de resistividad ITO y FTO con la temperatura .	14
Figura 7. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.	16
Figura 8. Estructura cristalina del TiO_2 , a) anatasa, b) rutilo, c) broquita	16
Figura 9. a) Estructura química del colorante N719 usado como sensibilizador para las DSSC en la presente tesis, y b) su anclaje en TiO_2 .	20
Figura 10. Estructura cristalina del MgO .	23
Figura 11. DSSC en operación que genera energía eléctrica.	24
Figura 12. a) Diagrama de niveles de energía en el transporte de electrones, y b) diagrama que ilustra las reacciones de recombinación que se producen en las DSSC.	26
Figura 13. Procedimiento experimental para la obtención y caracterización del MgO , y su incorporación superficial en los electrodos de TiO_2	28
Figura 14. Sistema de perforación del sustrato conductor para el ingreso del electrolito líquido en la celda solar nanoestructurada.	30
Figura 15. Diagrama por pasos seguido para la construcción de la DSSC selladas.	32

Figura 16. Representación del proceso de difracción de rayos X por dos planos cristalinos adyacentes.	34
Figura 17. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos x; T = fuente de rayos x, S = muestra, C = detector, y O = el eje al cual la muestra y el detector rotan.	35
Figura 18. Interferómetro.	36
Figura 19. Esquema Óptico de un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier.	37
Figura 20. Esquema de un microscopio electrónico de barrido mostrando sus principales componentes.	38
Figura 21. Interacción de un haz de electrones con una muestra cristalina. Haz de electrones (I), haz de electrones difractados (D), haz de electrones sin desviar (T) y haz de electrones muy poco intensos (N).	40
Figura 22. Trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen en el TEM.	41
Figura 23. Esquema básico de un equipo de dispersión dinámica de luz.	43
Figura 24. Disposición experimental, esquema experimental de potencial controlado.	44
Figura 25. Arreglo del equipo de medición de eficiencia de conversión entre fotones incidentes en corriente eléctrica IPCE.	46
Figura 26. Curva I-V normalmente medida entre cortocircuito (carga cero) y voltaje del circuito abierto (carga infinita). Entre estos puntos se obtiene la máxima potencia.	47
Figura 27. Sistema experimental implementado para la caracterización I – V	48
Figura 28. Flujo radiométrico de la lámpara incandescente empleada en las medidas corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas nanoestructuradas a base de óxido de titanio.	49
Figura 29. Difractogramas de rayos X para polvos de MgO preparados en el presente trabajo y obtenido comercialmente, sinterizados a las temperaturas indicadas.	51
Figura 30. Espectros IR de MgO comparado con MgO comercial	52

Figura 31. Espectros de IR: a) Solo TiO ₂ b) 01 capa TiO ₂ modificado, c) 02 capas TiO ₂ modificado	53
Figura 32. Micrografías SEM del aspecto poroso de la superficie de TiO ₂ .	54
Figura 33. Micrografías TEM de las partículas de MgO para una magnificación de 40kX: (a) campo claro y (b) contraste Z.	55
Figura 34. Micrografías TEM de las partículas de MgO apiladas: (a,b y c) vista frontal y (d,e y f) vista lateral. Las imágenes (a) y (d) corresponden a campo claro; (b) y (e) al contraste Z, y (c) y (f) a la difracción de las zonas indicadas en los círculos.	56
Figura 35. Diagramas de distribución de tamaños de partículas obtenidos por Light Scattering para los coloides obtenidos de Mg(OH) ₂ .	57
Figura 36. Comparación de voltametría cíclica con iluminación de la celda de TiO ₂ sin/con modificación de MgO.	59
Figura 37. Eficiencia de la conversión fotón-incidente-corriente (IPCE) para las celdas: TiO ₂ sin modificar y TiO ₂ modificado con MgO	61
Figura 38. Curvas características I – V de DSSC de TiO ₂ modificadas con MgO a diferentes concentraciones y 1 000 W/m ² de irradiación.	63
Figura 39. Evolución de la eficiencia con la concentración del Mg(OH) ₂ en suspensiones modificantes.	65
Figura 40. Curvas I - V de DSSC, con electrodos de TiO ₂ de una capa sin modificar y modificada con MgO, medidas a 1 000 W/m ² .	66
Figura 41. Curvas I - V de DSSC, con electrodos de dos capas de TiO ₂ sin modificar y modificada con MgO, medidas a 1 000 W/m ² .	67
Figura 42. Evolución temporal del decaimiento de la eficiencia de la DSSC sin irradiación UV y bajo irradiación UV.	70

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales sobre las celdas solares, así como sus antecedentes. Además se hace un enfoque del panorama de la radiación solar en el Perú. Finalmente se presentan los objetivos de este trabajo de investigación.

1.1. Evolución de las celdas solares

Desde siempre el desarrollo de la humanidad ha estado determinado en gran medida por su acceso a la utilización de las diferentes formas de energía, según las necesidades y disponibilidades de cada momento y lugar.

La energía fluye desde muchas fuentes, existe en una variedad de formas intercambiables y maneja todos los sistemas.

Es fundamental para la calidad de nuestras vidas y los seres humanos son totalmente dependientes de un suministro abundante y sin interrupciones de energía para vivir y trabajar. Es la esencia de la sostenibilidad de la civilización humana.

Con la actual necesidad de más y más energía, alcanzando unos 10 teravatios por año [1], las energías renovables surgen como una alternativa más viable a la dependencia de los combustibles fósiles.

En la actualidad, los suministros mundiales de energía predominantes dependen de combustibles fósiles (petróleo, gases naturales y carbón) y las tecnologías nucleares [2, 3].

El agotamiento de las reservas de combustibles fósiles en un futuro próximo junto con la contaminación del medio ambiente y un reglamento muy estricto de seguridad en energía nuclear moderna exige obligatoriamente el uso de fuentes alternativas de energía.

Las fuentes de energías disponibles en la tierra se clasifican por tipos y por duración, la energía primaria de estas fuentes desde el año 1993 y proyectadas al año 2020 se muestra en la Figura 1.

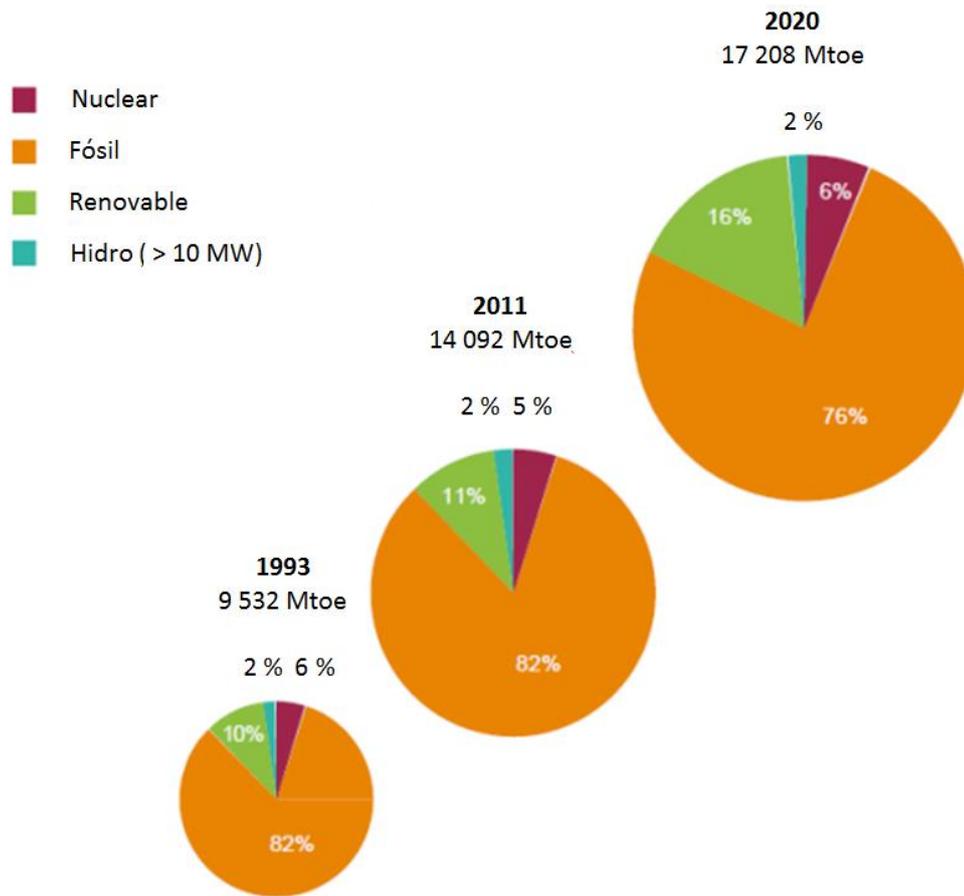


Figura 1. Fuentes energéticas primarias por recursos 1993, 2011 y 2020 en Mtoe (millones de toneladas equivalente de petróleo) y en porcentaje [4].

Entre las energías renovables, eólica, geotérmica, hidroeléctrica y solar, destaca esta última debido al potencial que está disponible por el sol. La energía solar está disponible en cualquier lugar en la superficie de la tierra y es considerada como una de las fuentes de energía renovable más prometedoras para nuestras necesidades de energía en el futuro.

El Sol es una fuente gratuita e ilimitada de energía. Por más de 3 billones de años, la naturaleza realiza la conversión de fotones solares en combustible químico. Se estima que 1000 TW de la potencia proveniente del sol se usa en la fotosíntesis para la producción de azúcares y almidones a partir de agua y de dióxido de carbono. La eficiencia de conversión general de aproximadamente 1% a energía útil es, sin embargo, demasiado baja para satisfacer todas necesidades de la civilización humana [5].

La Tierra recibe alrededor de 10^5 TW de energía solar en su superficie. Esta es una enorme fuente de energía; la cosecha de la energía solar total durante una hora haría abastecer las necesidades energéticas de la Tierra durante un año. Un problema con las celdas

fotovoltaicas es decir, para algunas tecnologías, es el uso de elementos raros y que ello implicaría mayores costos de producción y los problemas de suministro limitado. El coste de la utilización de la energía solar es actualmente demasiado alto en comparación con los precios del petróleo y el gas. Existe por tanto una necesidad de encontrar nuevos materiales disponibles para la industria fotovoltaica, que sean rentables y cuyas materias primas no estén en cantidades limitadas [6]. Como resultado gran cantidad de trabajos de investigación han estado orientados al aprovechamiento de la energía solar.

Las celdas fotovoltaicas son la unidad básica más pequeña de los paneles fotovoltaicos que son, dispositivos eléctricos solares que convierten la energía solar directamente en energía eléctrica. El primer experimento de conversión fotovoltaica de la energía solar se llevó a cabo en 1839 por el físico francés E. Becquerel [7], quien observó el fotovoltaje y la fotocorriente que se producían cuando un electrodo de cloruro de plata sumergido, en una solución de electrolito, se iluminaba. Pero la era moderna de la energía fotovoltaica sólo comenzó en el año 1954 en los laboratorios Bell cuando Chapin, Fuller y Pearson reportaron una eficiencia de conversión de la energía solar de 6% para una celda de cristal de silicio en un semiconductor de unión p-n [8].

Las celdas solares de silicio cristalino son las celdas solares más utilizadas hasta la fecha. El límite de eficiencia teórica para este tipo de dispositivo es de aproximadamente 31% [9].

Otro tipo de tecnología para la obtención de celdas solares es la de películas delgadas, las cuales usan materiales semiconductores como el silicio amorfo, telurio de cadmio (CdTe) [10] y diseleniuro de cobre indio y galio (CIGS) [11]. El inconveniente de este tipo de celdas es que usan elementos contaminantes y tecnologías costosas para su fabricación.

En la década de los 90 se presentó un nuevo tipo de celda solar conocida como celda solar sensibilizada por colorante (DSSC), que se distinguía por ser de muy bajo costo y fácil fabricación. Además destacó por estar constituida de materiales semiconductores y orgánicos, lo que la convirtió en un dispositivo capaz de imitar el proceso de la fotosíntesis llevado a cabo por las plantas para aprovechar la energía solar, de forma más eficiente, con la diferencia que estas últimas convierten los fotones en energía química.

Este tipo de celda constituye una tecnología alternativa de celdas solares y se les conoce también como celda tipo Grätzel [12]. Estas celdas están compuestas de nanopartículas de

óxido de titanio [13], que actualmente, puede ser depositado en sustratos flexibles. Lo cual las convierte en una opción de gran perspectiva en el futuro [12,14,15].

La diferencia fundamental entre las DSSC y celdas solares de unión p-n de Si son los componentes funcionales. En las celdas solares de Si la absorción de la luz y la separación de los portadores generados se llevan a cabo en el mismo semiconductor, lo que puede facilitar procesos de recombinación. Mientras que en las DSSC estos procesos se realizan en componentes diferentes dentro de la misma celda.

Actualmente, para las DSSC, el material más estudiado es el TiO_2 [16], y una de sus formas comerciales más empleadas es el P25 [17], que es el producto empleado en el presente trabajo.

En la Tabla 1 se representa los parámetros característicos para algunas celdas solares.

Tabla 1. Las celdas solares fotovoltaicas de acuerdo a condiciones estándar [18]. Espectro AM 1,5 ($1\ 000\ W/m^2$) a $25\ ^\circ C$. A: áreas de las celdas, η : eficiencia, J_{sc} : densidad de corriente, V_{oc} : voltaje de circuito abierto, FF: factor de llenado.

Clasificación	A (cm^2)	η (%)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	Fabricante
Si-cristalino	4,000	25,0	42,70	0,708	0,83	UNSW PERL
Si-policristalino	1,002	20,4	38,00	0,664	0,81	FhG-ISE
GaAs	0,993	28,8	29,68	1,122	0,87	Alta Devices
CIGS	0,996	19,6	34,80	0,713	0,79	NREL
CdTe	1,066	17,3	28,99	0,842	0,76	First Solar
Si-amorfo	1,036	10,1	16,75	0,886	0,67	Oerlikon Solar
DSSC	0,219	11,5	21	0,736	0,72	Sharp
Heterounión Orgánica	1,021	10,0	16,75	0,899	0,66	Mitsubishi Chemical

1.2 Radiación solar en el Perú

En el Perú la energía que utilizamos en mayor proporción proviene de recursos no renovables (combustibles fósiles) [19], de los cuales se dicen que están “almacenados” y cuyas reservas se agotan a medida que son utilizados.

El caso contrario ocurre con las energías renovables, las cuales provienen de recursos que están relacionados con los ciclos naturales de nuestro planeta, haciendo posible que dispongamos del recurso de manera permanente.

Durante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP 20), realizada en Lima el 2014, el Ministerio de Energía y Minas anunció que los principales objetivos del Plan Energético Nacional 2014-2025 son duplicar la producción de energías renovables hidroeléctricas para el 2022, alcanzar el 5 por ciento de participación de las energías renovables no convencionales para el 2018 y llegar al 100 por ciento de cobertura eléctrica nacional para el 2025 con el empleo de fuentes renovables [20]. Dentro de las ventajas de las aplicaciones solares se puede señalar que su uso no produce gases de efecto invernadero.

Además en el aspecto de la seguridad energética, se contribuye a reducir la dependencia de las importaciones energéticas, y con relación al desarrollo económico, son fuente de empleo y un motor en el crecimiento económico y social.

El Perú cuenta con un gran potencial de energía solar gracias a sus características geográficas y climatológicas, ello es favorable para el uso de *SFV*.

El atlas solar del Perú (Figura 2) brinda la información del potencial con el que cuenta sobre todo el territorio peruano.

Así, se sabe que el promedio anual es de 5 ± 1 kWh/m² día [21] en todo el territorio peruano.

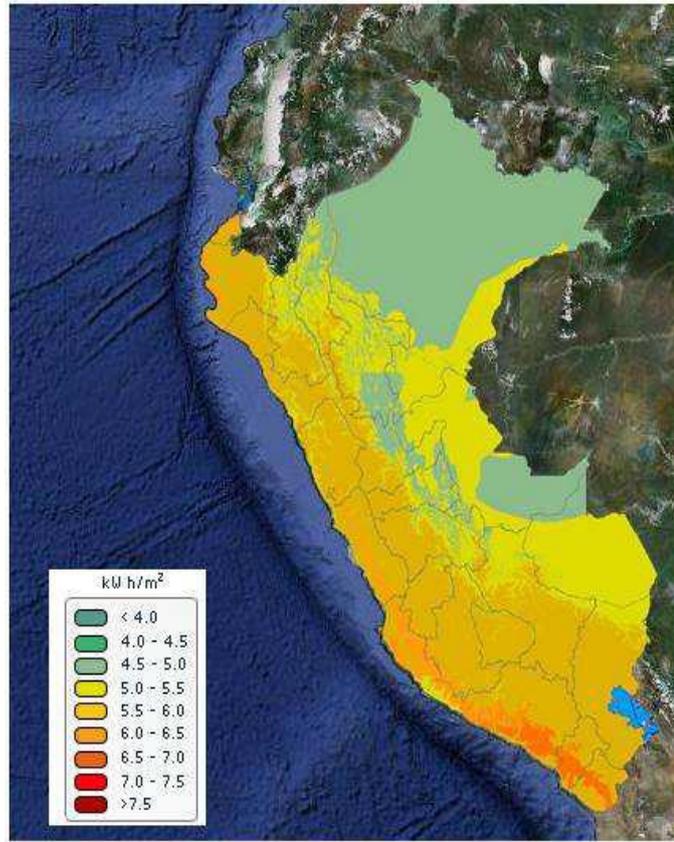


Figura 2. *Potencial solar del Perú* [21]

La Tabla 2 muestra en detalle los valores de potencial disponible para diferentes regiones del Perú.

Tabla 2. *Recurso energético con mayor disponibilidad en casi todo el territorio nacional promedio anual por día* [22].

Región	kWh/m ²
Costa Sur	6,0 - 6,5
Costa Centro	5,5 - 6,0
Sierra	5,5 - 6,0
Selva Sur	5,0 - 5,5
Selva Norte	4,5 - 5,0

Desde los años 80 existen proyectos de energía solar y el Gobierno cada vez más promueve esta forma de energía para la población rural aislada [23].

En la Figura 3 se muestra el mapa de la generación de recursos energéticos renovables [24] reportado para el año 2012.

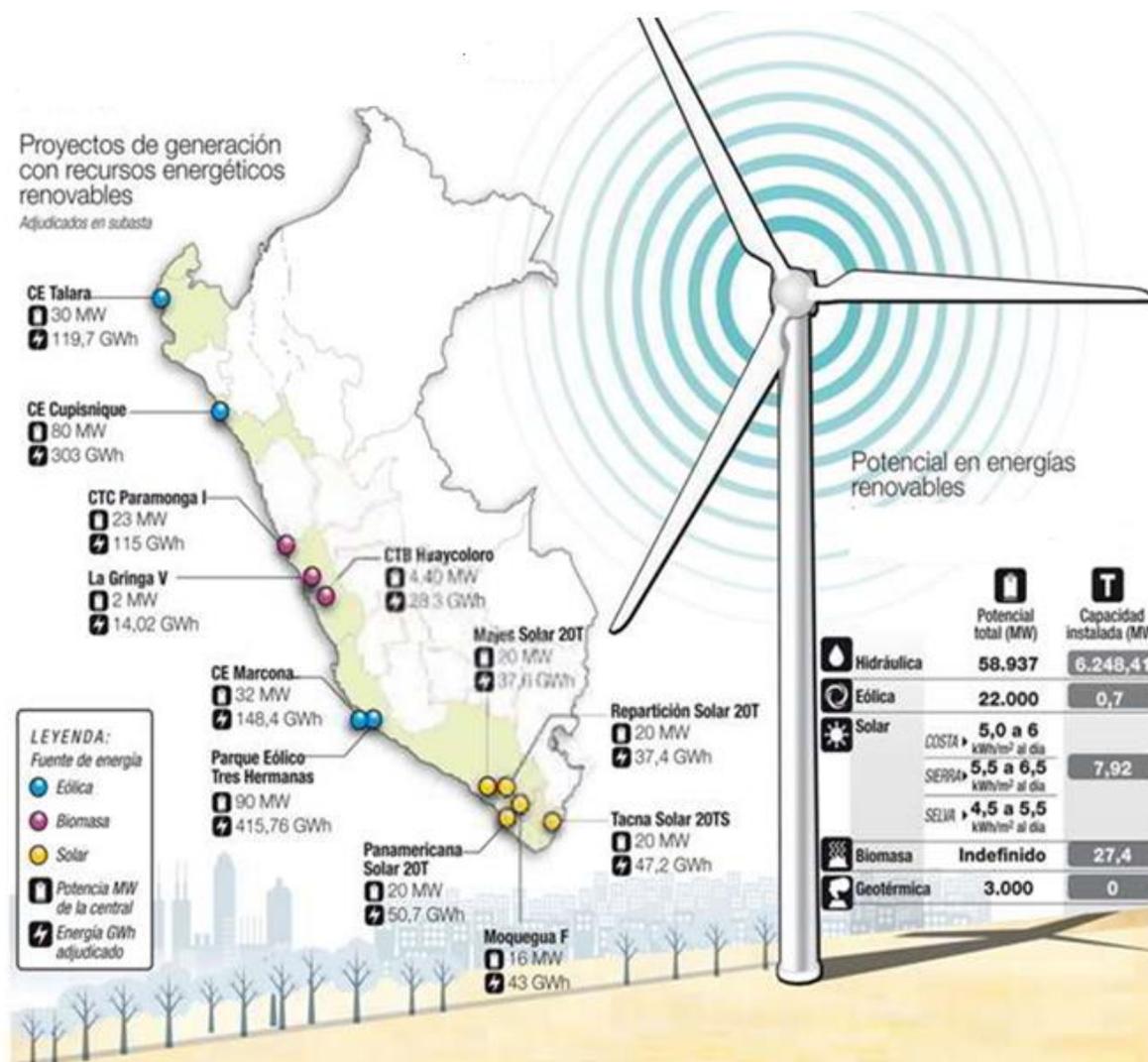


Figura 3. Se muestra la potencia instalada con energía renovable en algunos departamentos del Perú correspondiente al año 2012 [24].

En el abastecimiento de la energía solar, como consecuencia de las estimaciones de la demanda de energía final, se han determinado consumos en los sectores residencial, comercial y servicios en el uso de calentamiento de agua. En referencia a los sistemas fotovoltaicos (paneles solares), considerando cinco personas por hogar en el lapso 2001 al 2015 se habría beneficiado a 165 390 habitantes. Ver Tabla 3.

Tabla 3. Potencia instalada y producción de energía con paneles solares [25].

	2005	2010	2015
# Paneles	38 957	48 957	52 707
Potencia (kW)	2 358,7	2 888,7	3 086,7
Energía (GWh)	2,8	3,7	4,0

El insuficiente conocimiento y la poca familiaridad con sistemas solares representan otras barreras para aceptar ampliamente esta tecnología. Existe la necesidad, pero todavía no resulta en una demanda extendida por gran parte de la población.

La conversión de la energía solar en electricidad o energía fotovoltaica no contribuye a la contaminación atmosférica ni al calentamiento global, aunque aún resulta más costosa que la proveniente de los combustibles fósiles.

Una variante menos costosa de las celdas solares fotovoltaicas la constituyen las celdas solares sensibilizadas, que por sus perspectivas son objeto en los últimos años de intensa investigación [26,27].

1.3. Objetivos del trabajo

Los objetivos de este trabajo se listan a continuación:

- Depositar mediante la técnica del doctor Blade electrodos de trabajo de óxido de titanio modificados superficialmente con óxido de magnesio, para ser usados en celdas solares sensibilizadas.
- Caracterizar estructural y morfológicamente el óxido de magnesio modificante, así como determinar su cantidad óptima en los electrodos de trabajo, según estudios de eficiencia de las celdas solares.
- Construir celdas sensibilizadas selladas a partir de los electrodos de óxido de titanio modificados con MgO , obtenidos mediante un depósito (capa simple) y dos depósitos (doble capa).

- Implementar sistemas experimentales para el sistema de sellado de las celdas y las medidas de eficiencia solar de las mismas.
- Evaluar procesos de envejecimiento y reproducibilidad en los parámetros que determinan la eficiencia de las celdas solares.

2. LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON COLORANTE

Este capítulo aborda acerca de los elementos que conforman las celdas solares sensibilizadas, donde tanto el electrodo de trabajo, el electrólito, el colorante, el contraelectrodo y, el sellante, reúnen características y propiedades tanto físicas como químicas que se deberá tener en cuenta para el funcionamiento de las celdas.

2.1. Interface semiconductor/electrolito

La técnica de sensibilización con colorante se inició en 1873 por Vogel en Berlín, en el que asoció con colorante granos de haluro de plata [28]. Los estudios sistemáticos sólo comenzaron por los años 1960 por Gerischer y Memming con un proceso de colorante de sensibilización en electrodos de ZnO [29] y SnO_2 [30,31]. El gran avance de la DSSC se logró mediante electrodos mesoporosos de TiO_2 con gran superficie interna, trabajo llevado a cabo por B. O'Regan y M. Grätzel [32], en que se obtuvo una eficiencia de 7,9 % en el año 1991. Luego se alcanzó una eficiencia del 12,3% en el año 2011 [33], basado en electrodos mesoporosos sensibilizados con colorante en contacto con un electrólito líquido que contenía un complejo de cobalto redox para la regeneración del colorante. Sin embargo, la mayoría de las veces se usó el sistema yoduro/triyoduro [33, 34-38]. Hasta la fecha se ha conseguido eficiencias de aproximadamente 20% [39], con el empleo de electrolitos en estado sólido donde el problema de evaporación que sucede en los electrolitos líquidos es superado.

La DSSC se ha considerado como una alternativa prometedora a los dispositivos fotovoltaicos convencionales debido a los bajos costos de materiales y al proceso de fabricación fácil y simple. Sin embargo, la recombinación entre los electrones inyectados y el colorante oxidado o iones en el electrolito pueden causar una reducción de aproximadamente 300 mV del voltaje de circuito abierto (V_{oc}), que conduce a una rápida disminución en la conversión eficiencia [40, 41].

Si todos los parámetros tales como el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de cortocircuito (I_{sc}) y el factor de llenado (FF) se optimizan [42], el rendimiento de las DSSC todavía se puede mejorar considerablemente. Entre estos la secuencia de eventos durante la conversión de energía eléctrica, es decir, la absorción del fotón, separación de

carga, regeneración del colorante, la inyección electrónica, difusión y recombinación, la luz desempeña un papel fundamental para influir en la eficiencia.

Un método bien conocido para mejorar el rendimiento de las celdas solares es mediante la modificación interfacial en las nanopartículas de TiO_2 [43].

La disminución de la recombinación de cargas, con el aumento del V_{oc} , es debido a la pasivación (formación de una capa o película) de los centros de recombinación en la película de TiO_2 . Para este caso, la mejora de la eficiencia de la celda solar se puede deber a dos factores:

- 1) A la sobrecapa en la banda prohibida, como capa de barrera, que retarda la transferencia de electrones en la interface electrodo/colorante/electrolito y se reduce al mínimo la recombinación de carga [44, 45].
- 2) Por otra parte, la sobrecapa mejora la adsorción del colorante, que conduce a mejorar la eficiencia de la celda [46, 47].

Una mayor concentración de electrones en la capa de TiO_2 significa un valor más negativo del nivel de Fermi, E_F , y por tanto un mayor valor del V_{oc} .

Para los semiconductores el potencial electroquímico del electrón está dado por el nivel de Fermi.

Cambios en el potencial del electrodo semiconductor o el dopaje en el material cambia la posición de su nivel de Fermi con respecto a la escala absoluta, que es la energía de un electrón en el vacío. Mientras que, el potencial electroquímico de un sistema redox en solución, está determinado por su potencial que se da con respecto a otro electrodo, generalmente el electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Para tratar el proceso que ocurre en las celdas fotoelectroquímicas (PECs) cuantitativamente, el nivel de Fermi del semiconductor y de electrolito debe colocarse en una escala común de la energía. Usando la escala de la energía absoluta, se da la energía de un par redox ($E_{F,redox}$) por:

$$E_{F,redox} = E_{ref} - eE_{redox} \quad (1)$$

Donde E_{redox} es el potencial redox versus ENH y E_{ref} es la energía de los electrodos de referencia con respecto al nivel de vacío.

El valor habitual de E_{ref} tomado por ENH es - 4,5 eV, aunque el rango de mediciones es de - 4,5 a - 4.7 eV [48-50].

Entonces la ecuación (2) puede ser re-escrito como:

$$E_{F,redox} = - 4,5 \text{ eV} - eE_{redox} \quad (2)$$

En la Figura 4, se muestra la relación entre la energía de un semiconductor y el potencial electroquímico de un electrolito, usando la escala de estado sólido y la escala electroquímica de un par redox.

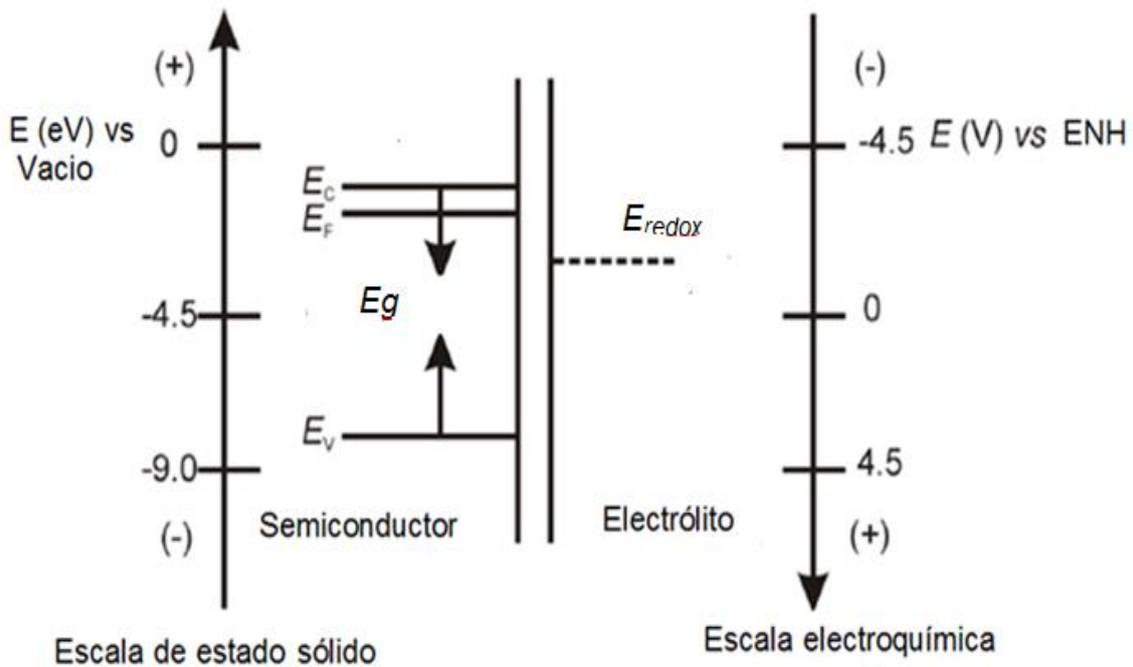


Figura 4. Esquema muestra la relación entre el diagrama de energía de bandas del semiconductor y el potencial electroquímico en un electrolito. E_F es la energía del nivel de Fermi, E_c energía del borde inferior de la banda de conducción, E_v energía del borde superior de la banda de valencia, y E_g la banda prohibida [51].

2.2. Estructura y componentes

La estructura de este tipo de celdas se compone de dos electrodos: el ánodo y el cátodo. El esquema representativo se puede apreciar en la Figura 5, donde se observa el ánodo constituido por un electrodo revestido de una capa de óxido de estaño dopado con flúor,

como conductor transparente, que sirve como sustrato. Este electrodo es el terminal negativo de la celda y, esencialmente, lleva una red continua de nanopartículas mesoporosas sinterizadas, las cuales son sensibilizadas con un colorante. Esta red mesoporosa tiene una superficie interior que es miles de veces mayor que el área plana equivalente [52]. Este electrodo también se conoce como fotoelectrodo.

El terminal positivo de la celda solar, llamado cátodo, está también revestido en un lado de una capa de óxido de estaño dopado con flúor, que a su vez, está recubierto de un material catalítico consistente de una capa de platino, la cual facilita el transporte de electrones. El espacio entre los electrodos se llena con un electrolito consistente de un solvente orgánico que asegura el transporte de carga a través del par redox I^-/I_3^- , el que penetra en toda la superficie interior del electrodo.

El ánodo (electrodo de trabajo que contiene el semiconductor mesoporoso) y el cátodo (superficie conductora con platino) se sellan juntos para evitar que el electrolito líquido se evapore.

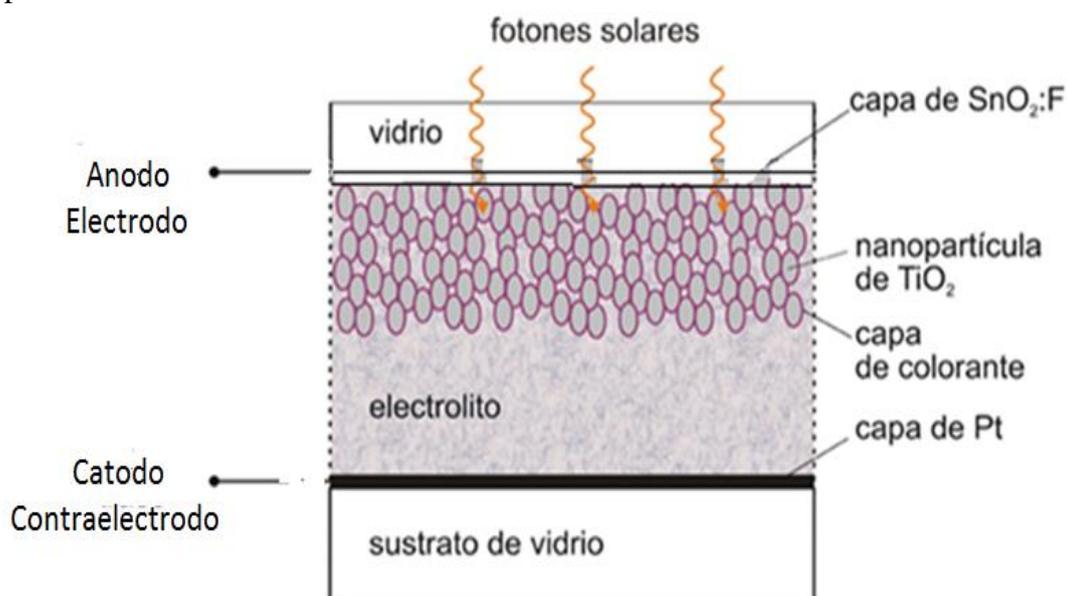


Figura 5. Representación esquemática de las celdas solares sensibilizadas con colorante [53].

Con el objetivo de comparar las celdas de simple capa sin modificación con las celdas modificadas tanto de simple capa como con doble capa, se han analizado las curvas características I - V obtenidas bajo iluminación.

El sustrato para las DSSC puede ser de vidrio o de origen polimérico, sobre el cual se deposita el TCO (óxido conductor transparente), que permite la unión como los contactos eléctricos de la celda solar.

El TCO debe tener alta transmitancia en el rango visible y su resistividad no debe variar con la temperatura, para permitir la sinterización de nanopartículas a temperaturas elevadas, requeridas para la preparación de la película.

Para la aplicación en las DSSC, el óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) comúnmente conocido como FTO, es utilizado como sustrato, respecto a otros materiales el óxido de indio y estaño (ITO). La razón principal es debido a la estabilidad de su resistividad con la temperatura creciente, como puede verse en el gráfico mostrado en la Figura 6.

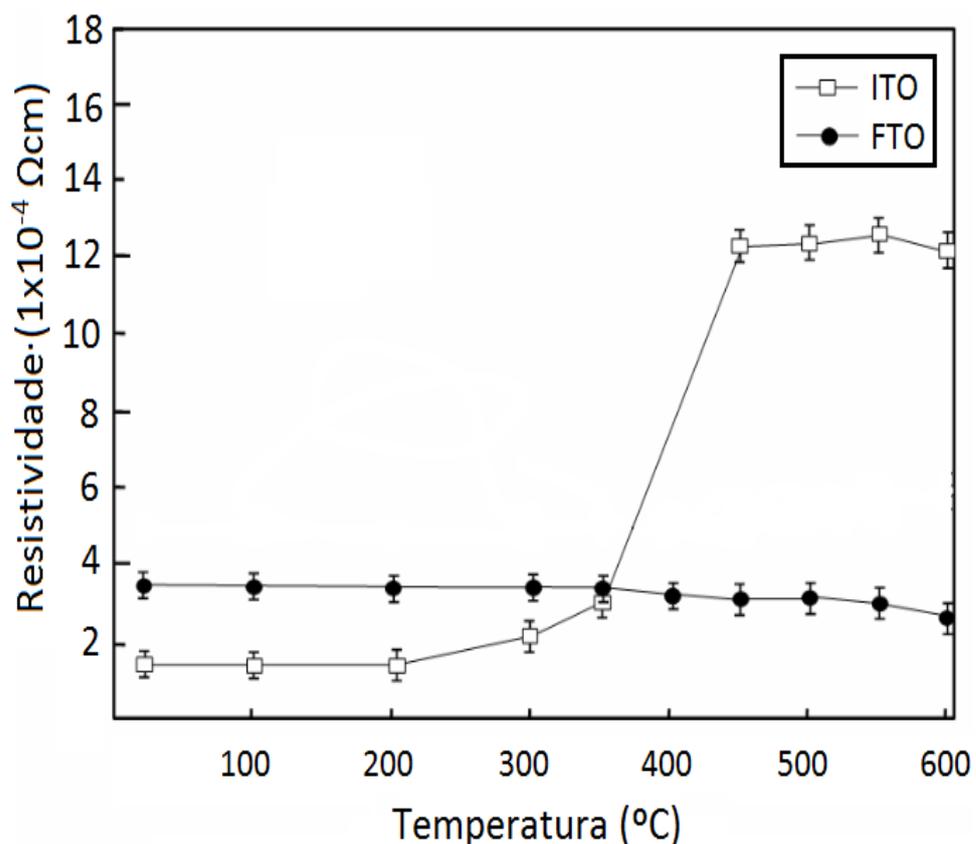


Figura 6. Variación de resistividad ITO y FTO con la temperatura [54].

El ITO, aunque tiene menos resistividad que la FTO a temperatura ambiente, su valor aumenta con el aumento de la temperatura, en particular a 350 °C.

En el presente trabajo se emplearon sustratos conductores de vidrio a base de FTO, sobre los cuales se depositaron una o dos capas mesoporosas de TiO_2 , denominadas celda de simple o doble capa, respetivamente.

Para el depósito de las películas mesoporosas nanoestructuradas se pueden aplicar diferentes técnicas, como: screen printing, doctor Blade [55], rociado pirolítico [56], entre otros. La técnica empleada en este trabajo fue la del doctor Blade.

Entre los óxidos semiconductores más estudiados y aplicados en las DSSC destaca el dióxido de titanio (TiO_2), el cual se usó en el presente trabajo de tesis, debido a sus propiedades de transporte de electrones, estabilidad química en presencia de electrolito, no toxicidad, alta disponibilidad y valor de su banda prohibida (> 3 eV) [57].

En la Figura 7 se representa el diagrama de bandas (banda de conducción y la banda de valencia) de diversos óxidos semiconductor tipo n: SnO_2 , ZnO , TiO_2 y Nb_2O_5 .

También se muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para los distintos semiconductores, que puede ser expresado en eV (escala izquierda) o en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno, ENH (escala derecha).

Se muestran los potenciales redox de las cuplas ($H^+/1/2H_2$) y O_2/H_2O respecto del potencial del ENH. Cabe resaltar que las líneas se corren por cambios en el pH, en la presión parcial de oxígeno, o en la temperatura.

Aquellos materiales cuya banda de conducción se ubica por encima de la línea H^+/H_2 son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya banda de valencia se ubica por debajo de la línea O_2/H_2O pueden oxidarla.

El TiO_2 se utiliza con mucha frecuencia para aplicaciones industriales debido a sus propiedades muy interesantes, como el alto índice de refracción (pintura la industria) y no toxicidad (cosméticos y productos de cuidado de la salud).

El TiO_2 existe en tres estructuras cristalinas diferentes (ver Figura 8): anatasa ($E_g = 3,23$ eV) y rutilo ($E_g = 3,05$ eV), de estructura tetragonal; y broquita ($E_g = 3,26$ eV) de estructura octorrómbica [57], con densidades similares (anatasa $3,89$ g/cm³ y rutilo $4,26$ g/cm³). Son transparentes en el visible y en el rango infrarrojo cercano.

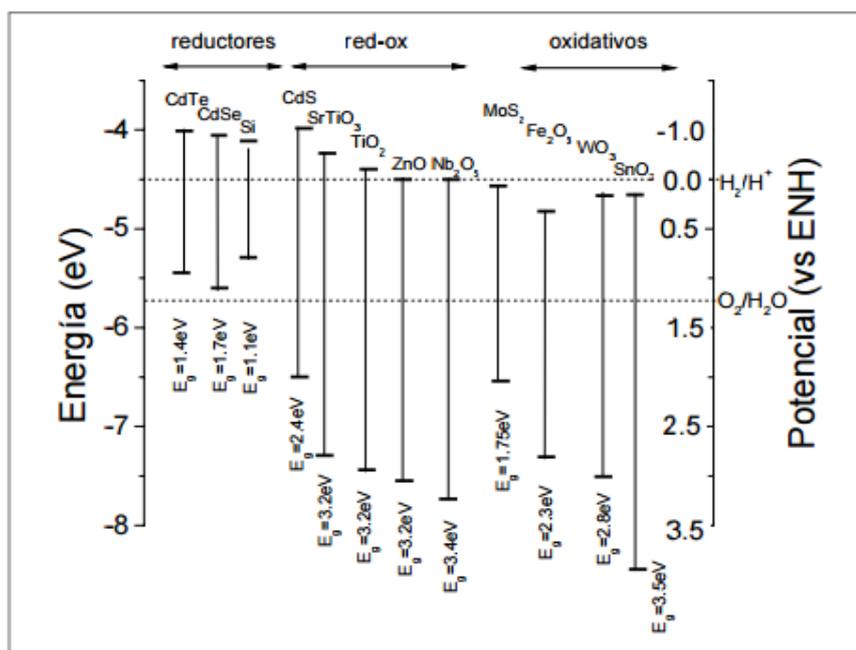


Figura 7. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores [58].

Aunque la fase rutilo es termodinámicamente más estable que la fase anatasa en condiciones normales $1,2 - 2,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [59, 60], es la fase anatasa la que da mejores resultados en DSSC debido a la posición de su banda de conducción y su estructura cristalina, que permite el anclaje de una mayor cantidad de colorante en su superficie, lo que resulta en la generación de más corriente en estas celdas.

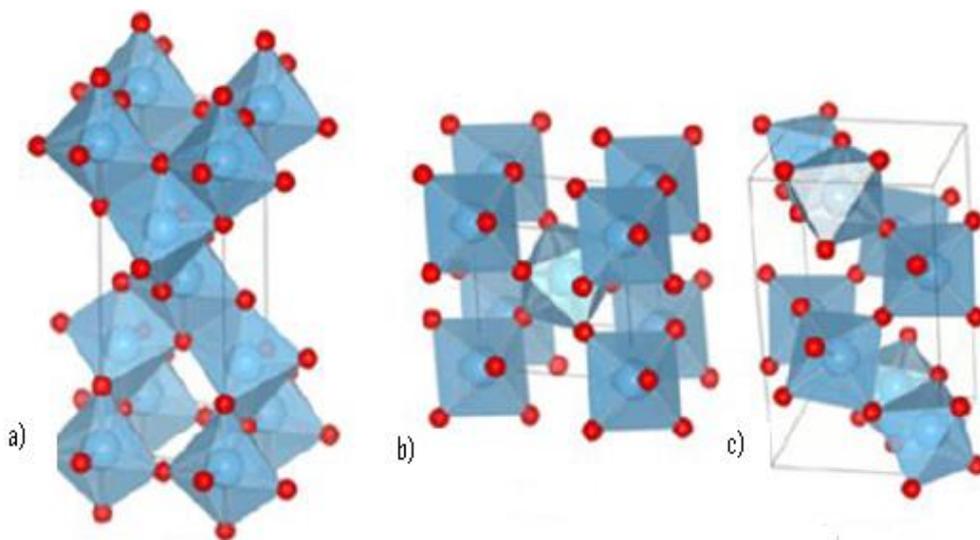


Figura 8. Estructura cristalinas del TiO₂, a) anatasa, b) rutilo, c) brookita [61].

A la fecha, los electrodos de TiO_2 nanocrystalino son los más usados como fotoelectrodos en DSSC, pero también se han usado óxidos semiconductores como el ZnO [62,63], SnO_2 [64,65], NbO_5 [66], NiO [67]. Sin embargo los electrodos de TiO_2 nanocrystalino poseen mejores rendimientos y los materiales anteriormente mencionados no exceden el rendimiento de los electrodos de TiO_2 .

Se han desarrollado fotoelectrodos combinados consistente en dos óxidos semiconductores [68,69], como el SnO_2/ZnO que produjo un buen rendimiento comparado con electrodos de ZnO y SnO_2 independientes, pero el mecanismo de funcionamiento de esos electrodos combinados no está muy bien explicado. El efecto de recubrir la superficie de los electrodos de TiO_2 con otros óxidos aún sigue siendo investigado.

Zaban y colaboradores prepararon un fotoelectrodo de TiO_2 nanocrystalino recubierto de Nb_2O_5 , en el cual el nivel de la banda de conducción es más negativo que la que poseen solo los electrodos de TiO_2 [70].

Existen diversos proveedores que ofrecen dióxido de titanio nanoparticulado, la Tabla 4 resume algunas de las propiedades de estos materiales.

Tabla 4. Diámetro de partículas individuales (d_p), diámetro de los agregados formados en agua de conductividad $18 M\Omega$ (d_a) y superficie específica (S_g) de polvos de dióxido de titanio ofrecidos por diversos proveedores [71].

Proveedor	$d_p / \mu m$	$d_a / \mu m$	$S_g / m^2 g^{-1}$
Aldrich	150 – 200	300	9,6
Merck	100 – 200	300	10
Fisher	100 – 300	400	8.8
Fluka	100 – 400	370	9.2
Degussa	30 – 90	700	48
Hombikat	80 - 100	900	352

El Degussa P25 es el que ha encontrado un uso más extendido en fotocatalisis; puede advertirse que este material está constituido por partículas muy pequeñas como se observa en la Tabla 4, pero que la tendencia a la agregación de las mismas es elevada.

En la Tabla 5, se muestran resumidas las características físicas fundamentales del dióxido de titanio comercial P25 fabricado por Degussa, que es el material usado en el presente trabajo.

Tabla 5. Características físicas de TiO_2 Degussa P25 [72].

Energía de ancho de banda	$E_G = 3,2 \text{ eV}$
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	$3,5 \text{ g/cm}^3$
Constante dieléctrica relativa	10
Área BET (Brunauer – Emmett – Teller)	$(50 \pm 15) \text{ m}^2/\text{g}$
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3,87 / 2,5 - 3
Tamaño medio de partícula (TEM)	20 – 40 nm
Proporción Anatasa:Rutilo	80 – 70 : 20 - 30
Densidad de estados extrínsecos (BC)	$5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, T ambiente
Densidad superficial de grupos OH ⁻	$10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

El semiconductor nanoestructurado a aplicarse en las DSSC debe cumplir tres funciones: (i) tener una gran superficie para la absorción del colorante, (ii) aceptar los electrones de las moléculas del colorante excitado y (iii) conducir los electrones hacia el contacto posterior.

En las DSSC la sensibilización se hace mediante un colorante, que es el encargado de recolectar la luz incidente para la conversión de fotones a electrones (conversión cuántica), y deberá cumplir algunas características esenciales como, tener grupos funcionales de anclaje ($-COOH$, $-H_2PO_3$, $-SO_3H$. etc) para unirse fuertemente a la superficie del semiconductor [73].

Las propiedades fotoquímicas y electroquímicas del colorante deben ser:

- Cubrir un alto rango del espectro solar, considerando que se tiene más del 50% de energía solar que se emite en el rango de 400 a 800 nm.
- En el estado de excitación del colorante este debe tener un tiempo de vida amplio para obtener una eficiente inyección de electrones,

Para la mejor inyección de electrones el potencial de oxidación del colorante en el estado excitado $\varphi(S^+/S^*)$ deber ser lo más negativo que el potencial del borde de la banda de conducción del semiconductor φ_{bc} y se tenga lugar de forma eficiente el proceso de transferencia de electrones entre el fotosensibilizador excitado y el semiconductor.

$$\varphi(S^+/S^*) < \varphi_{bc} + \Delta E/F \quad (3)$$

Dónde:

ΔE = Energía de excitación del colorante

φ_{bc} = Potencial del borde de la banda de conducción del semiconductor,

F = Constante de Faraday.

Por otra parte el potencial de oxidación del colorante en el estado oxidado $\varphi(S^+/S)$ deberá ser más positivo que el potencial de oxidación del sistema regenerador (para la regeneración del sensibilizador). Además debe ser fotoestable, así como presentar estabilidad electroquímica y térmica.

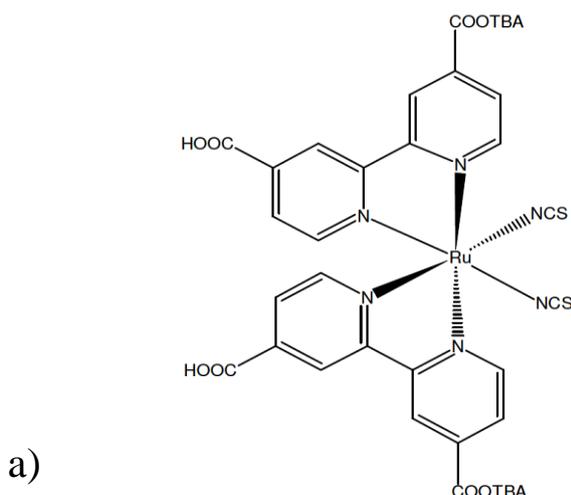
$$\varphi(S^+/S) < \varphi(D^+/D) \quad (4)$$

Los colorantes a base de Rutenio empleados para las celdas con más alta eficiencia son denominados N3, N719 [74].

Se han desarrollado colorantes alternativos incluyendo los colorantes orgánicos [75] y colorantes basados en hierro y zinc [76,77] pero son inferiores a los complejos de Rutenio, también se han realizado colorantes en base a Indio y Platino pero aún son pruebas preliminares [78, 79].

En este trabajo se utilizó el colorante de nombre químico cis-bis(isotiocianato) - bis(2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato)rutenio(II)bistetrabutil amonio, que se conoce como N719 (Figura 9).

El N719 es un colorante metal orgánico, es más eficiente y son los más estudiados y aplicados en las celdas solares.



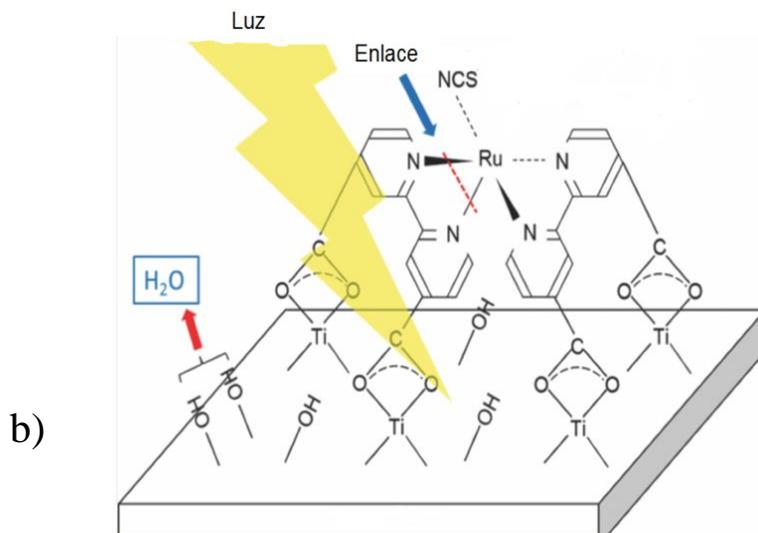


Figura 9. a) Estructura química del colorante N719 usado como sensibilizador para las DSSC en la presente tesis, y b) su anclaje en TiO_2 [80].

El proceso de inyección de electrones del colorante N719 al semiconductor resulta ser muy cercana a la unidad debido al tiempo de vida cerca a los 50 ns; se tiene información calculada que la inyección ocurre en tiempos de femtosegundos [81 - 83].

Los electrolitos en las DSSC, juegan un papel importante en el rendimiento fotovoltaico y muchos han contribuido al estudio de los diferentes tipos de electrolitos con varias características tales como electrolitos líquidos, y actualmente, electrolitos poliméricos. Un gran inconveniente de los electrolitos líquidos es su volatilidad que obstaculiza la aplicación práctica de las DSSC.

El electrolito es el conductor de cargas positivas (huecos) hacia el contraelectrodo el cual regenera al colorante oxidado después que este inyecta electrones al semiconductor.

El electrolito deberá cumplir las siguientes propiedades electroquímicas y fotoquímicas:

- Debe permitir la reducción del colorante oxidado, para ello el potencial de reducción debe ser más negativo que el del colorante oxidado.

$$\varphi(D^+/D) < \varphi(S^+/S) \quad (5)$$

- La diferencia entre los dos potenciales deberá ser lo más grande para dar la fuerza necesaria para la reducción del colorante, además que esta reducción debe ser reversible en el contraelectrodo.
- Debe ser inerte con el semiconductor.
- El electrolito en su forma oxidada no debe interferir con el colorante en su estado oxidado, o que bien la reacción sea lo suficientemente lenta para que ocurra por el colorante la inyección del electrón hacia el semiconductor.
- El electrolito no debe absorber radiación de manera significativa en el rango visible, y así evitar algún filtrado interno de radiación. (Esto es particularmente importante si se ilumina la celda desde el contraelectrodo).
- El electrolito de acuerdo a su morfología debe ser fácilmente procesable y no debe degradar al colorante absorbido por el semiconductor.

Un disolvente adecuado para una alta eficiencia de electrolito líquido para la DSSC deberá cumplir ciertos requisitos [84,85]:

- El disolvente líquido con baja volatilidad en temperaturas operativas (- 40°C a 80° C) para evitar la congelación o la expansión de la electrolito, lo que dañaría las celdas.
- Debe tener baja viscosidad para permitir la rápida difusión del transporte de cargas.
- El par redox previsto debe ser soluble en el disolvente.
- Se debe tener una constante dieléctrica alta para facilitar la disolución del par redox.
- El colorante sensibilizador no debe absorber en el disolvente.
- Debe ser resistente a la descomposición durante largos períodos de tiempo.
- Desde el punto de vista de la producción comercial, el solvente debe ser de bajo costo y baja toxicidad.

Ejemplos de disolventes utilizados en los electrolitos en DSSC:

acetonitrilo, metoxiacetonitrilo, metoxipropionitrilo, glutaronitrilo, butironitrilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno [86].

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. 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 [87].

Acerca del contraelectrodo en las DSSC, este debe poseer una baja resistividad y tiene la función de descargar los electrones en el electrolito.

En la fabricación del contraelectrodo se usa el platino (Pt) disperso sobre el sustrato conductor FTO, debido al efecto de espejo que presenta el platino al ser dispersado, la fotocorriente se ve ligeramente incrementada debido al efecto de la reflexión de la luz.

Las propiedades del contraelectrodo de Pt afectan la eficiencia de las celdas solares, dado que aquí se lleva a cabo la reducción del par redox, donde los iones I_3^- formados por la oxidación de los cationes del colorante, son reducidos a I^- .

En el ensamblado de las DSSC se utiliza un material de sellado para evitar la fuga del electrolito y la evaporación del solvente. El material de sellado utilizado fue el Surllyn fabricado por la empresa DuPont el cual es un copolímero de etileno y ácido acrílico que tiene la característica de una buena estabilidad química y fotoquímica contra el componente del electrolito, yoduro y el solvente.

Celdas solares de perovskita de estado sólido han surgido recientemente y ya han alcanzado eficiencias del 20% por debajo de 100 mW cm⁻² de iluminación. El amplio espectro de absorción, la rápida separación de carga, la larga vida útil, resultan que sean materiales prometedores para celdas solares de estado sólido, sin embargo para su uso se tiene que superar mejorar el aspecto a la reproducibilidad y estabilidad a largo plazo [88,89].

Respecto al óxido de magnesio (MgO) (material modificante en el electrodo de trabajo), es un mineral blanco higroscópico que se produce naturalmente como periclase y es una fuente de magnesio.

Cuando se presenta como cristal, tiene una estructura en la que los átomos de Mg y O alternan en un empaquetamiento de esferas cúbico simple, estando cada átomo rodeado por otros seis en los vértices de un octaedro regular, ver Figura 10.

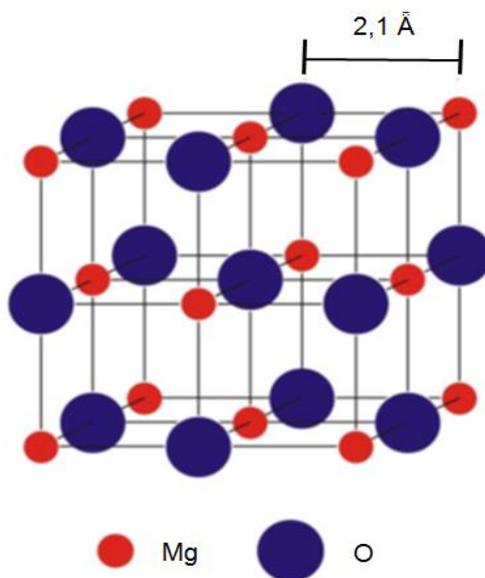


Figura 10. Estructura cristalina del MgO [90].

Las propiedades físicas y químicas de óxido de magnesio se rigen principalmente por la fuente del precursor, así el MgO tiene una banda prohibida muy amplia (7,8 eV) [91] y puede alcanzar un valor de 9,8 eV para el material a granel.

Normalmente el MgO de alta área superficial se prepara por descomposición térmica de los correspondientes hidróxidos o carbonatos, requiriéndose altas temperaturas.

En la descomposición térmica del precursor a partir del cual se preparó el MgO de alta área, cuanto mayor sea la temperatura final de tratamiento utilizada, es esperable que los defectos disminuyan.

En el presente trabajo el MgO fue preparado a partir del precursor $Mg(OH)_2$. De trabajos previos se conoce que la única fase cristalina existente para el MgO estabilizado a 773 K es la fase periclase (ASTM 4-0829) [92,93].

Este óxido se ha empleado en el presente trabajo porque se ha demostrado que el recubrimiento de una fina capa de aislante de MgO en el electrodo TiO_2 en DSSC podría mejorar la eficiencia de las celdas solares [94 - 98].

Esto puede atribuirse a los siguientes dos factores:

En primer lugar, la capa de recubrimiento de la banda prohibida retarda la transferencia de electrones a la solución electrolítica y minimiza recombinación de electrones – hueco [99].

En segundo lugar, la capa de revestimiento mejora la adsorción del colorante, lo que lleva a un mejor rendimiento de la celda [100].

2.3. Principio de funcionamiento

El funcionamiento de una celda solar consiste en el proceso de la transformación de la energía solar a energía eléctrica y puede ser descrito generalmente por tres pasos:

- Absorción de la luz
- Separación de carga
- Recolección de carga

En las DSSC, la luz es absorbida por el colorante y un electrón es excitado en el colorante. En la Figura 11[101], hemos realizado el detalle de cómo se genera la energía eléctrica en una carga al operar las DSSC.

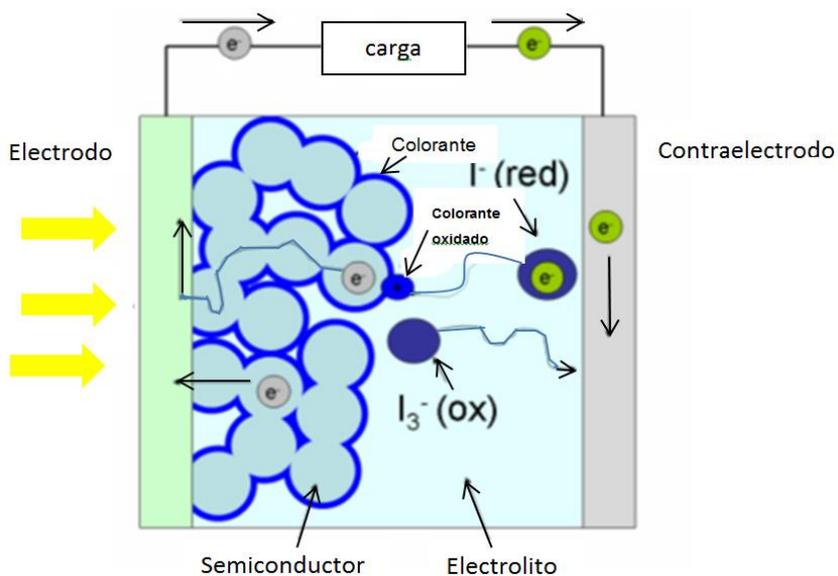
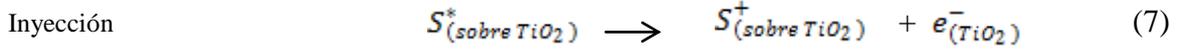


Figura 11. DSSC en operación que genera energía eléctrica [101].

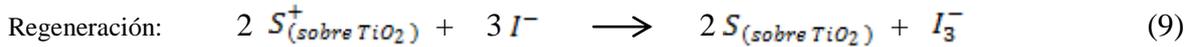
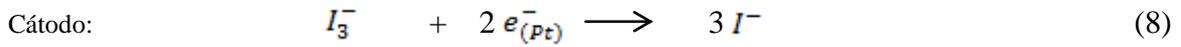
Al incidir la radiación sobre el fotoelectrodo esta es absorbida por el colorante (el TiO_2 es transparente a la luz visible) que pasa de su estado estable S a su estado excitado S^* :



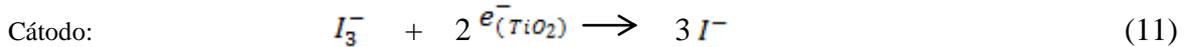
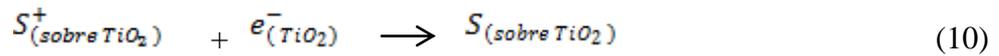
Del estado excitado del colorante S^* se produce la inyección electrónica hacia los estados de la banda de conducción del TiO_2 y estos electrones se difunden a través de las nanopartículas del TiO_2 hasta el sustrato conductor.



Cuando el circuito se cierra externamente, donde el colorante al oxidarse S^+ en el contraelectrodo es reducido por el par redox del electrolito de I_3^- a I^- , especie que repondrá electrones al nivel desocupado en el colorante, cerrando el circuito de corriente:



Debido a procesos no deseados que originan una pérdida de eficiencia de la celda solar, los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 pueden recombinarse con el colorante oxidado (ecuación 10) o con los iones I_3^- en la superficie del semiconductor (ecuación 11).

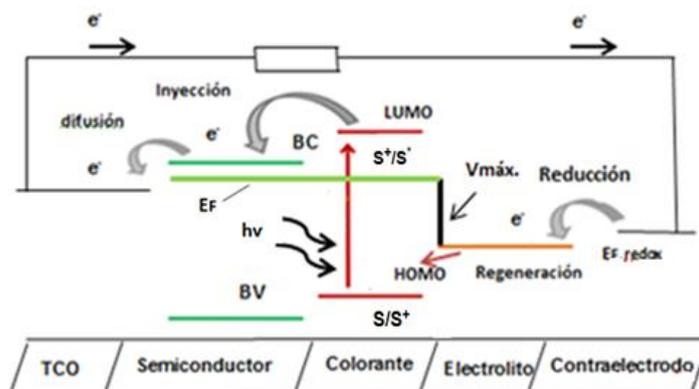


Para obtener buenas eficiencias se requiere que el proceso de inyección (ecuación 7) y regeneración del colorante (ecuación 9) estén cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación (ecuaciones 10 y 11).

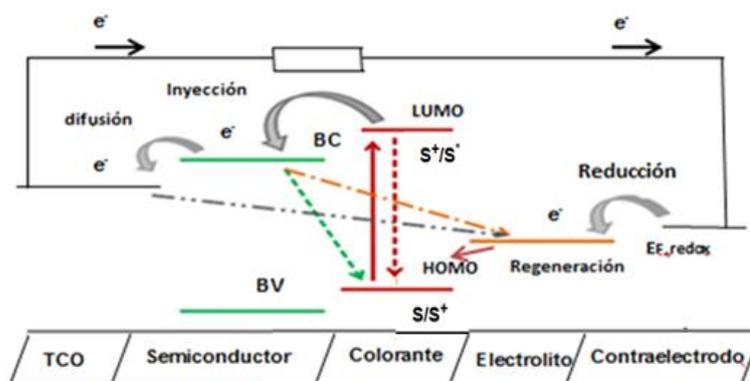
Tal es así que el proceso de inyección de un electrón del colorante hacia la BC del TiO_2 ocurre en el rango entre femtosegundos (fs) a picosegundos (ps). Mientras la recombinación del colorante está en el rango de 10 ns, la transferencia del electrón de la BC al estado oxidado del colorante S^+ ocurre en 10 ms, y el proceso de transferencia del electrón de la BC del TiO_2 al estado oxidado del electrolito se reporta en ~ 10 ns.

Estos procesos de recombinación constituyen los mecanismos de pérdidas más importantes en las DSSC, que afectan su eficiencia.

El principio de funcionamiento de las DSSC y el diagrama de niveles de energía para la transferencia del electrón, y sus procesos de recombinación, están esquemáticamente representados en la Figura 12 [102-104].



(a)



(b)

Figura 12. a) Diagrama de niveles de energía en el transporte de electrones, y b) diagrama que ilustra las reacciones de recombinación que se producen en las DSSC [104].

3. TÉCNICAS Y CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

A continuación se describirán las técnicas experimentales empleadas, partiendo de la síntesis del MgO , luego de ello se presentan los pasos seguidos para la elaboración de los electrodos de las DSSC: el electrodo de trabajo (también llamado fotoelectrodo) y el contraelectrodo. Seguidamente se describirá el proceso de sellado de la celda y, finalmente, se presentará su caracterización electroquímica y fotoelectroquímica.

3.1. Síntesis de nanopartículas de MgO

La síntesis del polvo de MgO se obtuvo a partir de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, la cual es soluble en medio acuoso, por ello se preparó una solución acuosa de concentración 0,02M de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [105]. Para obtener el hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, se agregó gota a gota hidróxido de amonio, NH_4OH concentrado [106].

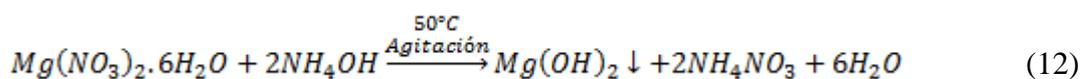
Durante la síntesis se empleó agitación constante, se mantuvo la temperatura a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y se controló el pH a 10.

El precipitado obtenido se lavó tres veces con centrifugación empleando agua desionizada y se secó luego en el horno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

El polvo de $Mg(OH)_2$ una vez seco, se llevó a tratamiento térmico a $530\text{ }^\circ\text{C}$ durante 40 min. para obtener el MgO .

Las reacciones que se postulan durante la síntesis son las siguientes [107]:

Formación del $Mg(OH)_2$:



Descomposición térmica del $Mg(OH)_2$ a MgO :



La Figura 13 presenta el procedimiento seguido para obtener y caracterizar el polvo de MgO , así como el proceso de modificación superficial de los electrodos de TiO_2 .

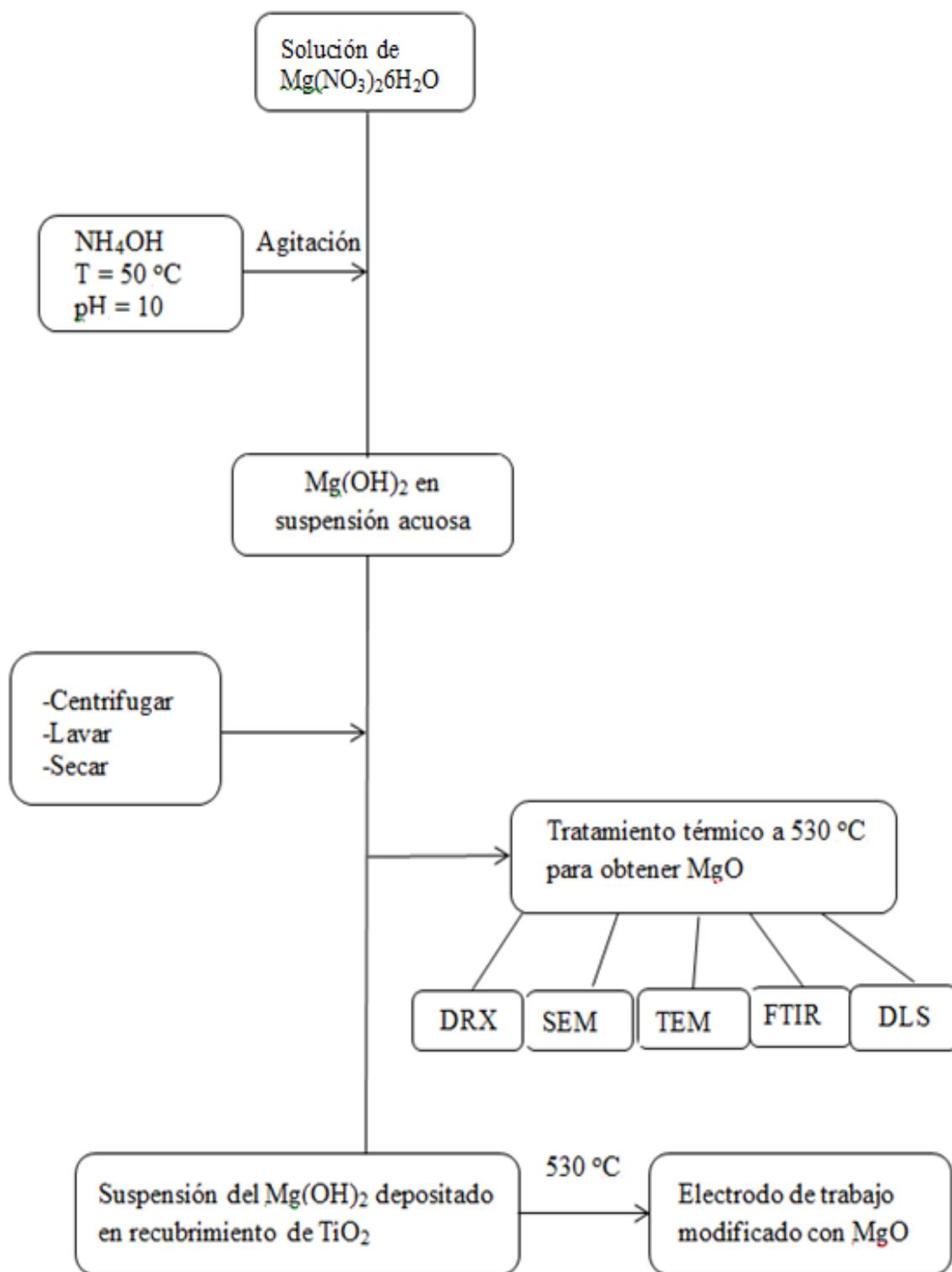


Figura 13. Procedimiento experimental para la obtención y caracterización del MgO , y su incorporación superficial en los electrodos de TiO_2 .

3.2. Preparación de las celdas

En esta sección se describirá la preparación y las técnicas experimentales que han sido usadas para la caracterización de las celdas solares sin modificar y modificadas con MgO .

- Electrodo de trabajo de TiO_2 .

Para la elaboración de la pasta de TiO_2 se empleó 1 g de P25 y 4 ml de etanol, la cual se depositó sobre un sustrato conductor por medio de la técnica del doctor Blade [108]. Los sustratos conductores empleados fueron películas delgadas de FTO. Estos sustratos conductores se lavaron utilizando detergente, agua destilada y etanol en sonicación por más de 6 min. Luego fueron secados a $450^{\circ}C$ durante 15 min.

Luego de depositada la película de TiO_2 , se realizó la sinterización a $530^{\circ}C$ por un tiempo de 30 min. El área depositada fue un cuadrado de $0,25\text{ cm}^2$. Seguidamente, se enfrió el sistema hasta $80^{\circ}C$ y la película se colocó en una solución de 0,05 mM del colorante N719 durante 14 horas.

El enjuague del colorante no anclado en la superficie del TiO_2 , se removi6 con lavados sucesivos de etanol. Este procedimiento constituy6 el proceso de sensibilización por medio del cual la mol6cula del colorante qued6 anclada al TiO_2 [109]. Hasta aqu6 este m6todo se realiz6 para obtener las celdas no modificadas.

- Electrodo de trabajo de TiO_2 modificados superficialmente con MgO

Las películas nanoestructuradas de TiO_2 modificadas superficialmente con MgO , se prepararon aplicando una gota de la suspensión de $Mg(OH)_2$ con una pipeta de 1 ml con graduaciones de 0,01 ml, sobre la película gruesa de TiO_2 . Estos recubrimientos luego fueron sinterizados y sensibilizados an6logamente al caso en el que no fueron modificados. Se realizaron uno y dos dep6sitos de la pasta (con un proceso de sinterización intermedio) con el fin de obtener películas de una capa y de doble capa, respectivamente.

El objetivo principal del presente trabajo fue obtener una modificación superficial del recubrimiento de TiO_2 con MgO , que posea la mayor eficiencia como celda solar.

- El contraelectrodo

Para la preparación de estos electrodos se emplearon sustratos conductores de FTO en que se realizaron dos orificios y luego fueron lavados de manera análoga al proceso seguido para la preparación de los electrodos de trabajo. Posteriormente se depositó una pasta de platino por la técnica del doctor Blade y se sinterizó a 390°C durante 20 minutos. Después de enfriado el sustrato con la incorporación del electrolito líquido en los orificios, se procedió a sellar las celdas.

La obtención de los orificios en el contraelectrodo fue uno de los objetivos del presente trabajo. Y esto se consiguió mediante la construcción de un sistema de perforación (como se muestra en la Figura 14) constituido por un taladro, adaptado con broca fresa diamantada (de composición acero inoxidable, diamante y níquel), de un diámetro de 0,75 mm. Como se puede observar el control del desplazamiento de la broca se realizó mediante una perilla superior que controló la presión de la broca sobre el sustrato.

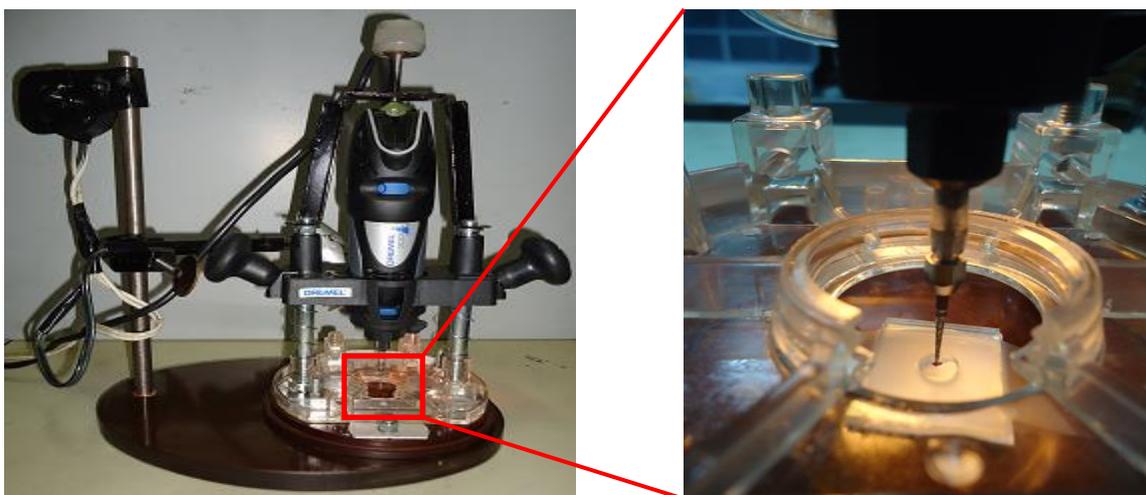


Figura 14. Sistema de perforación del sustrato conductor para el ingreso del electrolito líquido en la celda solar nanoestructurada.

Para el procedimiento de los orificios se montó en un mandril de porta brocas, fresas diamantadas troncónicas marca Microdont (código 3195); las cuales, a una velocidad de 3000 RPM, perforaron el sustrato. Se realizaron 02 perforaciones distanciadas entre sí 0,9 cm. Durante este proceso se aplicó refrigeración en la broca fresadora con la inyección de

agua de manera continua, para así evitar el desgaste de la fresa y la quebradura del sustrato por la temperatura alcanzada y la presión aplicada.

En este trabajo se usó el electrólito líquido yoduro/triyoduro adquirido de la empresa Dyesol (EL-HPE), el cual se caracteriza por su baja viscosidad y alta conductividad iónica. Este electrólito posee como solvente el acetronitrilo con una proporción mayor al 60%, y el valeronitrilo con una proporción entre 10% a 30%, donde la cupla redox es I_3^-/I^- [110].

- Sellado de las celdas

El sellado de las celdas es un aspecto importante en su fabricación, ya que mediante el sellado se previene la fuga del electrólito y la evaporación del solvente. Por este motivo, este proceso se constituyó en otro de los objetivos de este trabajo.

Como sellante se empleó el material comercial Surlyn MS004610 Thermoplastic TPS 065093-30 de la empresa Dyesol [110], el cual se caracteriza por ser una película transparente y flexible con un espesor uniforme, estable químicamente y con buenas propiedades mecánicas.

A continuación, en la Tabla 6, se indican las especificaciones de este material.

Tabla 6. Especificaciones del sellante Surlyn MS004610 [111].

Temperatura de sellado	110 – 130 °C
Temperatura de fusión	93 °C
Temperatura de congelación	61 °C
Temperatura de reblandecimiento	65 °C
Espesor de la película	30 µm
Tamaño de la junta	19 mm x 16 mm exterior y 13 mm x 10 mm interior
Tamaño de la película	300 mm x 200 mm

Luego del sellado del electrodo de trabajo y el conteelectrodo se introdujo el electrólito por uno de los orificios, posteriormente estos orificios fueron sellados nuevamente con el sellante surlyn. El sellado se realizó con una pistola de aire caliente a una temperatura de 120°C (Figura 15).

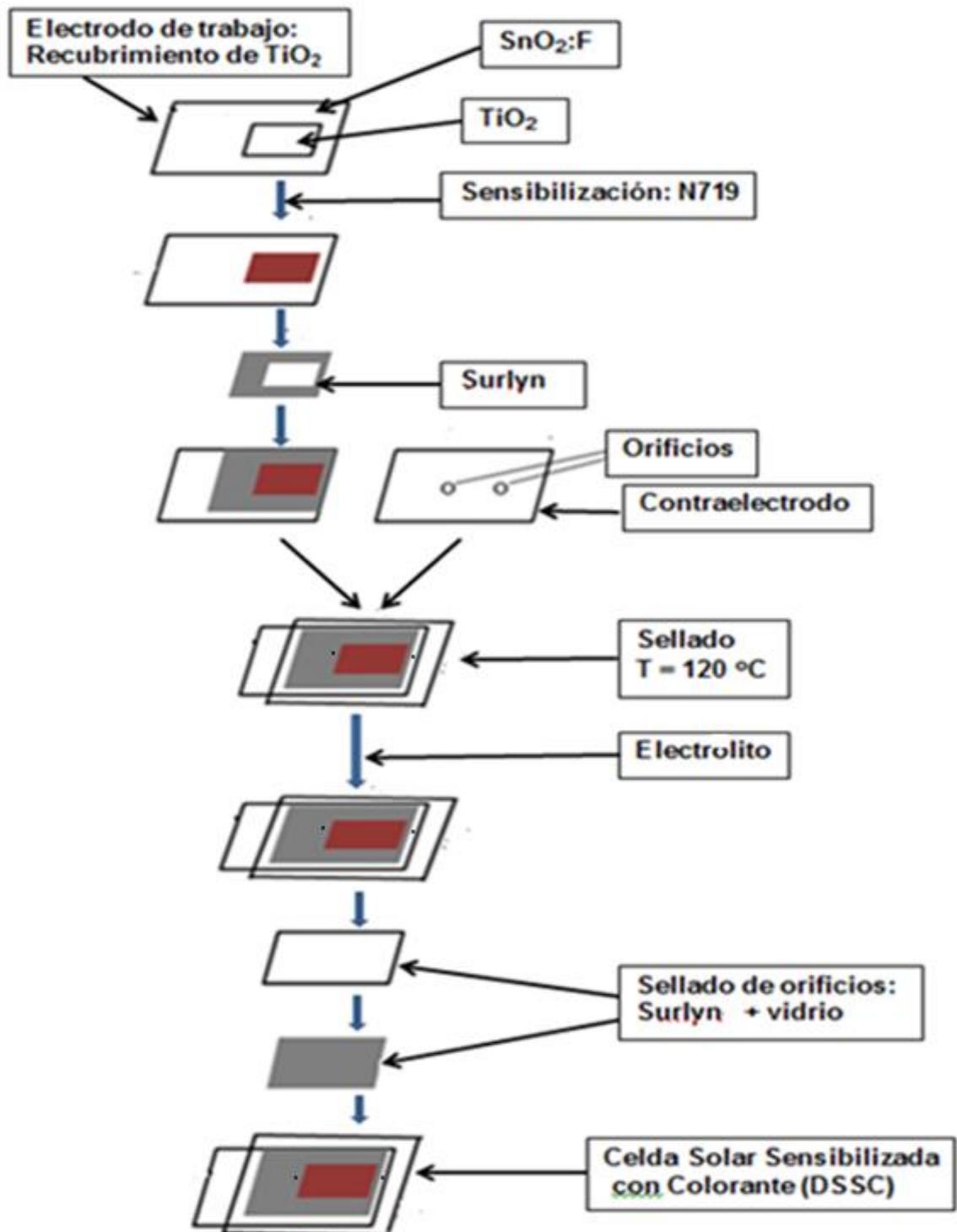


Figura 15. Diagrama por pasos seguido para la construcción de las DSSC selladas.

3.3. Caracterización estructural y morfológica

En esta parte se detalla las caracterizaciones estructurales y morfológicas de las nanopartículas de *MgO*. Así también como las técnicas experimentales empleadas para las caracterizaciones electroquímicas, fotoelectroquímicas y eléctricas de los electrodos de trabajo y las DSSC.

3.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD de los términos en inglés *X-Ray Difracción*), es una técnica de caracterización no destructiva que permite determinar la composición cristalina del material estudiado.

La técnica de rayos X puede ser utilizada primero para ver si la muestra es cristalina o es amorfa. Segundo para identificar las fases presentes de la muestra, una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla; aquí esta es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico, el análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esta fase y también para determinar el tamaño del cristal.

La periodicidad espacial de los átomos en los sólidos cristalinos hace que cada uno de ellos se comporte como rejillas de difracción, es decir, al interactuar con los rayos X se produce una difracción con su correspondiente patrón de interferencias (constructiva y destructiva). Si se considera un cristal perfecto y un haz incidente perfectamente monocromático, bajo ciertas condiciones se originará una dispersión de línea intensa. La condición de máxima difracción está descrita por la Ley de Bragg que se expresa como:

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n \lambda \quad (14)$$

Dónde,

d = Distancia entre planos cristalinos.

θ = Ángulo entre el haz incidente de rayos X y el plano de cristal.

λ = Longitud de onda del haz de rayos X empleada para el análisis.

n = Orden difracción es un número entero.

En la Figura 16, se presenta un esquema del proceso de difracción de rayos X dado por dos planos cristalinos.

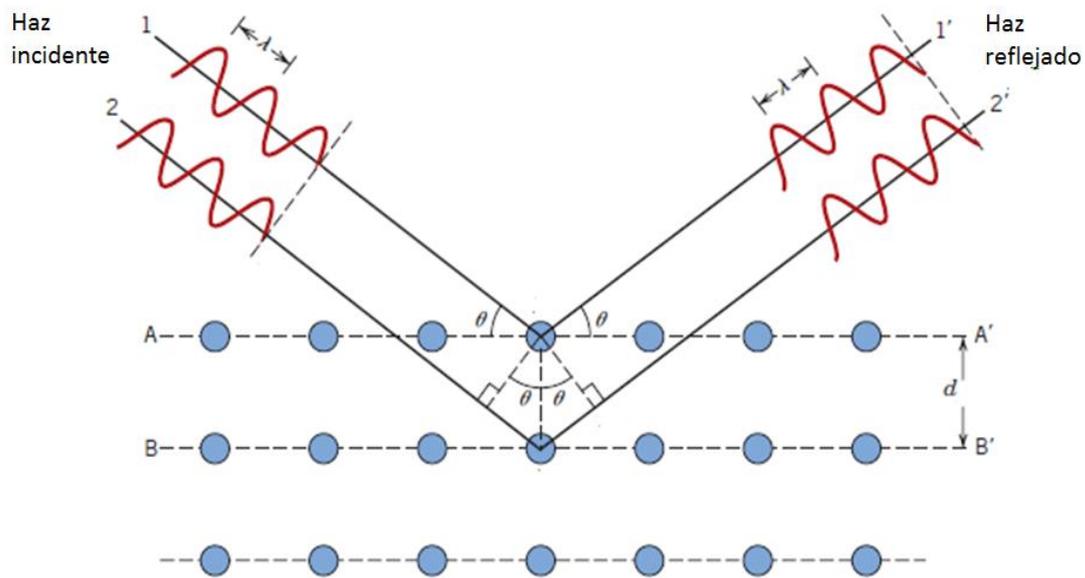


Figura 16. Representación del proceso de difracción de rayos X por dos planos cristalinos adyacentes [112].

Con la obtención de los ángulos de Bragg es posible determinar el tamaño promedio de los dominios cristalinos y algunas características de la red cristalina como tipo de celda, parámetro de red, orientación preferencial de crecimiento, etc.

De la forma y ensanchamiento de los picos es posible determinar el tamaño promedio del dominio cristalino utilizando el método de Scherrer dado por:

$$B(2\theta) = K \lambda / t \cos(\theta) \quad (15)$$

Dónde:

t : diámetro de la partícula cristalina

B : ancho de la línea de difracción medida a la mitad de intensidad máxima (radianes)

λ : es la longitud de onda de la radiación X, y

K : es 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 [112].

El ángulo Θ se conoce como ángulo de Bragg y el 2Θ como ángulo de difracción, ya que este es el ángulo medido experimentalmente, como se muestra en la Figura 17.

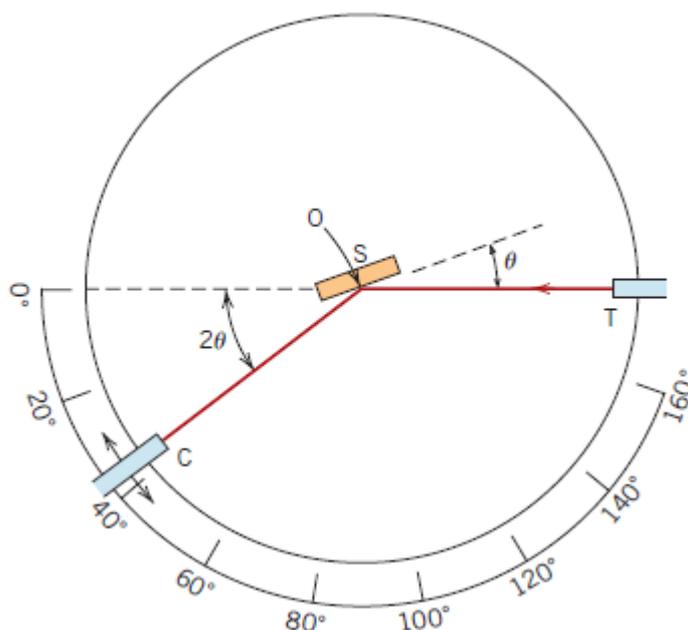


Figura 17. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos x; T = fuente de rayos x, S = muestra, C = detector, y O = el eje al cual la muestra y el detector rotan [113].

Un patrón de DRX, se obtiene de hacer un barrido del ángulo y medir la intensidad de la radiación difractada mediante un contador electrónico.

Cuando el máximo es un solo pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad, con más de un pico el material es policristalino.

Con la posición de las señales en el eje del barrido es posible conocer la distancia interplanar y las posiciones de interferencia, que en el estudio de las estructuras de los materiales se conoce como índices de Miller.

La caracterización de los polvos estudiados se realizó con el difractómetro RIGAKU Miniflex Desktop, con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 0,15405$ nm) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de $3^\circ/\text{min}$.

3.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para esta caracterización se usó espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR de los términos en inglés *Fourier Transform Infrared*).

Un FTIR utiliza uno de varios sistemas ópticos, se basa en un interferómetro de Michelson, ver Figura 18, colocado entre la fuente y la muestra. Las radiaciones procedentes de la fuente inciden sobre un divisor de haz, compuesto de una película semitransparente de germanio depositada sobre una lámina de KBr. Este dispositivo permite generar dos haces, uno de los cuales se dirige hacia un espejo fijo y el otro hacia un espejo móvil, haciendo variar la distancia al divisor de haz. Estos dos haces, al recombinarse luego en el mismo trayecto, atraviesan la muestra antes de llegar al detector que mide la intensidad luminosa recibida globalmente.

El núcleo del interferómetro de Michelson es el espejo móvil, única pieza en movimiento, que oscila en el transcurso del tiempo entre dos posiciones extremas.

Cuando su posición es tal que los caminos seguidos por los dos haces presentan igual longitud, se tiene entonces que la diferencia del camino óptico entre los dos haces es cero, la composición de la luz que sale del interferómetro es idéntica a la luz que entra.

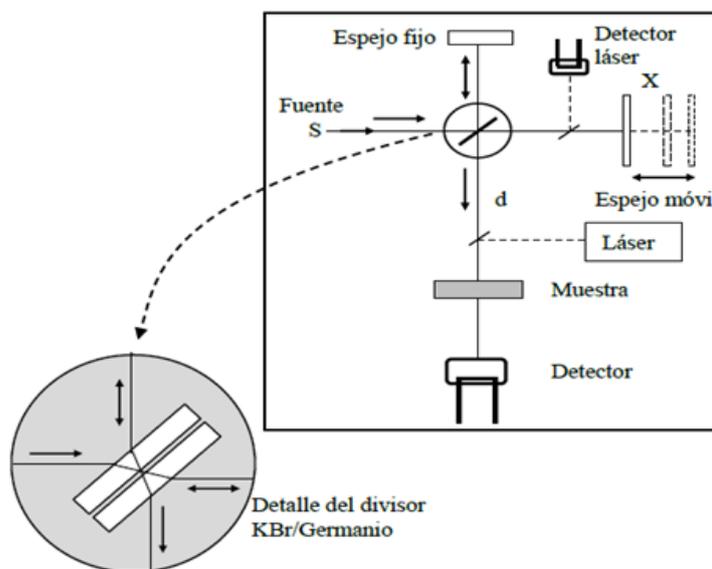


Figura 18. Interferómetro [114].

En el caso que el espejo móvil abandona esta posición particular, la luz tiene una composición variable debido al desfase entre las dos trayectorias y la señal transmitida por el detector en el transcurso del tiempo se traduce a modo de interferograma, donde $I_{Total} = f(\delta)$, y δ representa la diferencia de trayecto óptico entre los dos caminos, Figura 19. El arreglo del banco óptico y la adquisición de datos se realizan mediante una interfase electrónica específica.

Durante el desplazamiento del espejo, un convertidor analógico-digital muestrea el interferograma a modo de millares de puntos. Cada uno de estos valores corresponde a una posición del espejo y representa la intensidad global que ha atravesado la muestra.

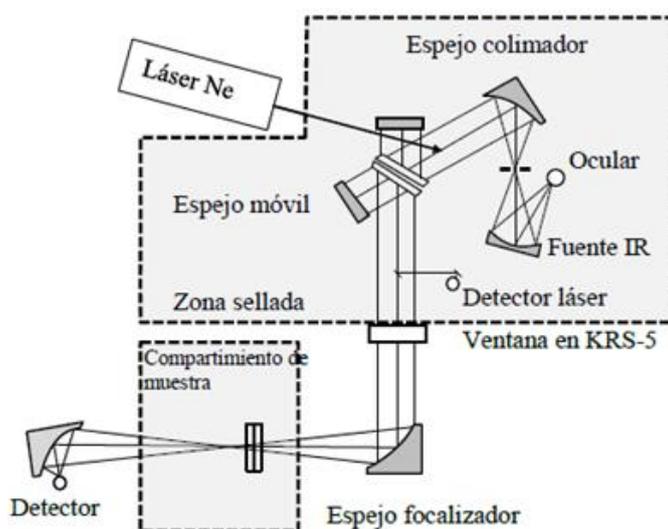


Figura 19. Esquema Óptico de un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier [114].

Para obtener el espectro de una muestra, equivalente al obtenido con el instrumento de doble haz, se registran dos espectros de intensidades transmitidas: el primero sin muestra (absorción de fondo o background) y el segundo, con la muestra. El espectro tradicional, en % de T, procede de los dos espectros anteriores.

Para la caracterización espectroscópica de las muestras se usó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier Prestige - 21 Shimadzu, ubicado en el Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Lima – Perú.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM de los términos en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra.

Los análisis más comunes son realizados con electrones secundarios que son remitidos por la muestra ante el impacto de los electrones incidentes, los cuales muestran de manera muy fidedigna la estructura morfológica de la superficie, dando un aspecto completamente tridimensional debido a su gran profundidad de foco. El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Figura 20.

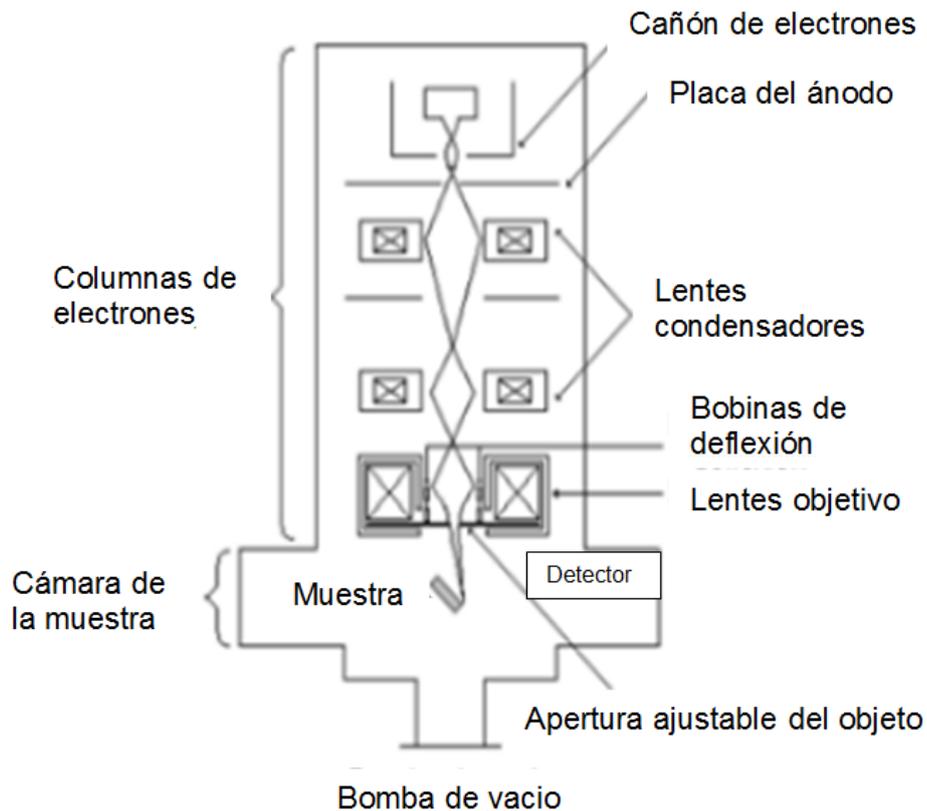


Figura 20. Esquema de un microscopio electrónico de barrido mostrando sus principales componentes [115].

El sistema de formación de una imagen en microscopía electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión, donde el objeto se ilumina frontalmente, siendo los haces reflejados los responsables de la información final.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y luego pasa a través de la lente objetiva y de las bobinas de barrido que redirecciona el haz para hacer el barrido a lo largo de la muestra, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Básicamente su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área que puede ser ampliada entre 3x y 150 000x, mientras en un monitor se visualiza la información seleccionada en función de los detectores que hayan disponibles.

El SEM tiene las siguientes características:

- Resolución atómica.
- Requiere vacío.
- Debe cubrirse a menudo el espécimen con una superficie conductora.

En el presente trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 de la empresa MyAP Sac. Que opera en Lima – Perú.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión (TEM de los términos en inglés *Transmission Electron Microscopy*) es una herramienta de gran importancia para la caracterización estructural y morfológica de materiales nanoestructurados.

El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones acelerados que al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica de la muestra estudiada.

Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos.

La gran magnificación de los instrumentos de TEM resulta de la longitud de onda efectiva (λ) que los electrones pueden obtener.

De la ecuación de Broglie se tiene:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}} \quad (16)$$

Dónde:

m = masa del electrón

q = carga del electrón

h = constante de Planck

V = potencial eléctrico

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales permiten hacer la caracterización estructural y composicional de ésta. Estas señales son electrones transmitidos, dispersados, retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger y rayos X característicos. Cada uno de los cuales puede dar información acerca de la morfología y estructura de la muestra, en donde con los electrones transmitidos puede ser obtenida la estructura interna y detalles ultraestructurales de la muestra usando el TEM, así también se puede formar una imagen con los electrones transmitidos y con los electrones dispersados, la imagen obtenida con los electrones transmitidos se conoce como imagen de campo claro, mientras que la imagen obtenida con los electrones dispersados se conoce como imagen de campo oscuro, adicionalmente el TEM permite obtener imágenes con una mayor resolución agregando una pequeña lente auxiliar, conocida como microscopía electrónica de alta resolución. La Figura 21 muestra esquemáticamente la dispersión de un haz de electrones (I) por una muestra cristalina.

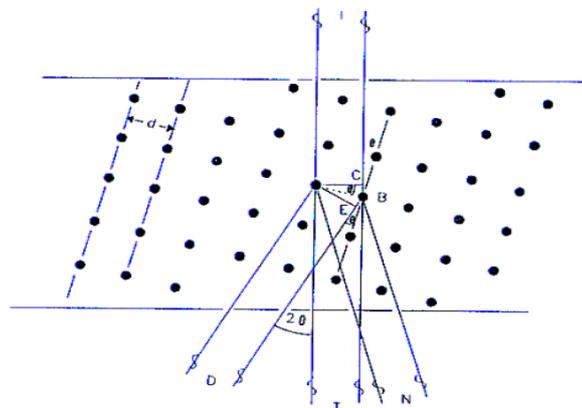


Figura 21. Interacción de un haz de electrones con una muestra cristalina. Haz de electrones (I), haz de electrones difractados (D), haz de electrones sin desviar (T) y haz de electrones muy poco intensos (N) [116].

Mediante TEM también es posible tener información acerca una gran cantidad de procesos y modificaciones que pueden realizarse a determinados materiales; procesos como el crecimiento cristalino, transformaciones de fase, corrosión, u oxidación, precipitación, implantación iónica, determinación de estructura cristalina, determinación de impurezas, determinación de fronteras de grano o interfaces, determinación de defectos, identificación de planos cristalinos pueden ser identificados con esta técnica.

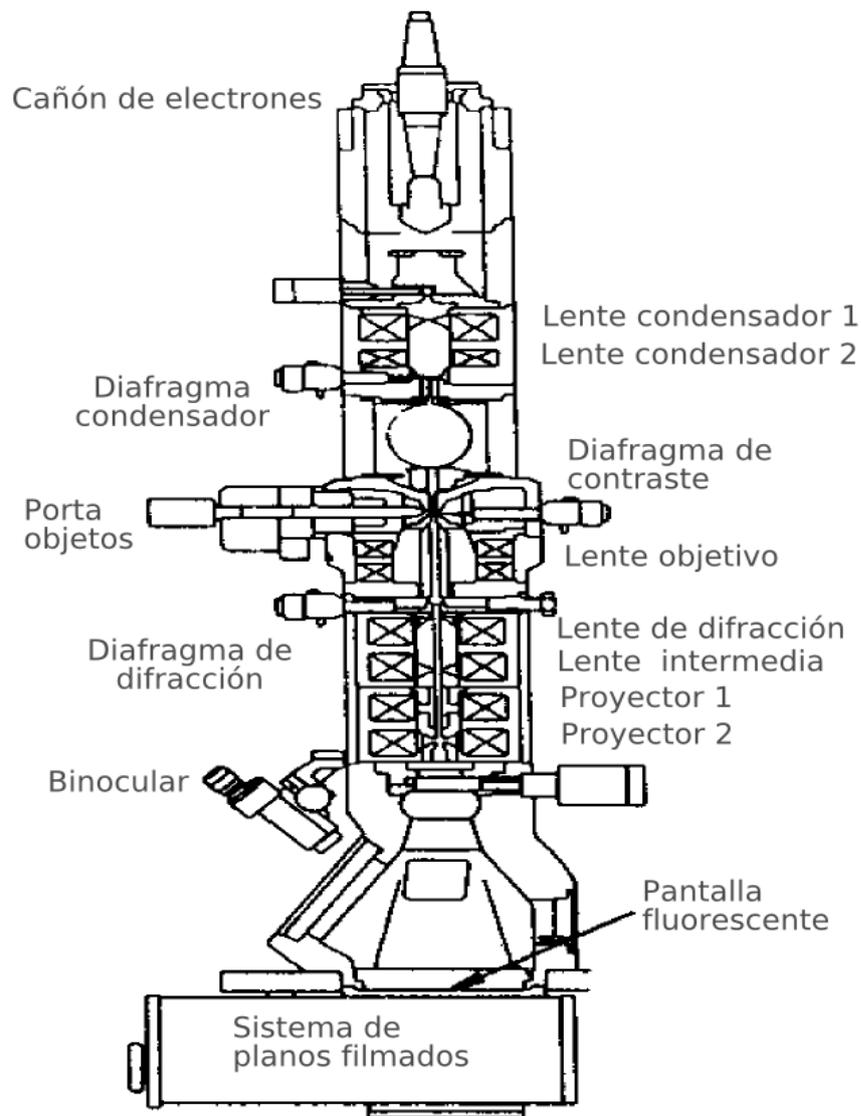


Figura 22. Trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen en el TEM [117].

Para la caracterización estructural se utilizó el microscopio electrónico de transmisión de campo JEM-2200FS, con cañón de emisión de campo de 200 kV, resolución punto a punto de 0,19 nm, detector HAADF para imágenes de contraste Z, resolución de energía 1,05 eV; en el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, en Chihuahua, México,

3.3.5. Dispersión dinámica de luz (DLS)

Esta técnica de dispersión dinámica de luz (DLS de los términos en inglés *Dinamic Ligth Scattering*) permite tener información estadística de la distribución de tamaños y formas de partículas dispersadas en un medio líquido en el rango de 1 nm a 5 μm [118].

Los materiales de la muestra (polímeros, proteínas, coloides o nanopartículas) dispersan la luz láser de entrada.

Debido al movimiento arbitrario de estas partículas, la intensidad de la luz dispersada fluctúa en el tiempo.

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 (cambiando permanentemente sus posiciones). La distancia que viajan las ondas dispersadas hacia el detector varía como una función de tiempo.

Las ondas electromagnéticas, como las ondas del agua y el sonido, muestra los efectos de interferencia. 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. Las fluctuaciones de la intensidad de luz son inversamente proporcionales al coeficiente de difusión de las partículas (con las pequeñas partículas moviéndose más rápidamente que las partículas más grandes). Las fluctuaciones son de mayor frecuencia para partículas más pequeñas que se mueven rápidamente.

Los tiempos de desintegración de las fluctuaciones están relacionados con las constantes de difusión y, por tanto, los tamaños de las partículas.

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, en cada ángulo de medición). El correlador en general, ofrece los medios más eficaces para este tipo de medición.

El procesamiento de la señal que fluctúa en un estado digital de tecnología avanzada se obtiene de las partículas a partir de los coeficientes de difusión donde el equipo determina los valores de tamaños de la partícula.

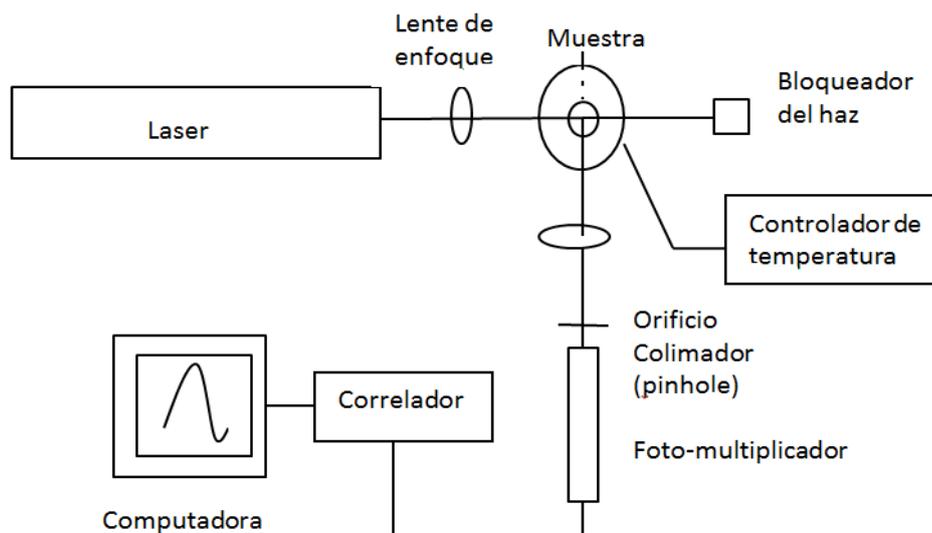


Figura 23. Esquema básico de un equipo de dispersión dinámica de luz [119].

En el presente trabajo se utilizó el equipo 90Plus /BI-MAS Multi Angle Particle Sizing Option de la empresa Brook haven ubicado en el Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Lima - Perú.

3.4. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

En esta sección se presentan las técnicas experimentales electroquímicas, como la voltametría cíclica y las fotoelectroquímicas, como los son la conversión fotón incidente-electrón generado y la evaluación de la eficiencia de la celda mediante las medidas corriente-voltaje.

3.4.1. Voltametría cíclica (CV)

La voltametría cíclica es una técnica que reviste gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas y estudio de intermediarios de reacción [124].

Esta técnica se basa en la aplicación de un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso (anódico o catódico) y puede repetirse las veces que sea necesario. Este tipo de perturbación, de la pendiente de la variación de potencial con respecto al tiempo se conoce como velocidad de barrido. El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico). En la Figura 24 se muestra un diagrama con los elementos que son necesarios para llevar a cabo ensayos de voltametría [124].

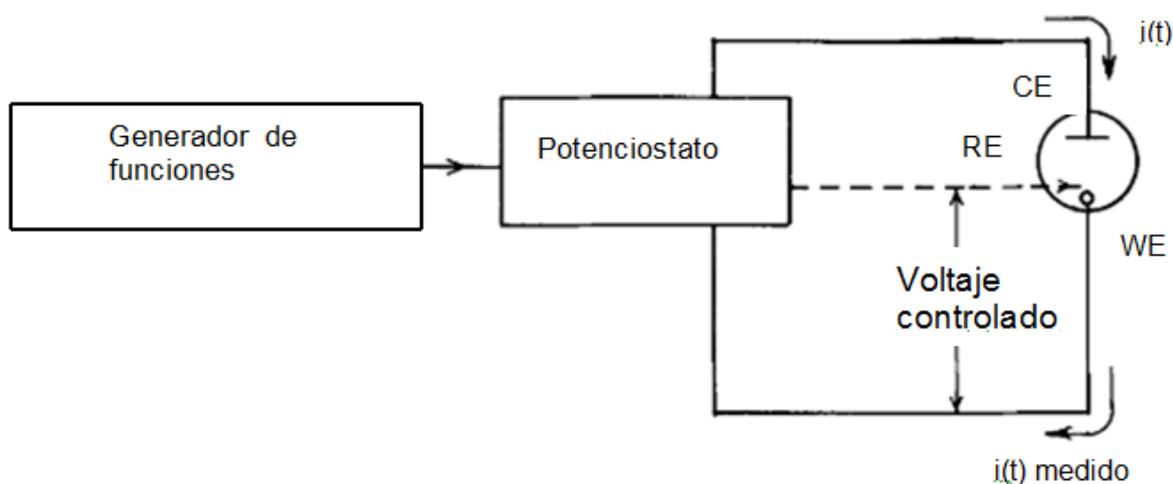


Figura 24. Disposición experimental, esquema experimental de potencial controlado [124].

El control de la tensión de la celda y la medida de la corriente se realiza mediante un potenciostato, el cual tiene básicamente dos funciones: (i) por una parte, debe aplicar entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE), una tensión controlada que sea independiente de los procesos que ocurren en el contraelectrodo (CE), y (ii) por otra parte, debe medir la corriente que circula por el electrodo de trabajo. Además se debe garantizar que no haya circulación de corriente por el electrodo de referencia.

En este trabajo se realizó la técnica de voltametría cíclica, utilizándose un potenciostato Princeton Applied Research Potentiostat/ Galvanostat Model 263^a, ubicado en el Laboratorio de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Lima – Perú.

3.4.2. Eficiencia fotón incidente – corriente (IPCE)

Esta técnica experimental permite determinar el número de electrones generados debido al flujo de fotones monocromáticos incidentes en el sistema [125].

. Las siglas IPCE provienen de los términos en inglés *Incident Photon to Current Conversión Efficiency*.

En el presente trabajo este parámetro se calculó mediante la siguiente expresión:

$$IPCE = \frac{\text{Electrones que salen } (\lambda)}{\text{Fotones que entran } (\lambda)} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{J_{sc}(\lambda) \left[\frac{A}{cm^2} \right]}{\lambda [nm] P_{in}(\lambda) \left[\frac{W}{cm^2} \right]} = 1240 \frac{J_{sc}}{\lambda \cdot P_{in}} \quad (17)$$

Dónde P_{in} es la radiación incidente, con la longitud de onda λ y J_{sc} es la fotocorriente generada.

El montaje experimental consistió en un arreglo de dispositivos que consistió de una fuente de radiación, un monocromador controlado por computadora, una fuente digital.

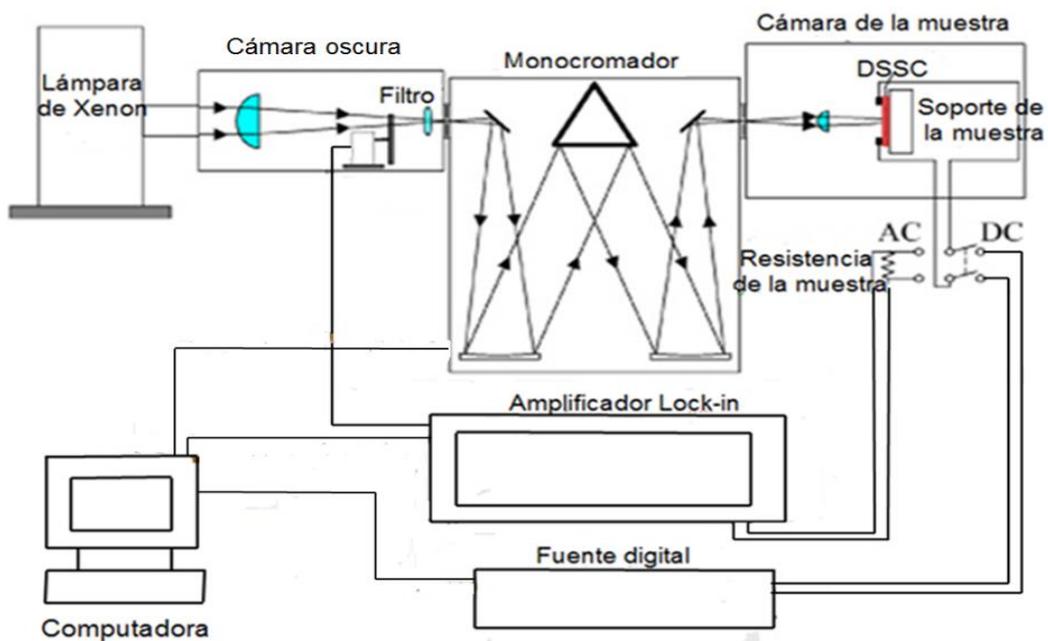


Figura 25. Arreglo del equipo de medición de eficiencia de conversión entre fotones incidentes en corriente eléctrica IPCE [126].

En las mediciones de *IPCE* se utilizó una lámpara de Xenón de 1 000 Watts (Oriol Instruments), un monocromador modelo Cornerstone™ 130 1/8" (Oriol Instruments), un multímetro digital marca Keithley modelo 2701 (Textronix Company). Y se realizaron en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú.

3.4.3. Medidas corriente – voltaje (I - V)

De las medidas de corriente (I) y voltaje (V) de una celda se puede calcular la potencia que se puede extraer de ella cuando una carga externa se encuentra conectada. Es decir se puede determinar la eficiencia de la celda solar. Estas medidas se realizan para el rango entre la corriente de cortocircuito (sin carga) y el voltaje de circuito abierto (carga infinita), tal como se presenta en la Figura 26 [127].

La potencia de salida de la celda solar es el producto de la fotocorriente y el voltaje aplicado [128]. La corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto dan la potencia de salida cero, que es el caso en el cual ningún trabajo externo puede ser realizado.

A un potencial dado se tiene una corriente máxima (I_{max}) y un voltaje máximo (V_{max}) lo que generará una potencia de salida máxima (P_{max}).

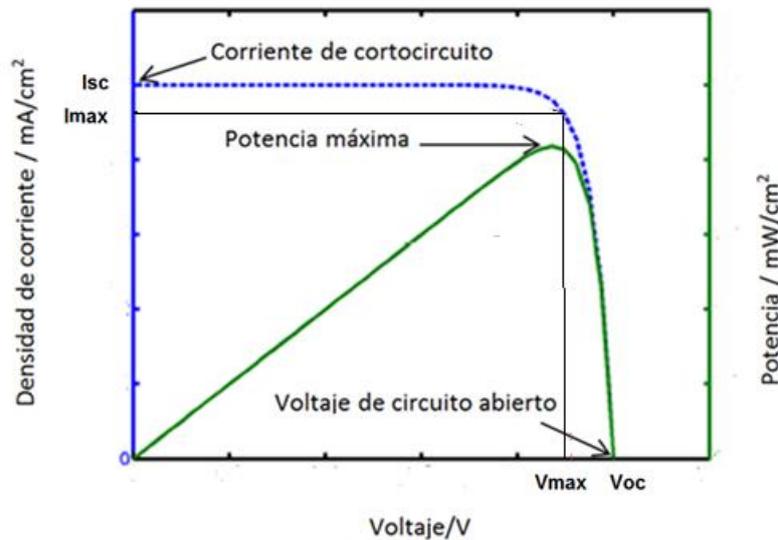


Figura 26. Curva I-V normalmente medida entre cortocircuito (carga cero) y voltaje del circuito abierto (carga infinita). Entre estos puntos se obtiene la máxima potencia [127].

La potencia de salida máxima es comparada con la potencia de la luz incidente. La proporción entre ellos da la eficiencia de la celda solar, la conversión de energía solar a la energía eléctrica.

Otro factor que proporciona información sobre la forma de la curva I-V es el factor de llenado (FF), definido por:

$$FF = P_{max} / I_{sc} \times V_{oc} \quad (18)$$

Como se mencionó, uno de los objetivos de esta tesis fue la implementación de un sistema de caracterización para estas medidas, el cual estuvo constituido por:

- Un arreglo óptico conformado por un sistema de iluminación (lámpara halógena de 250 W), un filtro IR (una celda de agua) para minimizar el calentamiento de las celdas, y porta muestra para sostener las celdas a evaluar. Todo ello ubicado sobre un banco óptico.

- Un sistema de adquisición de datos, donde se registra la información de corriente y voltaje con dos multímetros digitales.

Todo el sistema se ubicó en una cámara oscura. La Figura 27 muestra el montaje experimental implementado.

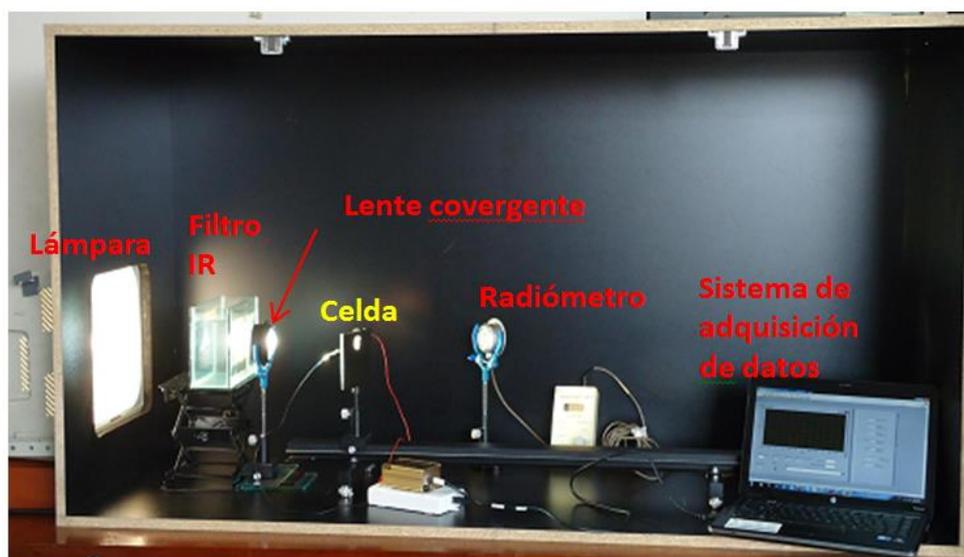


Figura 27. Sistema experimental implementado para la caracterización I - V.

Este sistema se encuentra ubicado en el Laboratorio de Energía Solar de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Lima-Perú.

Se utilizó dos multímetros digitales PRASEK PR-61C 61C donde los valores son registrados directamente en una CPU.

Se obtuvo la curva I - V variando la resistencia de carga sin aplicar voltaje externo y simulando la masa de aire (AM) 1,5 (100 mW/cm^2) con una lámpara halógena de 250 W.

La caracterización del rendimiento de una celda solar, se hace empleando potenciómetros en el rango de la relación de V_{oc} y de la I_{sc} .

La intensidad de la luz se determinó utilizando un radiómetro de celda fotovoltaica de silicio monocristalino, el cual fue calibrado por el Laboratorio de Energía Solar empleando el solarímetro patrón Kipp Zonen Since 1830 (Pyranometer CMP11).

Para conocer el tipo de radiación incidente (espectro) sobre las celdas, se evaluó mediante la esfera integradora el flujo radiométrico de la lámpara halógena de 250 W, en la Figura

28, se observa que su máximo de flujo radiante se encuentra en el rango infrarrojo como se puede esperar de una lámpara incandescente.

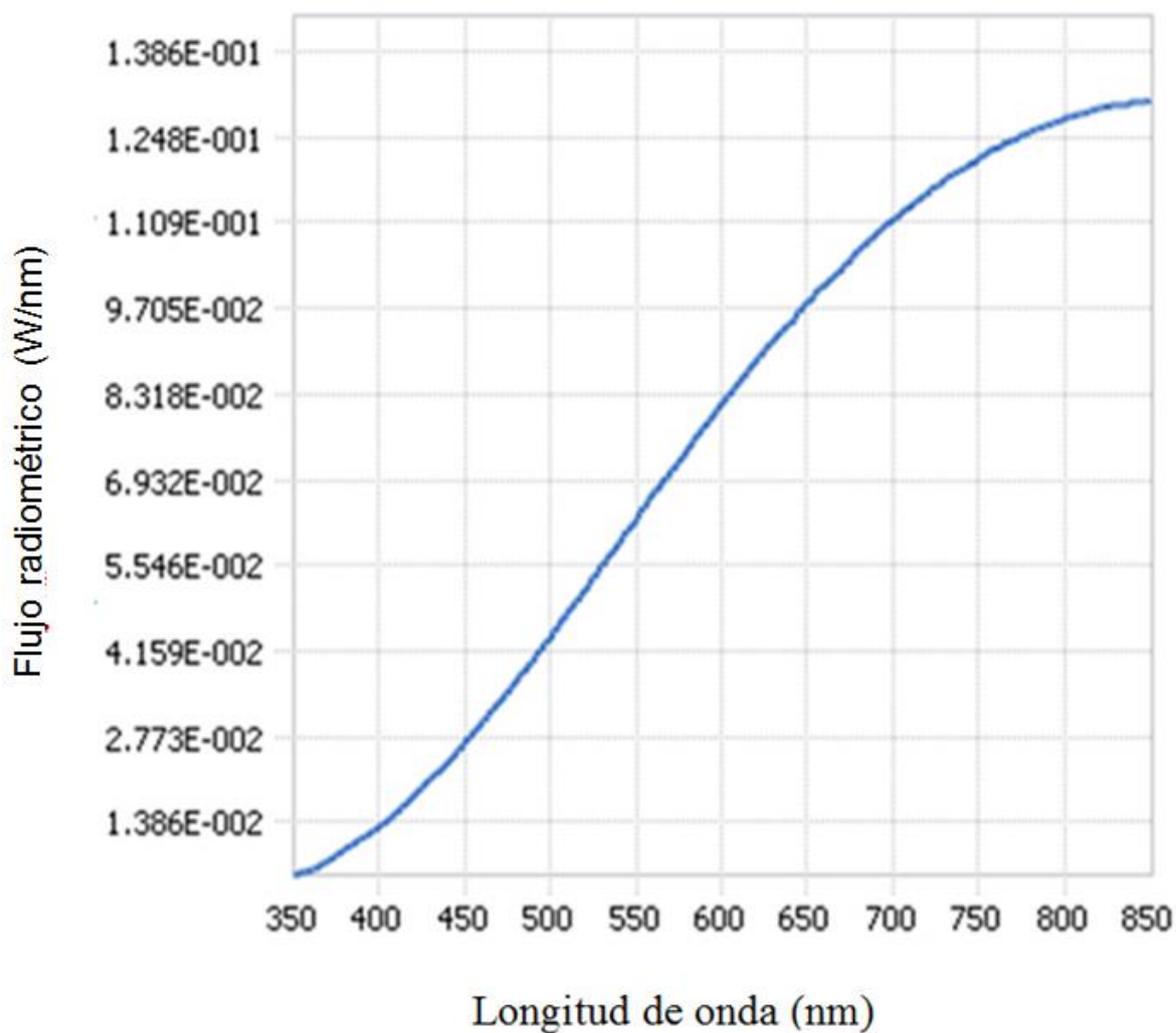


Figura 28. Flujo radiométrico de la lámpara incandescente empleada en las medidas corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas nanoestructuradas a base de óxido de titanio.

4. DISCUSIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE *MgO*

Para determinar la caracterización estructural de las nanopartículas de *MgO* se empleó el método de difracción de rayos X y la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier el cual nos sirvió para determinar las energías de las transiciones entre los niveles energéticos de las moléculas; en la morfología del *MgO* se empleó el método de microscopía electrónica de barrido así como también microscopía electrónica de transmisión; en la distribución del tamaño de las partículas de la muestra se empleó la técnica de dispersión de luz y para el análisis de la dispersión de rayos X producida por el material al paso de un haz incidente se utilizó la técnica de la dispersión de rayos X a bajos ángulos. A continuación se muestran cada una de estas caracterizaciones.

4.1. Caracterización por difracción de rayos X

Los polvos de óxido de magnesio sintetizados en la sección 3.1 fueron sinterizados a 530°C y 960°C, y para comparación se analizó un polvo de *MgO* comercial (Magnesiumoxid). En la Figura 29, se muestra el difractograma de rayos X de ambas muestras. Se puede distinguir claramente en todos los casos los picos ubicados a 2θ .

En términos generales, al aumentarse la temperatura de sinterización de las muestras de *MgO* se observó una disminución de la superficie específica y un aumento del diámetro medio del poro.

En todas las muestras de *MgO*, la única fase cristalina presente fue *MgO* (periclasa), aún en la muestra sinterizada a 960 °C.

Existe un mayor ordenamiento de la estructura cristalina del *MgO*, a medida que aumenta la temperatura de la muestra.

Se puede determinar el tamaño del cristal mediante la fórmula de Scherrer a partir del ancho medio de la reflexión de máxima intensidad ($2\theta = 42,8^\circ$) correspondiente al plano (200). Nosotros usamos el programa comercial TOPAS, el cual emplea el Método de Rietveld [129] para calcular el tamaño promedio de los dominios cristalinos, el resultado del ajuste determinó un tamaño de cristalito de 16 nm.

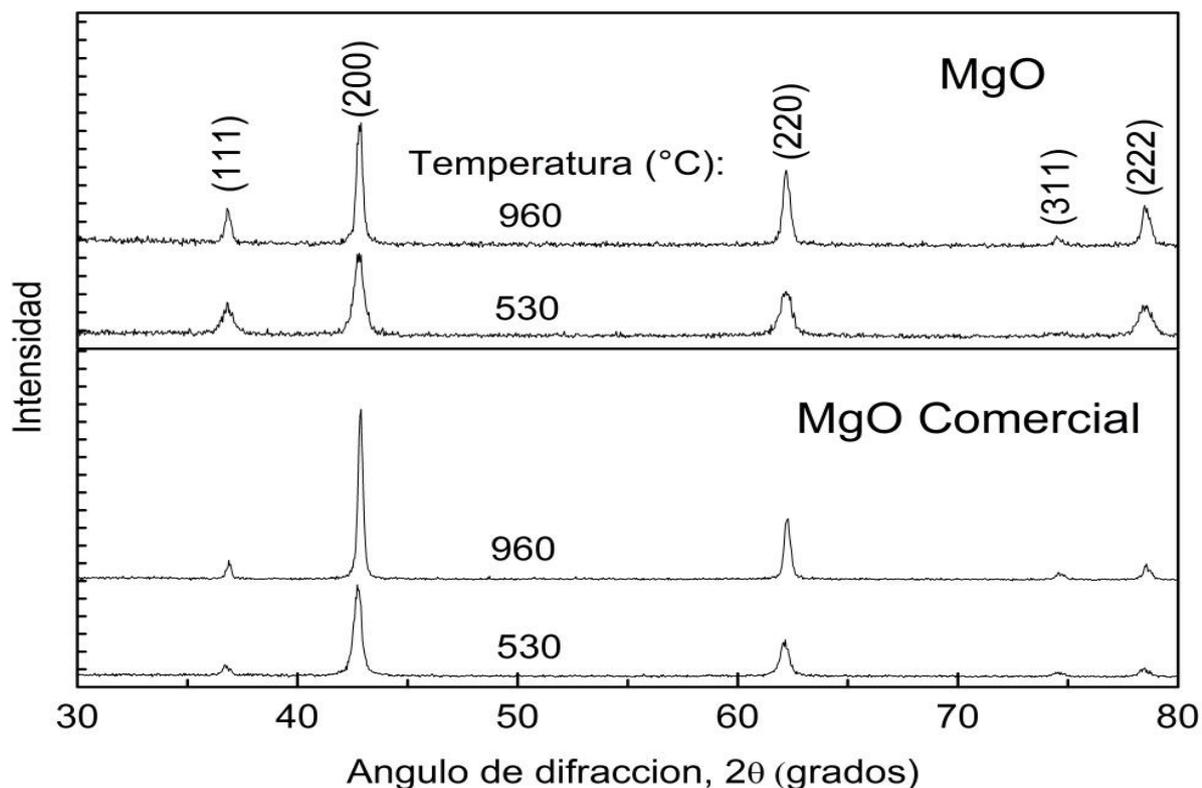


Figura 29. Difractogramas de rayos X para polvos de MgO preparados en el presente trabajo y obtenido comercialmente, sinterizados a las temperaturas indicadas.

Es posible concluir que el proceso de sinterización térmica superficial producido durante la estabilización de las muestras de MgO, no solo modifica las propiedades texturales sino también produce cambios estructurales.

4.2. Caracterización por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para su caracterización FTIR, se preparó una solución de 0,0005 g de polvo sintetizado de MgO en 0,01 KBr previamente secado por 12 horas a 80°C.

En la Figura 30, se muestra una zona de interés del espectro IR, la correspondiente a los grupos OH asignado al rango de frecuencia 3 500 – 4 000 cm^{-1} , se observa una banda aguda a alta frecuencia 3 710 – 3 750 cm^{-1} a medida que aumenta la temperatura esta banda disminuye en intensidad.

En la frecuencia de $1\,250 - 1\,600\text{ cm}^{-1}$ se tiene la zona de los grupos carbonatos (debido a la presencia del CO_2 es del ambiente ya que el IR lo detecta), la temperatura de estabilización de las muestras, no solo remueve los grupos OH, sino también parcialmente las especies carbonato que se forman durante el almacenamiento de la muestra.

Entre $470 - 1\,000\text{ cm}^{-1}$ se tienen los óxidos metálicos y las bandas características de esta zona M-O-M, el cual aproximadamente a $1\,000\text{ cm}^{-1}$ se presenta una pequeña banda de la presencia del MgO.

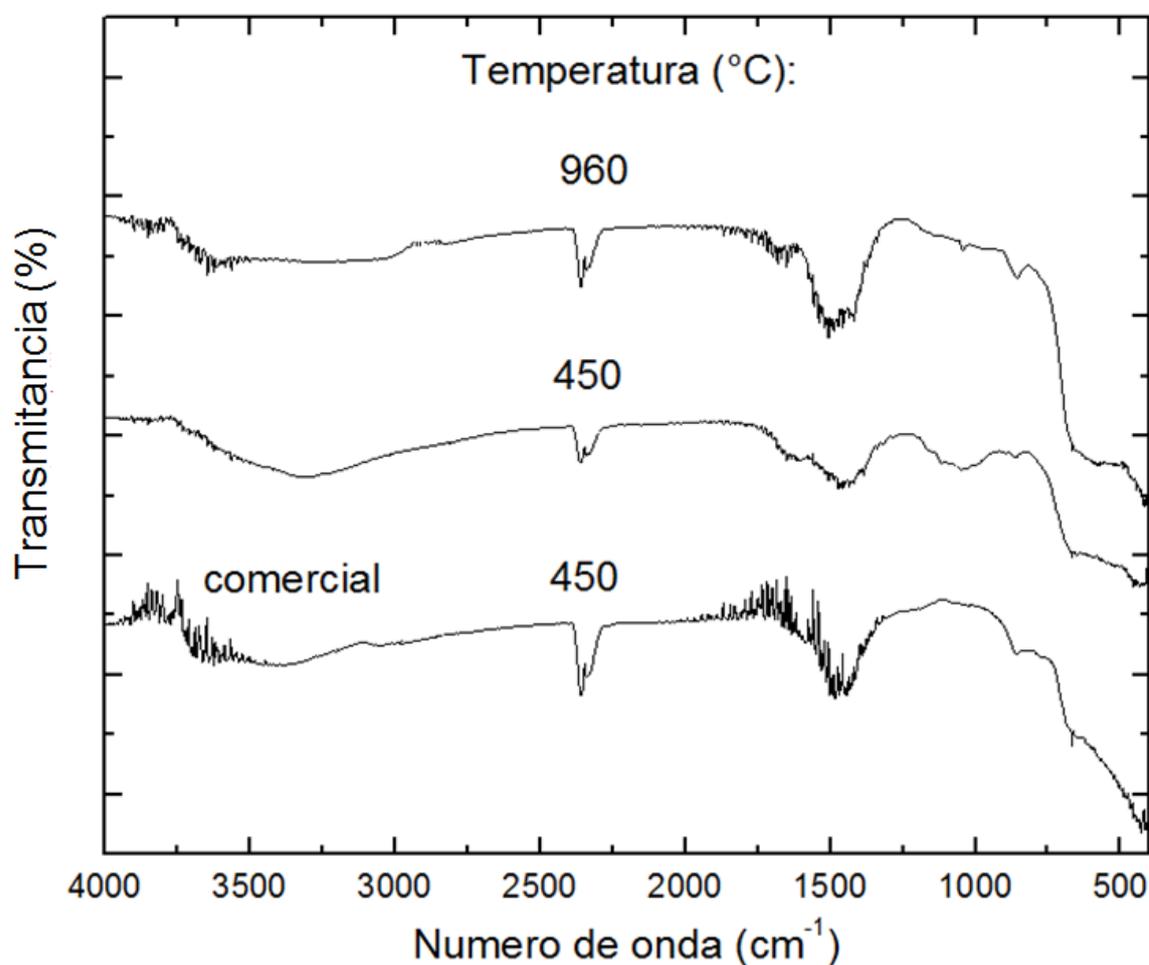


Figura 30. Espectros IR de MgO comparado con MgO comercial.

Del análisis de los espectros IR de los óxidos MgO , podemos concluir entonces, que a mayores temperaturas de estabilización se obtiene una superficie más limpia, con menor

cantidad de grupos OH y carbonatos. Sin embargo, no se pueden remover totalmente estas especies.

En la Figura 31, se muestran los espectros IR de las muestras tratada a la temperatura de 530 °C, los espectros de las muestras presentan una banda aproximadamente a 3 440 cm^{-1} , que se asocia al modo vibracional de tensión del OH, la banda aproximada de 1 630 cm^{-1} correspondería al modo de flexión del agua. La región de 1 000 a 470 cm^{-1} del espectro, presenta una banda de área grande, la banda característica de esta región están ubicadas a 500 y 760 cm^{-1} y se puede asociar al grupo funcional Ti-O-Ti, la banda ubicada entre 480 y 650 cm^{-1} se puede asociar a uno de los modos vibracionales del tipo Ti-O. Los espectros de las muestras de 01 capa de $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ y de 02 capas de $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$ aproximadamente a 1 000 cm^{-1} presentan una pequeña banda de la presencia del MgO.

Para el caso ocurre una superposición de bandas en este análisis de IR debido a que las bandas características del MgO se muestran también en el mismo rango.

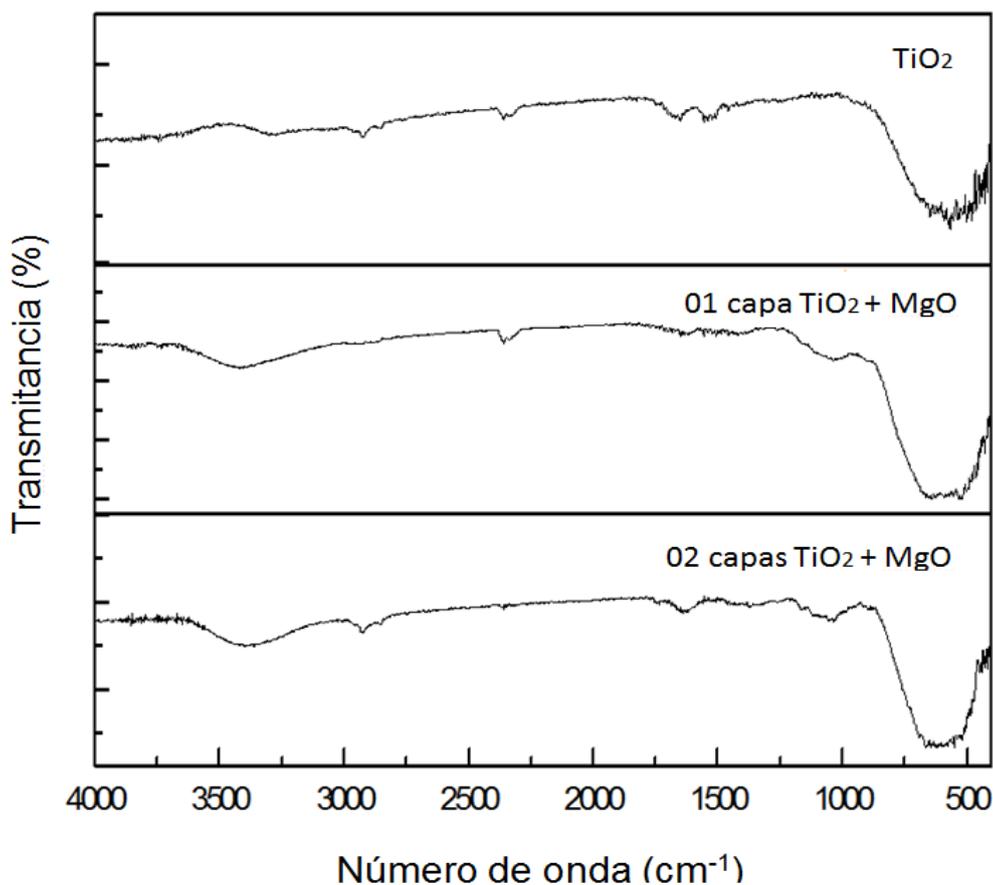


Figura 31. Espectros de IR: a) Solo TiO_2 b) 01 capa TiO_2 modificado, c) 02 capas TiO_2 modificado.

4.3. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El SEM es un instrumento destinado al estudio morfológico superficial tanto de muestras orgánicas como inorgánicas.

La característica más importante, aparte de sus altas magnificaciones es su gran profundidad de enfoque lo que hace que las muestras, sin ser necesariamente planas, se pueden distinguir con claridad con un claro aspecto tridimensional.

En la Figura 32, se muestra una micrografía SEM donde se aprecia la superficie ligeramente porosa e irregular mostrando aglomerados con diámetros menores a 0,5 micras.

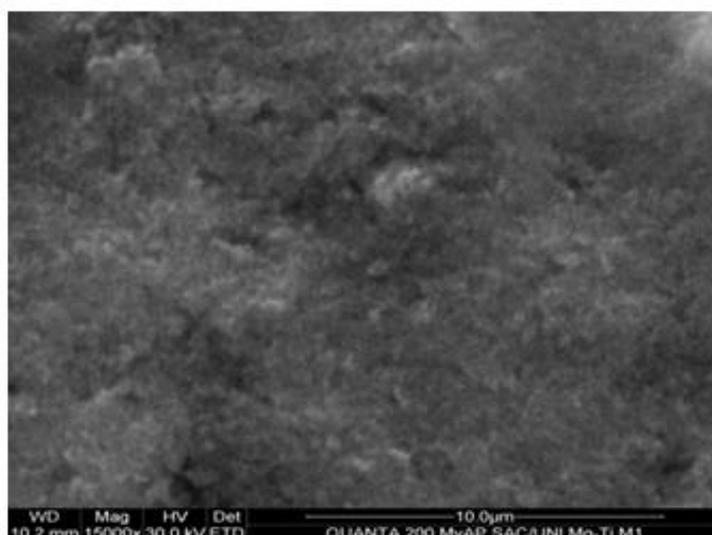


Figura 32. Micrografía SEM del aspecto porosa de la superficie de TiO₂.

4.4. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El estudio estructural de las nanopartículas también se abordó con el análisis de microscopía electrónica realizado con el microscopio electrónico de transmisión Jeol modelo JEM 220FS operado a 200 kV. La Figura 33 muestra las micrografías de las partículas de MgO, (a) muestra la imagen de campo claro y (b) el contraste Z de la misma zona. Se observan en las imágenes conglomerados cristalinos de tamaños del orden de 250

nm. Los dominios cristalinos que constituyen estos conglomerados no se resuelven claramente, pero se observa que existen cristales muy pequeños, menores a 50 nm.

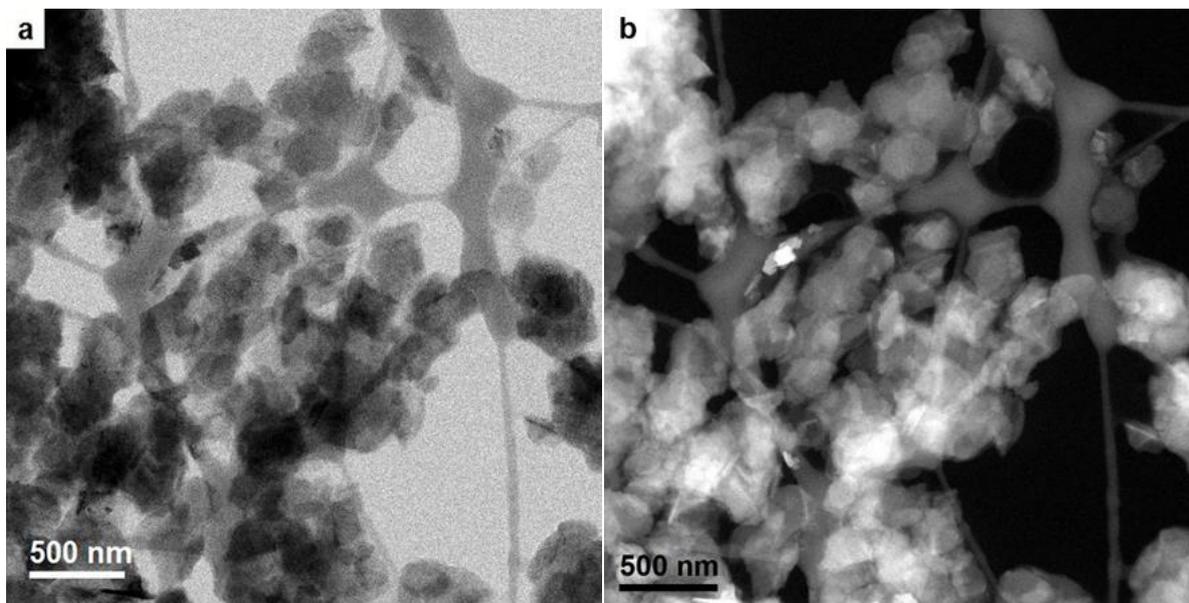


Figura 33. Micrografías TEM de las partículas de MgO para una magnificación de 40kX: (a) campo claro y (b) contraste Z.

Realizando un estudio de los conglomerados cristalinos del MgO a mayores magnificaciones se obtuvieron las imágenes presentadas en la Figura 34 en las que se observan dos enfoques de los apilamientos: frontal y lateral.

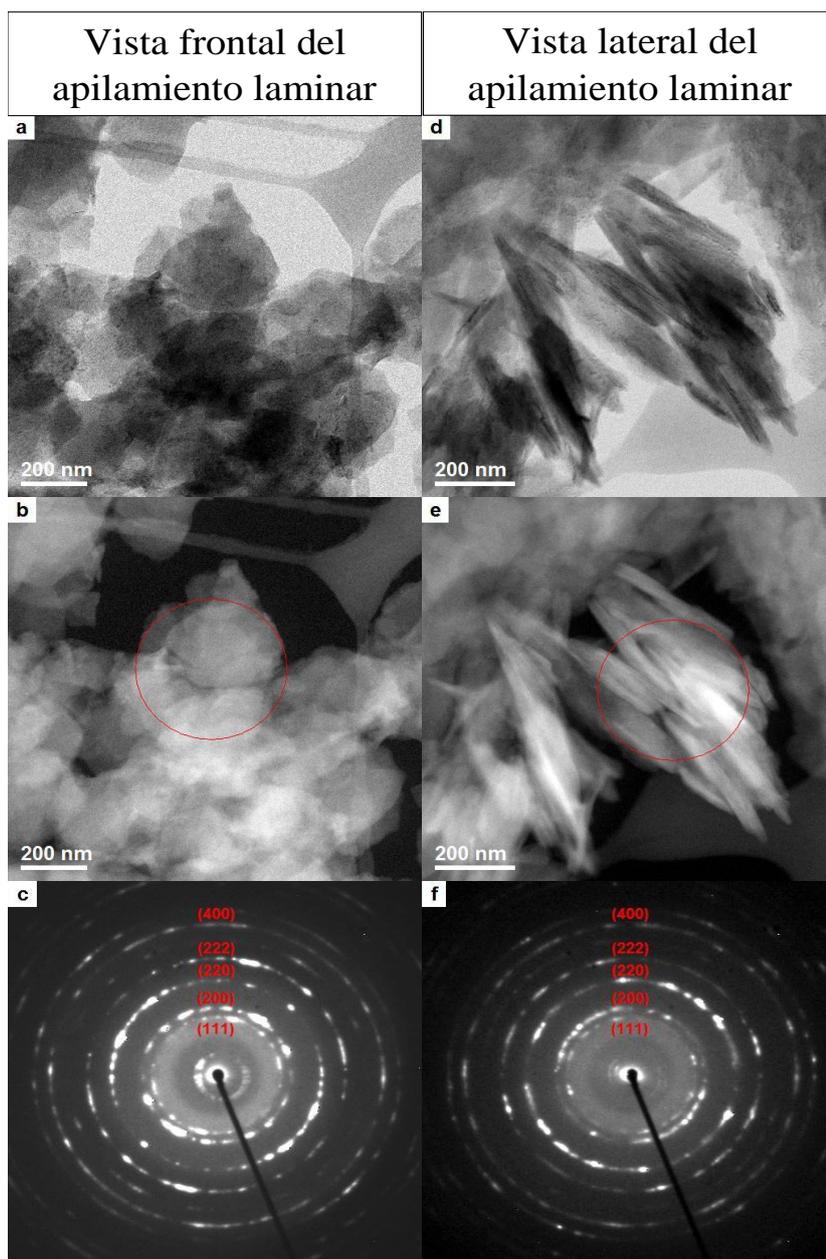


Figura 34. Micrografías TEM de las partículas de **MgO** apiladas: (a,b y c) vista frontal y (d,e y f) vista lateral. Las imágenes (a) y (d) corresponden a campo claro; (b) y (e) al contraste Z, y (c) y (f) a la difracción de las zonas indicadas en los círculos.

Los dominios cristalinos vistos frontalmente se muestran muy apilados, como lo corroboran las imágenes de la vista lateral, donde se puede identificar que el tamaño de los cristales es de tamaños menores a 20 nm, lo que está en concordancia con la información obtenida por XRD.

4.5. Dispersión de luz y de rayos X

Para determinar aproximadamente la distribución del tamaño de las partículas se analiza una amplia variedad de muestras y de concentraciones.

El método de Light Scattering (dispersión de luz) es ideal para la medición de los coloides, latex, micelas, mi-croemulsiones, proteínas y otras nanopartículas.

En la Figura 35 se muestra el grafico para el coloide del $Mg(OH)_2$.

En la muestra se observan una población predominante con un diámetro efectivo de 204,1 nm. El tamaño de grano que se obtuvo es bastante pequeño, se encuentra en la escala nanométrica.

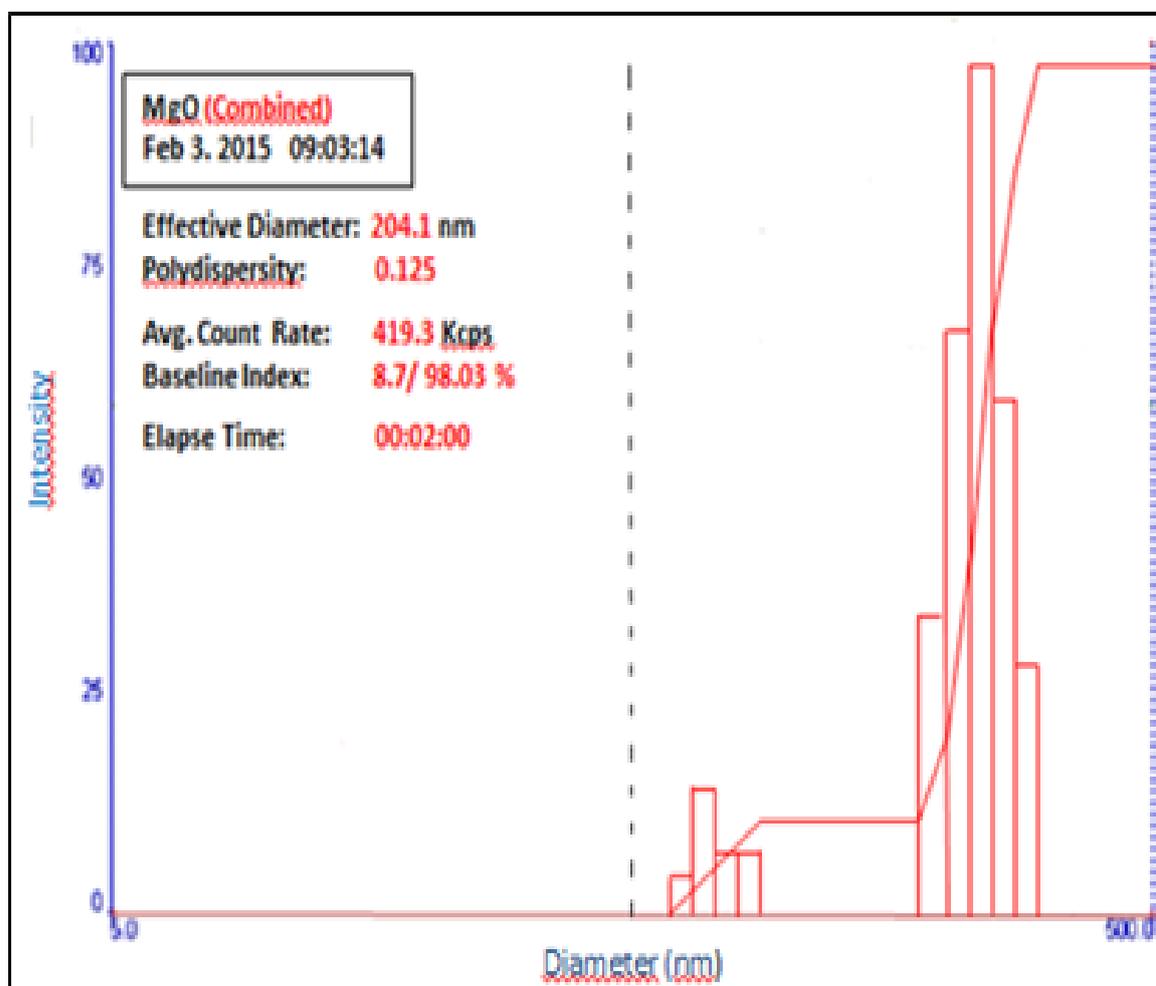


Figura 35. Diagramas de distribución de tamaños de partículas obtenidos por Light Scattering para los coloides obtenidos de $Mg(OH)_2$.

5. DISCUSIONES Y RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS EVALUACIONES ELECTROQUÍMICAS Y FOTOELECTROQUÍMICAS DE LOS ELECTRODOS DE TiO_2 MODIFICADOS CON MgO

En esta sección se mostrarán los resultados experimentales para las celdas modificadas con MgO y las caracterizaciones electroquímicas y fotoelectroquímicas realizadas son comparadas con las celdas sin modificar y así evaluar los resultados obtenidos.

5.1. Voltametría cíclica (CV)

Estos estudios se realizaron en un sistema redox acuoso de ferricianuro de potasio a una concentración de 0,01M en un volumen de 100 ml.

El ferricianuro es un complejo del hierro en cuya forma oxidada el ion metálico se presenta como Fe^{+3} , y en la forma reducida como Fe^{+2} .

El Fe^{+2} y Fe^{+3} son especies iónicas reversibles.

El electrodo es un sustrato con TiO_2 sin modificación y también se utiliza un electrodo con un sustrato con TiO_2 modificado con MgO .

Mientras que un alambre de Pt se empleó como contraelectrodo, un electrodo de $Ag/AgCl$ se usó como referencia.

Entre el electrodo y el contraelectrodo se coloca el electrodo de referencia, y para minimizar la resistencia de la solución del electrolito tanto el electrodo de trabajo como el contraelectrodo se colocan lo más cerca posible, con el fin de evitar una corriente diferente. En el estudio se tiene el comportamiento electroquímico del ferricianuro potásico en disolución clorurada, mediante voltametría cíclica de barrido lineal, con el objeto de obtener información cinética y termodinámica del equilibrio:



La corriente eléctrica que pasa por la celda electroquímica durante el experimento de voltametría cíclica está relacionada, entre otros, con parámetros cinéticos (constantes cinéticas) y termodinámicos del sistema en estudio. Se tiene un proceso de reducción del ferricianuro a ferrocianuro sobre el electrodo de trabajo. En la Figura 36 se muestra

simplificado el proceso en que se tiene que el ferricianuro que se encuentra en disolución se acercará al electrodo de trabajo donde tendrá lugar la reducción. Después el ferrocianuro se difundirá hacia el seno de la disolución.

Como se puede observar también hay un mejor redox cuando interviene el modificante es decir hay un mejor intercambio de electrones. La velocidad de barrido utilizado fue de 50 mV/s y el desplazamiento voltamétrico se da porque el proceso que se ha dado a modificado la estructura y la especie ha actuado más rápido y esto se nota al hacer la diferencia de potenciales.

Cuando comienza la reacción de oxidación se tiene un potencial de $V_{\text{ánodo}}$ de 0,240 V (muestra modificada), y la corriente aumenta hasta tener un valor máximo denominado pico de corriente del ánodo. Debido a que la especie que reacciona se consume en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que aumenta el potencial. Cuando se alcanza el potencial anódico, el barrido de potencial es invertido para obtener un aumento de corriente catódica que corresponde a la reacción de reducción.

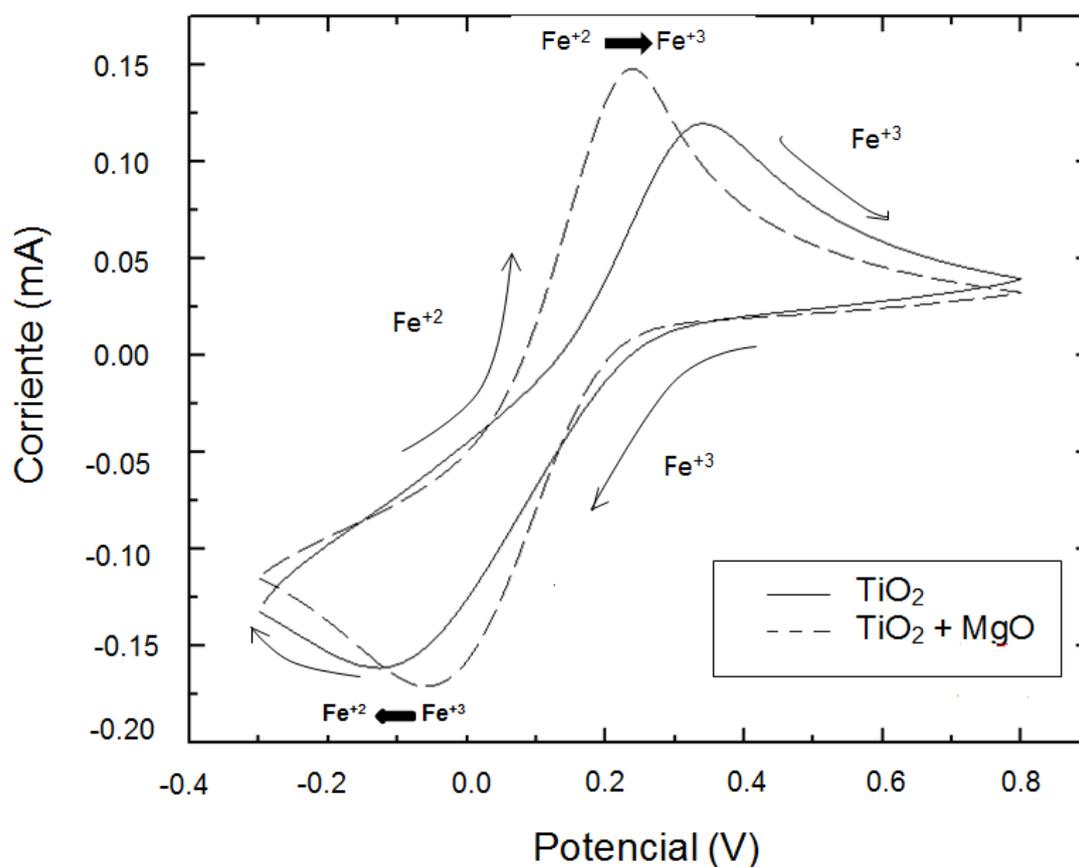


Figura 36. Comparación de voltametría cíclica con iluminación de la celda de TiO_2 sin/con modificación de MgO .

Ambos voltímetros de la Figura 36 presentan una limitación de corriente en el cual la concentración de las especies en la superficie del electrodo cae a cero y el flujo en la superficie del electrodo (corriente) alcanza un valor máximo. En la Tabla 7 se tienen los valores de los potenciales de las curvas, y se observa la naturaleza electroactiva del sustrato lo que permite realizar las voltametrías. Se puede ver que la diferencia de potenciales con el modificante es mucho menor con respecto a la diferencia sin la modificación, lo que indica que con el modificado el proceso es más reversible, y el intercambio electrónico es más rápido. De acuerdo al proceso que se dé cuando el Fe^{+3} llega a la superficie del electrodo y se llega a una transferencia electrónica se va a transformar en Fe^{+2} (se va a reducir), caso contrario si el Fe^{+2} llega a la superficie del electrodo y se da la efectiva transferencia de electrones se transforma en Fe^{+3} (se va a oxidar); si es ánodo es oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , y si es cátodo es reducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} .

Tabla 7. Potenciales de ánodo y cátodo de la muestra modificada y sin modificar.

Potencial (V)	Modificado	Sin modificación
$V_{\text{ánodo}}$	0,240	0,320
$V_{\text{cátodo}}$	- 0,053	- 0,106
$ \Delta V $ (V)	0,293	0,426

5.2. Eficiencia fotón incidente – electrón generado (IPCE)

Para la evaluación de la eficiencia de conversión fotón incidente corriente generada se realizó el procedimiento del montaje de las celdas modificadas y sin modificar.

En la Figura 37, se tiene los espectros obtenidos con el equipo respectivo y de la información medida para los cálculos de IPCE se utilizó la siguiente relación:

$$IPCE(\lambda) = 1240 J_{sc} / P_{in} \lambda \quad (20)$$

Dónde:

λ es la longitud de onda (nm)

J_{sc} es la densidad de corriente en corto circuito ($mA \cdot cm^{-2}$)

P_{in} : radiación incidente ($mW \cdot m^{-2}$)

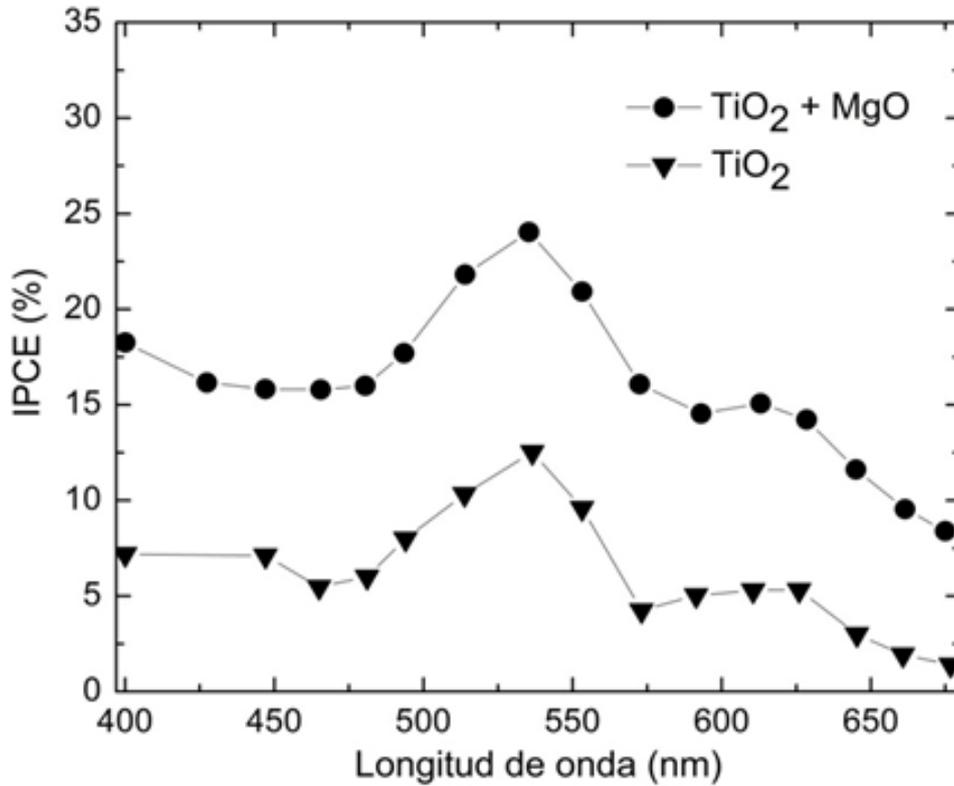


Figura 37. Eficiencia de la conversión fotón incidente-corriente (IPCE) para las celdas: TiO_2 sin modificar y TiO_2 modificado con MgO .

De la Figura 37, podemos observar que los espectros fotocorrientes de las celdas solares fabricadas con electrodos de TiO_2 sin modificar y con modificación de MgO muestran características comunes, de igual manera las IPCE máximas están a una longitud de onda de ~540 nm.

La celda de TiO_2 sin modificar presenta una eficiencia cuántica superior del 5% entre 400 y 575 nm, mientras con modificación de MgO se tiene entre 400 y 575 nm una eficiencia cuántica superior del 15%.

5.3. Medidas corriente-voltaje

La eficiencia de conversión de energía se calculó de acuerdo con la ecuación 22.

$$\eta (\%) = V_{oc} \times I_{sc} \times FF \times 100 / A \times P_{in} \quad (21)$$

Donde η es la eficiencia energética global de conversión y V_{oc} , I_{sc} y FF son el fotovoltaje (voltios) de circuito abierto, la corriente de cortocircuito (mA) y el factor de llenado, respectivamente.

A es el área de la celda (cm^2) y P_{in} es la radiación incidente (mW/m^2).

Se realizaron pruebas a la concentración molar de 0,02M (37,5 ml) a diferentes diluciones, en que luego los resultados nos ayudaron a optimizar la celda más representativa con mejor eficiencia.

Utilizando fiolas conteniendo el precipitado y etanol con el volumen de 37,5 ml a la concentración molar de 0,02M, se realizaron diferentes diluciones de la siguiente manera:

- a) Del recipiente del volumen de uno de ellos se retira con una pipeta 5 ml y se deposita en una fiola de 10 ml y se le completa con etanol a 10 ml y se procede agitarlo para su mezcla (dilución 1).
- b) Luego se retira con una pipeta 5 ml de la mezcla de la fiola de 10 ml del paso anterior y esta se deposita en otra fiola de 10 ml, el cual nuevamente se le completa con etanol los 10 ml de la fiola y se agita para su mezcla (dilución 2).
- c) Nuevamente se retira con una pipeta 5 ml de la mezcla de la fiola de 10 ml del paso anterior b) y así sucesivamente procedemos para obtener las siguientes diluciones.

En la Tabla 8 se presenta las diluciones con sus respectivas concentraciones en mol/ml.

Tabla 8. Concentración del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en suspensiones modificantes.

Concentración (mol/ml) $\times 10^{-6}$				
0 (P25)	10,0	5,0	2,5	1,3

Diferentes electrodos con MgO a diferentes concentraciones mol/ml se representan gráficamente con las curvas I – V, en la Figura 38.

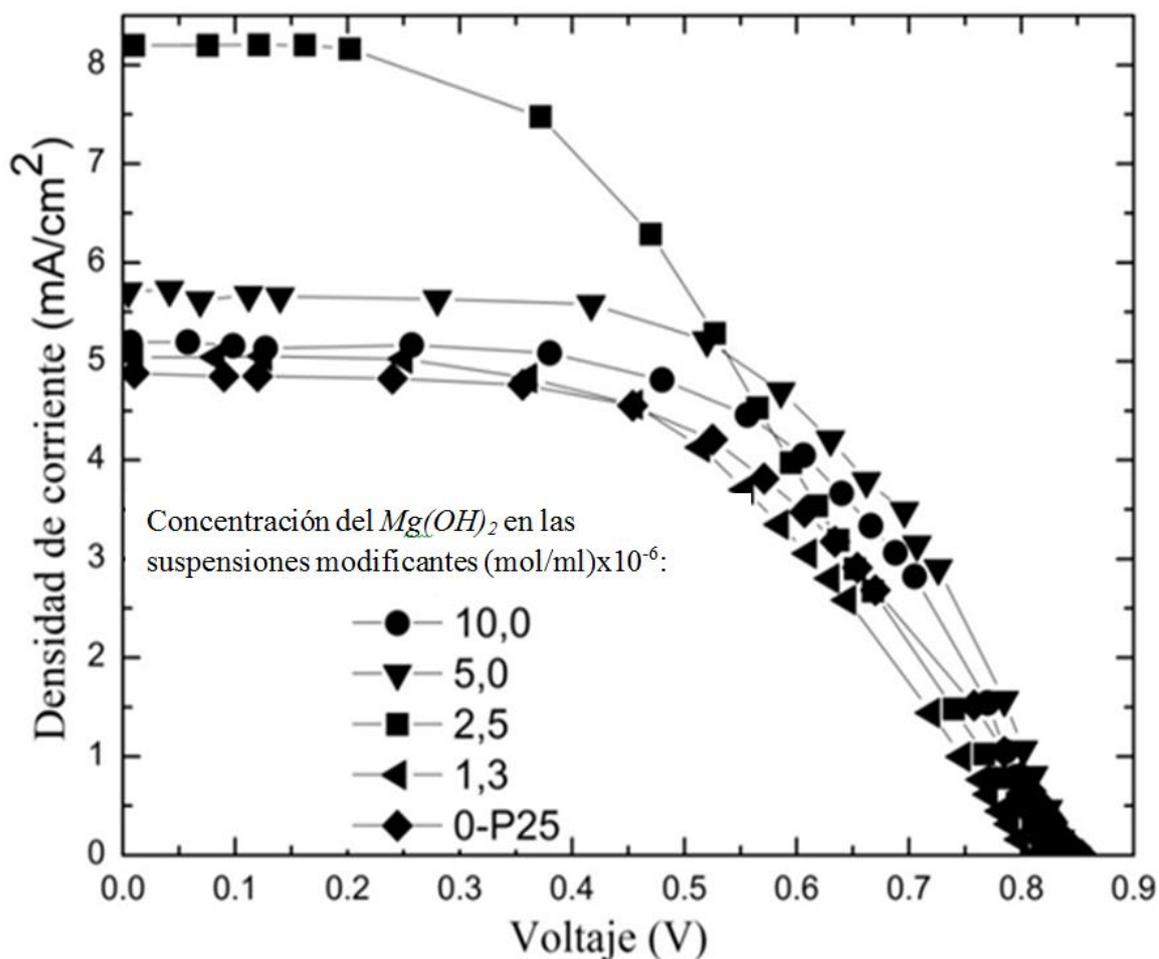


Figura 38. Curvas características $I - V$ de DSSC de TiO_2 modificadas con MgO a diferentes concentraciones y $1\ 000\ W/m^2$ de radiación.

La celda solar que se consigue con el electrodo de concentración de $2,5 \times 10^{-6}$ mol/ml de $Mg(OH)_2$, muestra una eficiencia óptima, lo que resulta en la mejora del 34,09% de eficiencia en comparación con la modificada, para el armado de las celdas y para la medición de la caracterización eléctrica empleamos pinzas de sujeción.

Los parámetros de funcionamiento correspondientes se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de funcionamiento de DSSC de TiO_2 modificadas con MgO .

Concentración del $Mg(OH)_2$ en suspensiones modificantes (mol/ml) $\times 10^{-6}$	Jsc (mA \times cm ⁻²)	Voc (V)	Isc (mA)	FF	η (%)
0 – P25	4,84	0,854	1,210	0,53	2,20
1,3	5,04	0,813	1,260	0,52	2,12
2,5	8,20	0,833	2,050	0,43	2,95
5,0	5,68	0,849	1,420	0,57	2,75
10,0	5,19	0,830	1,298	0,57	2,47

Nuestro objetivo en las diferentes pruebas realizadas se obtuvo con la reproducibilidad en la información de las eficiencias encontradas, una vez conseguido esto, se optimizó la celda más representativa de mejor eficiencia en la modificación aplicada.

En la Figura 38, se observa también que en el caso de la celda de solo P25 que se compara con las modificadas a diferentes concentraciones de $Mg(OH)_2$, con $2,5 \times 10^{-6}$ mol/ml es la que obtiene una mejor respuesta en la corriente de cortocircuito, sin embargo en la mayor concentración entre 10,0 y 5,0 ($\times 10^{-6}$ mol/ml) en que se mejora también la corriente, es en la concentración de $1,3 \times 10^{-6}$ mol/ml que tenemos una eficiencia baja en respuesta a una tendencia al comportamiento de la celda no modificada. En la Figura 39 se muestra la evolución de la eficiencia con MgO .

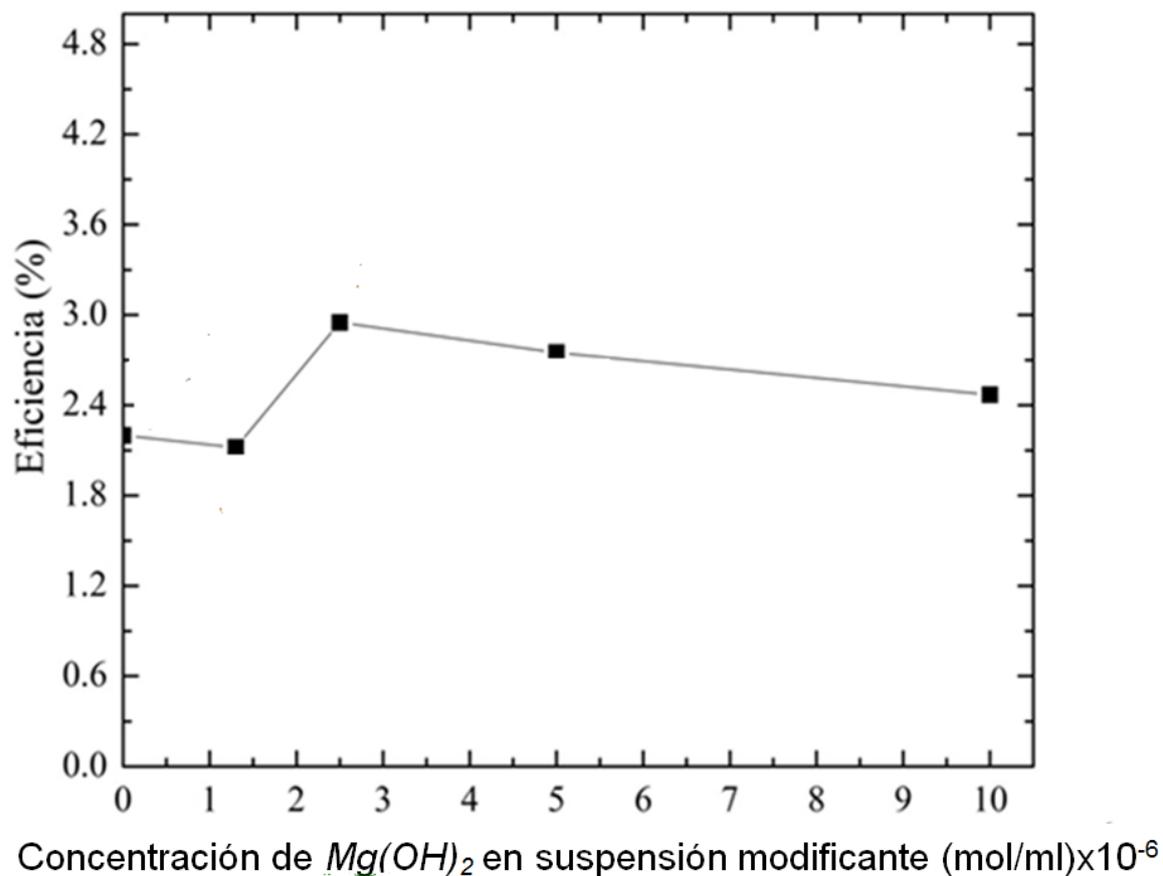


Figura 39. Evolución de la eficiencia con la concentración del $Mg(OH)_2$ en suspensiones modificantes.

Una de las verificaciones a tomar en cuenta en las DSSC es también la estabilidad en el tiempo, el cual el electrolito que se emplea en la construcción de la celda resulta ser volátil y por ello ahora se muestran celdas que son sometidas nuevamente a evaluación de las características eléctricas mediante las curvas I – V.

Determinando en adelante que las celdas modificadas a fabricar con MgO es con la concentración del $Mg(OH)_2$ de $2,5 \times 10^{-6}$ mol/ml. Se han fabricado dos celdas, una de 01 capa de TiO_2 y otra de una capa de TiO_2 modificada con MgO , ver Figura 40, para obtener sus curvas características.

Nuestro objetivo es determinar la intervención del MgO como una barrera para evitar la recombinación, así también en los ensayos realizados en las celdas de doble capa modificadas respecto a las celdas de doble capa sin modificar las corrientes de corto circuito aumentan.

Los resultados que se muestran a continuación corresponden a las celdas selladas con Surllyn para evitar la evaporación del electrolito.

Todas las mediciones se realizaron con una iluminación de $1\ 000\ \text{W/m}^2$.

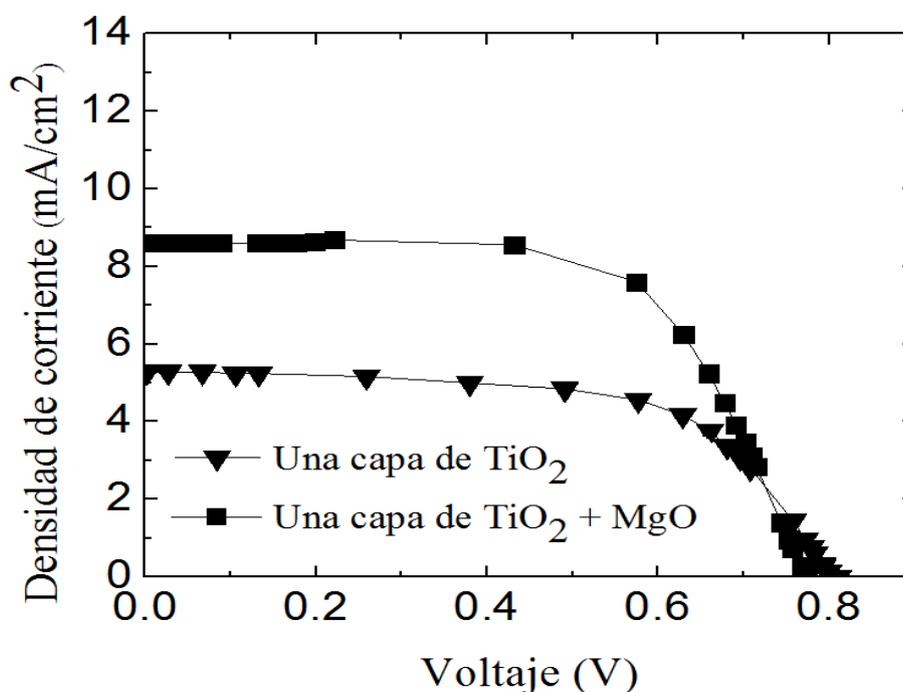


Figura 40. Curvas I - V de DSSC, con electrodos de TiO_2 de una capa sin modificar y modificada con MgO , medidas a $1\ 000\ \text{W/m}^2$.

Para estas celdas las eficiencias obtenidas fueron de 2,63% y de 4,37% respectivamente, si observamos la Figura 40, determinamos que la corriente para celda sellada es mucho mayor, el cual se debe a la mejora en el sellado de las celdas, y la calidad con el factor de forma de la celda está dentro del rango para estas celdas DSSC.

Para las celdas modificadas tanto de doble capa sin modificar y de doble capa modificada donde se muestra las curvas I - V de la Figura 41, las eficiencias resultaron ser de 6,10% y de 6,51% respectivamente.

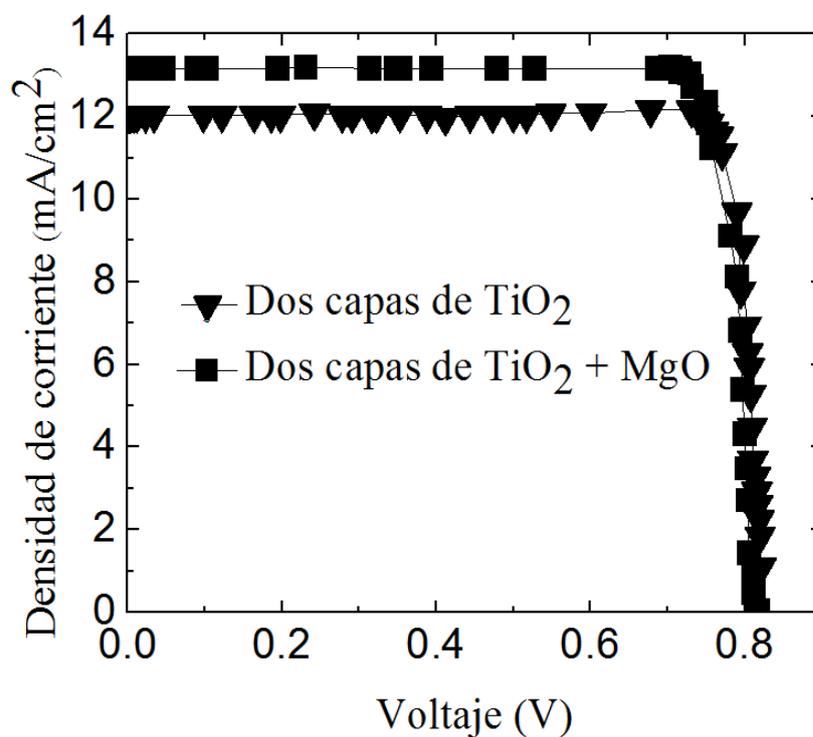


Figura 41. Curvas I - V de DSSC, con electrodos de dos capas de TiO₂ sin modificar y modificada con MgO, medidas a 1 000 W/m².

En la Tabla 10, se muestran los valores que se obtuvieron a partir de los datos experimentales de las curvas características I – V, tanto para las celdas sin y con modificación.

Tabla 10. Valores que se obtuvieron a partir de los datos experimentales de las curvas características I – V, para las DSSC selladas sin y con modificación.

Muestra	Jsc (mA x cm ⁻²)	Voc (V)	Isc (mA)	FF	Eficiencia (%)
Una capa de TiO ₂	5,28	0,811	1,32	0,614	2,63
Una capa de TiO ₂ +MgO	8,60	0,774	2,15	0,656	4,37
Dos capas de TiO ₂	12,04	0,778	3,01	0,651	6,10
Dos capas de TiO ₂ +MgO	13,16	0,817	3,29	0,605	6,51

Se puede observar que se tiene mayor densidad de corriente en las celdas de doble capa.

Las eficiencias logradas experimentalmente aun no alcanzan el máximo obtenido superior a 20%; sin embargo se han alcanzado buenos parámetros de voltaje y corriente, comparativamente resultan ser mejores cuando las celdas son modificadas.

Una de las formas de degradación y el envejecimiento de las celdas está dada por la acción de la luz ultravioleta.

Mediante la aplicación de una lámpara UV marca osram del modelo Ultra-Vitolux que se emplean para las pruebas de materiales según el desgaste por razones climáticas como prueba de envejecimiento artificial, influencias atmosféricas, esta lámpara es ideal por sus cualidades de radiación muy parecidas al sol, ver anexo 2.

Se realizó el proceso de envejecimiento de una celda sellada de 02 capas de TiO_2 modificado con MgO , sometido a $1\ 000\ W/m^2$ de radiación, los resultados se muestran en la Tabla 11.

Estas pruebas de envejecimiento, a una celda sellada de dos capas de TiO_2 modificada con MgO , con el decaimiento de la eficiencia sin/con irradiación UV se pueden ver en la Figura 44.

Durante algunos días con intervención de la irradiación UV, y a oscuridad colocándole una cartulina negra durante el tiempo en el cual no este expuesta a esta irradiación o alguna irradiación externa, los resultados muestran que la celda fabricada tiene una η de 5,72%, luego de transcurrir 23 días tenemos una η de 4,32%; es sometida luego a UV por 48 horas, transcurridos 26 días la η disminuyo a 1,11%.

Finalmente después de esta última medición realizada no se le sometió a la luz y después de 03 días se obtuvo una lectura de 0,86 de eficiencia, el cual indica que con UV rápidamente se degrada la celda disminuyendo la eficiencia.

En el análisis de estos resultados observamos que es más apreciable el decaimiento de la eficiencia al exponer la celda a irradiación UV, notamos en la Tabla 11 sin embargo que los voltajes de circuito abierto indican que existe comportamiento característico eléctrico tal como lo representan los valores de la calidad de la celda.

Tabla 11. Proceso de envejecimiento de una celda sellada de 02 capas de $TiO_2 + MgO$, sometido a tiempos de exposición con/sin irradiación UV.

Tiempo (h)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	Isc (mA)	Pmáx. (mW)	FF	η (%)	UV
0	13,60	0,749	3,40	1,431	0,56	5,72	NO
48	10,64	0,742	2,66	1,230	0,62	4,92	NO
520	9,28	0,774	2,32	1,184	0,66	4,73	NO
527	9,32	0,768	2,33	1,081	0,60	4,32	NO
531	9,76	0,762	2,44	1,160	0,62	3,64	SI
555	6,60	0,655	1,65	0,674	0,62	2,70	SI
567	5,00	0,610	1,25	0,476	0,62	1,90	SI
575	2,72	0,575	0,68	0,277	0,70	1,11	SI
655	2,32	0,571	0,58	0,216	0,65	0,86	NO

La degradación se produce debido a que la energía absorbida por las estructuras químicas puede ser mayor que la de disociación de un determinado enlace produciendo la rotura del mismo. Este efecto es más pronunciado cuanto menor es la longitud de onda, siendo el efecto más pronunciado el debido a la irradiación UV, que produce decoloración en la celda.

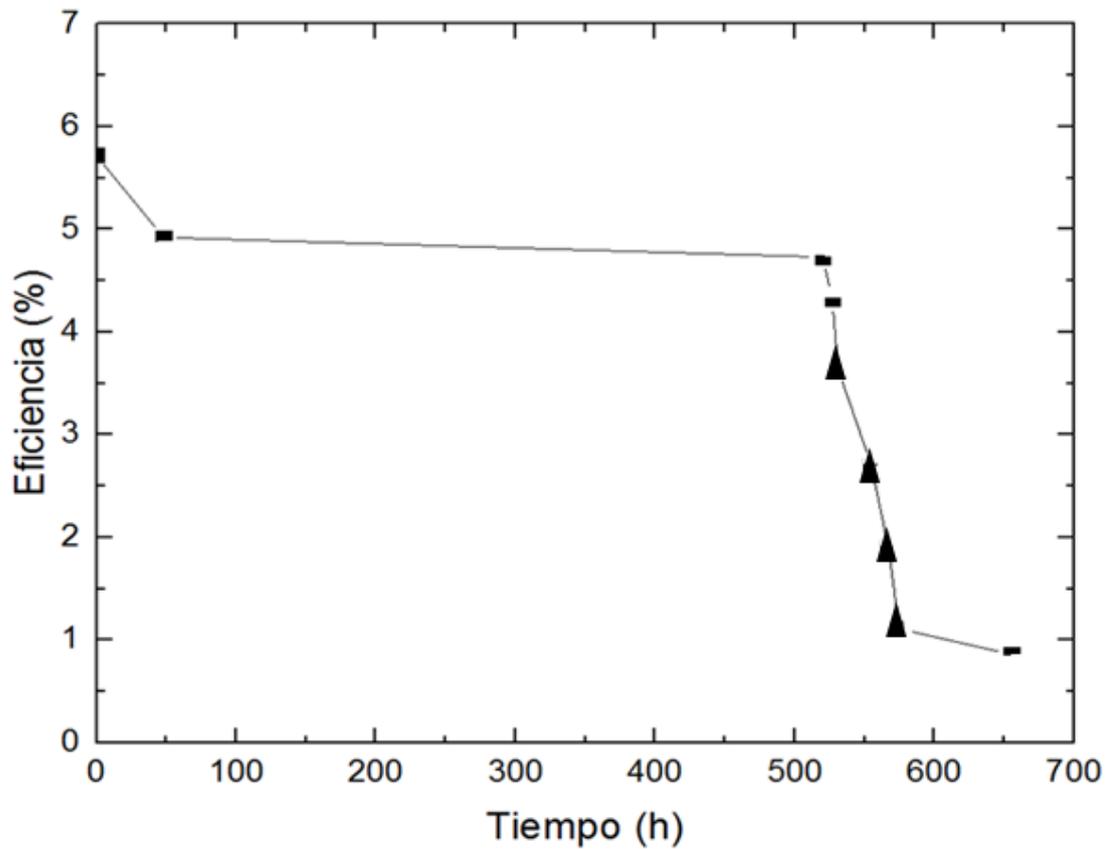


Figura 42. Evolución temporal del decaimiento de la eficiencia de la DSSC de 02 capas de $TiO_2 + MgO$ sin irradiación UV y bajo irradiación UV.

Esta celda nos da una idea de la respuesta del funcionamiento si tuviera que trabajar a las condiciones normales, significativamente van a ser superiores las eficiencias en las horas y día transcurridos, sin embargo esta prueba no determina el tiempo de vida de la celda.

6. CONCLUSIONES

.- Se depositó mediante la técnica del doctor Blade electrodos de trabajo óxido de titanio modificado superficialmente con óxido de magnesio para ser usadas en celdas solares sensibilizadas con óxido de magnesio de una capa y de dos capas, observándose que la presencia del MgO mejoró la eficiencia de la celda. Para el caso de una capa se tiene una eficiencia de 4,37%, mientras que para el caso de dos capas se tiene una eficiencia de 6,51%, en comparación con las celdas no modificadas de simple capa y de doble capa de 2,63% y de 6,10% de eficiencias respectivamente. Al realizar la comparación de las características Corriente-Voltaje se obtuvo que la estructura de doble capa presenta mayores valores de densidad de corriente J_{sc} , y eficiencia η que las de estructura de simple capa.

.- Se determinó la cantidad óptima modificante de óxido de magnesio en los electrodos de trabajo y la construcción de celdas sensibilizadas con colorante selladas, en la cual la eficiencia se obtuvo a partir de celdas solares con electrodos de TiO_2 modificados con la concentración $Mg(OH)_2$ de $2,5 \times 10^{-6}$ mol/ml con un incremento en 66,15% en la celda modificada de simple capa y con un incremento en 147,52% de la celda modificada de doble capa en comparación con la celda no modificada de simple capa.

.- Empleando en la síntesis concentraciones diferentes utilizadas en las celdas, se encontraron rendimientos mayores que sin aplicación de MgO . Nuestros resultados indican que la disminución de la recombinación debe ser necesaria para el mejor desempeño de las celdas solares sensibilizadas con colorante de TiO_2 modificados con MgO .

.- Se logró obtener el sellado de las celdas mediante el sellante Surlyn implementando un calentador eléctrico con temperatura digital, de un calentador de aire caliente y previamente haberse realizado los orificios en el contraelectrodo mediante la adaptación del sistema de perforación del sustrato conductor para el ingreso del electrolito.

.- Se implementó un sistema experimental de caracterización de medidas de los valores I-V, en una cámara oscura con el empleo de un arreglo óptico complementado con un banco óptico, sistema de iluminación, filtro IR, porta muestra para fijación de la celda a evaluar.

.- Se realizó el proceso de envejecimiento con irradiación UV produciéndose la decoloración de la celda por la degradación producida a la menor longitud de onda de UV.

.- La técnica aplicada nos ha dado resultados aceptables y en conjunto los procesos y los pasos empleados nos reducen enormemente los costos de fabricación de estas celdas solares mediante la modificación con MgO , el cual el sellado realizado nos ha permitido tener una mejor celda en su evaluación, ya que existen otros métodos que los hace caro por los insumos y equipos más sofisticados a emplear, y que así mismo han obtenido resultados aun de más baja eficiencia.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Razykov, TM, Ferekides CS, Morel D, Stefanakos E, Ullal HS, Upadhyaya H. M. Solar photovoltaic electricity: current status and future prospects. *Sol Energy* 2011;85:1580–608.
- [2] Kerr, R. A. The Next Oil Crisis Looms Large--and Perhaps Close. *Science* 1998, 281, 1128.
- [3] Papageorgiou George, Papachristoforou Evripides, and Maimaris Athanasios. Evaluating the Potential and Value of Innovative Renewable Energy Systems; a Strategic Market Perspective. New York, 2004.
- [4] BP, Statistical Review of World Energy, 2015.
- [5]. Quirin Schiermeier, J. T., Tony Scully, Alexandra Witze and Oliver Morton. *Nature* 2008, 454, 816.
- [6]. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller “IPCC, 2007: Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Science Basis: Summary for Policymakers.” 2007.
- [7] Becquerel, E.; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 1839, 9, 561.
- [8] Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* 1954, 25, 676.
- [9] Shockley W.; Queisser H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 510.
- [10] Cusano D. A. *Solid-State Electron.* Solar Energy Conversions: The Solar Cell 1963, 6, 217.
- [11] Kazmerski, L. L.; White, F. R.; Morgan, G. K. Some observations on the effect of evaporation source temperature on the composition of CuInSe₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 1976, 29, 268.
- [12] O'Regan, B.; Grätzel, M. Natural Dye-Sensitized Solar Cells Based on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays. 1991, 353, 737.
- [13] O'Regan and Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. 1991,353, 737.
- [14] Grätzel, M. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6841.
- [15] Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. 2001, 414, 338.
- [16] Minato-Ku Aoyoma. Tokio 107. Japan 2012, pp 2053-2059.
- [17] Ryvkin, S. M. Photoelectric Effects in Semiconductors; Consultants Bureau: New York 1994.
- [18] Lindstrom Henrik, Magnusson Eva, Holmberg Anna, Sodergren Sven, Lindquist Sten-Eric, Hagfeldt Anders. A New Method for Manufacturing Nanostructured Electrodes on Glass Substrates *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002. 73 91–101.
- [19] Vanessa Bolivar Paypay, Coordinación Educación en la Ruta del Clima – Climate4Change. <http://conexioncop.com/blog-energias-renovables-en-el-peru-mito-o-realidad>. 2015
- [20] Perú impulsa las energías renovables, eólica y energía solar. 06 Mayo 2015 www.evwind.com/el-potencial-peruano-para-desarrollar-energias-renovables.

- [21] Política Energética de Perú 2010-2040 – minem.
- [22] Tamayo Pereyra Roberto. Potencial de las energías renovables en el Perú. 2011. minem.
- [23] Deltavolt. Energía fotovoltaica en el Perú. 2014.
- [24] Energía Hidroeléctrica, Energía Tradicional del Perú - El Sector de la Energía Eléctrica Ministerio de Energía y Minas - Proyectos de energía renovable en Perú 2011 (fuente y derecho: El Comercio). 2011
- [25] PLAN REFERENCIAL DE ENERGÍA AL 2015. Ministerio de Energía y Minas Oficina Técnica de Energía. web. pag. 82,83
- [26] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [27] Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, F. Fabregat-santiago, I. Mora-Serfó, J. Bisquert, T. Bessho, and H. Imai, *J. Phys. Chem. B* 110, 25210 (2006).
- [28] West, W. *Photographic Science and Engineering*. 1974, 18, 35.
- [29] Gerischer, H.; Tributsch, H.; *Bunsen Ges Ber. Semiconductor Electrochemistry*. 1968, 72, 437.
- [30] Memming, R. *Faraday Discussions of the Chemical Society* 1975, 58, 261.
- [31] Bryce-Smith D. *Royal Society of Chemistry. Photochemistry Volume II*. 1981, 706.
- [32] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Natural Dye-Sensitized Solar Cells Based on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays*. 1991, 353, 737.
- [33] Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.G.; Yeh, C.Y.; Zakeeuddin, S. M.; Graetzel, M. *Porphyrim-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency*. 2011, 334, 1203.
- [34] Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Jpn. J. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%*. *Appl. Phys., Part 2* 2006, 45, L638.
- [35] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- [36] Shi, D.; Pootrakulchote, N.; Li, R.; Guo, J.; Wang, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M.; Wang, P. *New Efficiency Records for Stable Dye-Sensitized Solar Cells with Low-Volatility and Ionic Liquid Electrolytes*. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 17046.
- [37] Yu, Q.; Liu, S.; Zhang, M.; Cai, N.; Wang, Y.; Wang, P. *Energy Production and Storage: Inorganic Chemical Strategies for a Warming Worl*. *J. Phys. Chem. C*. 2009, 113, 14559.
- [38] Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Graetzel, M. *Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex*. *Chem. Commun.* 1997, 1705.
- [39] Yang Seok Woon, Noh Hong Jun, Jeon Joong Nam, Kim Chan Young, Ryu Seungchan, Seo Jangwon, Seok Sang Il. *High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange*. 2015/Page1/10.1126.

- [40] Diamant, Y.; Chen, S.G.; Melamed, O.; Zaban, A. Core–Shell Nanoporous Electrode for Dye Sensitized Solar Cells: the Effect of the SrTiO₃ Shell on the Electronic Properties of the TiO₂ Core. *J. Phys. Chem.* 2003, B 107, 1977.
- [41] Bandaranayake, K. M. P.; Senevirathna, M. K. I.; Weligamuwa, P.; Tennakone, K. New Research on Hazardous Materials *Coord. Chem.* 2004, Rev. 248, 1277.
- [42] Frank, A. J.; Kopidakis, N.; Van de Lagemaat, J. Effect of Electron-Electron Interaction on Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂. *Coord. Chem.* 2004, Rev. 248, 1165.
- [43] T. Y. Peng, K. Fan, D. Zhao, and J. N. Chen, *J. Phys. Chem. C* 114, 22346 (2010).
- [44] Kim, K. E.; Jang, S. R.; Park, J.; Vittal, R.; Kim, K. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2007, 91, 366.
- [45] Zhang, X. T.; Liu, H. W.; Taguchia, T.; Meng, Q. B.; Satoa, O.; Fujishima, A. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2004, 81, 197.
- [46] Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. Modification of mesoporous TiO₂ electrodes by surface treatment with titanium(IV), indium(III) and zirconium(IV) oxide precursors: preparation, characterization and photovoltaic performance in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 475.
- [47] Bandara, J.; Pradeep, U. W. *Thin Solid Films.* 2008, 517, 952.
- [48] Gomer, R.; Tryson, G. The Chemical Physics of Surfaces. *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 4413.
- [49] Trasatti, S.; Electroanal, J. Chem. Interfacial Electrochem. 1974, 52, 313.
- [50] Noyes, R.M.; Am, J. Photochemistry and Photophysics. *Chem. Soc.* 1962, 84, 513.
- [51] Ushula Mengesha Tefashe Chemiker. Dye Regeneration Kinetics in Dye Sensitized Solar Cells Studied by Scanning Electrochemical Microscopy. 2011, geboren am 13. 10. 1978.
- [52] H. B. Yi, T. Y. Peng, D. N. Ke, K. Dai, L. Zan, and C., H. Yan, *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 672 (2008).
- [53] Dr. Kurt Taretto, investigador, E - Renov, Febrero 2010, <http://www.inti.gob.ar/e-renova/erSO/er14.php>
- [54] Kwak, D.; Moon, B.-H.; Lee, D.-K.; Park, C. and Sung, Y.-M. Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cell application. *Journal of electrical engineering & technology*, 2004, 6, 5, 684–687.
- [55] Miguel Angel Martín Barreales Miguel. Sensores de estado sólido para gases contaminantes integrados en un sistema de redes neuronales. [Tesis Ph.D.]. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid; 2000.
- [56] Youl-Moon Sung, “Deposition of TiO₂ Blocking layers of Photovoltaic cell Using RF Magnetron Sputtering technology”, *Energy Procedia*, 2013;34:582-588
- [57] Jose, R., Thavasi, V., & Ramakrishna, S. (2009). Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(2), 289–301. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02870
- [58] Fujishima, A.; Hashimoto, K. and Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications, Tokyo: BKC, 1999.
- [59] Fahmi, A. and Minot, C.. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. *Phys. Rev. B* 1993, 47, 11717.

- [60] Gomez, M. M. PhD thesis in Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 2001.
- [61] Omar Prieto Mahaney Orlando. Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio (IV). Universidad de Hokkaido, Japón, 2009.
- [62] Redmond, G.; Fitzmaurice, D.; Grätzel, M. *Chem. Mater. Semiconductor Photochemistry and Photophysics / Volume Ten*. 1994, 6, 686 - 691.
- [63] Rensmo H et al., *J. Phys. Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-reviewed*. *Chem. B* 101, 1997, 2598-2601.
- [64] Hara K et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2000. 64, 115-134.[58] Nars S, Kamat P, Hotchandani S, *J. Phys. Estudio teórico práctico de fotoelectrodos base TiO₂ para uso en celdas solares*. *Chem.*1992, B 102, 10047-10056.
- [65] Nars, S; Kamat, P.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* 102, 10047-10056 (1998)
- [66] Equchi, K.; Koga, H.; Sekizawa, IK, *J. Ceramic. Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and application*. *Soc. Jpn.* 2000, 108, 1067-1071.
- [67] Olcay Gencyilmaz¹, Ferhunde Atay², İdris Akyuz². The Optical, Electrical and Surface Differences between As-Deposited and Annealed NiO Films Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of Science* 2014, 4: 163-172.
- [68] Hara Kohjiro and Arakawa Hironori. Dye-sensitized Solar Cells. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Edited by A. Luque and S. Hegedus. 2003 John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49196-9.
- [69] Hara Kohjiro and Arakawa Hironori. Dye-sensitized Solar Cells. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Edited by A. Luque and S. Hegedus. John Wiley & Sons, Ltd. 2003, ISBN: 0-471-49196-9.
- [70] Zaban, A.; Chen, S. G.; Chappel, S. and Gregg, B. A. - Bilayer nanoporous electrodes for dye sensitized solar cells, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 80401, USA- *Chem. Commun.*, 2000, 2231-2232, Accepted 03 Oct 2000.
- [71] Cabrera, M. I.; Alfano, O. M.; Cassano, E. O. *Chemical Engineering: Trends and Developments*. *J. Phys. Chem.* 1996, 100 (51), 20043-20050.
- [72] Fernández Ibáñez Pilar. Propiedades coloidales de partículas de TiO₂; aplicación al tratamiento foto catalítico solar de aguas- Granada, 2003. pag. 32.
- [73] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595–663. doi:10.1021/cr900356p
- [74] Kannan Balasingam Suresh, Lee Minoh, Kang Man Gu and Jun Yongseok. Improvement of dye-sensitized solar cells toward the broader light harvesting of solar spectrum. This journal is © The Royal Society of Chemistry 2012.
- [75] Jiang, K.-J.; Manseki, K.; Yu, Y.; Masaki, N.; Xia, J.- B.; Yang, L.-M.; Song, Y. and Yanagida, S. *New J. Chem.*, 2009, 33, (9), 1973.
- [76] Ferrere, S. *Inorg. Chim. Acta, Progress in Ruthenium Complexes for Dye Sensitised Solar Cells*, 2002, 329, (1), 79.
- [77] Wang, Q.; Cambell, W. M.; Bonfantani, E. E.; Jolley, K. W.; Officer, D. L.; Walsh, P. J.; Gordon, K.; Humphry-Baker, R. Md. K. Nazeeruddin and M.

- Grätzel, Nanostructured Electromaterials for Energy Applications. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, (32), 15397.
- [78] S. Mackay Fiona, J. Farrer Nicola, Salassa Luca, Hui-Chung Tai, J. Deeth Robert, Moggach Stephen, A. Wood Peter, Parsons Simon, and J. Sadler Peter. Synthesis, characterisation and photochemistry of PtIV pyridyl azido acetato complexes. *Dalton Trans.* 2009 Apr 7; (13): 2315–2325.
- [79] Baranoff, E.; Yum, J.-H.; Grätzel, M. and Nazeeruddin, Md. K. *J. Organomet. Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion. Chem.*, 2009, 694, (17), 2661.
- [80] Grätzel, M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells *J. Photoch, Photobio. A* 2004, 164, 3.
- [81] Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D.R. and Durrant J. R. Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion. *J. Ph* 20056.
- [82] Danling Wang¹, Junfeng Xiang², Hongbing Jiang¹, Guangzhi Xu³ and Qihuang Gong^{1,4}. Photoinduced electron transfer between dye IR-140 and TiO₂ colloids by femtosecond pump supercontinuum probing. 2003 • *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Volume 5, Number 2.
- [83] Asbury, J. B.; Ellingson, R. J.; Ghosh, H. N.; Ferrere, S.; Nozik, A. J. Femtosecond IR study of excited-state relaxation and electron-injection dynamics of Ru (dcbpy) 2 (NCS) 2 in solution and on nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ thin film, 1999 and T. 1103, 3110.
- [84] 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.
- [85] Stanley A. Verity B. and Matthews D. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 52, 141-154,1998.
- [86] Kay, A.; Grätzel, M. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1996,44, 99 – 117.
- [87] Gorlov Mikhail and Kloo Lars. Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells, Department of Chemistry, The Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, 2008.
- [88] Seok, S. I. *et al. Nature* 517, 476–480 (2015).
- [89] Seok, S. I. *et al. Science* 348, 1234–1237 (2015).
- [90] Ferretti Cristián - MgO como catalizador de la reacción de glicerólisis de Fame: evaluación de su desempeño catalítico- 2012.
- [91] Whited, R. C.; Flaten, C.J.; Walker, W. C. *Solid State Commun.* 1973, 13, 1903.
- [92] Di Cosimo, J.; Díez, V.; Apesteeguía, C. *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalysts.* *Appl. Catal.* 1996, 137, 149.
- [93] Díez, V.; Apesteeguía, C.; Di Cosimo, J. *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalyst.* *Catal.Today* 63, 2000, 53.
- [94] Taguchi, T.; Zhang, X. T.; Sutanto, I.; Tokuhiko, K.; Rao, T. N.; Watanabe, H.; Nakamori, T.; Uragami, M.; Fujishima, A. Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO-coated TiO₂ nanoporous film. *Chem. Commun.* 2003, 19, 2480.
- [95] Kumara, G.R.A.; Okuya, M.; Murakami, K.; Kaneko, S.; Jayaweera, V. V.; Tennakone, K. *Solar Energy Conversion and Storage: Photochemical Modes.* *J. Photochem. Photobiol.* 2004, A 164, 183.

- [96] Jung HS, Lee JK, Nastasi M, Lee SW, Kim JY, Park JS, Hong KS, Shin H. Preparation of nanoporous MgO-coated TiO₂ nanoparticles and their application to the electrode of dye-sensitized solar cells..2005, 21, 10332.
- [97] Photiphitak, C.; Rakkwamsuk, P.; Muthitamongkol, P.; Thanachayanont, C. Performance Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells by MgO Coating on TiO₂ Electrodes. 2012, Vol.6, No. 5.
- [98] Wu, S.J.; Han, H. W.; Tai, Q. D.; Zhang, J.; Xu, S.; Zhou, C. H.; Yang, Y.; Hu, H.; Chen, B. L.; Sebo, B.; Zhao, X. Z. Handbook of Innovative Nanomaterials: From Syntheses to Applications.2008, 19, 215704.
- [99] Palomares, E.; Clifford, J. N.; Haque, S. A.; Lutz, T.; Durrant, J. R. Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 475.
- [100] Kay, A.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Core–Shell Nanocrystals: Improved Efficiency of Mesoporous Tin Oxide Electrodes Coated with a Thin Layer of an Insulating Oxide *Chem. Mater.* 2002, 14, 2930.
- [101] Nissfolk J. 2009. “Charge Transport Processes in Mesoporous Photoelectrochemical Systems”. Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Department of Chemistry.
- [102] Hagfeldt, A; Graetzel, M. *Chem. Rev.* 1995, 95, 49-68..
- [103] Gratzel, M. Hagfeldt, A. (2000). Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 33, pp. 269-277.
- [104] Shi-Woo Rhee† and Woosung Kwon. Key technological elements in dye-sensitized solar cells (DSC). 2011, 31, 790 – 784.
- [105] Tianyou Peng, Ke Fan, De Zhao, and Junnian Chen. Enhanced Energy Conversion Efficiency of Mg²⁺-Modified Mesoporous TiO₂ Nanoparticles Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 22346–22351.
- [106] Alvarado Barrera Edgar. Producción de polvos de óxido de magnesio a partir de diferentes precursores. TM TA430 •A5, 1998, c.l.
- [107] Pan Meiling, Zhou Li, Wang Yihong. The Morphology of Nano-MgO Particles Induced by Attapulгите. 2012.
- [108] Mann G. (1952), Print: A Manual for Librarians and Students Describing in Detail the History, Methods, and Applications of Printing and Paper Making, London: Grafton, p. 62.
- [109] Fernandez Werne L. Preparación y estudio de materiales de interés energético. 2010, pag. 15.
- [110] Dyesol. EL-HPE Material safety data sheet. Section 3: Composition / Information on ingredients. 2 011
- [111] Low Temperature Thermoplastic – Dyesol. 2014. Disponible 29.12.2015 <http://www.dyesol.com/products/dsc-materials/sealants/low-temperature-thermoplastic-sealant.html>.
- [112] Reimer L. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer Series in Optical Sciences. Springer_Verlag, Berlin. Vol. 45,1985.
- [113] D. Callister Jr, William. Materials Science and Engineering - An Introduction; Seventh Edition - 2007; p.68, 69.

- [114] Rouessac, F. F. and A. Rouessac, *Infrared Spectroscopy, in Chemical Analysis: Modern Instrumentation Method and Techniques*. 2007, John Wiley & Sons, Ltd.: England. p. 599.
- [115] Echlin, P.; Fiori, C. E.; Goldstein, J.; Joy, D. C.; Newbury, D. E. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, 1era edición, (1987), 250.
- [116] Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda, T. y Serratos, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.
- [117] Werther Jacopo. Transferred from fr. wikipedia to Commons. File:Scheme TEM.gif - Wikimedia Commons
- [118] Clementi, L.A. (2011), "Caracterización de Partículas Nanométricas por Técnicas de Dispersión de Luz. Estimación de Distribuciones de Tamaños en Látex Poliméricos". Tesis de Doctorado en Tecnología Química de la U.N.L.
- [119] Washington Clive. *Particle size analysis in pharmaceuticals and other industries theory and practice*, pag. 145-155.
- [120] Paar Anton GmbH, *The SAXS Guide Getting acquainted with the principles*. Paar Anton. (2011). Pags: 13-29, 30-66.
- [121] Altamura, D.; Lassandro, R.; Vittoria, F. A.; De Caro, L.; Siliqi, D.; Ladisa M. and Giannini, C.. *X-ray microimaging laboratory (XMI-LAB)*, *J. Appl. Cryst.* 45, pag. 869–873 (2012).
- [122] Glatter, O. and Kratky, O. *Small Angle X-ray Scattering*, Pags-3-51. Academic Press (1982).
- [123] Altamura, D.; Lassandro, R.; Vittoria, F. A.; De Caro, L.; Siliqi, D.; Ladisa, M. and Giannini, C. *X-ray microimaging laboratory (XMI-LAB)*, *J. Appl. Cryst.* 45, pag. 869-873 (2012)
- [124] Bard A. J. y Faulkner L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* John Wiley & Sons, New York, 2001, cap. 5, p.156.
- [125] Guogang Xue^{1,2}, Xirui Yu¹, Tao Yu¹, Chunxiong Bao¹, Jiyuan Zhang¹, Jie Guan¹, Huan Huang¹, Zekun Tang¹ and Zhigang Zou^{1,3}. Understanding of the chopping frequency effect on IPCE measurements for dye-sensitized solar cells: from the viewpoint of electron transport and extinction spectrum. October 2012 • 2012 IOP Publishing Ltd • *Journal of Physics D: Applied Physics*, Volume 45, Number 42.
- [126] Yu T, Xue G G, Tian Z P, Tian H M and Zou Z G 2010 *China Patent* No. CN 101710171A
- [127] Nissfolk J. 2009. "Charge Transport Processes in Mesoporous Photoelectrochemical Systems". Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Department of Chemistry.
- [128] Yongwoo Kim and Deugwoo Lee (2011). *Development of Dye-Sensitized Solar Cell for High Conversion Efficiency*, *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-735-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/development-of-dye-sensitized-solar-cell-for-high-conversion-efficiency>.
- [129] Young, R.A., *The Rietveld Method*. 2002, United States: Oxford University Press.

ANEXOS

Anexo 1

Sistema empleado para la caracterización de la fuente luminosa

Esfera integradora

Las principales características técnicas de la esfera integradora Labsphere, modelo LMS-400, de 1 m de diámetro y de las lámparas que se pueden medir, son:

Características de las lámparas que se pueden medir

Rango espectral efectivo	300-2400 nm
Reflectancia del recubrimiento	96-98 % a 600 nm
Tipo de socket (con soportes)	E27, E10, pins, otros*
Longitud máxima de la lámpara	61cm
Potencia máxima de la lámpara	1500W
Flujo luminoso mínima	0,5 lm
Flujo luminoso máximo	30 000 lm



Esfera integradora

Especificaciones técnicas de las fuentes para lámparas tipo patrón y auxiliar.

	LPS-100-0307	LPS-150-0268
Potencia nominal suministrada	40W	75W
Corriente DC regulada	3,07 A	2,68 A
Exactitud (corriente)	± 0,1 %	± 0,1 %
Estabilidad (corriente)	± 0,1 %	± 0,1 %

Características técnicas del tipo de fuentes Gwinstek para lámparas de prueba.

	Gwinstek GPR 1810HD (Con selector de corriente o voltaje constante)
Rango de voltaje	0 – 24 V
Rango de corriente	0 – 4 A
Estabilidad (evaluada experimentalmente)	± 20 mV

Las medidas de voltaje y corriente se realizan usando:

- Multímetro Fluke, modelo 45, con dualdisplay de 5 dígitos, para medir la corriente y voltaje de las lámparas a evaluar, Incertidumbre $\pm 0,003\%$ (con certificación).
- Shunt: Bader $100\text{ m}\Omega \pm 0,1\%$.

Condiciones ambientales

El Laboratorio de Fotometría cuenta con aire acondicionado, con un rango de 18°C a 30°C y $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, y un deshumecedor que evita altos valores de humedad relativa. Éste se mantiene en niveles menores a 65% .

Lámpara patrón (modelo SCL-1400)

El modelo SCL-1400 es una lámpara halógena de tungsten calibrada espectralmente. Su certificado de calibración verifica su trazabilidad hasta el NIST e indica que tiene un flujo luminoso de $1638\text{ lm} \pm 3,1\%$, con una certeza del 95% .

Espectrómetro – Labsphere modelo CDS 1100

Especificaciones técnicas del espectrómetro CDS 1100

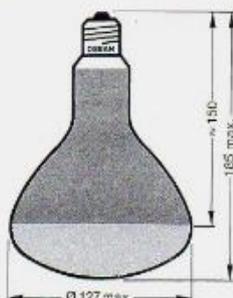
Detector	TE cooled 1044x64 CCD (back thinned)
Rango espectral	350 - 850 nm
Resolución espectral	$\leq 2\text{nm}$
Tiempo de integración	10 ms – 60 s
Rango sensible radiométrico	$2 \times 10^{-7} - 20\text{ W/m}^2 \cdot \text{nm}$ a 600 nm
Sensibilidad en 1seg de tiempo de integración	$4 \times 10^{-6}\text{ W/m}^2 \cdot \text{nm}$ a 600 nm
Exactitud espectralradiométrica	$\pm 5\%$
Exactitud de cromaticidad (x,y)	$< \pm 0,001$

Anexo 2

Lámpara UV

Radiador-UV para la comprobación industrial de materiales

5



ULTRA-VITALUX®-Radiador para la comprobación industrial de materiales

Para la prueba de materiales y aparatos, según el desgaste por razones climáticas (DIN 50010), como prueba de clima tropical, envejecimiento artificial, influencias atmosféricas, comprobación del cambio de las propiedades de la materia, seguridad de función o bien duración bajo condiciones climáticas especiales, etc., este radiador ULTRA-VITALUX® es ideal por sus cualidades de radiación muy parecidas al sol, su instalación sencilla y poco costosa y el servicio directo a la tensión de red 220 V ~.

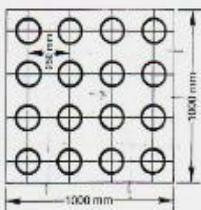
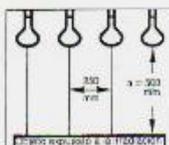
La radiación parecida al sol se produce por medio de un quemador de mercurio a alta presión de vidrio de cuarzo (radiación ultravioleta) y un filamento de incandescencia de tungsteno (radiación de luz e infrarrojo) que está empotrado en una ampolla de vidrio duro especial en forma de hongo con un reflector interior de aluminio, el cual deja pasar solo aquella parte de radiación que contiene la radiación solar natural.

Aplicación

La intensidad total de la radiación solar natural durante el mediodía a la superficie terrestre es en un día de junio con sol aprox. 1 kW/m^2 (valor medio anual de la radiación solar en 50° latitud-N: 200 W/m^2).

Poniendo 16 radiadores por m^2 del campo de radiación a una distancia de aprox. 50 cm entre la cúpula de la ampolla y el objeto, se consigue una intensidad de radiación uniforme correspondiente a estas circunstancias.

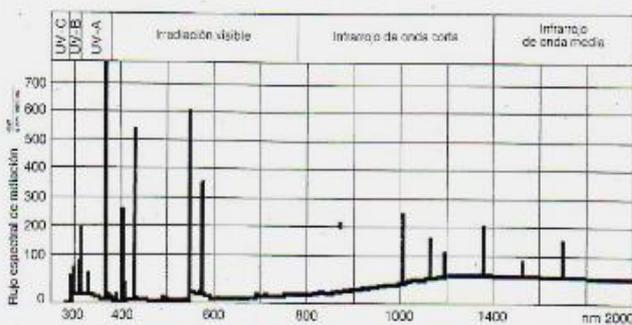
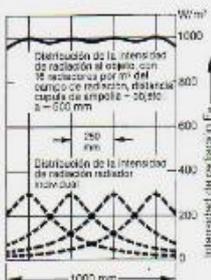
Campo de radiación con
16 ULTRA-VITALUX®



Ampolla de vidrio duro especial en forma de hongo con reflector interior
Casquillo E 27 según DIN 49620, IEC 7004-21
Posición de servicio: cualquiera

Aplicación de pedido	Wattios	Duración de servicio media h.	Embalaje original* piezas	Precio
ULTRA-VITALUX®	300	1000	6	

* Embalaje original: Su ventaja para el almacenaje y entrada de la mercancía.



Anexo 3

Artículo presentado al XXI Simposio Peruano de Energía Solar

"XXI Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XXI-SPES), Piura, 10-14.11.2014"

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE TiO₂ CON MgO

Oswaldo Rojas Estela - ore@uni.edu.pe
Mónica Gómez León - mgomez@uni.edu.pe
Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú
Alcides López Milla – alopez@ipen.gob.pe
Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima - Perú

Resumen. En el presente trabajo se fabrican y se caracterizan celdas solares nanoparticuladas de óxido de titanio modificado con óxido de magnesio y sensibilizado con el colorante N719 con una estructura de simple capa y de doble capa de TiO₂ sobre sustratos conductores.

Los recubrimientos de óxido de titanio se obtuvieron por medio del método del Dr. Blading empleando una pasta preparada con polvo comercial P25. Para obtener electrodos de trabajo de una sola capa se hizo un solo depósito de la pasta, mientras que para electrodos de trabajo de doble capa, se realizaron dos recubrimientos consecutivos, cada uno de ellos con un proceso de sinterizado a 530 °C.

La modificación de las películas de óxido de titanio con óxido de magnesio se realizó empleando una suspensión de hidróxido de magnesio preparada a partir de nitrato de magnesio.

Para el sellado de la celda se utilizó un contraelectrodo de una superficie conductora platinizada, un electrolito líquido basado en un disolvente orgánico yoduro/triyoduro y un polímero comercial como sellante.

Las celdas modificadas obtenidas presentaron una eficiencia de 4.37% para una celda construida con un electrodo de trabajo de una sola capa, incrementándose en 66.15% en relación a la no modificada de eficiencia igual a 2.63%. Para las celdas de estructura de doble capa se obtuvo 6.51% de eficiencia, incrementándose en 6.7% comparado con la celda de doble capa no modificada de eficiencia 6.1%.

Palabras-clave: Celda solar sensibilizada con colorante, nanoparticulas de TiO₂, semiconductores modificados

1. INTRODUCCIÓN

La transformación de la energía solar en electricidad o energía fotovoltaica no contribuye a la contaminación atmosférica ni al calentamiento global, las celdas solares sensibilizadas con colorante conocidas como DSSC (Dye Sensitized Solar Cell) son actualmente estudiadas por su gran potencialidad (Gregg, 2003), y resultan ser menos costosas que las celdas tradicionales fotovoltaicas hechas de silicio (Parida, B, 2011).

La celda DSSC, está conformada por un electrodo de un óxido semiconductor mesoporoso constituido por nanoparticulas (Grätzel, 1991). Actualmente el material más estudiado es el TiO₂ (Lindstrom, 2002), y una de sus formas comerciales más empleadas es el P25 (Hodes, 2000), que es el producto empleado en el presente trabajo.

Se han obtenido electrodos de trabajo constituidos por materiales compuestos tales como, TiO₂-InO₂ (Menzies, 2007), TiO₂-ZnO ((Kim, 2007), TiO₂-MgO (Jung, 2005).

El objetivo de este estudio ha sido disminuir la recombinación de carga interfacial (Nazeeruddin, 1993), que es el principal factor que origina la disminución de la eficiencia de la celda (Gonzales, 2010).

Este trabajo ha estudiado en detalle las características corriente-voltaje para celdas constituidas por recubrimiento de óxido de titanio modificados con óxido de magnesio en proporciones muy pequeñas.

Uno de los objetivos importante de todos los estudios realizados es controlar el transporte electrónico (Ryvkim, 1999) y la recombinación para mejorar el rendimiento de la celda.

La estructura de este tipo de celdas se compone de dos electrodos; el ánodo y el cátodo, el esquema representativo se puede apreciar en la Fig. 1, donde se observa un electrodo revestido en un lado de una capa de óxido de estaño dopado con flúor como conductor transparente que sirve como sustrato, el ánodo es el terminal negativo de la celda, esencialmente lleva una red continua de nanopartículas de dióxido de titanio sinterizado. Esta red porosa tiene una superficie interior que es miles de veces mayor que el área plana equivalente. El dióxido de titanio es un semiconductor que no es sensible a la luz visible. Las partículas de dióxido son sensibilizadas con una capa de moléculas de colorante que absorben la luz del espectro solar.

El terminal positivo de la celda solar llamado cátodo está recubierto de un material catalítico consistente de una capa de platino para el transporte de electrones; el espacio entre los electrodos se llena con un electrolito consistente de un solvente orgánico que asegura el transporte de carga a través del par redox I^- / I_3^- , el que penetra en toda la superficie interior del electrodo y contacta al fotoelectrodo.

Los dos electrodos se sellan juntos para evitar que el disolvente electrolítico se evapore.

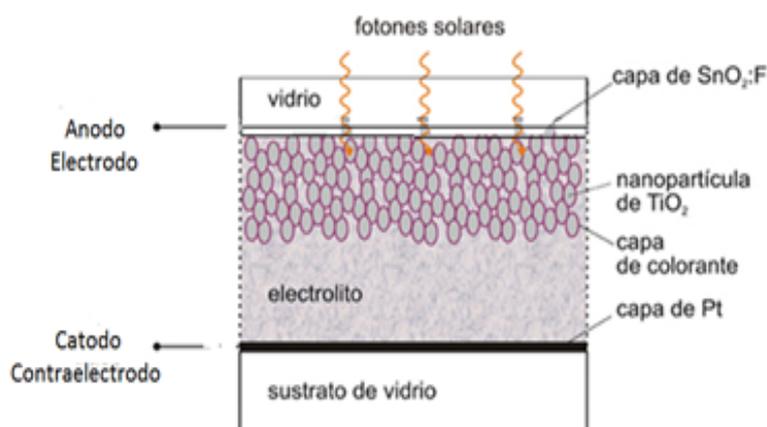


Figura 1. Representación esquemática de las celdas solares sensibilizadas (DSSC).

Con el objetivo de comparar las celdas de simple capa sin modificación con las celdas modificadas tanto de simple capa como con doble capa, se han analizado las curvas características I - V obtenidas bajo iluminación.

2. SINTESIS DE LAS NANOPARTICULAS DE MgO

La síntesis de MgO se obtuvo por precipitación química, a partir de la sal de magnesio hidratada. El precursor usado fue $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, la selección de esta sal hidratada facilita la solubilidad en un medio acuoso y favorece una mejor homogeneización de la solución a obtener.

Se preparó una concentración 0.02 M de esta sal usando agua desionizada (100ml).

Se realiza la reacción junto con NH_4OH , mezclándolas, para el caso se agrega un exceso de disolución básica para asegurar la completa precipitación del $Mg(OH)_2$ como subproducto.

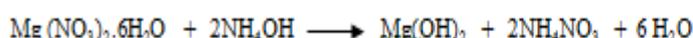
Esta mezcla en la reacción se realiza con agitación elevada, manteniendo una temperatura de $50^\circ C$ y controlando que el pH se mantuviera a 10.

El precipitado procedió a centrifugarse en dos recipientes de 50 ml, se lavó con agua desionizada dos a tres veces y se secó luego en el horno a 100 °C durante 2 horas.

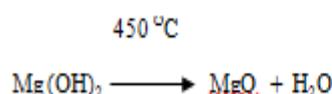
Para el Mg(OH)₂ una vez seco, en forma de polvo, se elevó la temperatura a 450 °C durante 40 minutos para que ocurriera la deshidroxilación y obtener el polvo de MgO.

La reacción durante la síntesis es la siguiente:

a) Formación del Mg(OH)₂



b) Formación del MgO



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Fabricación y caracterización de las celdas solares

Los substratos utilizados para depositar las capas son vidrios conductores FTO (capa conductora de SnO₂:F). Estos se lavaron utilizando detergente, agua destilada y etanol en sonicación por más de 6 minutos cada uno, luego fueron secados en una mufla a 450 °C para eliminar algunos elementos orgánicos.

Luego de secarse se deposita sobre los electrodos de trabajo una capa porosa determinada por el polvo nanocrystalino de TiO₂, utilizándose el Degussa P25 (Nazeeruddin, 1993), se empleó la técnica del Dr. Blading (Smestad, 1998), para lo cual se preparó una suspensión de etanol partiendo del TiO₂ en polvo (1 g. de P25, 4 ml de etanol).

Se realiza la sinterización a 530 °C y una vez enfriado cerca de 80 °C se le sensibiliza con el colorante comercial órgano-metalico, N719 de complejo de rutenio cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II) bistrabutíl amonio, proporcionado por Dyasol Ltd., durante 14 horas, hasta aquí este procedimiento para la celda no modificada y para las celdas modificadas después de la primera sinterizada se aplica para la estructura de una capa de TiO₂ el modificante MgO para nuevamente ser sinterizado a 530 °C.

La estructura de doble capa en la primera sinterizada, que se realiza una vez enfriada, se le aplica la suspensión nuevamente con la técnica del Dr. Blading sinterizándose a 530 °C, para luego agregarle el modificante MgO para la tercera sinterización.

Luego estas celdas modificadas son sensibilizadas con el colorante N719 durante 14 horas, luego de transcurrido dicho tiempo son enjuagadas con etanol y secadas con aire.

El contraelectrodo FTO platinado fue unido térmicamente junto con el electrodo usando una lámina de Surlyn de sellado por fusión en caliente, se realiza la incorporación del electrolito líquido basado en un disolvente orgánico yoduro/triyoduro.

El contraelectrodo de Pt fue preparado por la técnica del Dr. Blading, aplicando una pasta de platino (catalizador Pt-1, Dyasol) encima de un sustrato FTO y sinterizado a 390 °C durante 20 minutos.

3.2 Preparación de las celdas modificadas

Las películas nanoestructuradas de TiO₂ modificada con MgO, se prepararon al aplicar 0.3 ml de MgO que se encuentra en suspensión, las que son sinterizadas y luego sensibilizadas por 14 horas.

A fin de comparar las muestras de simple y doble capa se midió la característica I-V.

Se obtuvo la curva característica corriente-voltaje variando la resistencia de carga sin aplicar voltaje externo y simulando la masa de aire (AM) 1.5 (100mW/cm^2) con una lámpara halógena de 250 W.

En estas mediciones de I-V, se empleó un filtro de agua para eliminar la parte infrarroja que produce el calentamiento y deterioro de la celda.

En las mediciones de I-V se utilizó dos multímetros digitales PRASEK PR-61C para registrar las mediciones.

3.3 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El SEM es un instrumento destinado al estudio morfológico superficial tanto de muestras orgánicas como inorgánicas. La característica más importante, aparte de sus altas magnificaciones es su gran profundidad de enfoque lo que hace que las muestras, sin ser necesariamente planas, se pueden distinguir con claridad con un claro aspecto tridimensional.

Se muestra imágenes SEM de la capa de TiO_2 en la Fig. 2.

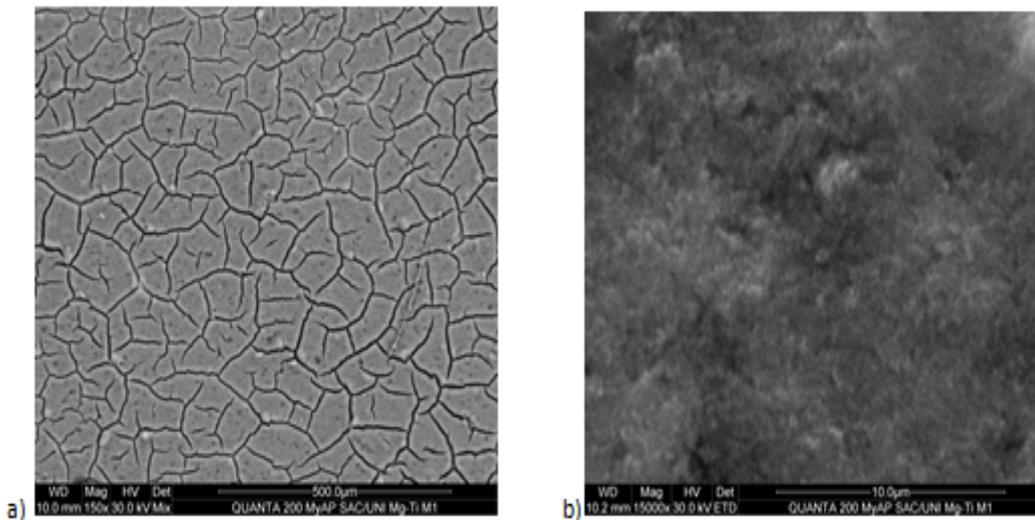


Figura 2. Micrografías SEM de a) Vista panorámica de la capa de TiO_2 y b) Aspecto porosa de la superficie de TiO_2 .

En la Fig. 2, en a) se muestra una micrografía SEM de baja amplificación donde se aprecia la superficie de la capa de TiO_2 la cual ha sufrido resquebrajamiento durante el secado y en b) se aprecia la superficie ligeramente porosa e irregular mostrando aglomerados con diámetros menores a 0.5 micreas.

3.4 Caracterización por Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF)

Con la técnica EDXRF se utiliza la emisión secundaria o fluorescencia de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo, y los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria.

Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico mediante el cual es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados o su correspondiente

longitud de onda. La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones.

En el Laboratorio de Fluorescencia de rayos X del Instituto Peruano de Energía Nuclear se llevó a cabo el análisis cuantitativo de las películas sobre el sustrato, tal como se muestra en la Tab. 1.

Tabla 1. Concentración del Mg en la celda de simple capa y de doble capa del TiO₂-MgO

Elemento	Una capa de TiO ₂ + MgO	Dos capas de TiO ₂ + MgO
Mg (ppm)	149 +/- 33	9 +/- 2

Estos resultados muestran la presencia del magnesio en ppm de las películas de TiO₂ sobre el sustrato.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos corresponden a las celdas con mejores características de acuerdo a cada caso, dichas celdas fueron selladas con Surlyn para evitar la evaporación del electrolito.

Todas las mediciones se realizaron con una iluminación de 1000 W/m².

Se muestra en la Fig. 3, las curvas características I-V para las celdas sin modificación y con modificación de una capa y de doble capa, respectivamente.

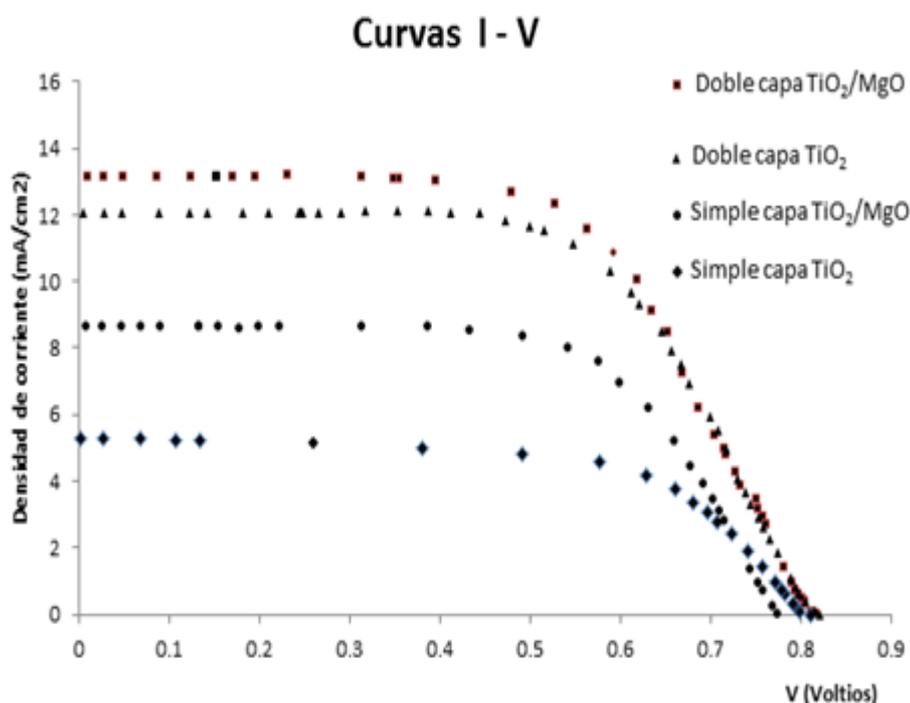


Figura 3. Curvas I-V de DSSCs con electrodo sin modificar y electrodos modificados de TiO₂ con MgO a 1000 W/m²

Se observa que se tiene mayor densidad de corriente en la celda de doble capa.

En la Tab. 2 se muestran los valores que se obtienen a partir de los datos experimentales de las curvas características I-V, tanto para las celdas sin y con modificación. Para celdas sin modificar de simple capa y de doble capa las eficiencias obtenidas fueron de 2.6% y de 6.1% respectivamente, mientras que para las celdas modificadas tanto de simple capa como de doble capa sus eficiencias resultaron ser de 4.37% y de 6.51% respectivamente.

Tabla 2

Muestra	J_{sc} (mA x cm ²)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	FF	Eficiencia (%)
Una capa de TiO ₂	5.38	0.811	1.32	0.614	2.63
Una capa de TiO ₂ - Mg	8.60	0.774	2.15	0.656	4.37
Dos capas de TiO ₂	12.04	0.821	3.01	0.617	6.10
Dos capas de TiO ₂ - Mg	13.16	0.817	3.29	0.605	6.51

El área de la celda del semiconductor es de 0.25 cm² y para las modificaciones la concentración molar de 0.02 M

Las eficiencias logradas experimentalmente aun no alcanzan el máximo obtenido superior a 11% (Snaith, 2007); sin embargo se han alcanzado buenos parámetros de voltaje y corriente comparativamente resultan ser mejores cuando las celdas son modificadas.

5. CONCLUSIONES

Se han fabricado celdas solares sensibilizadas a base de TiO₂ y TiO₂/Mg de una capa y de dos capas. Observándose que la presencia del MgO mejora la eficiencia de la celda. Para el caso de una capa se tiene una eficiencia de 4.37%, mientras que para el caso de dos capas se tiene una eficiencia de 6.51%.

Al realizar la comparación de las características Voltaje-Corriente se obtiene que la estructura de doble capa presenta mayores valores de corriente de cortocircuito J_{sc} y eficiencia que las de estructura de simple capa.

La eficiencia se obtuvo a partir de celdas solares con electrodos de TiO₂ modificados con la solución 0,02 M de MgO con un incremento en 66.15% en la celda modificada de simple capa y con un incremento en 147,52% de la celda modificada de doble capa en comparación con la celda no modificada de simple capa.

La disminución de la recombinación de carga interfacial y el aumento de la capacidad de adsorción del colorante contribuyen a un rendimiento fotovoltaico mejorado para el electrodo modificado con MgO, lo que indica que el control del transporte del electrón y de la recombinación es muy importante para el mejoramiento en el rendimiento.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible debido a la financiación recibida para la Catedra en Energía Renovables y Eficiencia Energética otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Los autores agradecen a la Dra. Gladys Ocharán por las imágenes de SEM.

REFERENCIAS

- Brian A. Gregg, J. 2003. Phys. Chem. B, 107, 4688
- D. Cahan, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemales, I. Ries J. Phys. Chem. B, 104 (2000), pp 2053-2059
- Haefeldt A., Grätzel M., 1995. Chem. Rev. 95, 49.
- H. S. Jung, J. K. Lee, and M. Nastasi. Langmuir 21, 10332 (2005).
- Henry J. Snaith, Lukas Schmidt-Mend, 2007. Advanced Materials 19, 3187
- Henrik Lindstrom, Eva Magnusson, Anna Holmberg, Sven Sodergren, Sten-Eric Lindquist, Anders Hagfeldt, A New Method for Manufacturing Nanostructured Electrodes on Glass Substrates Solar Energy Materials & Solar Cells 73 91-101 (2002)
- K. E. Kim, S. R. Jang, J. Park, R. Vittal, and K. J. Kim, Solar Energy Mater. Solar Cells 91, 366 (2007).
- Pedro V Gonzales, Z. Q. Xu, I. Mora-Serfo, and J. Bisquart, ACS Nano 4, 5783 (2010).
- O'Regan and M. Grätzel, Nature 353, 737 (1991).
- D.B. Menzies, Q. Dai, L. Bourgeois, R.A. Caruso, Y.B. Cheng, G.P. Simon, L. Spiccia, Nanotechnology 18 (2007) 125608.
- M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Valchopoulos, and M. Grätzel J. Am. Chem. Soc. 115, 6382 (1993).
- M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 115, 6382
- Parida, B., et al.: Renewable and sustainable energy reviews 15 1625-1636 (2011)
- Ryvkin, S. M. Photoelectric Effects in Semiconductors; Consultants Bureau; New York 1994
- G. P. Smestad, Sol. 1998. Energy Mater. Sol Cells 55, 157.

Anexo 4

Artículo sometido a Revista de la SQP (agosto 2016)

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS DE MgO Y SU INCORPORACIÓN EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS A BASE DE TiO_2

O. Rojas^a, F. Paraguay-Delgado^b, J.L. Solís^a, M.M. Gómez^{*a}

RESUMEN

En el presente trabajo se ensamblaron y se caracterizaron celdas solares basadas en TiO_2 nanoestructurado modificado con MgO ($TiO_2 - MgO$), las cuales fueron sensibilizadas con el colorante N719. La modificación de las películas de TiO_2 con MgO se realizó empleando suspensiones de diferentes concentraciones, de $Mg(OH)_2$ preparado a partir de una solución acuosa de nitrato de magnesio. Una gota de la suspensión se colocó sobre el recubrimiento del TiO_2 , y luego todo el sistema se sinterizó a 530 °C durante 30 min. Se obtuvieron celdas sin sellar y celdas selladas, estas últimas alcanzaron una eficiencia de 4,4%, lo que representó un incremento del 69% con relación a la celda sellada sin modificar, que mostró una eficiencia de 2,6%. **Palabras clave:** TiO_2 , MgO , nanopartículas, celdas solares sensibilizadas.

SYNTHESIS OF MgO NANOPARTICLES AND THEIR INCORPORATION INTO TiO_2 SENSIBILIZED SOLAR CELLS

ABSTRACT

In this article, nanostructured TiO_2 solar cells modified with ($TiO_2 - MgO$), were assembled and characterized which were sensitized with N791 dye. The MgO modification of the TiO_2 films was performed using $Mg(OH)_2$ suspensions of different concentrations. The $Mg(OH)_2$ was prepared from magnesium nitrate in aqueous solution. One drop of the suspension was placed on top of the film and then was sintered at 530 °C during 30 min. Unsealed cells and sealed cells were obtained, the latter achieved an efficiency of 4.4%, representing an increase of 69% compared to the unmodified sealed cells, which showed an efficiency of 2.6%.

Key words: TiO_2 , MgO , nanoparticles, sensitized solar cells.

INTRODUCCIÓN

Las celdas fotovoltaicas son la unidad básica de los paneles fotovoltaicos, ellas convierten la energía solar directamente en energía eléctrica. En la actualidad las celdas de silicio son las más utilizadas, pero ellas aún siguen siendo costosas en su proceso de fabricación. También se han desarrollado otras tecnologías de celdas solares como las celdas a base de películas delgadas constituidas por Teluro de Cadmio, diseleniuro de Cobre Indio y Galio, pero ellas contienen elementos de alta toxicidad [1].

En el año 1991 se presentaron las celdas sensibilizadas a base de TiO_2 nanoestructurado sensibilizado con colorante [2]. Estas celdas presentan muchas ventajas entre las que destacan, el bajo costo de su producción así como su no toxicidad. Sin embargo estas

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima25, Perú, mgomez@uni.edu.pe

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., CIMAV, Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih. México.

celdas difieren notoriamente de las celdas de silicio, porque el mecanismo de obtención de electricidad pasa por un mecanismo distinto, dado que el proceso de colección de los fotones provenientes del sol son capturados por el colorante y luego son inyectados en el semiconductor [3], así los procesos de recombinación disminuyen con relación a las celdas de silicio. Actualmente este tipo de celdas vienen siendo muy estudiadas, y cada uno de sus componentes son motivo de amplios estudios. Específicamente una de las opciones que se han estudiado es la posibilidad de modificar el electrodo de trabajo de TiO_2 con otro óxido como NiO [4, 5], ZnO [6] y MgO [7] entre otros.

En el presente trabajo se procedió a modificar el recubrimiento de TiO_2 con MgO y se estudió la dependencia de la eficiencia de las celdas para diferentes concentraciones del modificante. También se realizaron análisis estructurales y morfológicos de las partículas del MgO por diferentes técnicas como difracción de rayos X y microscopía electrónica.

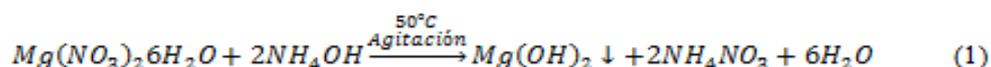
PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de MgO fue a partir de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. La selección de esta sal hidratada facilitó la solubilidad en un medio acuoso y favoreció una mejor homogeneización de la solución a obtener. Se prepararon soluciones de 100 ml de concentración 0,02 M, de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Para obtener el hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$, se agregó gota a gota amoníaco NH_4OH concentrado. Durante la síntesis se empleó agitación constante, se mantuvo la temperatura a 50 °C y se controló el pH a 10.

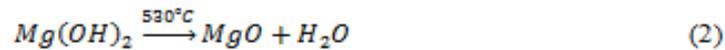
El precipitado obtenido se lavó tres veces con centrifugación empleando agua desionizada y se secó a 100 °C por 2 h. El polvo de $Mg(OH)_2$ una vez seco, se llevó a un tratamiento térmico a 530 °C durante 40 min para obtener las partículas de MgO .

Las reacciones que se postulan durante la síntesis son las siguientes.

Formación del $Mg(OH)_2$:



Descomposición térmica del $Mg(OH)_2$ a MgO :



Para obtener los electrodos de trabajo nanoestructurados de TiO_2 se elaboró una pasta empleando 1g de P25 y 4 ml de etanol, la cual se depositó sobre un sustrato conductor por medio de la técnica del doctor blade [8]. Los sustratos conductores empleados fueron películas delgadas de óxido de Flúor dopado con Estaño (FTO). Estos sustratos conductores se lavaron utilizando detergente, agua destilada y etanol en sonicación por más de 6 min. Luego fueron secados a 450 °C durante 15 min. Luego el recubrimiento de TiO_2 se sintetizó a 530 °C por un tiempo de 30 min. Por lo general el área depositada de óxido de titanio fue entre 0,25 y 1 cm². Seguidamente, se enfrió el sistema hasta 80°C y el recubrimiento de TiO_2 se colocó en una solución de 0,05 mM del colorante N719 durante 14 h. El enjuague del colorante no anclado en la superficie del TiO_2 se removió con lavados sucesivos de etanol. Este último procedimiento constituyó el proceso de sensibilización por medio del cual la molécula del colorante quedó anclada al TiO_2 . Este procedimiento se realizó para obtener las celdas no modificadas. Las películas nanoestructuradas de TiO_2 modificada con MgO ($TiO_2 - MgO$), se prepararon al aplicar una gota de la suspensión de $Mg(OH)_2$. La modificación se llevó a cabo con suspensiones de diferentes concentraciones, luego estas películas fueron sinterizadas y sensibilizadas análogamente al caso en el que no fueron modificadas. Para la preparación de los contraelectrodos se emplearon también sustratos conductores de FTO, en que se realizaron dos orificios y luego estos contraelectrodos fueron lavados como en el proceso seguido para la preparación de los electrodos de trabajo. Luego se depositó una pasta de platino por la técnica del doctor blade y se sintetizó a 390 °C durante 20 min.

En este trabajo se usó el electrolito líquido yoduro/triyoduro adquirido de la empresa Dyesol, el cual se caracteriza por su baja viscosidad y alta conductividad iónica.

El sellado de las celdas es un aspecto importante en su fabricación, ya que mediante el sellado se previene la fuga del electrolito y la evaporación del solvente. Como sellante se empleó el material comercial Sunlyn MS004610 de la empresa Dyesol, el cual se caracteriza por ser una película transparente y flexible con un espesor uniforme, estable químicamente y con buenas propiedades mecánicas.

Luego del sellado del electrodo de trabajo y el contraelectrodo se introdujo el electrolito por uno de los orificios, posteriormente estos orificios son sellados, también con otra lámina del sellante. El sellado se realizó con una pistola de aire caliente a una temperatura de aproximadamente 120 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentarán primero los datos correspondientes a las partículas de MgO y su estudio estructural por difracción de rayos X y microscopía electrónica, seguidamente se mostrarán los datos fotoelectroquímicos de los electrodos modificados $TiO_2 - MgO$, y finalmente se abordará la eficiencia como celda solar de las celdas modificadas, constituidas por los electrodos de trabajo modificados $TiO_2 - MgO$ para diferentes concentraciones de MgO .

Análisis de las partículas de MgO

Para la preparación de los electrodos modificados se emplearon muy pequeñas cantidades de MgO las cuales no fueron determinadas en la superficie de los mismos. Por ello para determinar la estructura que este óxido debería presentar en la superficie de los electrodos de TiO_2 , se preparó polvo de MgO y se sinterizó a 530 °C, que fue la misma temperatura que se usó para la sinterización de los electrodos. Luego se hicieron estudios de su estructura y morfología. Para las medidas de difracción de rayos X se usó un difractómetro Rigaku Miniflex Desktop, con una fuente de radiación $CuK\alpha 1$ ($\lambda = 0,15405$ nm) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de 3°/min. La Figura 1 muestra el difractograma obtenido, los picos observados a los ángulos 2θ iguales a 36,80°, 42,85°, 62,23°, 74,56° y 78,52° fueron asignados a las reflexiones (111), (200), (220), (311) y (222) de la fase periclasa correspondiente a la tarjeta N°00-045-0946 de la JCPDS.

El tamaño promedio de los dominios cristalinos se calculó usando el programa TOPAS, el cual emplea el Método de Rietveld [9]. Mediante este procedimiento se ajustó el difractograma usando la función Voigt y se empleó el ancho integral de los picos desarrollada por Stokes y Wilson (A. R. Stokes and A. J. C. Wilson (1942). A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 38, pp 313-322) en un tratamiento más

generalizado del ensanchamiento del pico que es independiente de la forma del cristalito. El resultado del ajuste determinó un tamaño de cristalito de 16 nm.

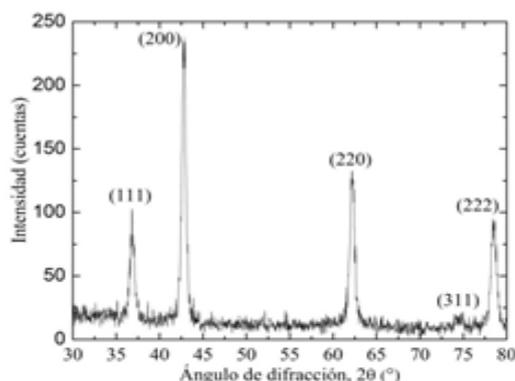


Figura 1. Difractograma de rayos X de *MgO* en polvo.

El estudio estructural de las nanopartículas también se abordó con el análisis de microscopía electrónica realizado con el microscopio electrónico de transmisión Jeol modelo JEM 220FS operado a 200 kV. Las micrografías STEM (de los términos en inglés *Scanning Transmission Electron Microscope*) de la Figura 2 muestran las características morfológicas de las partículas de *MgO*, la Figura 2a muestra la imagen de campo claro y la Figura 2b muestra la imagen en contraste Z ($Z =$ número atómico) de la misma zona. Se observan en las imágenes conglomerados cristalinos con tamaños del orden de 250 nm. Los dominios cristalinos que constituyen a estos conglomerados no se resuelven claramente, pero se observa que existen cristales muy pequeños, menores a 50 nm.

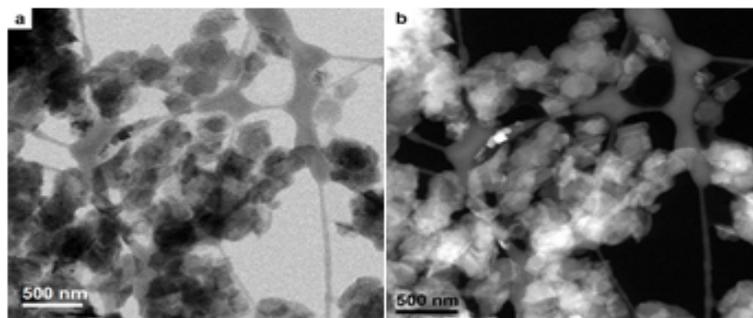


Figura 2. Micrografías STEM de las partículas de *MgO* para una magnificación de 40kX: (a) campo claro y (b) contraste Z.

El estudio de los conglomerados cristalinos del *MgO* a mayores magnificaciones muestra que ellos se presentan como láminas apiladas. Las imágenes se muestran en la Figura 3 en las que se observan dos enfoques de los apilamientos: frontal y lateral.

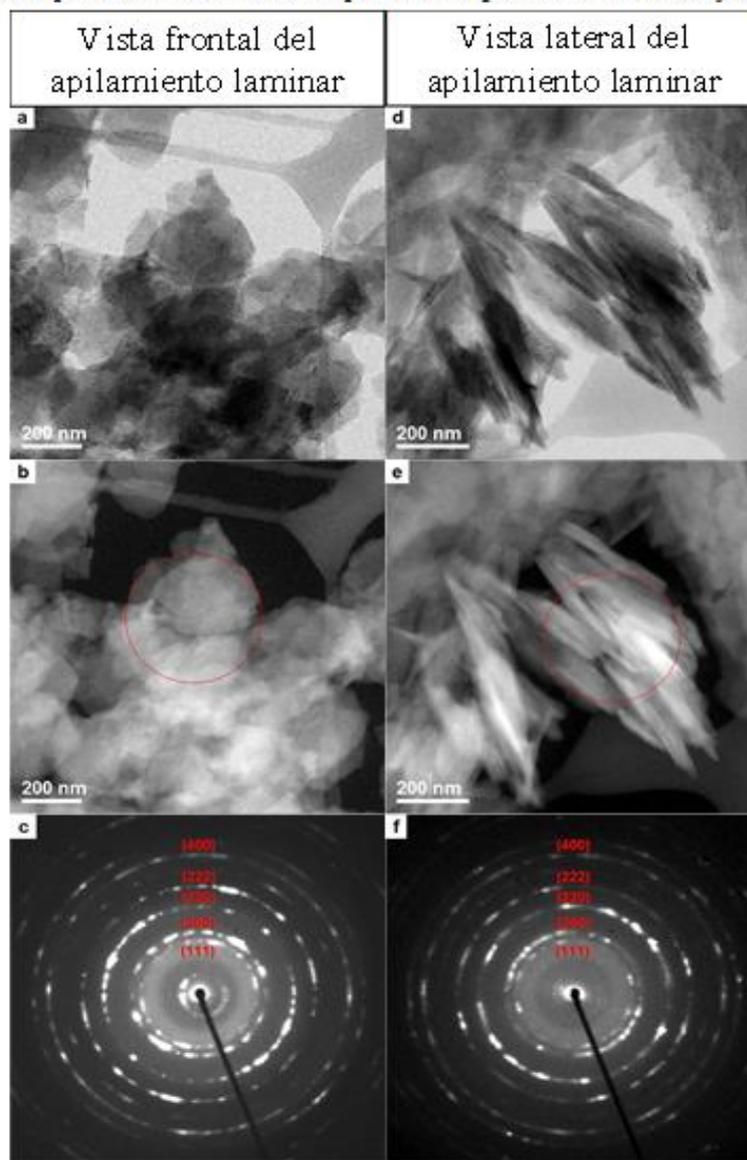


Figura 3. Micrografías STEM de las partículas de *MgO* apiladas: (a, b y c) vista frontal y (d, e y f) vista lateral. Las imágenes (a) y (d) corresponden a campo claro; (b) y (e) al contraste Z, y luego en (c) y (f) difracción de electrones las zonas indicadas en los círculos de las imágenes en (b) y (e) respectivamente.

Los dominios cristalinos vistos frontalmente se muestran muy apilados unos sobre otros, como lo corroboran las imágenes de la vista lateral, donde se puede identificar que el espesor de las láminas es del orden de 60 nm y el tamaño de los cristales que las conforman es de tamaño menor a 20 nm, lo que está en concordancia con la información obtenida por DRX. Los patrones de difracción de electrones muestran la conformación de los conglomerados por nanocristales, las intensidades de las reflexiones en la dirección (200) no son las mismas para la vista frontal y lateral. Así también la forma de las intensidades muestra un cierto grado de texturización, la cual está en concordancia con los aglomerados de forma laminar.

Eficiencia solar de las celdas construidas con electrodos de TiO_2 y $TiO_2 - MgO$

Las evaluaciones como celda solar para electrodos de trabajo modificados se realizó trabajando con suspensiones de MgO de diferentes concentraciones. La eficiencia de las celdas se midió en un montaje detallado anteriormente [5], el cual estaba constituido por una fuente de iluminación de 250 W, un arreglo óptico y un sistema de adquisición de datos. Las medidas se llevaron a cabo a 1000 W/m^2 . La Figura 4 muestra las curvas corriente-voltaje para las celdas fabricadas, no selladas, con suspensiones acuosas de MgO para concentraciones entre 0 y $10 \times 10^{-6} \text{ M}$. Se observa claramente que el máximo de densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}), aproximadamente 8 mA/cm^2 , se alcanzó para la celda fabricada con la suspensión $2,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ de MgO . Para mayores concentraciones se observa una disminución de la corriente. Los valores de voltaje de circuito abierto (V_{OC}) para todas las celdas se encuentra en el rango entre 0,80 y 0,85 V. Los valores de J_{SC} , V_{OC} , FF y eficiencia (η), se presentan en la Tabla 1.

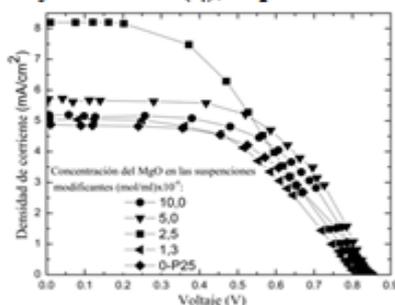


Figura 4. Curvas corriente-voltaje para celdas construidas con electrodos de trabajo $TiO_2 - MgO$ para diferentes concentraciones de MgO .

Tabla 1. Parámetros de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas modificadas y no modificadas para diferentes concentraciones de *MgO*.

Concentración de <i>MgO</i> (mol/ml) $\times 10^{-6}$	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
0 (P25)	4,8	0,9	0,5	2,2
1,3	5,0	0,8	0,5	2,1
2,5	8,2	0,8	0,4	3,0
5,0	5,7	0,8	0,6	2,8
10,0	5,2	0,8	0,6	2,5

Como se mencionó un aspecto importante de este trabajo lo constituyó el proceso de sellado de las celdas, para ello se trabajó con el electrodo de trabajo fabricado a la concentración óptima de $2,5 \times 10^{-6}$ M de *MgO*. La Figura 5 muestra las curvas obtenidas para las celdas selladas, donde se observa que la celda con el electrodo optimo modificado alcanza una corriente de corto circuito de $\sim 8,5$ mA/cm², este valor se mantiene casi constante hasta 400 V. La eficiencia para las celdas no modificadas fue de 2,6% mientras que para las celdas modificadas fue de 4,4%, valor que representó un incremento del 69%. Así las celdas selladas permitieron alcanzar mayores valores de eficiencias y de tiempos de vida.

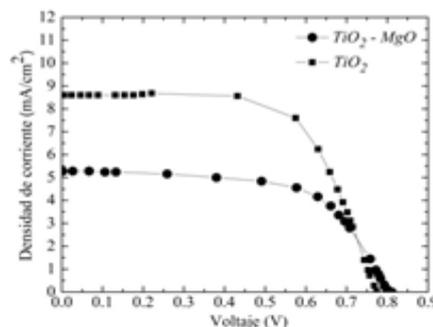


Figura 5. Curvas corriente-voltaje para celdas selladas construidas con electrodos de *TiO₂* y *TiO₂ – MgO* óptimo.

Estudio de los electrodos de trabajo basados en *TiO₂* y *TiO₂ – MgO* óptimo

La caracterización de los recubrimientos fue realizada por medio de las medidas de Fotón Incidente-Electrón Generado (IPCE de los términos en inglés *Incident Photon to Current Conversion Efficiency*). El cual fue desarrollado en un sistema antes detallado [5], constituido por una lámpara de xenón de 1000 W, un monocromador y un arreglo óptico para concentrar el haz de fotones sobre el electrodo montado en un arreglo de 3

electrodos. Las medidas se llevaron a cabo entre 400 y 700 nm, rango en el que el colorante presenta la mayor absorción. En la Figura 6 se aprecia las respuestas para los electrodos sin modificar TiO_2 y modificado $TiO_2 - MgO$ óptimo.

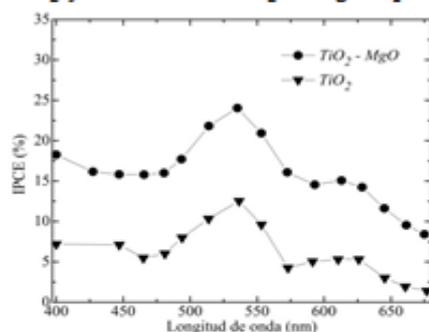


Figura 6. Eficiencia fotón incidente-electrón generado para electrodos de trabajo TiO_2 y $TiO_2 - MgO$ óptimo.

Claramente se observa que, en todo el espectro analizado, la respuesta del electrodo modificado óptimo se incrementa hasta en 10% respecto de la respuesta del electrodo sin modificar.

Otro estudio ejecutado para los electrodos sin modificar y óptimo modificado fue el de voltametría cíclica desarrollado en un sistema redox acuoso de ferrocianuro de potasio a una concentración de 0,01 M. Se usó como contraelectrodo un cable de Pt y como electrodo de referencia un electrodo Ag/AgCl/saturado. Las medidas se realizaron bajo iluminación empleando una lámpara Ultra-Vitalux Osram (220 V y 300 W) para un barrido de potencial de 50 mV/s en un rango de -300 a 800 mV. La Figura 7 muestra los voltagramas obtenidos para los electrodos de TiO_2 y $TiO_2 - MgO$ óptimo.

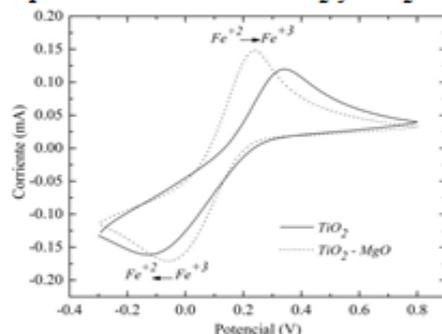


Figura 7. Voltametría cíclica para electrodos de trabajo TiO_2 y $TiO_2 - MgO$ óptimo.

Se observa que para el recubrimiento modificado óptimo el pico de oxidación del Fe^{+2} se desplaza a menores potenciales, mientras que el pico de reducción del Fe^{+3} lo hace a mayores valores de voltaje, lo que podría estar asociado a que la presencia del MgO facilitaría la transferencia de electrones en los procesos redox.

CONCLUSIONES

Se fabricaron celdas solares empleando como electrodos de trabajo recubrimientos de TiO_2 y $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$. La modificación superficial del TiO_2 se realizó usando suspensiones acuosas de MgO de diferentes concentraciones y se determinó que la mejor eficiencia para celdas no selladas se obtuvo para una concentración de $2,5 \times 10^{-6} \text{M}$, que dio un valor de eficiencia de 3% mayor al valor obtenido para una no modificada que fue de aproximadamente 2,2%, incrementándose en aproximadamente 36%. Las celdas selladas presentaron mejores valores de eficiencia. La celda sellada y modificada alcanzó 4,4%, lo que representó un incremento del 69% con relación a la celda sellada no modificada.

Dado que la concentración del MgO fue muy baja, para determinar su estructura cristalina se estudió el polvo sintetizado a las mismas condiciones de sinterización de las películas y se obtuvo que el MgO presentó un tamaño de dominio cristalino de $\sim 16 \text{nm}$ con conglomerados cristalinos de $\sim 200 \text{nm}$ con una morfología laminar. Estos datos fueron corroborados por DRX y TEM.

AGRADECIMIENTO

M.M.G. agradece al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI) por la financiación individual recibida. Se agradece a NANOTECH (CIMAV-Chihuahua) por las facilidades brindadas en microscopía electrónica. Este trabajo ha sido desarrollado gracias al auspicio recibido por CONCYTEC (Contratos 239-2011, 406-2012, 040-2013), y *The World Academy of Sciences* (TWAS).

BIBLIOGRAFÍA

1. Lokhande, A.C., et al., *Development of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. **153**: p. 84-107.
2. O'Regan, B. and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**: p. 737-740.
3. Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003. **4**(2): p. 145-153.
4. Chou, C.-S., et al., *Preparation of TiO₂/NiO composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells*. Advanced Powder Technology, 2011. **22**: p. 31-42.
5. Galicia, M., J.L. Solis, and M.M. Gómez, *Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas de TiO₂ modificado con nanopartículas de NiO*. Rev. Soc. Quim. Perú, 2016. **81**(1): p. 87-99.
6. Chou, C.-S., F.-C. Chou, and J.-Y. Kang, *Preparation of ZnO-coated TiO₂ electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells*. Powder Tech., 2012. **215-216**: p. 38-45.
7. Senevirathna, M.K.I., et al., *Stability of the SnO₂/MgO dye-sensitized photoelectrochemical solar cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(6): p. 544-547.
8. Habibi, M.H. and J. Parhizkar, *Cobalt ferrite nano-composite coated on glass by Doctor Blade method for photo-catalytic degradation of an azo textile dye Reactive Red 4: XRD, FESEM and DRS investigations*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **150**: p. 879-885.
9. Young, R.A., *The Rietveld Method*. 2002, United States: Oxford University Press.

Anexo 5

Parámetros I-V- de muestras de DSSC selladas sin/con modificación de MgO.

Algunos valores de las curvas I-V que se obtuvieron de muestras de DSSC selladas sin/con modificación de MgO.

MUESTRAS	Jsc. (mA x cm ⁻²)				Voc (Voltios)				Jsc (mA)				FF				Eficiencia (%)			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Una capa de TiO ₂	8,04	5,28	5,36	0,676	0,817	0,811	0,796	0,800	2,01	1,32	1,34	1,69	0,379	0,614	0,632	0,481	2,49	2,63	2,70	2,60
Una capa de TiO ₂ + MgO	11,12	12,24	8,08	8,60	0,786	0,741	0,810	0,774	2,02	3,06	2,02	2,15	0,584	0,482	0,584	0,656	3,82	4,37	3,82	4,37
Dos capas de TiO ₂	10,56	12,04	13,20	12,04	0,826	0,778	0,778	0,821	2,78	3,01	3,30	3,01	0,486	0,651	0,594	0,617	4,25	6,10	6,10	6,10
Dos capas de TiO ₂ + MgO	14,80	15,44	13,16	13,76	0,810	0,779	0,817	0,804	3,70	3,86	3,29	3,44	0,564	0,546	0,605	0,585	6,76	6,57	6,51	6,47