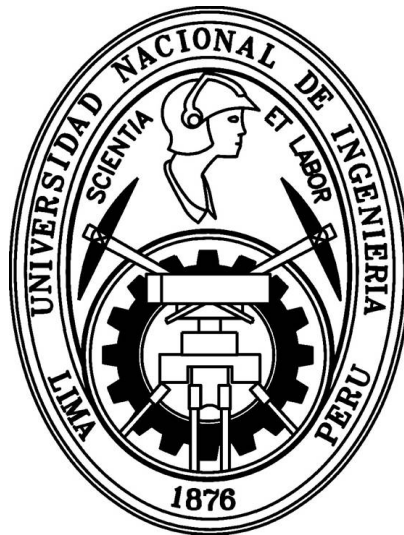


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIDAD DE POSGRADO



**“ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS DE  
TiO<sub>2</sub>/MgO APLICADOS A CELDAS SOLARES SENSI-  
BILIZADAS CON COLORANTE”**

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR

**ARNOLD ANTHONY HUAMÁN AGUIRRE**

Asesor

Dra. MARÍA QUINTANA CÁCEDA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

LIMA – PERÚ  
2016

*DEDICADO:*

*A Javier y Cecilia*

*Mis queridos padres*

## **AGRADECIMIENTOS**

Doy gracias a Dios Padre por haberme permitido continuar la carrera poniéndome en frente esta maestría que vino en el lugar y momento justo, y por todas las cosas que a través de ella me ha dado.

Quiero dedicar la presente tesis a mis padres, agradeciéndoles el permanente apoyo que me han brindado, no sólo ahora, y no sólo en lo académico, sino durante toda mi vida. A ellos les debo lo que soy y espero seguir recompensándolos.

Debo agradecer a mi casa de estudios, la Universidad Nacional de Ingeniería, junto con el CONCYTEC por la oportunidad y facilidades que me otorgaron para obtener el grado de maestro en ciencias con el cual pienso devolver, con mis aportes a la sociedad, todos los favores prestados.

Agradezco a la Dra. María Quintana por todo su apoyo, ayuda y paciencia en su labor como asesora. Con su guía pude abrirme camino en la culminación de esta tesis.

Quiero agradecer también a mis compañeros y colegas del Grupo de Películas Delgadas por las diversas asistencias que me dieron, en especial, a mis amigos Pierre, Harry y Willy, con quienes pasé los momentos más gratos de esta maestría.

A todos, muchas gracias!

## RESUMEN

Se prepararon electrodos nanoestructurados basados en dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con pequeñas cantidades incorporadas de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) con el fin de mejorar su desempeño en las celdas solares sensibilizadas con colorante. Las películas se obtuvieron mediante la mezcla de P25, que es un polvo estándar de dióxido de titanio, con una sal de magnesio como es el  $\text{MgCl}_2$  a bajas concentraciones en etanol. Con la pasta resultante se obtuvieron las películas por el método del Dr. Blade. Luego de la coloración de la película se procedió a completar la celda solar añadiendo el par redox yoduro/triyoduro ( $I^-/I_3^-$ ) y ensamblándolo junto a un contraelectrodo de platino. Las medidas J-V (corriente-voltaje) realizadas muestra una mejora en la eficiencia de conversión de potencia de 2.32 a 2.55% con la adición de  $\text{MgCl}_2$  a una concentración de 1mM. Así mismo se observa una mejora en la densidad de corriente de corto circuito y una disminución en el voltaje de circuito abierto. Las medidas de Absorbancia para los colorantes desorbidos de los electrodos revelan un aumento de carga de colorante de hasta un 1.3%. Por otro lado la fotorespuesta obtenida según la caracterización IPCE presentó una mejora con la presencia del óxido de magnesio, guardando concordancia con los resultados de Absorbancia y los valores de corriente de corto circuito. Las curvas de voltametría cíclica de los electrodos mostraron un aumento de niveles de energía debajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  con la incorporación del óxido de magnesio. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica confirmó la presencia de estos niveles de energía adicionales y también dio evidencia sobre un aumento de recombinación en la película de  $\text{TiO}_2$  disminuyendo el tiempo de vida del electrón de 15.95 a 6.82ms. Se concluyó entonces que el ligero aumento en la eficiencia se debió principalmente al aumento de carga de colorante puesto que el aumento en la densidad de estados electrónicos promovió la recombinación de los electrones.

# INDICE GENERAL

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1. ANTECEDENTES	1
2. OBJETIVOS	2
<b>LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA</b>	<b>4</b>
1. PRINCIPIO OPERACIONAL	5
2. ENERGÉTICA	7
3. CINÉTICA	9
4. COMPONENTES DE TRABAJO	10
4.1 El colorante sensibilizador	10
4.2 El electrolito	12
4.3 El contraelectrodo	13
4.4 La película semiconductora mesoporosa	13
4.5 El dióxido de titanio	14
<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>17</b>
1. FABRICACIÓN DE LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA	17
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	18
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES	18
2.1.1 Difracción de rayos X	18
2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	19
2.1.3 Espectroscopia UV-Visible	21
2.1.4 Voltametría Cíclica	22
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA SOLAR	24
2.2.1 Medidas de eficiencia, I-V, IPCE.	24
2.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	27
<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>30</b>
1. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	30
2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA	31
3. ESPECTROSCOPIA UV – VISIBLE	33

4. VOLTAMETRÍA CÍCLICA	36
5. CURVAS CARACTERISTICAS J-V e IPCE	37
6. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	40
<b>DISCUSION DE RESULTADOS</b>	<b>44</b>
1. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS	44
2. FOTORESPUESTA DE LAS CELDAS SOLARES	46
3. PROCESOS DE TRANSPORTE DE CARGAS EN LA CELDA SOLAR	48
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>51</b>
<b>RECOMENDACIONES FINALES</b>	<b>52</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>53</b>

## PREFACIO

El trabajo presentado en esta tesis fue llevado a cabo en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, durante los años 2014-2016 bajo la supervisión de la Dra. María Quintana Cáceda. Este trabajo forma parte de los trabajos de investigación sobre celdas solares sensibilizadas que se vienen realizando en los últimos años en la Facultad de Ciencias en los que se ha trabajado con  $\text{TiO}_2$ <sup>1</sup> y con algunos modificantes de este óxido<sup>2</sup>, así como con otros materiales semiconductores como  $\text{ZnO}$ <sup>3</sup>. Así mismo, se debe mencionar que este trabajo se ha realizado en la misma línea de investigación, es decir celdas solares sensibilizadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con  $\text{MgO}$ , que el trabajo del Ing. Oswaldo Rojas quien desde 2013 viene trabajando con este material en su tesis de Maestría en Ciencias con Mención en Energías Renovables y Eficiencia Energética. Se contó, además, con la colaboración del Dr. Luis Angelats de la Universidad Antenor Orrego de Trujillo para las caracterizaciones en Microscopía Electrónica de Barrido y con el apoyo del Laboratorio de Nanotecnología y Energía Solar de la Universidad de Campinas, Brasil, para las caracterizaciones en Impedancia Electroquímica.

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

<sup>2</sup> *Tesis de Doctorado: H. Alarcón (2008), Tesis Licenciatura: M. Galicia (2016).*

<sup>3</sup> *Tesis de Doctorado: M. Quintana (2008).*

# INTRODUCCIÓN

## 1. ANTECEDENTES

El incremento público de conciencia sobre la escasez de energía que experimentará el planeta en el presente siglo viene impulsando el desarrollo de tecnologías enfocadas en el aprovechamiento de las energías renovables. Tanto el aumento de la demanda de energía como el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles que se viene dando han generado esta preocupación. A esto se suma también el gran problema de la contaminación ambiental generada por los combustibles fósiles y sus terribles consecuencias ambientales. Es en este contexto que la gigantesca fuente energética proveniente del sol aparece como excelente alternativa para suplir con las necesidades presentes. La tecnología fotovoltaica, viene a ser precisamente la encargada de aprovechar esta fuente energética logrando la conversión de la luz solar a energía eléctrica. Hasta el presente se podría decir que los dispositivos fotovoltaicos de unión de estado sólido, fabricados comúnmente en base a silicio, son los dominadores en esta área. Sin embargo, el surgimiento de una nueva generación está desafiando el dominio de las celdas convencionales, se trata de las celdas solares sensibilizadas con colorante (CSSC).

En 1991, Gratzel [1] y sus colaboradores ponen en marcha por primera vez este nuevo dispositivo, que utiliza mecanismos de transferencia electrónica similares a los que ocurren durante la fotosíntesis en las plantas. La CSSC realiza la absorción óptica y los procesos de separación de cargas gracias a la asociación de un sensibilizador, como material absorbedor de luz, y un semiconductor de band-gap ancho de morfología nanocrystalina. Este tipo de celdas ofrece alternativas de fabricación con atractivas características, como son el bajo costo, flexibilidad, no toxicidad y además resulta amigable al medio ambiente. Todo esto ha hecho que desde sus inicios sean estudiadas intensamente y hayan engendrado un nuevo campo de investigación científica multidisciplinar. En este campo el polvo de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) denominado P-25 (Degussa), que consiste básicamente de anatasa y rutilo, dos fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , ha sido considerado como el material estándar para la fabricación de los electrodos pues presenta un área superficial relativamente grande ( $49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [2]).

Muchas investigaciones han basado su trabajo en modificar los electrodos de  $\text{TiO}_2$  por medio de la asistencia de otros materiales óxidos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [3],  $\text{ZnO}$  [4],  $\text{SiO}_2$  [5],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [6] y el  $\text{ZrO}_2$  [7], ya sea por la simple mezcla, como capa de blo-



queo o en configuración core/shell, entre otras. Debido a su amplio band gap, los materiales incorporados retrasan a los electrones que intenta seguir un camino de regreso en las interfaces de la celda y de esta forma reducen la recombinación de cargas. Por otro lado, la incorporación de estos materiales incrementa la absorción del colorante en los poros del electrodo de  $\text{TiO}_2$ , incrementando así la fotocorriente producida.

Estos resultados han dado lugar a que se tome interés al estudio de otros materiales opcionales con los cuales incrementar el potencial fotovoltaico del  $\text{TiO}_2$ . Una opción interesante es el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), el cual presenta un band gap típicamente amplio (6.0 -7.8 eV) y que además ya ha sido reportado como la mejor opción de entre otros materiales para usarlas en combinación con el  $\text{TiO}_2$  como electrodos para CSSCs [8] y con el cual se han probado también varios métodos de síntesis [9-11]. Aquí en la facultad de Ciencias se han desarrollado trabajos de investigación sobre electrodos nanoestructurados de  $\text{ZnO}$  [12] y de  $\text{TiO}_2$  en combinación con  $\text{Al}_3\text{O}_2$  como material aislante [13]. En orden a continuar con la investigación de estos materiales aislantes y tener una mayor comprensión de sus efectos es que se plantea el presente trabajo de tesis.

## 2. OBJETIVOS

El trabajo de tesis busca el siguiente objetivo general:

- Fabricación, caracterización y estudio de celdas solares sensibilizadas con colorante basados en electrodos nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  modificados con  $\text{MgO}$ .

Que abarca los siguientes objetivos específicos:

- Dar una visión general de los métodos y materiales utilizados para la fabricación y caracterización de las celdas solares sensibilizadas con colorante.
- Fabricar celdas solares de electrolito líquido basadas en nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , el par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  y colorante N719; y mejorar la eficiencia de conversión de potencia mediante la modificación de la superficie del electrodo por la incorporación de pequeñas cantidades de  $\text{MgO}$ .
- Caracterizar los electrodos fabricados mediante las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y Voltametría Cíclica (VC). Así también, evaluar el colorante utilizado mediante Espectroscopía UV - Visible.

- Caracterizar las celdas solares fabricadas por medio las curvas de Corriente - Voltaje (I-V) bajo iluminación, medidas de eficiencia de conversión fotón incidente – corriente (IPCE) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Analizar a partir de los resultados obtenidos el transporte de cargas dentro del dispositivo.

## LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA

Es evidente que, para el desarrollo de una sociedad global sostenible, es esencial acceder a fuentes de energía renovables económicamente viables. La tasa promedio de consumo global de energía en el año 2013 fue de 18.3 TW, asumiendo un escenario usual con supuestos muy optimistas pero razonables de crecimiento de la población y del consumo de energía, la proyección en el 2050 para la demanda energética mundial será de 28 TW [14]. La energía solar tiene un gran potencial para satisfacer la futura necesidad global de fuentes de energías renovables [15]. A partir de los  $1.7 \times 10^5$  TW de energía solar que cae sobre la superficie de la tierra, se estima un potencial global superficial terrestre de alrededor de 600 TW. De esta forma, usando sólo el 10% de los parques solares eficientes, se puede suplir hasta 60 TW de energía.

En la actualidad, las celdas fotovoltaicas tradicionales son las más utilizadas para la conversión de energía solar. Estos dispositivos hacen uso de materiales semiconductores altamente puros (evitando defectos e interfaces) y se valen de un campo eléctrico interno que ayuda a la separación del par electrón-hueco fotogenerado. Además, para una óptima absorción de la energía solar, es deseable utilizar semiconductores de band gap estrecho. En este sentido, la CSSC es toda una innovación ya que se basa en semiconductores nanoestructurados con un band gap amplio. La CSSC trabaja sin la necesidad de un campo eléctrico interno y sin el estricto control de la pureza de los materiales, lo que es crucial para su buen funcionamiento es la bien delimitada presencia de las interfaces en su sistema interno. La columna vertebral de la CSSC es una película mesoporosa de nanopartículas de un óxido semiconductor, las cuales se sinterizan juntas para obtener un buen contacto eléctrico entre las partículas. El espesor de dicha película usualmente bordea los  $10 \mu\text{m}$  y el diámetro de las nanopartículas está alrededor de los 25nm. Esta película es depositada sobre una placa recubierta con un óxido conductor transparente (TCO) que permite que la luz penetre el interior de la celda. Adjunta a la superficie de las nanopartículas semiconductoras se encuentra una monocapa de moléculas de colorante las cuales son responsables del aprovechamiento de la luz solar. La película sensibilizada está rodeada por una solución electrolítica de gran fuerza iónica, usualmente se trata de un compuesto orgánico que contiene un par redox (Fig. 1).

Casi todos los componentes de una CSSC son ajustables. Hasta ahora la combinación más exitosa de materiales continúa siendo aquella que se reportó en el

trabajo pionero de Grätzel y O' Regan [1], y que abrió el campo de investigación en esta área. En esta configuración los principales componentes son una capa de nanopartículas de dióxido de titanio sensibilizadas por un colorante basado en un complejo de rutenio y un par redox  $I^-/I_3^-$  en un solvente orgánico, el cual actúa como mediador redox. El factor clave de esta combinación fue el área superficial. En una película mesoporosa, los fotones que ingresan pueden ser capturados eficientemente a pesar de que la superficie sólo está cubierta con una monocapa de colorante. La razón es que la estructura mesoporosa tiene un área superficial disponible para la adsorción del colorante más de mil veces más grande que un electrodo plano de la misma área.

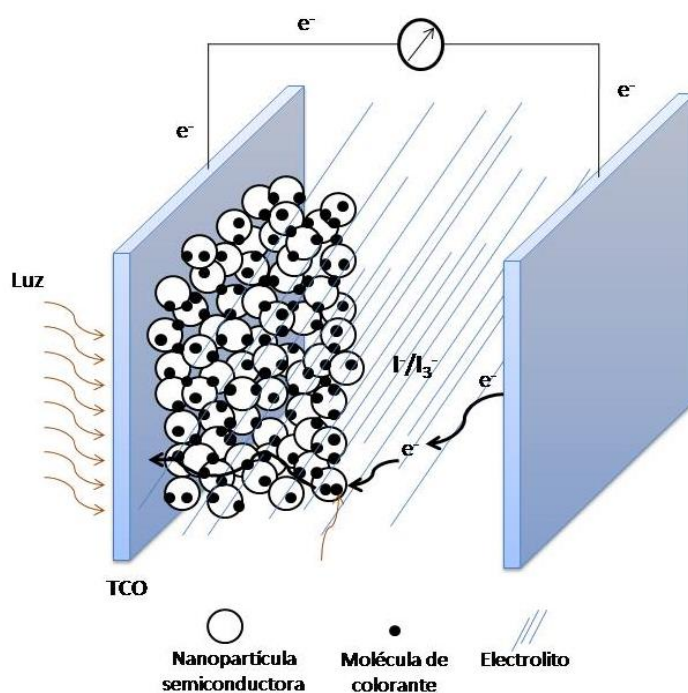


Fig. 1. Vista esquemática del interior de una celda solar sensibilizada.

## 1. PRINCIPIO OPERACIONAL

Dentro de una CSSC existen varios procesos de transferencia del electrón las cuales se dan en paralelo y en constante competición. Una característica única de estos dispositivos que las distingue de otras tecnologías de celdas solares es que en ellas la absorción óptica y la generación de cargas son funciones separadas. El rol de las moléculas del colorante se podría comparar al de la clorofila en las hojas de las plantas: absorben la luz solar incidente e inducen una reacción de transferencia del electrón. Los procesos básicos de la transferencia del electrón en una CSSC y las reacciones que se producen se muestran en la Fig. 2 y en la Tabla 1 respectivamente.

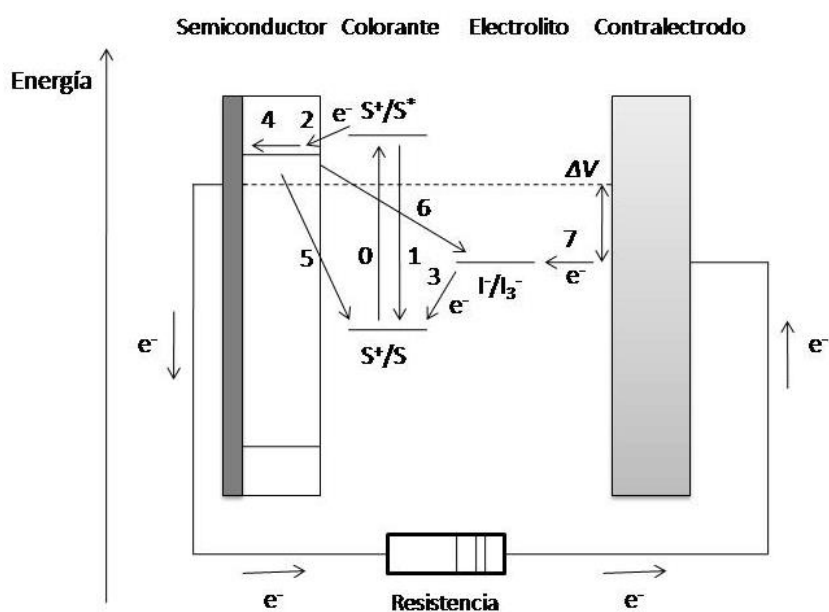


Fig. 2. Diagrama de los niveles de energía de una CSSC. Los procesos básicos de la transferencia del electrón están indicados por los números 1-7.

Tabla 1. Reacciones que describen el funcionamiento de una CSSC. El estado fundamental, excitado y oxidado del colorante están denotados por S, S\* y S<sup>+</sup> respectivamente. SC: semiconductor, BC: banda de conducción, TCO: óxido conductor transparente.

(0) Fotoexcitación	$S + h\nu \rightarrow S^*$
(1) Relajación	$S^* \rightarrow S + h\nu$
(2) Inyección del electrón	$S^* \rightarrow e^-_{BC}(SC) + S^+$
(3) Regeneración del colorante	$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$
(4) Transporte del electrón	$e^-_{BC}(SC) \rightarrow e^-(TCO)$
(5) Recombinación con el colorante	$S^+ + e^-_{BC}(SC) \rightarrow S$
(6) Recombinación con el mediador redox	$2e^-_{BC}(SC) + I_3^- \rightarrow 3I^-$
(7) Reacción en el contraelectrodo	$I_3^- + 2e^-(Pt) \rightarrow 3I^-$

Bajo iluminación, la fotoexcitación del colorante resulta en la inyección de un electrón en la banda de conducción del semiconductor. De esta manera, el sensibilizador oxidado puede recombinarse con el electrón inyectado o puede ser regenerado por el donador de electrones en el electrolito. Puede ocurrir también la relajación del colorante excitado antes de la inyección del electrón. El electrón fotogenerado viaja a través de la película mesoporosa por un proceso de camino aleatorio hacia el contacto externo [16,17]. El electrón extraído, puede entonces realizar trabajo en el circuito externo y retornar al contraelectrodo. Las especies oxidadas en el electrolito, producidas tras la regeneración del colorante, se difunden hacia el contraelectrodo (recubierto con platino) donde son nuevamente reducidas, cerrando el ciclo regenerativo.

Las CSSC son sistemas altamente complejos. Los múltiples procesos interconectados unos con otros y la complejidad química del dispositivo hacen que sea difícil estudiar separadamente cada proceso que afecte el funcionamiento de la celda. De hecho, estos procesos deben ser estudiados en el dispositivo completo debido a que cada una de sus características se ven afectadas por el funcionamiento general.

## 2. ENERGÉTICA

La posición de los niveles de energía en la interfaz semiconductor / colorante / electrolito son de una gran importancia para el funcionamiento de la CSSC. Estos niveles son mostrados convencionalmente en esquemas simplificados como el diagrama de la figura 2. Se debe tener cuidado en no tomar un diagrama como el de esta figura para interpretaciones y análisis de la situación energética de una CSSC. El potencial electroquímico de los electrones en un semiconductor está referido normalmente en términos de energía como el cuasi nivel de Fermi  $E_F$ , y en el caso de una solución electrolítica, se le denomina frecuentemente como el potencial redox  $U_{redox}$ . Frecuentemente, los niveles de energía del colorante son reportados como niveles HOMO/LUMO que, por sus siglas en inglés, indican el mayor nivel orbital molecular ocupado y el menor orbital molecular desocupado, respectivamente. El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre los potenciales electroquímicos del electrón en los dos contactos, el cual para una CSSC se trata de la diferencia entre el cuasi nivel de Fermi de los electrones en la capa mesoporosa y el potencial redox del electrolito. En el equilibrio o, puede decirse también, en oscuridad, los potenciales electroquímicos del semiconductor (o cuasi nivel de Fermi) y del electrolito deben ser

iguales. En suma, la potencia eléctrica es generada sin transformación química permanente.

Cuando el colorante absorbe la luz solar, un electrón es excitado desde el mayor nivel orbital molecular ocupado HOMO hasta el menor nivel orbital molecular desocupado LUMO. La energía de excitación  $\Delta E^*$  almacenada corresponde a la energía de transición 0-0 entre los niveles vibracionales más bajos del estado fundamental y el estado excitado, es decir,  $\Delta E^* = \Delta E_{0-0}$ . Los niveles de energía de las distintas especies redox en la CSSC no son discretos pero están distribuidos en un cierto rango de energía debido a la fluctuación en la capa de solvatación en los alrededores de las moléculas y puede ser representada usando un diagrama Gerisher. El diagrama incluye la distribución de funciones de los estados oxidado y reducido de los distintos componentes, los cuales difieren del nivel de Fermi por la energía de reorganización ( $\lambda$ ) que surge de la redistribución del solvente durante la reacción redox.

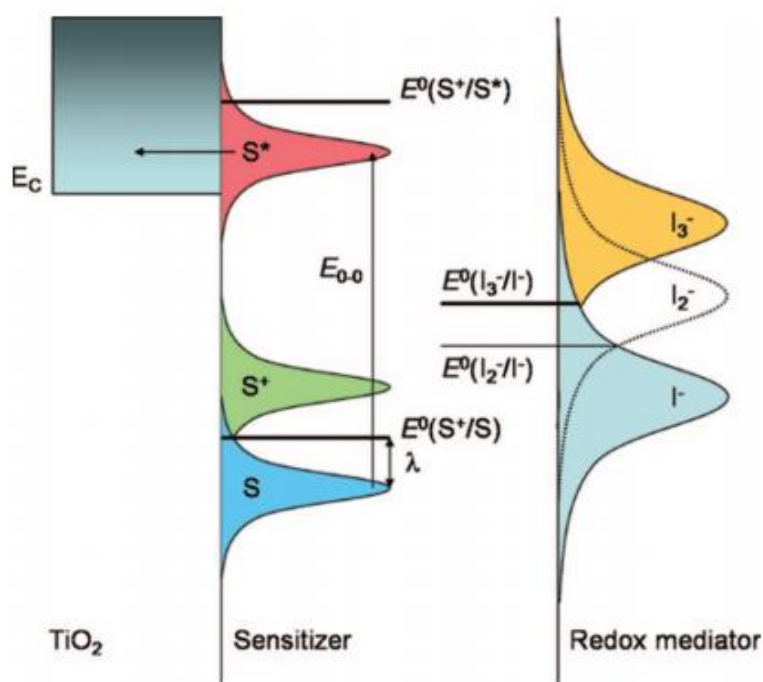


Fig. 3. Diagrama Gerisher de una celda solar sensibilizada con electrolito yoduro/triyoduro. Se indica el nivel de la reacción inestable del diyoduro intermedio ( $I_2^-$ ). [18]

Se tiene en la Figura 3 el Diagrama Gerisher para la inyección del electrón en el estado excitado desde la superficie del sensibilizador hacia la densidad de estados de la película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , las funciones de distribución de los estados vacíos (especies oxidadas) y ocupados (especies reducidas) para el estado fundamen-

tal y para el estado excitado están dibujados con áreas iguales indicando que la concentración de las diferentes especies es la misma. Las diferencias en la concentración conducirán a distintos niveles de Fermi  $E_{F,redox}(S/S^+)$  y  $E_{F,redox}^*(S^*/S^+)$ , y, de esta forma, a distintas fuerzas de conducción para la inyección del electrón y para la regeneración del colorante oxidado de parte del electrolito. Las concentraciones reales de las distintas especies indicadas en la Figura 11 en una CSSC dependerán de varios factores tales como los niveles de Fermi del semiconductor y electrolito, la carga de colorante, el coeficiente de extinción (que define cuan fuertemente el colorante absorbe la luz a una longitud de onda dada) y la intensidad de la luz.

### 3. CINÉTICA

La separación de cargas en la celda solar está determinada por la competición cinética entre los diferentes procesos que toman lugar en ella. Esto, en contraste con una celda fotovoltaica de juntura p-n en el que la separación de cargas se crea por un campo eléctrico. La figura 4 muestra las constantes de tiempo típicas para los procesos de transferencia interfacial del electrón en una celda sensibilizada convencional basada en yoduro/triyoduro con un sensibilizador de rutenio.

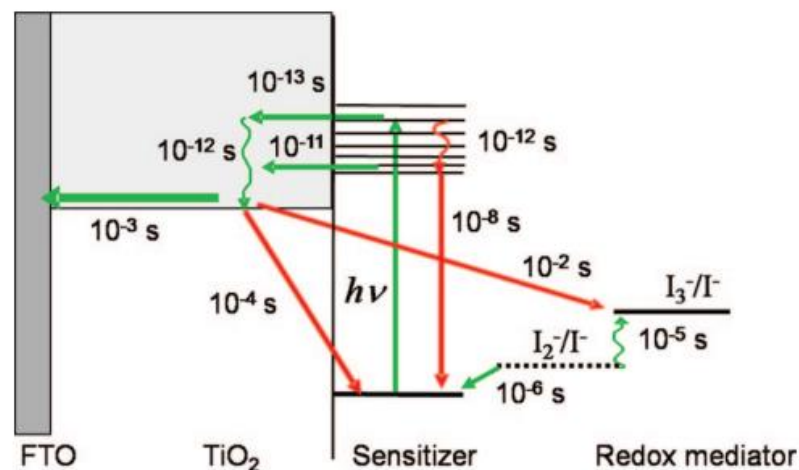


Fig. 4. Ilustración de la cinética de la transferencia interfacial del electrón en una CSSC convencional basada en yoduro/triyoduro y sensibilizada con colorante de Rutenio. Los procesos de recombinación están indicados con las flechas rojas [18].



Uno de los hallazgos más asombrosos en las investigaciones sobre CSSC es la inyección ultrarápida del electrón desde el colorante excitado del complejo de Rutenio hacia la banda de conducción del electrón (reacción 2) al igual que el transporte de carga altamente eficiente a través de la película mesoporosa (reacción 4). A pesar de que los detalles del mecanismo del proceso de inyección aún continúan en debate, en general se acepta que se ha observado tiempos de hasta femtosegundos para este tipo de sensibilizadores adheridos directamente a la superficie óxida [19].

Por otro lado, el tiempo en el que el electrón permanece en el estado excitado del colorante hasta su decaimiento al estado fundamental (reacción 1), denominado tiempo de vida del estado excitado del colorante, es de 20-60 ns [20] para los complejos de Rutenio usados típicamente. Si bien la diferencia en las escalas de tiempo parece notable, la eficiencia de inyección del electrón ha sido muy debatido, dado que en un dispositivo real dicha eficiencia puede ser menor comparándolo sólo la película sensibilizada, esto debido a los cambios en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  como resultado de la agregación del electrolito [21,22].

La interceptación del colorante oxidado por el electrón donador, proveniente normalmente del  $I^-$ , se da en el dominio de los microsegundos. La cinética de la reacción de transferencia 'de regreso' del electrón desde la banda de conducción hasta el sensibilizador oxidado sigue una ley de tiempo multiexponencial, ocurre en escalas de tiempo que van desde los microsegundos hasta los milisegundos dependiendo de la concentración de los electrones y por ende de la intensidad de la luz. La recombinación de los electrones en el  $\text{TiO}_2$  con los aceptores del electrolito está referida normalmente como el tiempo de vida del electrón. Los tiempos de vida observados con el  $I^-/I_3^-$  son muy largos (1 - 20ms) comparados con otros sistemas redox usados en CSSC, lo cual explica el éxito de esta dupla redox.

## **4. COMPONENTES DE TRABAJO**

### **4.1 El colorante sensibilizador**

Los óxidos semiconductores utilizados en la CSSC son materiales de amplio band gap por lo cual no son capaces de absorber en el rango visible. La función de aprovechar la luz solar le corresponde a las moléculas sensibilizadoras adheridas a la superficie semiconductor. El espectro de absorción de un colorante óptimo para una CSSC debe cubrir toda la región visible e inclusive parte del infrarrojo cercano [18].

Además, deben poseer grupos de anclaje adecuados para poder adherirse firmemente al óxido semiconductor.

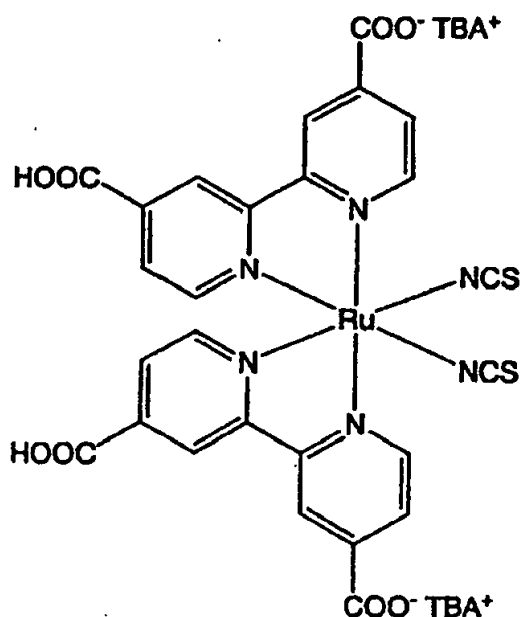


Fig. 5. Estructura química del sensibilizador N719.

Los complejos de rutenio son los sensibilizadores más utilizados y los de más éxito para las aplicaciones en CSSC. Dentro de este grupo se encuentra el N719 que es uno de los sensibilizadores clásicos desarrollados inicialmente por Gratzel y su grupo de investigadores, su estructura química se muestra en la Figura 5. Estos colorantes exhiben una fuerte absorción en el rango visible y un largo tiempo de vida del estado excitado (de 20-60 ns) lo cual se debe a su transferencia de carga tipo metal-ligando (MLCT) [18]. En una molécula con una transición MLCT, el nivel orbital molecular ocupado más alto (HOMO) está localizado cerca del metal, mientras que el nivel orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) está localizado cerca a los ligandos de la molécula. En un colorante basado en un complejo de rutenio, durante la iluminación, los electrones son promovidos desde el metal central rutenio hacia los ligandos bipyridil carboxilados. Estos grupos carboxilados están directamente coordinados con los iones de titanio de la superficie produciendo un contacto electrónico íntimo entre el sensibilizador y el semiconductor [23]. Por tanto, los colorantes basados en complejos de rutenio poseen direccionalidad en el estado excitado y esta direccionalidad es una de las razones del rápido proceso de transferencia electrónica en la interfaz colorante/TiO<sub>2</sub>.

## 4.2 El electrolito

El electrolito es un componente importante en la CSSC pues juega diferentes roles en el funcionamiento del dispositivo. Los componentes básicos de un electrolito estándar son un solvente y un par redox. Se pueden encontrar también algunos aditivos comunes. Estos aditivos, a pesar de no ser esenciales para el funcionamiento de la celda, conducen a una mejor eficiencia. El electrolito más frecuente y, al mismo tiempo, el más exitoso está compuesto por el par redox  $I^-/I_3^-$  en un solvente orgánico. Este electrolito es particularmente adecuado para la CSSC y ningún otro par redox conocido funciona tan bien. Su éxito se le atribuye principalmente a su lenta intercepción de electrones en la superficie de  $TiO_2$ , lo cual minimiza las pérdidas por recombinación en la celda [24].

El transporte del mediador redox entre los electrodos se debe principalmente a la difusión. El triyoduro debe migrar desde el fotoelectrodo hacia el contraelectrodo, en donde es reducido a yoduro. Simultáneamente, el yoduro reducido debe difundirse a la vecindad de las moléculas de colorante oxidadas. Estos procesos dependen del transporte masivo de ambas especies en el electrolito. Además del coeficiente de difusión y de la concentración de las especies, otro factor clave en el proceso de difusión es la distancia entre los electrodos [25].

Tras la reducción del colorante oxidado se produce la formación del radical diyoduro  $I_2^{\cdot-}$ , el cual es subsecuentemente convertido en triyoduro [26,27]. La reducción del colorante oxidado ( $S^+$ ) por el yoduro sigue muy probablemente el siguiente mecanismo de reacción:



El primer paso indica la formación de un complejo  $(S \bullet \bullet \bullet I)$ , la formación de dicho complejo ha sido demostrada por Clifford y col. [28]. Fitzmaurice y col. proponen ade-

más la temprana formación de un complejo ( $S \bullet \bullet \bullet I_2^{\bullet -}$ ) [29]. El complejo se disocia cuando un segundo ión yoduro se presenta y se forman el colorante en su estado fundamental y el radical  $I_2^{\bullet -}$ . Finalmente, el radical diyoduro se desproporciona para formar el triyoduro y el yoduro. A esta pareja redox del  $I_2^{\bullet -} / I^-$  que aparece en el proceso de reducción del colorante previamente al triyoduro, se le atribuye el valor relativamente alto de la fuerza impulsora necesaria para la regeneración del sensibilizador, esto debido a que tiene un potencial más positivo que el  $I^- / I_3^-$ .

### 4.3 El contraelectrodo

Después de la difusión a través del electrolito, el triyoduro es reducido a yoduro en el contraelectrodo. El contraelectrodo en una CSSC está usualmente formado por una delgada película catalítica de platino sobre un substrato de vidrio conductor, siendo el platino el más adecuado ya que permite una rápida reducción. La reacción de transferencia de carga en el contraelectrodo conduce a una resistencia en serie en la CSSC, la resistencia de transferencia de carga  $R_{CT}$ . Idealmente,  $R_{CT}$  debe ser  $\leq 1 \Omega cm^2$  para evitar pérdidas significantes [30].

### 4.4 La película semiconductor mesoporosa

El semiconductor es el soporte físico de las moléculas sensibilizadoras y el conductor de electrones en la CSSC. Además, como se mencionó antes, la estructura mesoporosa de la película es crucial para una gran carga de colorante en el semiconductor. Los electrodos mesoporosos son bastante diferentes comparados con sus análogos compactos debido a que (i) la conductividad inherente de la película es muy baja, (ii) el pequeño tamaño de las partículas coloidales individuales no soporta un campo eléctrico incorporado, y (iii) las partículas óxidas y el electrolito contenido en los poros forman redes interpenetrantes cuyos límites de fase producen una juntura con una enorme área de contacto. Estas películas pueden ser vistas como un ensamble de partículas individuales a través del cual los electrones se filtran pasando de una partícula a otra. Debido a que típicamente no se encuentran dopadas electrónicamente, y que además se encuentran rodeadas por iones en el electrolito, no poseen un campo eléctrico interno y no muestran una banda de flexión significativa. Los electrones fotoinyectados en las nanopartículas provenientes del colorante son cargas compensadas por los iones en el electrolito. La fotocorriente es detectada en un circuito

externo una vez que los electrones alcanzan el sustrato conductor. El gradiente en la concentración electrónica parece la principal fuerza conductora para el transporte en la película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , es decir, el transporte electrónico ocurre por difusión [31, 32].

El  $\text{TiO}_2$  con su amplio band gap ha sido de lejos el material más utilizado para los fotoelectrodos de las celdas. El dióxido de titanio es un material muy versátil, no tóxico, barato y químicamente estable y su desempeño en la CSSC ha sido extensamente probado. Muchos otros semiconductores de band gap amplio también han sido explorados como potenciales conductores de electrones en la CSSC. Sin embargo, hasta ahora ningún otro material ha alcanzado eficiencias comparables a las del dióxido de titanio.

#### **4.5 El dióxido de titanio**

El dióxido de titanio tiene tres formas polimórficas ampliamente conocidas, las cuales también aparecen en la naturaleza: el rutilo tetragonal, la anatasa y la brookita ortorrómbica (Tabla 2). El rutilo es considerado como la fase más estable en términos termodinámicos. Sin embargo esto es válido sólo para cristales macroscópicos, mientras que para pequeños nanocristales de 10-20 nm de tamaño, la anatasa viene a ser la forma más estable. La conversión de anatasa a rutilo ocurre en un rango de temperatura de 700-1000 °C, dependiendo del tamaño de cristal y de las impurezas. La brookita por su parte es raramente encontrada en la naturaleza en contraste al rutilo y a la anatasa. Más aún, la síntesis de brookita pura no es una materia tan sencilla.

Las estructuras cristalinas de la anatasa y el rutilo están basadas en una simetría tetragonal, en el cual los iones  $\text{Ti}^{4+}$  están coordinados con 6 átomos de oxígeno. La principal diferencia entre ambas estructuras es la disposición de los iones oxígeno. Ambas estructuras forman un octaedro  $\text{TiO}_6$  con dos y cuatro bordes compartidos en el rutilo y la anatasa, respectivamente. Además, el octaedro en la anatasa está ligeramente más distorsionado que en el rutilo (Fig. 6). La brookita ortorrómbica es de una simetría menor debido a que su orden de corto alcance lo hace menos regular: en la brookita ninguna de las seis longitudes de enlaces de vecinos cercanos Ti-O son idénticas.

Tabla 2. Formas cristalinas del dióxido de titanio [33].

Nombre	Grupo espacial	$a$ [nm]	$b$ [nm]	$c$ [nm]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]
rutilo	$P4_2/mmm$	0.4584	-	0.2953	4.13
anatasa	$I4_1/amd$	0.3733	-	0.937	3.79
brookita	$Pbca$	0.5436	0.9166	0.5135	3.99

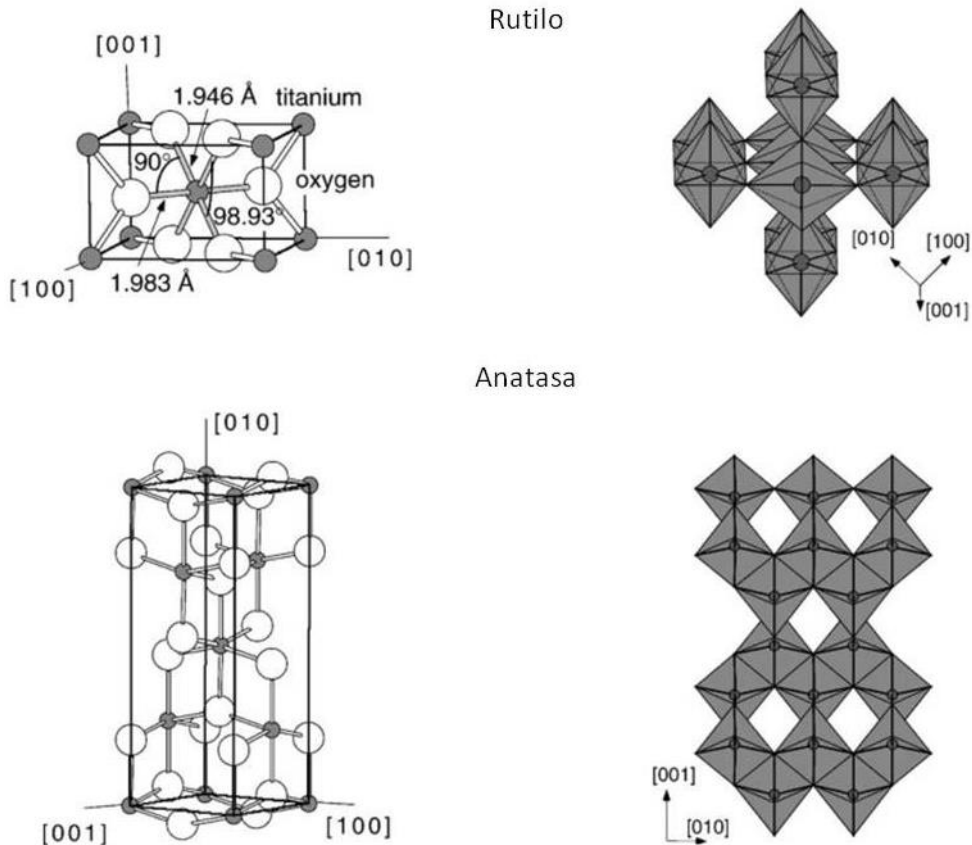


Fig. 6. Estructuras del rutilo y la anatasa

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de band gap amplio; para el rutilo el band gap de energía es de 3 eV y para la anatasa es de 3.2 eV. Los band gap de ambos son del tipo indirecto, aunque también existe una transición prohibida directa cercana a los 3 eV en el rutilo. Los estados ocupados del límite de la banda de valencia corresponden esencialmente a los orbitales 2p del O, y en el límite de la banda de conducción surgen predominantemente de los orbitales 3d del Ti. El dióxido de titanio tanto natural

como sintetizado usualmente tiene una ligera deficiencia de átomos de oxígeno,  $TiO_{2-x}$  ( $x \approx 0.01$ ). Esta pequeña deficiencia de oxígeno, el cual puede ser considerado como una impureza  $Ti^{3+}$ , le otorga un dopaje tipo n al material semiconductor. Consecuentemente, como semiconductor tipo n, puede funcionar como fotoánodo en una celda electroquímica bajo excitación a través del band gap.

# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

## 1. FABRICACIÓN DE LA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA

Los electrodos nanocrystalinos de dióxido de titanio modificados con óxido de magnesio fueron preparados de la siguiente manera. Sobre una suspensión de dióxido de titanio en etanol al 25% en peso, se añadieron pequeñas cantidades de  $MgCl_2$  con el fin de obtener concentraciones de  $1 \times 10^{-3} M$  y  $4 \times 10^{-3} M$  en la suspensión resultante. Se preparó además una suspensión de referencia únicamente con dióxido de titanio. En cada caso, la suspensión fue depositada sobre un vidrio recubierto con una capa conductora de  $SnO_2:F$  (FTO) al que se le delimitó, utilizando una cinta especial, una pequeña área definida de  $5 mm \times 5 mm$ . Siguiendo el método del Dr. Blade la pasta fue expandida homogéneamente sobre dicha área usando una bagueta, de tal forma que al retirar las cintas se obtenga una delgada película cuadrada. Después, el sustrato con la película fue sometido a un tratamiento térmico a  $450^\circ C$  por 45 minutos. Luego fue sensibilizado sumergiéndolo en una solución  $0.5 mM$  del colorante estándar N719 ( $C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$ ) por aproximadamente 14 horas. Este proceso se resume en la figura 7. Los electrodos preparados antes y después de la coloración se pueden observar en la Fig. 8.

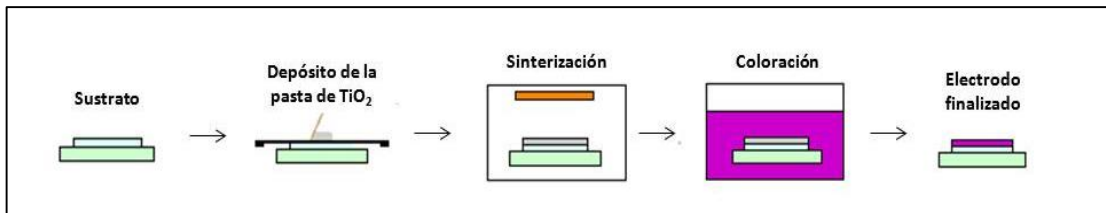


Fig. 7 Pasos en la fabricación del electrodo para la celda solar de  $TiO_2$

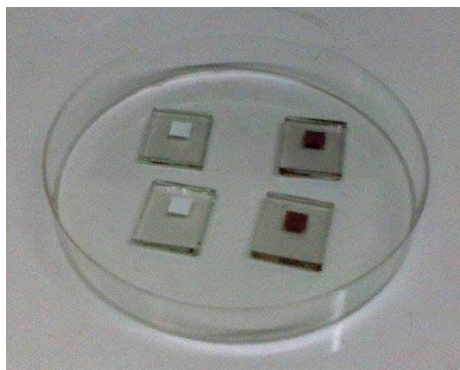


Fig. 8. Electrodos preparados por el método del Dr. Blade.



En otro sustrato de vidrio conductor se depositó platino, usando una solución etanólica de ácido cloroplatínico y un tratamiento térmico de 15 minutos a 450°C, este sustrato fue utilizado como contraelectrodo. La celda fue sellada con ayuda de un termoplástico sellador especial al que le fue dejado un espacio para agregar unas gotas de electrolito ( $I^- / I_3^-$ ), luego, dichos espacios fueron sellados también. Finalmente, para asegurar el contacto eléctrico con el circuito externo, se colocó pintura de plata sobre ambos electrodos. Las celdas finalizadas se pueden observar en la Fig. 9.

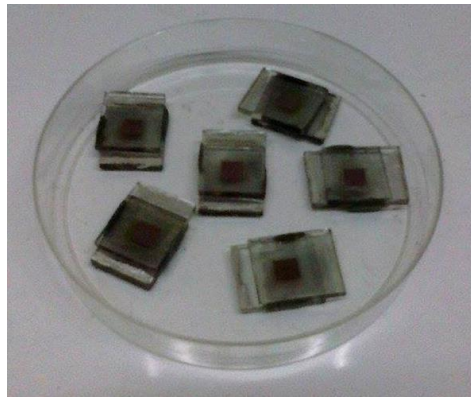


Fig. 9. Celdas solares al término del proceso de fabricación.

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPONENTES

#### 2.1.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite abordar la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los rayos X, como todas las ondas electromagnéticas, provocan un desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo de los átomos. Estas oscilaciones inducidas provocan una reemisión de ondas electromagnéticas de la misma frecuencia. Siendo la longitud de onda de los rayos X del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas ( $10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$ ), las interferencias entre los rayos reemitidos pueden ser constructivas o destructivas. Las direcciones en las cuales las interferencias son constructivas, llamados “picos de difracción”, pueden ser determinadas fácilmente por la ley de Bragg (Fig. 10):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente,  $d$  es la distancia interplano de los planos de difracción,  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal y  $n$  es el orden de difracción.

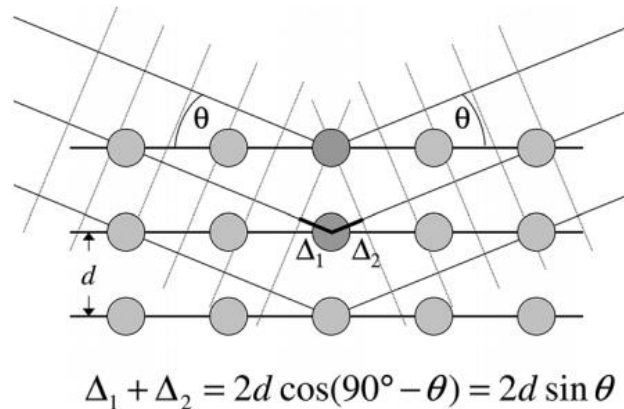


Fig. 10 Visualización de la ley de Bragg. La máxima intensidad dispersada solo se observa cuando los desplazamientos de fase suman un múltiplo de la longitud de onda incidente [34]

De esta manera, en un equipo de DRX un haz monocromático incidente de rayos X es dispersado por la muestra de acuerdo a la ley de Bragg. Los rayos dispersados son detectados por un detector de fotones para diferentes ángulos de incidencia, dando lugar a un difractograma de rayos X de la muestra cristalina analizada. Los difractogramas de los fotoelectrodos para las celdas fabricados por el método de Dr. Blade, fueron obtenidos utilizando un equipo Phillips X'PERT MPD con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) en el rango de exploración  $2\theta$  de 20 a 80°.

### 2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es una técnica de microscopía basada en el principio de interacción de los electrones con la materia. Este instrumento es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra. En la figura 11 se muestra un diagrama básico del MEB. Del cátodo se genera un haz de electrones que es atraído hacia el ánodo y condensado por las lentes condensadoras y luego enfocado como un punto muy fino sobre la muestra por la lente

objetiva. Un conjunto de pequeñas bobinas, llamadas bobinas de barrido o deflexión, son estimuladas por un voltaje variable producido por el generador de barrido y crean un campo magnético que desvía el haz de electrones.

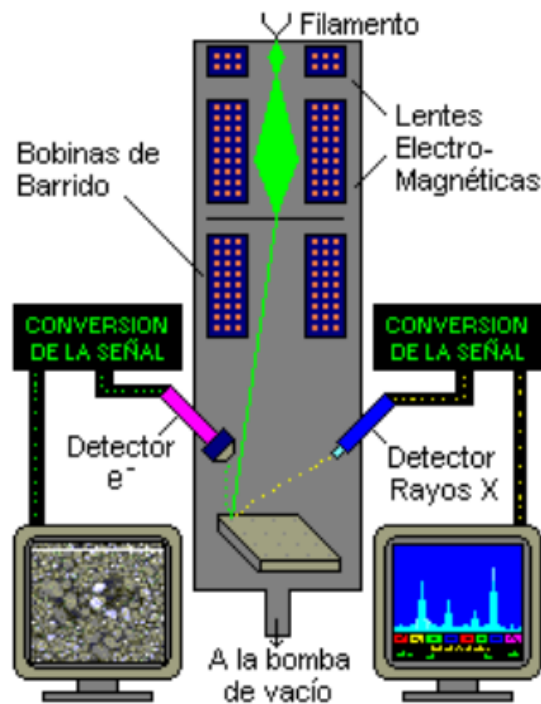


Fig. 11. Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (MEB). [35]

El voltaje variable del generador de barrido también es aplicado a un conjunto de bobinas de deflexión alrededor de un tubo de rayos catódicos (TRC). El campo magnético de estas bobinas produce el desvío de un punto de luz hacia delante y hacia atrás en la pantalla del TRC. El patrón de desvío del haz de electrones en la muestra es exactamente el mismo patrón de desvío del punto de luz en el TRC.

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, una compleja serie de interacciones ocurre, resultando en la producción de electrones secundarios de la muestra, los cuales son recogidos por el detector, convertidos a una diferencia de potencial y amplificados. El voltaje amplificado es aplicado luego a la rejilla del TRC y su valor es proporcional a la intensidad del punto de luz en la pantalla. De esta manera, la imagen producida por un MEB consiste en miles de puntos de intensidad variable sobre la pantalla de un TRC que corresponden a la topografía de la muestra.

Con la incorporación de un detector de rayos X al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía de energía, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en la muestra.

Las micrografías de las muestras preparadas fueron obtenidas por un microscopio electrónico de barrido modelo EVO MA 10 del fabricante ZEISS con un sistema para análisis EDS acoplado.

### **2.1.3 Espectroscopia UV-Visible**

Se denomina espectrometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación. La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia las longitudes de onda de los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces existentes en la muestra. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia UV-Visible para la determinación cuantitativa de los compuestos que contienen grupos absorbentes o también llamados cromóforos. La gran utilidad de esta técnica radica en la alta sensibilidad, la sencillez de la medida y el hecho de hacerse en disolución.

Los espectros electrónicos se representan normalmente como una gráfica de la absorbancia o densidad óptica frente a la longitud de onda de la radiación incidente, frecuentemente expresada en nm. Dos parámetros caracterizan una determinada banda espectral, la posición del máximo,  $\lambda_{max}$ , y su intensidad. En la Figura 12 se muestra un haz de radiación paralela, antes y después de que ha pasado una capa de solución. Como consecuencia de la interacción entre los fotones y las partículas absorbentes, la potencia  $P_0$  del haz incidente es atenuada. Los datos de la potencia  $P$  de salida son tomados para luego procesarlos y representar el espectro correspondiente.

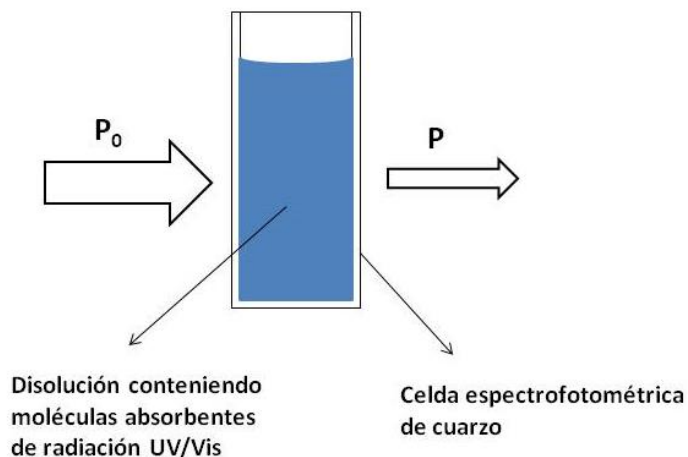


Fig. 12. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.

Para hacer las determinaciones cuantitativas se elige, por lo general, la longitud de onda correspondiente a un máximo, pues el error de medición es mínimo y la sensibilidad máxima. Luego, se realiza una curva de calibración que consiste en graficar la absorbancia en función de la concentración. Esto es posible ya que las soluciones deben verificar el cumplimiento de la Ley de Beer que está expresada en la siguiente relación empírica:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha l.c = A \quad (6)$$

donde  $I_0$ ,  $I$  son las intensidades entrante y saliente, respectivamente,  $A$  es la absorbancia,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $l$  es la longitud atravesada por la luz en el medio y  $b$  es la concentración del absorbente en el medio. Para realizar la curva de calibración se preparan soluciones de la sustancia de concentraciones conocidas y se mide la absorbancia a la longitud de onda elegida. Si es válida la ley de Beer, para esa sustancia a esas concentraciones, la relación debe ser una recta.

Los espectros de absorbancia de las soluciones de colorante para las distintas muestras fueron obtenidos por un espectrofotómetro UV VISIBLE LAMBDA 25 de Perkin Elmer.

#### 2.1.4 Voltimetría Cíclica

La voltimetría cíclica se utiliza principalmente como herramienta para la determinación de los mecanismos de reacción de los procesos electroquímicos. Se ca-

racteriza por la aplicación de una perturbación de potencial en forma de variación lineal con el tiempo. El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente, en función del potencial aplicado se denomina voltagrama, voltamograma o voltamperograma. En cualquier momento se puede modificar tanto la velocidad de barrido como el límite superior y/o inferior del mismo.

El método involucra el uso de una celda de tres electrodos y un potenciostato (Fig. 13) el cual controla el potencial y mide la corriente que fluye entre los electrodos, este sistema permite minimizar errores de voltaje debido a caídas óhmicas a través de la solución. Los electrodos a los que se hace referencia son el electrodo de trabajo, que es en donde se dan los procesos de oxidación o reducción, el electrodo de referencia y el contraelectrodo o electrodo auxiliar. La corriente circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y el cambio en el potencial es medido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El contraelectrodo es típicamente un material inerte como el platino y debe tener una buena área superficial para garantizar una eficiente transferencia de electrones. El electrodo de referencia tiene un potencial fijo y conocido con lo cual permite la medición y el control del potencial en el electrodo de trabajo.

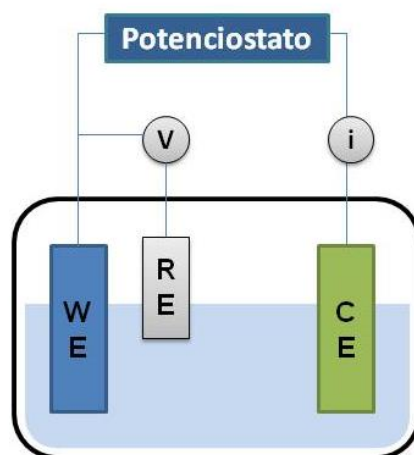


Fig. 13. Esquema de una celda electroquímica utilizada para las mediciones de voltametría cíclica.

El sistema electroquímico utilizado para obtener los voltagramas de los distintos electrodos fabricados estuvo conformado por un electrodo de Platino (contraelectrodo) y un electrodo de Ag/AgCl/KCl 0.1M (electrodo de referencia). Los datos fueron obtenidos con un potenciostato PG580 de Uniscan Instruments.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA SOLAR

### 2.2.1 Medidas de eficiencia, I-V, IPCE.

Las medidas corriente-voltaje (I-V) bajo iluminación son utilizadas para determinar la eficiencia de conversión de potencia  $\eta$  de una celda solar. Es una práctica común el uso de la luz blanca de un simulador solar como fuente de luz para las medidas de eficiencia. El espectro solar estándar utilizado para dichas medidas viene indicado como AM 1.5. Tiene esta denominación porque utiliza el concepto de “*masa de aire*” (AM) que es el espesor de la atmósfera terrestre que recorre la radiación solar directa. Este espesor puede aproximarse por medio de  $AM = 1/\sin\phi$ , donde  $\phi$  es el ángulo de elevación solar. Para un ángulo de elevación solar igual a  $42^\circ$ , el valor de AM es igual a 1.5. Este espectro está normalizado de forma que la irradiancia integrada (irradiación) sea de  $1000 \text{ W/m}^2$ .

Para la obtención de las curvas I-V de las celdas fabricadas se montó el sistema experimental mostrado en la figura 14. Se empleó como fuente luminosa una lámpara dicroica de 50W alimentada con una fuente de 12 V y 4 A. La celda fue colocada de tal modo que la luz, atenuada por el filtro de agua, incide primero sobre el electrodo de trabajo, luego atraviesa el electrolito y finalmente el contraelectrodo platinizado. Con la ayuda de un radiómetro, se localizó el punto en donde la potencia incidente alcanzaba aproximadamente los  $1000 \text{ W/m}^2$  y en dicho punto fueron colocadas las celdas para cada medición.



Fig. 14. Sistema experimental utilizado para la determinación de las curvas Corriente – Voltaje de las celdas preparadas.

Al incidir la luz sobre la celda se produce entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de la celda un voltaje, el cual es medido junto con la salida de corriente (Fig. 15). El rango del voltaje debe incluir el voltaje en el cual la corriente es cero (voltaje de circuito abierto,  $V_{OC}$ ) y 0 V, en el cual se mide la corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ). La curva corriente-voltaje resultante usualmente se la denomina como curva I-V.

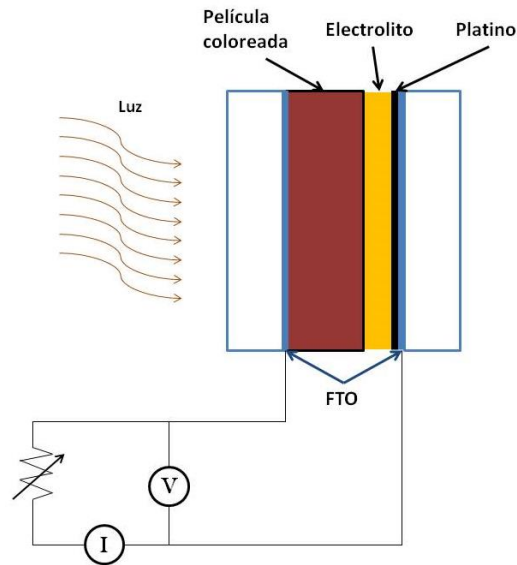


Fig. 15. Esquema de la disposición de la celda para la obtención de datos de la curva I-V.

La eficiencia de una celda solar,  $\eta$ , viene dada por:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{(IV)_{\max}}{P_{in}} \quad (2)$$

donde  $P_{in}$  es la potencia de luz incidente y  $P_{max}$  es la potencia máxima de salida de la celda solar a esa intensidad de luz. Para describir la eficiencia de la celda solar en términos de  $V_{OC}$  y  $I_{SC}$ , se introduce una cantidad llamada *factor de forma* (FF) que relaciona  $P_{max}$  con  $V_{OC}$  y  $I_{SC}$ :

$$ff = \frac{(IV)_{\max}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (3)$$

Entonces la eficiencia puede escribirse como:



$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot ff}{P_{in}} \quad (4)$$

El factor de forma es un valor entre 0 y 1 que describe la forma de la curva  $I$ - $V$ , un valor alto indica una forma rectangular más preferible.

La *eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente* (IPCE), algunas veces llamado también *eficiencia cuántica externa* de la celda solar, describe cuántos de los fotones incidentes a una determinada longitud de onda son convertidos en corriente:

$$IPCE(\lambda) = \frac{I_{SC}(\lambda)}{q\Phi(\lambda)} = \frac{hc}{q} \cdot \frac{I_{SC}(\lambda)}{\lambda \cdot P_{in}(\lambda)} \quad (5)$$

donde  $I_{SC}$  es la corriente de corto circuito,  $\Phi$  el flujo de fotones,  $P_{in}$  la potencia de luz a cierta longitud de onda  $\lambda$ ,  $q$  la carga elemental, y  $h$  y  $c$  la constante de Planck y la velocidad de la luz respectivamente. A partir de esta expresión puede deducirse también la corriente de corto circuito de la celda solar por medio de la integración sobre el producto del IPCE y el espectro solar AM 1.5.

$$J_{SC} = \int IPCE(\lambda)q\Phi_{ph,AM1.5}(\lambda)d\lambda \quad (6)$$

Donde  $\Phi_{ph,Am1.5}$  es el flujo de fotones de AM1.5 en la longitud de onda  $\lambda$ .

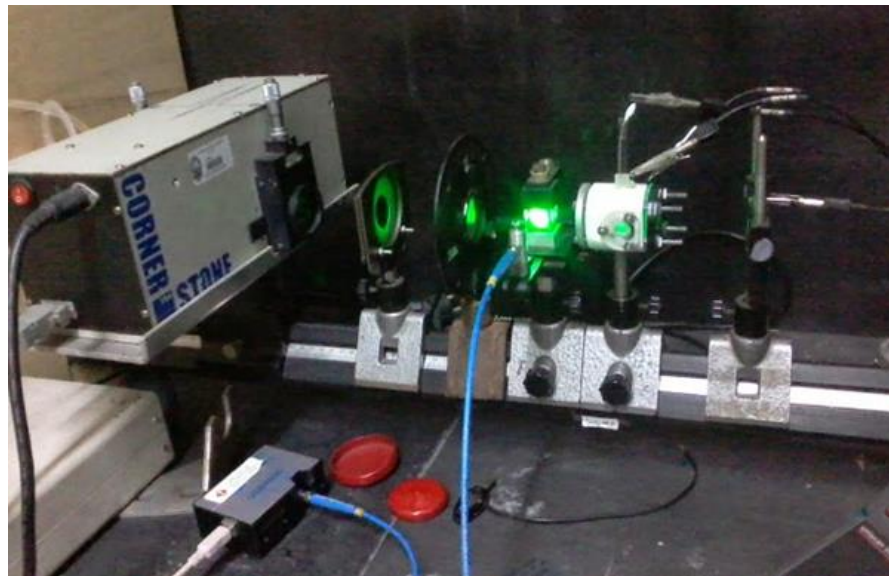


Fig. 16. Equipo experimental utilizado para la obtención de los espectros IPCE de las celdas solares fabricadas.

El equipo IPCE utilizado (Fig. 16) estuvo conformado por una lámpara de xenón de potencia de 1000W del fabricante Oriel Instruments acoplada a un monocromador modelo Cornerstone del mismo fabricante. La potencia de la luz incidente sobre la muestra fue medido con un espectrofotómetro modelo USB4000 UV-VIS del fabricante Oceans Optics, y las mediciones típicamente se realizan en longitudes de onda entre 400 nm y el umbral de absorción del colorante, que es de alrededor de 700nm, en intervalos de 20 nm.

### 2.2.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La espectroscopia de impedancias es una potente herramienta utilizada para resolver los procesos de transferencia electrónica que ocurren en la operación de la CSSC. La CSSC puede ser modelada usando el modelo de línea de transmisión [36] de la Figura 17. Aquí,  $r_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga de los procesos de recombinación  $\text{TiO}_2/I_3^-$  en el electrolito,  $c_\mu$  es la capacitancia química de la película de  $\text{TiO}_2$ ,  $r_t$  es la resistencia del transporte de los electrones en el  $\text{TiO}_2$ ,  $Z_d$  es el elemento Warburg que representa la difusión del  $I_3^-$  en el electrolito;  $R_{Pt}$  y  $C_{Pt}$  son la resistencia de transferencia de carga y capacitancia de doble capa, representado por un elemento de fase constante (CPE), en el contraelectrodo de Platino;  $R_{TCO}$  y  $C_{TCO}$  son la resistencia de transferencia de carga y la correspondiente capacitancia de doble capa en la interfaz expuesta FTO/electrolito;  $R_{CO}$  y  $C_{CO}$  son la resistencia y capacitancia del contacto FTO/ $\text{TiO}_2$ ; y  $R_s$  es la resistencia en serie del FTO.

Son ya conocidas las impedancias de una resistencia  $R$  ( $Z_R$ ) y un condensador  $C$  ( $1/j\omega C$ , con  $j = \sqrt{-1}$ ). Sin embargo, debido a que no todos los procesos de la CSSC siguen idealmente los patrones de los elementos comunes, se recurren a otros elementos como son el Elemento de Fase Constante (CPE) y la resistencia de Warburg. La impedancia de un CPE usualmente se utiliza para modelar sistemas de doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/electrolito y está definida por:

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \quad (7)$$

Donde  $Q$  es la capacitancia y  $n$  su correspondiente índice. Nótese que si  $n = 1$ , la impedancia sería la de un condensador.

La impedancia Warburg es utilizada para el modelamiento de la difusión de las especies redox en el electrolito hacia y desde la superficie del electrodo. Está definida por:

$$Z_w(\omega) = \sqrt{\frac{2}{j\omega}} \sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \quad (8)$$

El coeficiente  $\sigma$  está en función de las concentraciones de las especies oxidantes y reductoras, así como de sus respectivos coeficientes de difusión.

Por otro lado, el tiempo de respuesta para la recombinación, generalmente llamado *tiempo de vida del electrón*, se compone de la resistencia de recombinación y capacitancia del  $\text{TiO}_2$ .

$$\tau_n = R_{\text{TiO}_2} C_\mu \quad (9)$$

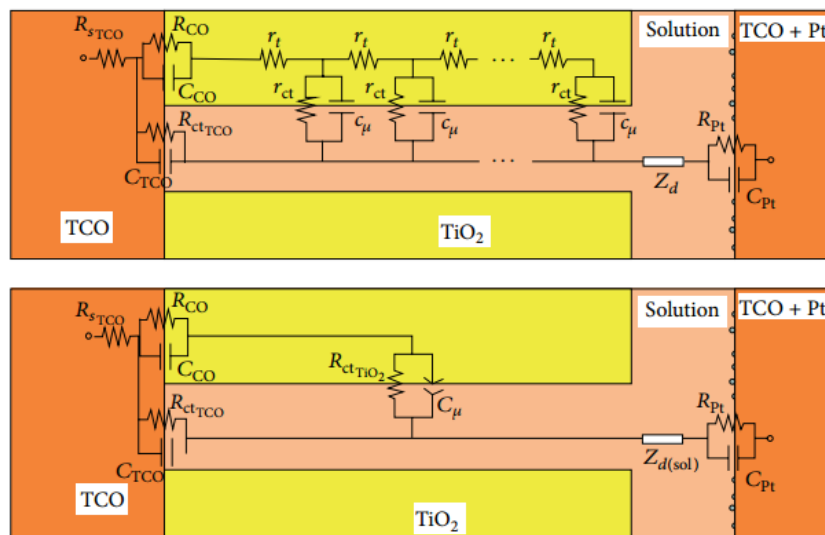


Fig. 17. Modelo de línea de transmisión usado para ajustar los datos de impedancia de una CSSC completa. [36].

Los espectros típicos de impedancia de una CSSC está conformado por un diagrama de Nyquist ( $Z'$  vs.  $Z''$ ), la cual muestra tres semicírculos en el plano complejo y por un diagrama de Bode ( $f$  vs.  $\theta$ , ó,  $f$  vs.  $Z''$ ) con tres picos distintos. Estos semi-

círculos han sido asignados a procesos de transferencia de carga correspondientes como resultado de distintos enfoques teóricos y experimentales [43, 44, 45]. Yendo en el orden decreciente de las frecuencias, el primer semicírculo corresponde al proceso de transferencia de carga en las interfaces Pt/electrolito y FTO/electrolito con una frecuencia característica  $\omega_{CE}$ , el segundo semicírculo central corresponde a la difusión del electrón en la película de  $\text{TiO}_2$  y a la reacción de retorno del electrón con las especies oxidadas redox en el interfaz  $\text{TiO}_2$ /electrolito, y el tercer semicírculo corresponde a la difusión de  $\text{I}_3^-$  en el electrolito con una frecuencia característica  $\omega_D$ . La frecuencia característica para el transporte o difusión del electrón ( $\omega_d$ ) aparece en la región de alta frecuencia del semicírculo central, mientras que la frecuencia pico  $\omega_k$  del semicírculo corresponde a la reacción de retorno del electrón.

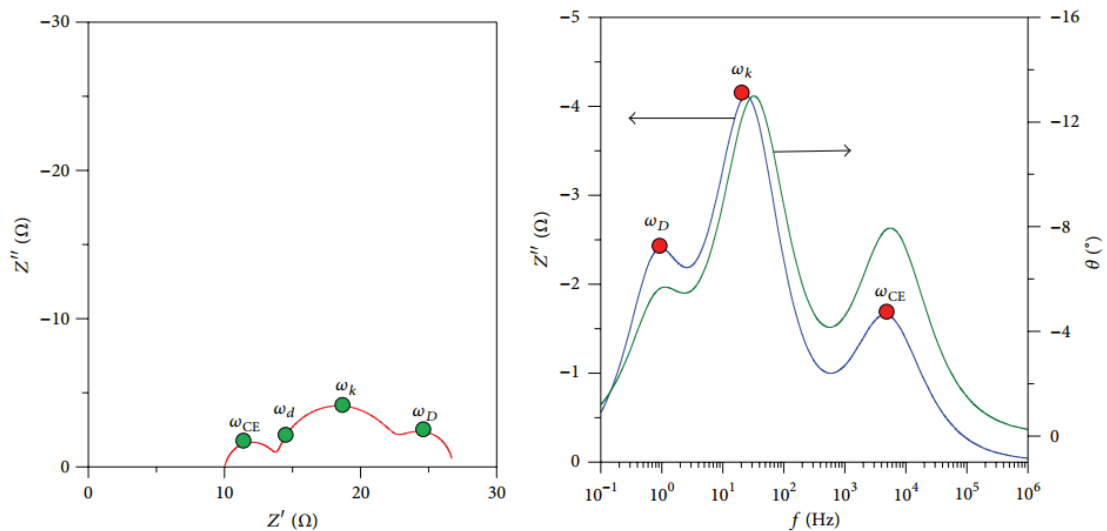


Fig. 18. Típicos espectros de impedancia de una CSSC presentadas en un diagrama de Nyquist en el plano complejo (izquierda) y un diagrama de Bode tanto para la parte imaginaria como para la fase (derecha) [37].

Los espectros de Impedancia Electroquímica de las celdas solares preparadas fueron obtenidas por medio de un potenciostato PGSTAT 10 de Autolab tomadas bajo la iluminación de una lámpara de Xenon Oriel de 150W con un filtro AM 1.5 como fuente de luz. Las medidas fueron tomadas en el Laboratorio de Nanotecnología y Energía Solar de la Universidad de Campinas, Brasil.

# RESULTADOS EXPERIMENTALES

## 1. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los electrodos preparados fueron analizados por medio de difracción de rayos X con el fin de averiguar si se vio afectada su estructura luego de la agregación del  $\text{MgCl}_2$  y posterior tratamiento térmico, y alguna evidencia de la formación de óxido de magnesio, para ello se tomó una muestra con la mayor cantidad de  $\text{MgCl}_2$  presente (4mM) dado que se tratan de cantidades muy pequeñas. La Figura 19 muestra los patrones de difracción obtenidos y en ella se pueden observar los picos de difracción tanto de la anatasa como del rutilo, ambas fases presentes en el P25, además de algunos picos correspondientes al sustrato conductor FTO ( $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ ) sobre el cual fue depositada la película de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, luego de la agregación del  $\text{MgCl}_2$  no aparecen los picos del  $\text{MgO}$  y el patrón de difracción en general no sufre mayor variación.

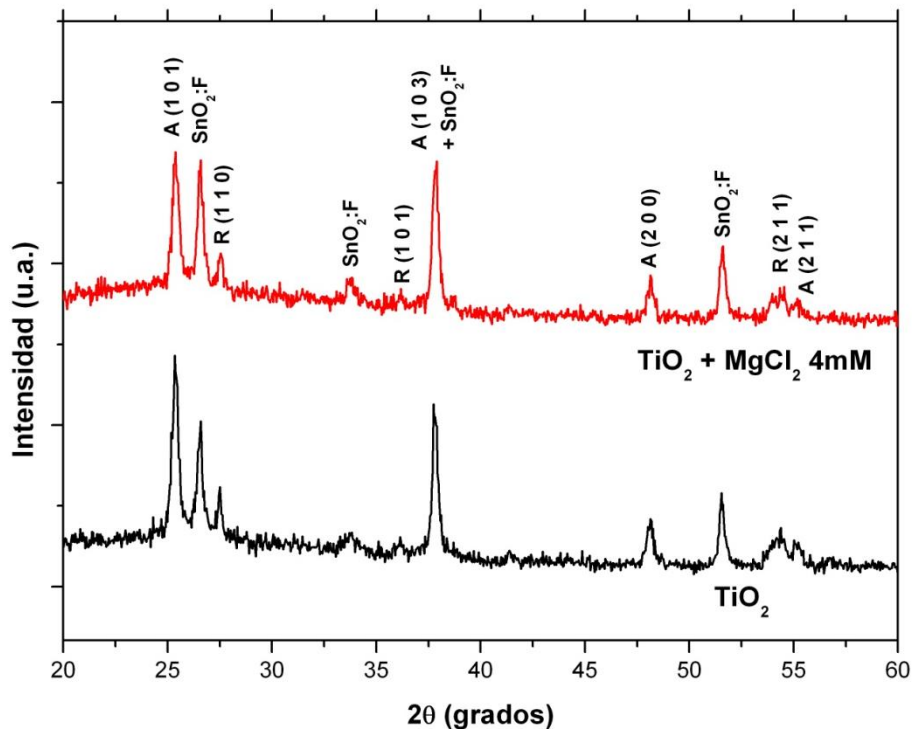


Fig. 19. Patrones de difracción de rayos X de los electrodos preparados por el método de Dr. Blade con sólo  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2 + 4\text{mM}$  de  $\text{MgCl}_2$ . A: anatasa, R: rutilo.

Se verifica entonces que la incorporación de una pequeña cantidad de  $\text{MgCl}_2$  no afectó la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, la ausencia de los picos de óxido de magnesio puede deberse, además de la pequeña cantidad con la que se trabajó, a que el óxido de magnesio que se forma sobre el dióxido de titanio se encuentre aún en una forma amorfa. La cristalización del óxido de magnesio probable-

mente no se completó debido a que la temperatura de sinterización no fue la más idónea, esto de acuerdo a la bibliografía [38, 39]. Se debe mencionar que las películas no fueron sometidas a temperaturas mayores a los 450°C para evitar deformaciones en el sustrato conductor y alguna alteración en la estructura cristalina de la película.

## **2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA**

La figura 20 muestra la morfología de la superficie de las películas fabricadas a partir de la suspensión de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  4mM. Tal como se puede observar las partículas, las cuales tienen un tamaño aproximado de hasta 50 nm, se encuentran interconectadas unas con otras formando así una red nanoporosa. Esto, a pesar de que pueden detectarse algunas aglomeraciones. Desde luego, por tratarse de imágenes que sólo cubren una parte muy pequeña de toda la muestra, no se puede decir que son representativas de toda la película. Sin embargo, a primera vista, no se observan diferencias específicas entre una y otra muestra. Ambas morfologías son similares y se espera lo mismo de las otras muestras por la poquísima cantidad de cloruro de magnesio incorporada.

El óxido de magnesio presente en las películas no puede ser detectada a simple vista por medio de una imagen SEM. Por ello, se recurre al análisis por espectroscopía de dispersión de energía (EDS). La Figura 21 muestra un mapeo de elementos EDS realizada a la película fabricada a partir de la suspensión de  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  4mM. Aquí ya puede identificarse el magnesio esparcido en toda la película, aunque tuvo que hacerse una ampliación de la imagen. El elemento que prevalece y cubre casi toda la imagen es el Oxígeno, proveniente tanto del dióxido de titanio como del óxido de magnesio. El titanio, en comparación con el magnesio, casi no se distingue. Esto debido a la diferencia de sus estructuras. En la estructura tetragonal del  $\text{TiO}_2$  hace que el ion  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentra rodeado de oxígenos  $\text{O}^{2-}$ , mientras que en la estructura cúbica del  $\text{MgO}$  ambos elementos se distribuyen de forma similar.

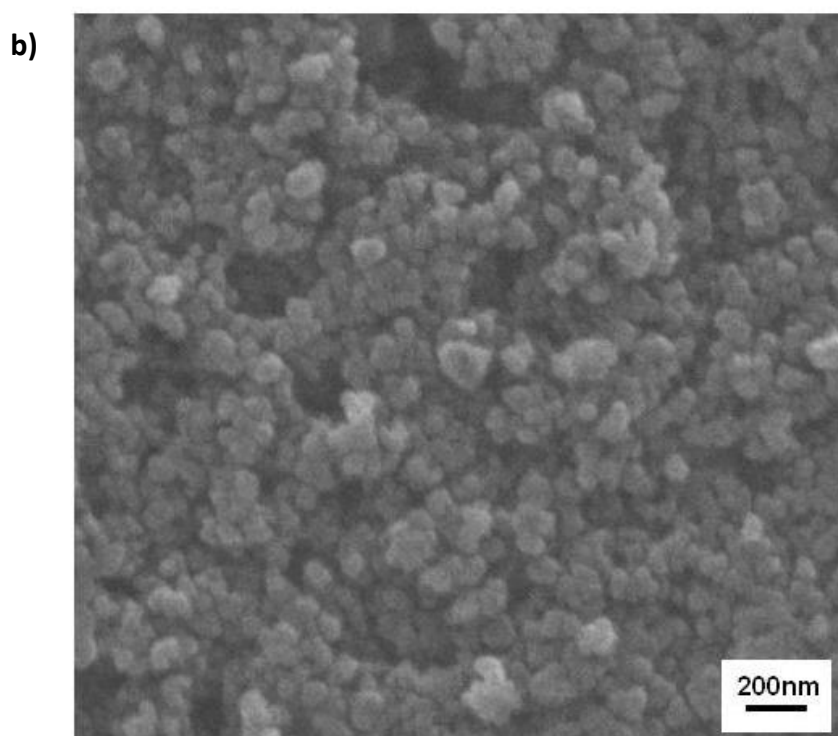
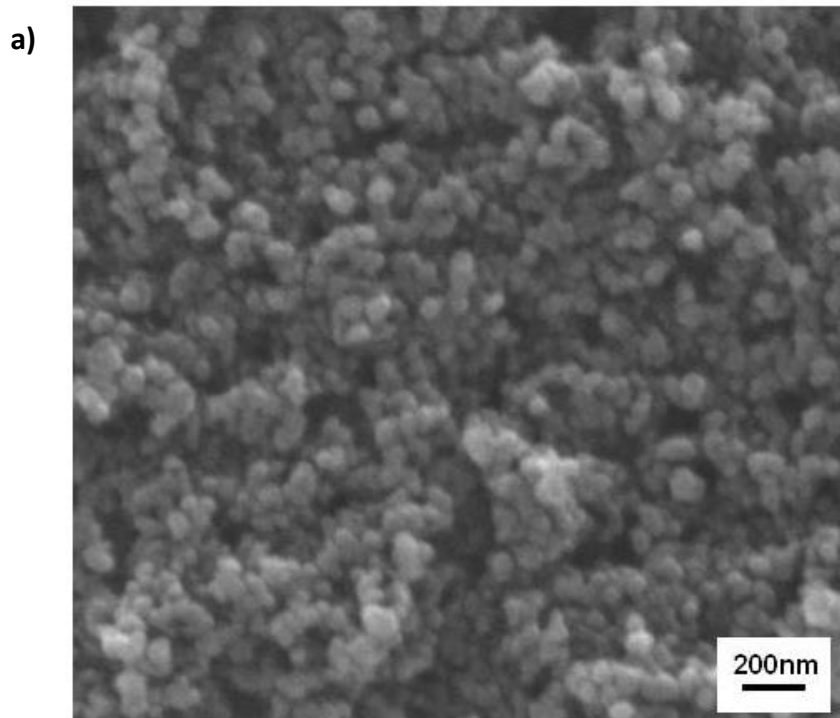


Fig. 20. Imágenes SEM de las películas mesoporosas fabricada a partir de la suspensión de (a)  $\text{TiO}_2$  y (b)  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  4mM.



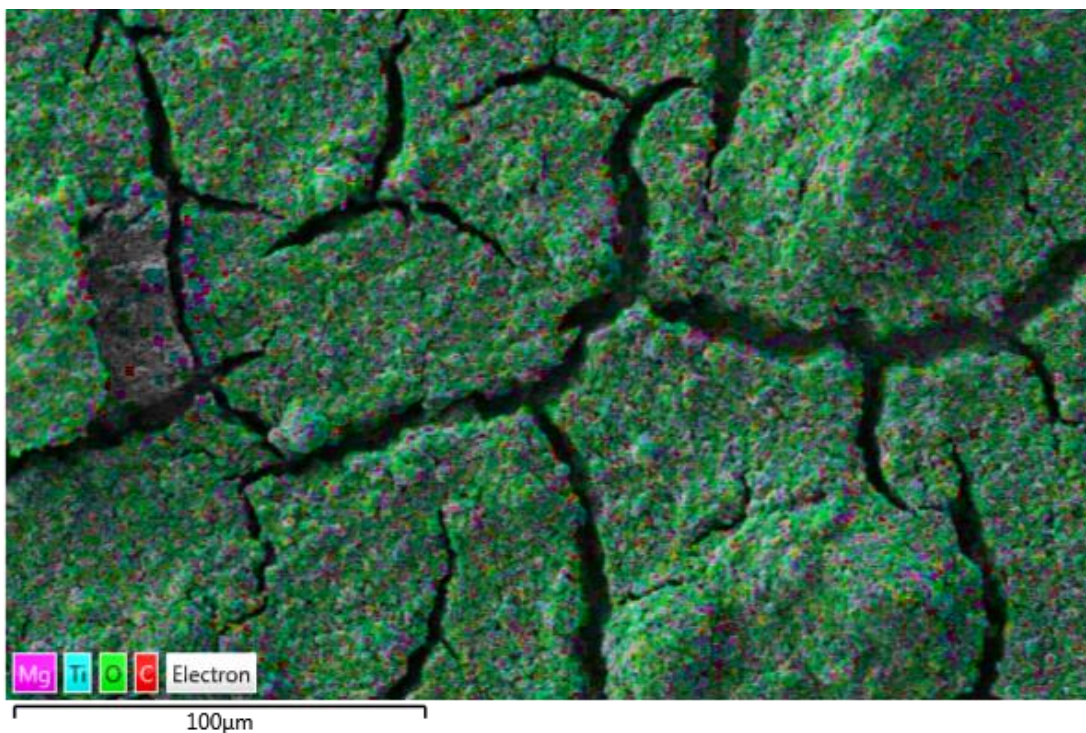


Fig. 21. Mapeo EDS de elementos presentes en la película fabricada a partir de la suspensión de  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  4mM. Cada elemento se encuentra identificado con su color correspondiente.

### 3. ESPECTROSCOPIA UV – VISIBLE

Con el fin de investigar la cantidad de colorante absorbido por los electrodos fabricados, se llevaron a cabo medidas de espectro UV-Visible cuyos resultados se muestran en la Figura 22. Para esto, los electrodos coloreados fueron sumergidos en una solución de NaOH 0.25M para desorber el colorante absorbido y proceder luego con la caracterización. Para una mayor precisión, no se consideró la muestra con menor cantidad de MgO dado que los cambios serían casi imperceptibles y estaría sujeto a errores. Los espectros obtenidos muestran claramente los picos de absorción característicos del colorante N719 ubicados a 370 y 500nm [40], aproximadamente, cuando se encuentra en solución acuosa de NaOH. Comparadas con la celda de  $\text{TiO}_2$  pura, los electrodos con las superficies modificadas muestran un ligero incremento en las intensidades de absorción, lo cual implica leves mejoras en la absorción del colorante.



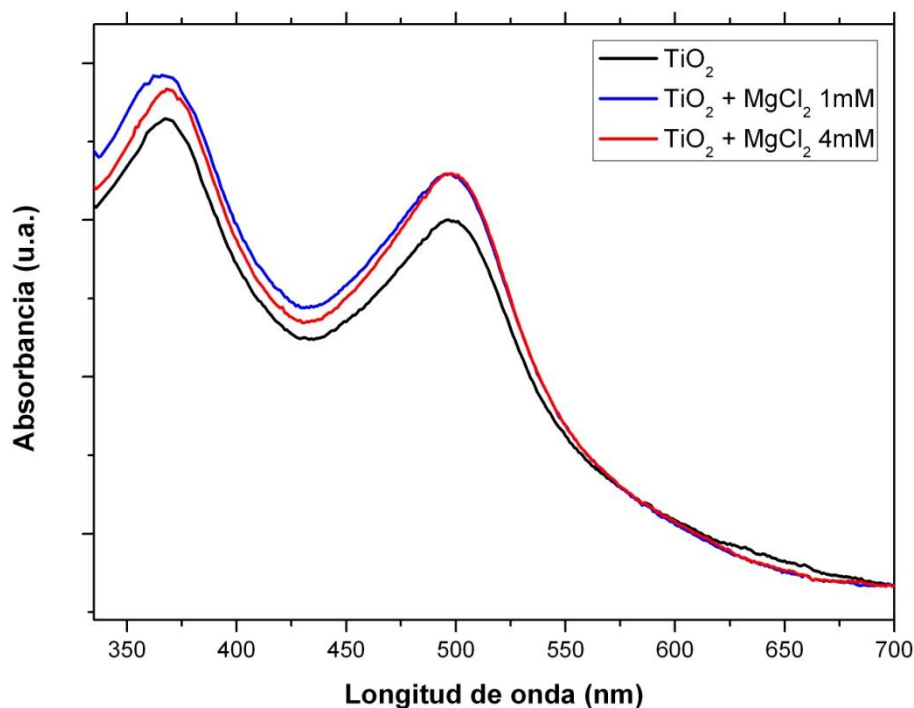


Fig. 22. Espectro de absorción del colorante N719 desorbido en solución acuosa de NaOH 2.5M a partir de los electrodos fabricados con distintas cantidades de MgCl<sub>2</sub>.

La carga de colorante de los electrodos fue calculada usando la Ley de Beer (Ecuación 6) a partir de una curva de calibración. Para esto se prepararon 4 soluciones de colorante N719 a 0.05mM, 0.1mM, 0.2mM y 0.3mM, y se midieron los valores de absorbancia. El punto tomado como referencia fue a 370 nm en donde se encuentran los picos máximos de los espectros y en donde se puede observar mejor la gradualidad de los ligeros aumentos en la absorción. Con los datos obtenidos se ajustó la curva lineal de calibración que se muestra en la Figura 23, para luego obtener los datos de carga de colorante que se muestran en la Tabla 3.

Los datos de carga de colorante, correspondientemente con los espectros de absorción, señalan, en efecto, una leve mejoría en la absorción de colorante con la incorporación del óxido de magnesio. El electrodo preparado con MgCl<sub>2</sub> 1mM presenta la máxima carga de colorante alcanzada conteniendo, según los datos obtenidos,  $9.97 \times 10^{14}$  moléculas de colorante adicionales con respecto al electrodo de TiO<sub>2</sub> puro, representando un aumento del 1.3%.

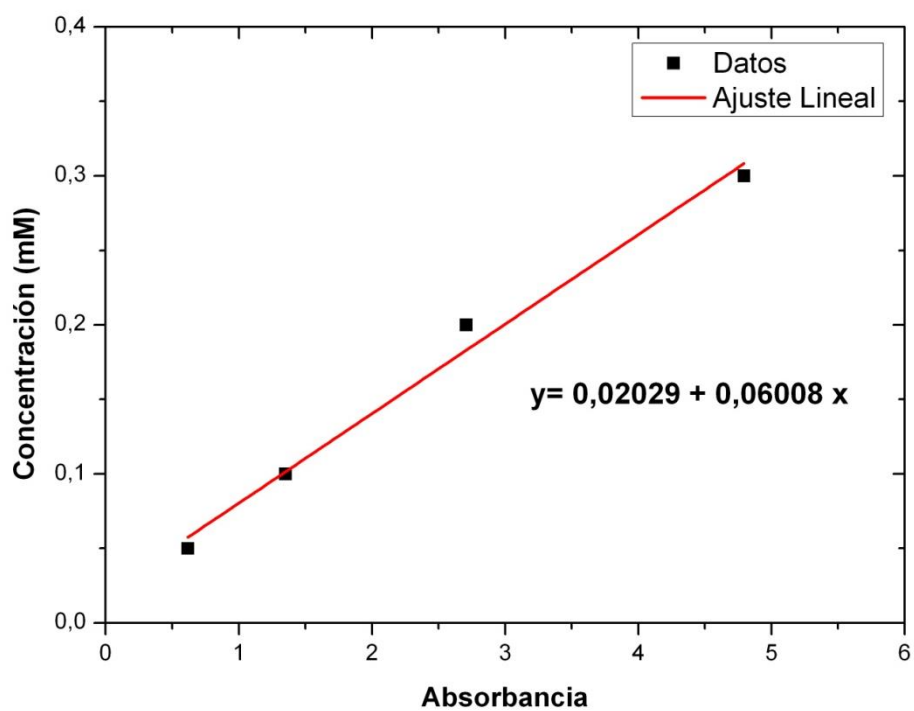


Fig. 23. Curva de calibración para la obtención de los datos de carga de colorante.

Tabla 3. Cantidades de colorante absorbido estimados a partir de los espectros de absorción obtenidos de los colorantes desorbidos de los electrodos.

Electrodo	Cantidad de colorante absorbido		
	(mol)	(mg)	(moléculas)
TiO <sub>2</sub>	$1,2340 \times 10^{-7}$	0,1467	$7,4311 \times 10^{16}$
TiO <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> 1mM	$1,2505 \times 10^{-7}$	0,1486	$7,5308 \times 10^{16}$
TiO <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> 4mM	$1,2443 \times 10^{-7}$	0,1479	$7,4932 \times 10^{16}$

#### 4. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La Figura 24 representa las curvas típicas de voltametría cíclicas para los electrodos de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{MgO}$  obtenido a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV/s}$  en una solución  $0.1 \text{ M}$  de  $\text{KCl}$ . Como se puede observar, el potencial de los electrodos en la dirección negativa produce corrientes catódicas relativamente grandes al igual que en la dirección inversa en donde se producen corrientes anódicas, siendo estas corrientes mayores para el caso de los electrodos que contienen  $\text{MgO}$ . Esto demuestra la carga y descarga de electrones ocurrida en la interfaz anódica  $\text{TiO}_2/\text{electrolito}$ .

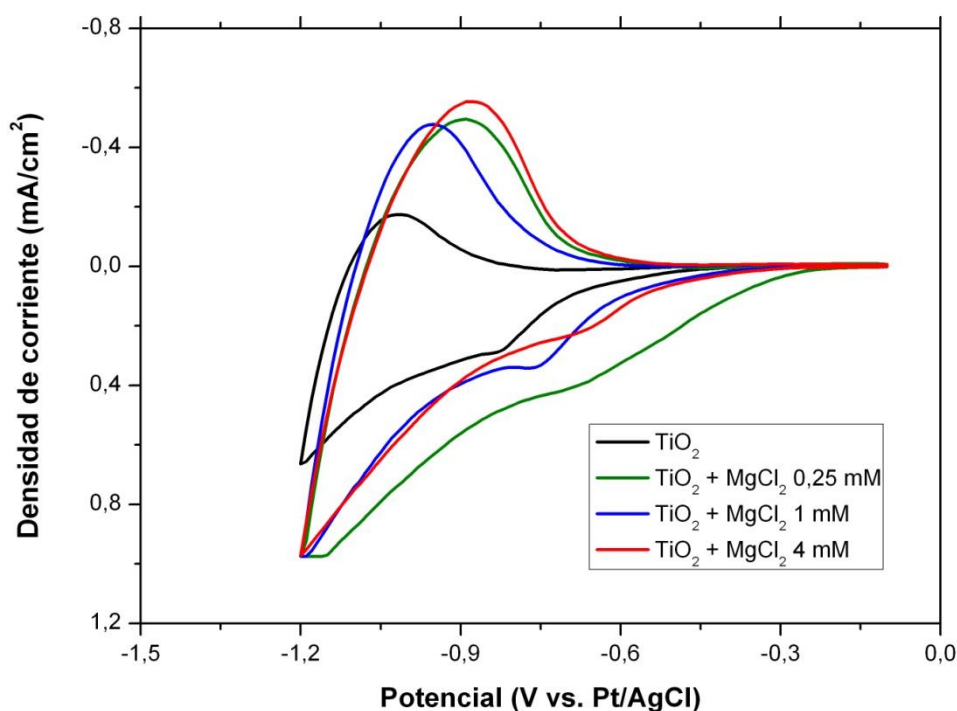


Fig. 24. Voltametría cíclica DC obtenida a una velocidad de barrido de  $0.05 \text{ V/s}$  de los electrodos de  $\text{TiO}_2$  preparados con distintas cantidades de  $\text{MgCl}_2$ .

Para el caso del electrodo preparado sólo con  $\text{TiO}_2$ , la corriente anódica comienza a fluir a  $-0.8 \text{ V}$ , mientras que en los casos de los electrodos preparados con  $\text{MgCl}_2$   $0.25$ ,  $1$   $4 \text{ mM}$ , la corriente anódica comienza a fluir a potenciales mayores de  $-0.59$ ,  $-0.62$  y  $0.55 \text{ V}$ , respectivamente, en comparación con el electrodo con sólo  $\text{TiO}_2$ . La presencia del óxido de magnesio ha inducido cambios en los potenciales de punto de inicio de la corriente catódica haciéndolos menos negativos. Esto indica que el límite de la banda de conducción de las superficies de  $\text{TiO}_2$  modificadas con  $\text{MgO}$  ha sufrido una variación tal que permite la producción de corriente a menores potenciales, lo

que implica una disminución en el fotovoltaje de la celda solar. Los pequeños picos que aparecen entre los potenciales de -0.9 y -0.6 V son característicos de las películas nanoestructuradas [41]. Estos picos han sido interpretados como productos del llenado reversible de los estados de superficie ubicados por debajo del límite de la banda de conducción [42], lo cual promueve la conductividad de los electrodos.

## 5. CURVAS CARACTERISTICAS J-V e IPCE

Las celdas solares fabricadas con la incorporación de distintas cantidades de  $\text{MgCl}_2$  respondieron con las curvas J-V (densidad de corriente vs. Voltaje) mostradas en la Figura 25. Las eficiencias obtenidas por cada una de las celdas se encuentran resumidas en la Tabla 4, en donde también se muestran los parámetros más relevantes como son la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y el factor de forma. (FF). Estos mismos valores son mostrados en la Figura 26 en donde se resalta su variación con respecto a la cantidad de  $\text{MgCl}_2$  agregada a la suspensión de  $\text{TiO}_2$ .

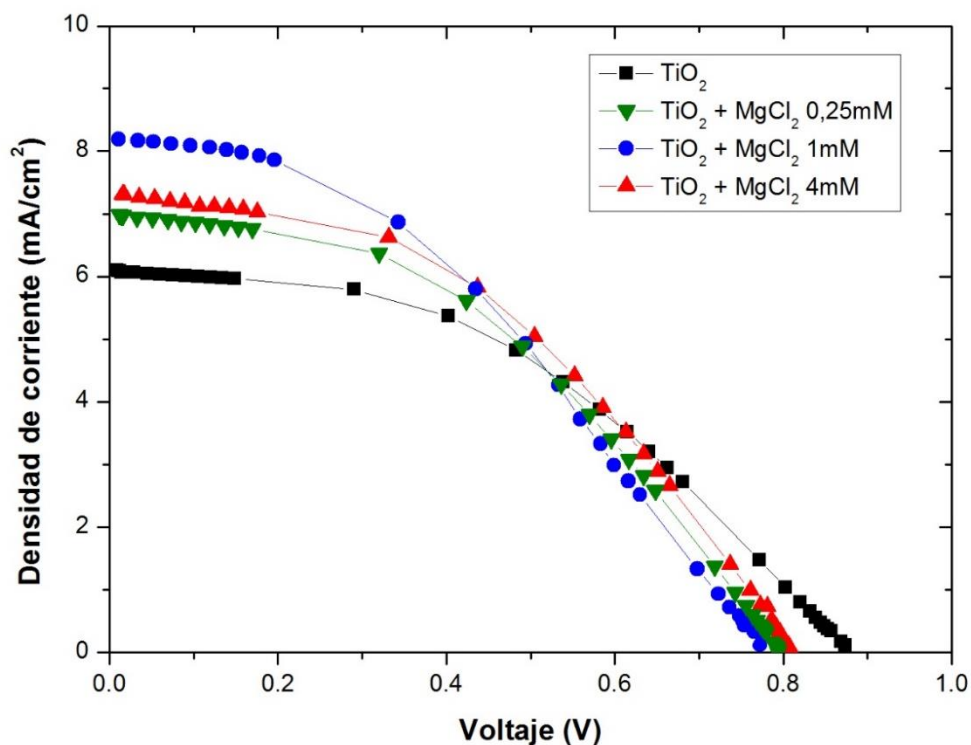


Fig. 25. Curvas corriente-voltaje de las celdas solares obtenidas con la adición de distintas cantidades de  $\text{MgCl}_2$  a la suspensión de  $\text{TiO}_2$ . La intensidad de la luz durante los experimentos fue de  $1000\text{W}/\text{m}^2$ .

Tabla 4. Principales parámetros obtenidos de las curvas I-V de la Fig. 25.

Electrodo	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
TiO <sub>2</sub> (P25)	0.87	6.06	0.44	2.32
TiO <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> 0.25mM	0.79	6.99	0.43	2.39
TiO <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> 1mM	0.78	8.43	0.40	2.55
TiO <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> 4mM	0.81	7.30	0.43	2.44

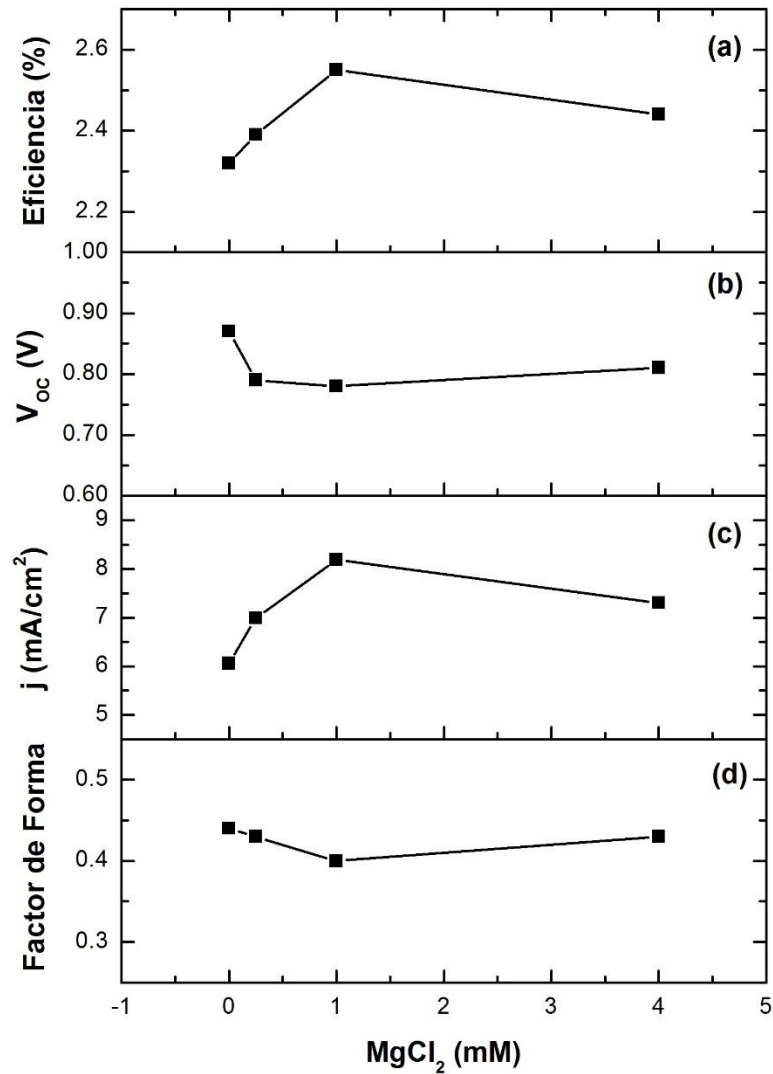


Fig. 26. (a) Eficiencia, (b) voltaje de circuito abierto, (c) densidad de corriente de corto circuito y (d) factor de forma de las celdas preparadas con distintas cantidades de MgCl<sub>2</sub>.

Tal como se puede observar, la mejor eficiencia fue lograda con la agregación de 1mM de  $MgCl_2$  obteniéndose un valor de 2.55 %. Esta misma muestra obtuvo la mejor densidad de corriente con  $8.43 \text{ mA/cm}^2$ . La agregación de una mayor (4mM) o menor (0.5mM) cantidad de  $MgCl_2$  no contribuyó a lograr mejores valores de densidad de corriente y eficiencia, esto puede notarse en las similares tendencias de ambos parámetros. El voltaje de circuito abierto muestra una reducción en las celdas preparadas con  $MgCl_2$ , y en estas condiciones no presenta mayores variaciones. El factor de forma tampoco presenta variaciones significantes a excepción de la celda preparada con 1 mM de  $MgCl_2$  en el que se redujo hasta 0.40, debido a esto, el aumento de la eficiencia de dicha celda no fue significativo.

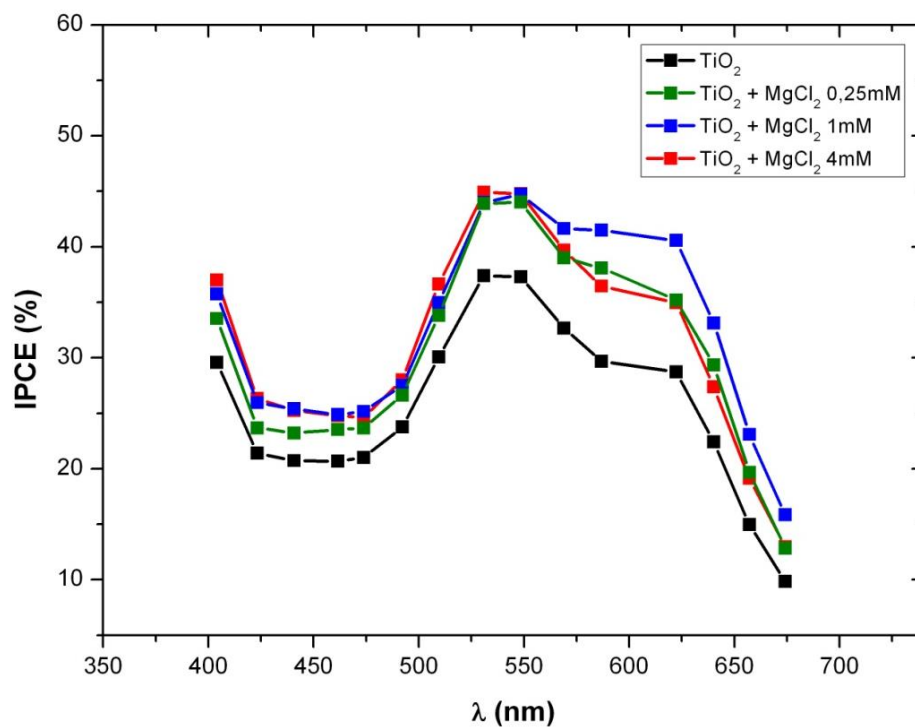


Fig. 27. Espectro IPCE de las celdas preparadas con  $TiO_2$  con la adición de  $MgCl_2$  a 0.25, 1 y 4 mM.

La Figura 27 muestra la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE) en función de la longitud de onda de iluminación para las celdas obtenidas usando distintas cantidades de  $MgCl_2$ . Se observa que las celdas preparadas con  $MgCl_2$  presentan mejores eficiencias en comparación con el electrodo preparado únicamente con  $TiO_2$ . Sus curvas presentan valores muy parecidos hasta llegar al punto máximo ubicado aproximadamente a 548 nm con un valor IPCE de 0.45. Pasado este punto, la curva que sobresale es la correspondiente a la celda preparada con 1 mM de

MgCl<sub>2</sub>. En este sentido, las curvas IPCE se corresponden bien con los valores obtenidos de densidad de corriente mostrados en la Figura 25, en concordancia con la Ecuación (6).

## 6. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La Figura 28 muestra los espectros de impedancia electroquímica obtenidas experimentalmente para las celdas preparadas con TiO<sub>2</sub> y con TiO<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> 1mM. Las curvas fueron ajustadas de acuerdo al circuito equivalente mostrado en la Figura 30 utilizando el software ZView Versión 2.9. Las curvas resultantes se pueden observar en la Figura 29 con imágenes tomadas del mismo programa. Los principales parámetros calculados por medio del ajuste mencionado se muestran en la Tabla 5.

Se pueden observar claras diferencias entre ambos espectros. Para el caso del TiO<sub>2</sub>, se observan los tres semicírculos (si bien el tercero es apenas notorio), mientras que para el caso del electrodo con TiO<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> 1 mM, se observan sólo dos, ya no se aprecia el elemento Warburg de difusión en el electrolito, indicando que el potencial con el que fueron tomadas las medidas de impedancia no fue el suficiente para poder apreciar dicha semicircunferencia. Como para este último caso la resistencia de difusión iónica no es lo suficientemente considerable, se puede decir que hubo un mayor movimiento de las especies electrolíticas durante el transporte de cargas. Los cambios en los espectros de impedancias son traducidos por los valores obtenidos en la Tabla 5. La resistencia en serie del FTO es el único parámetro que permanece casi invariable pues se utilizó el mismo sustrato conductor en ambas celdas. Luego, todos los otros parámetros sufrieron variaciones, las cuales, están relacionadas entre sí. La diferencia entre los componentes de ambas celdas sólo se encuentra en la película de TiO<sub>2</sub>, por lo que debemos fijar nuestra atención en los parámetros de resistencia de difusión del electrón en la película y la capacitancia química del TiO<sub>2</sub>. Se observa que el primero redujo su valor mientras que, a la par, el segundo tuvo un incremento. Estos cambios guardan una relación directa con el potencial electroquímico de los electrones, el cual se vio afectado por la incorporación del óxido de magnesio en la red nanoporosa. El tiempo de vida del electrón, calculado a partir de los parámetros antes mencionados, sufrió una disminución de 15.95 a 6.82 ms, lo que habla de recombinaciones precisamente en la interfaz TiO<sub>2</sub>/electrolito.

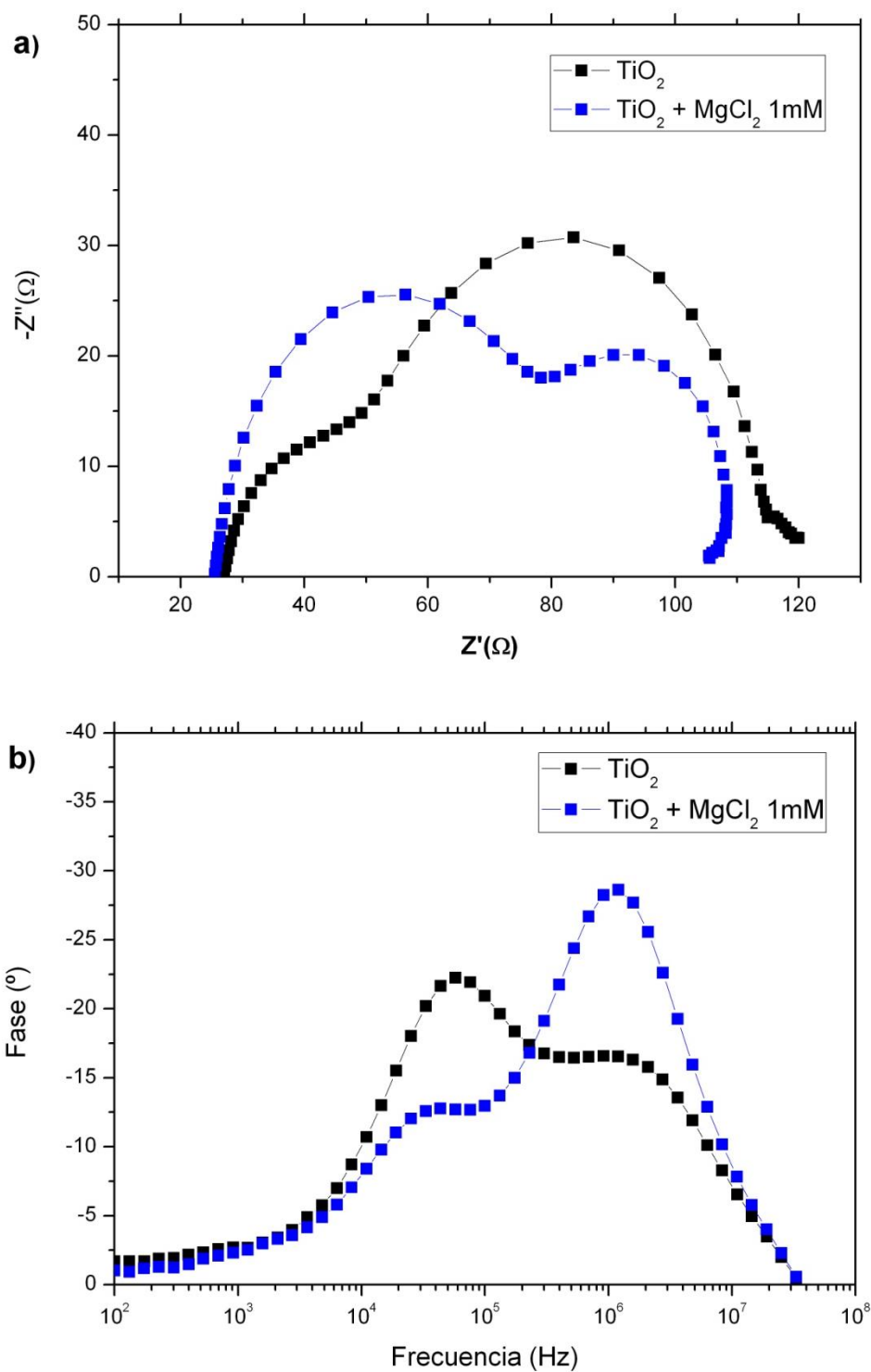


Fig. 28. Espectros de Impedancia Electroquímica representados en los diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) para las celdas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  1mM.



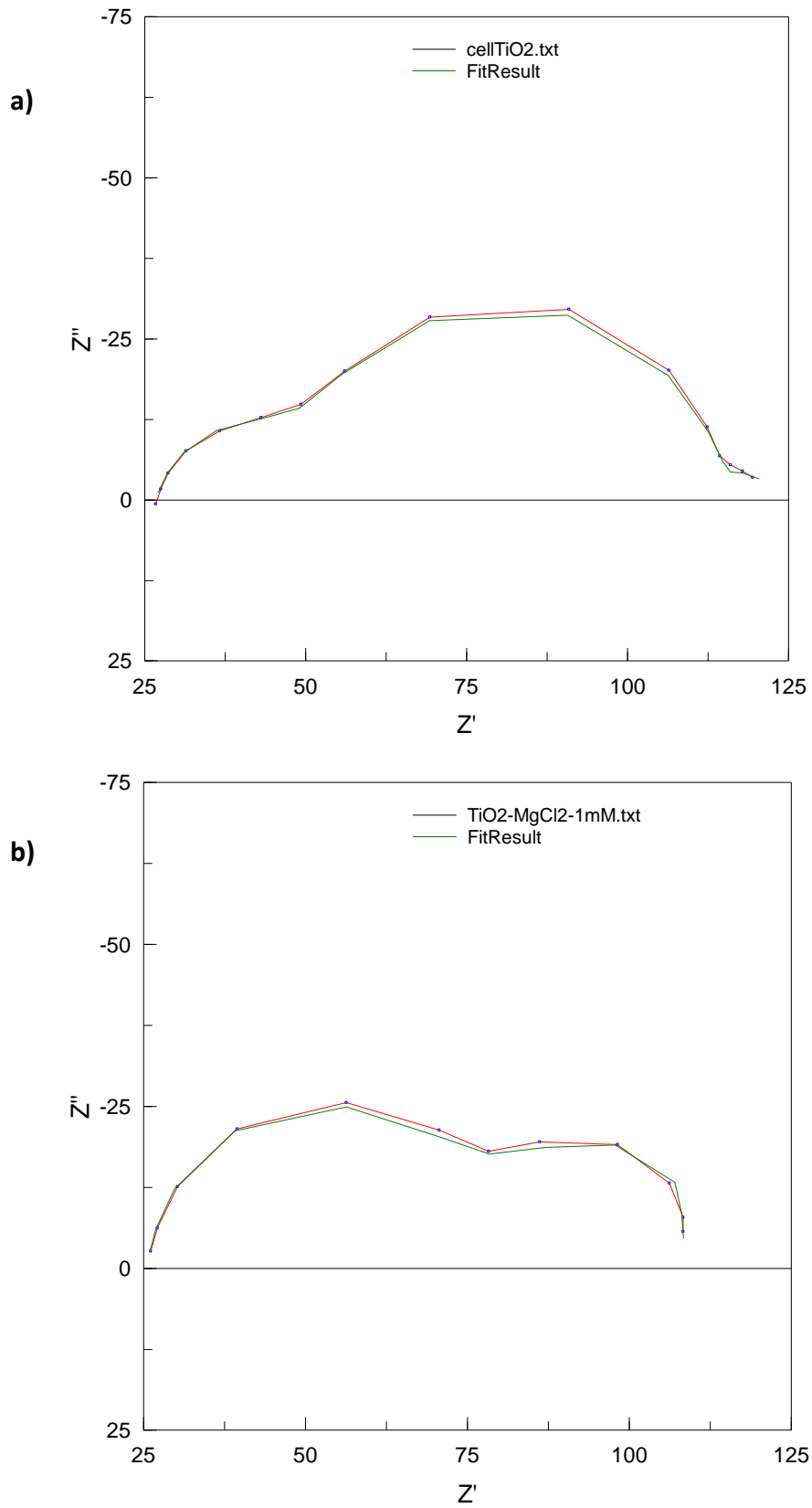


Fig. 29. Resultado de los ajustes realizados con el programa ZView a los espectros de impedancia de las celdas de (a)  $\text{TiO}_2$  y de (b)  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  1mM.

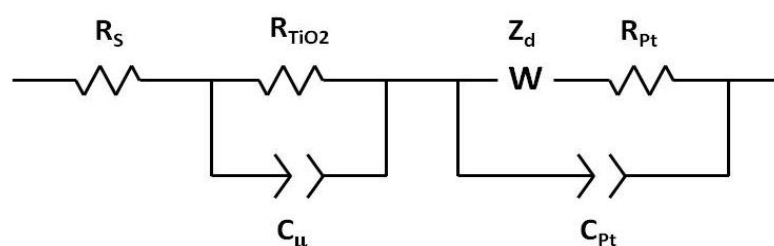


Fig. 30. Circuito equivalente utilizado para ajustar los espectros de impedancia de las CSSC fabricadas.

Tabla 5. Principales parámetros obtenidos por medio del ajuste de los espectros de impedancia.

Descripción	Parámetros	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub> 1mM
Resistencia en serie del sustrato conductor	$R_S$	26.82 $\Omega$	25.66 $\Omega$
Resistencia de transferencia de carga en el contraelectrodo.	$R_{Pt}$	23.85 $\Omega$	48.49 $\Omega$
CPE para la capacitancia en la interfaz Pt/electrolito	$C_{Pt}$	24.4 $\mu\text{F}$	7.3989 $\mu\text{F}$
Indice CPE para la capacitancia en la interfaz Pt/electrolito	$n_{Pt}$	0.84	0.95
Resistencia de difusión del electrón a través del TiO <sub>2</sub>	$R_{TiO_2}$	63.68 $\Omega$	42.83 $\Omega$
CPE correspondiente a la capacitancia química del TiO <sub>2</sub>	$C_\mu$	107.05 $\mu\text{F}$	372.4 $\mu\text{F}$
Indice CPE correspondiente a la capacitancia química del TiO <sub>2</sub>	$n_\mu$	0.92773	0.82461
Resistencia de difusión iónica en el electrolito	$Z_d$	7.755 $\Omega$	-
tiempo de vida del electrón	$\tau_n$	15.95 ms	6.82 ms

## DISCUSION DE RESULTADOS

### 1. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS

La microscopía electrónica de barrido practicada sobre los electrodos fabricados (Fig. 20) demostró, en efecto, su conformación como red nanoporosa, conteniendo partículas esferoides de 50 nm de tamaño, aproximadamente. El método de fabricación empleado logró ubicar el óxido de magnesio en una forma dispersa y, se podría decir, homogénea en toda la red nanoestructurada de  $\text{TiO}_2$ , tal como lo muestra el mapeo EDS de la Figura 21. Sin embargo no se pueden descartar la presencia de aglomeraciones ni de fases amorfas del óxido de magnesio debido a que no hay presencia de su fase cristalina en los difractogramas de rayos X de la Figura 19 si bien se puede alegar la poca cantidad empleada de su precursor, el  $\text{MgCl}_2$ .

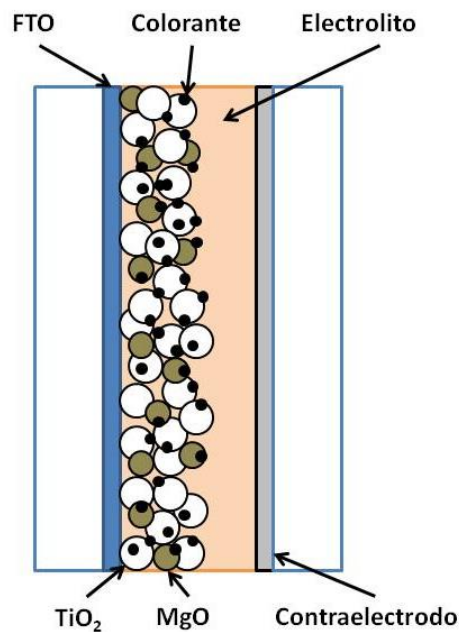


Fig. 31. Ilustración de la posición aleatoria de las moléculas de colorante en la red nanoporosa de  $\text{TiO}_2$  con MgO.

Las partículas adicionales de MgO incluidas en la red nanoporosa del  $\text{TiO}_2$  permitieron una pequeña carga adicional de moléculas de colorante (Figura 31), tal como lo muestran los espectros de absorbancia de la Figura 22 y los datos de carga de la Tabla 3. Durante su formación se produjo la modificación de la superficie de tal manera que las moléculas de colorante encontraron más espacio para adherirse a las partículas de  $\text{TiO}_2$ . En este sentido, la incorporación del óxido de magnesio, resultó

ventajosa para una mejor recolección de la luz y una mayor cantidad de electrones inducidos.

La voltametría cíclica brindó datos importantes sobre la energética de las películas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con óxido de magnesio. Según se observa en la Figura 24, la presencia del óxido de magnesio indujo cambios, según la proporción utilizada de  $\text{MgCl}_2$ , en los puntos de inicio de la corriente catódica moviéndolos a potenciales más positivos. En principio, para una juntura perfecta de un semiconductor tipo n con un electrolito, la inyección de carga comenzará una vez que el cuasi nivel de Fermi alcance el borde inferior de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  [46]. Esto se puede afirmar con la premisa de que cualquier transferencia a través de la interfaz semiconductor/electrolito ocurre vía las bandas de energía. Para ilustrar esto se muestran los diagramas Gerisher de la Figura 32.

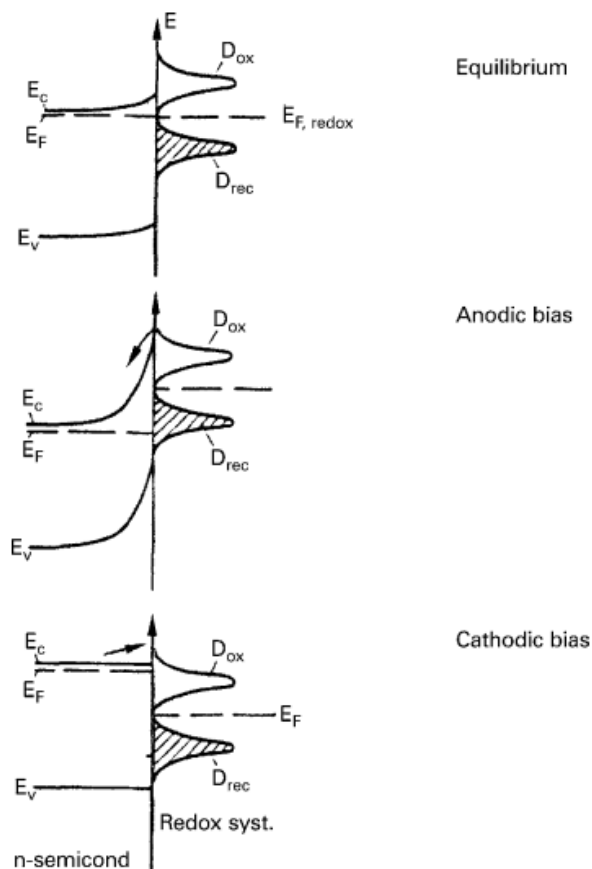


Fig. 32. Diagramas de energía para la interfaz de un semiconductor tipo n con un sistema redox para el paso anódico y catódico [47].

Debido al hecho de que la inyección de carga comienza a potenciales mayores para el caso de los electrodos que contienen el óxido de magnesio, se puede deducir la aparición de niveles electrónicos adicionales debajo del límite de la banda de conducción. Se debe señalar que en la película de  $\text{TiO}_2$  ya existen estos niveles los cuales deben su aparición a la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie [48]. Ahora bien, dado que la presencia del óxido de magnesio atenúa más este fenómeno, se puede decir que estas partículas de óxido de magnesio son los responsables directos, en cuya formación, debieron haber inducido más defectos en el  $\text{TiO}_2$  que permitieron la aparición de estos niveles electrónicos.

La relativa buena reversibilidad de los voltagramas sugiere que las corrientes producidas se deben principalmente a la carga y descarga de los electrones en la película nanoestructurada. A potenciales más negativos, la corriente fue mayor para los casos de los electrodos con óxido de magnesio. Basándonos en la mayor densidad de estados electrónicos producidos por la incorporación del óxido de magnesio, se produce una mayor concentración de electrones y, por tanto, mayores corrientes.

Así mismo, se detectó para cada voltagrama un pico característico en el sentido anódico cercano al punto "onset" desde donde se inicia la transferencia de cargas. Estos picos son atribuidos al llenado de los estados de superficie debajo de la banda de conducción [42]. Aunque también, su aparición ha sido discutida en términos de efectos de resistencia inducida [49]. De acuerdo a esta interpretación, la gran caída IR inicial en la película de  $\text{TiO}_2$  retrasa la aparición de la corriente hasta que la película comienza a conducir. Luego, una corriente máxima aparece como resultado del paso de la corriente retrasada a potenciales menos positivos. Ambas interpretaciones no son contradictorias dado que el llenado de los estados de superficie promueve la conductividad y viceversa.

## **2. FOTORESPUESTA DE LAS CELDAS SOLARES**

El comportamiento fotovoltaico de las celdas fabricadas, mostrado en las curvas J-V de la Figura 25, se puede resumir como una mejora en la fotocorriente de corto circuito y una disminución en el potencial de circuito abierto. La contraposición de estos dos factores resultó en una pobre mejora de la eficiencia de las celdas. Hemos discutido antes sobre el efecto que tuvo la presencia del óxido de magnesio en los niveles de energía de la película en general. Se hablo de niveles energéticos ubicados

debajo de la banda de conducción los cuales provocaron una variación en la concentración de portadores y por ende en el cuasi nivel de Fermi de la película. El voltaje  $V$  fotogenerado en una celda solar sensibilizada, tal como se observa en el perfil de la Figura 33, proviene de la diferencia entre el cuasi nivel de Fermi de la película semiconductor y el nivel de Fermi redox de las especies electrolyticas. Entonces se puede afirmar que, debido a que el cuasi nivel de Fermi se vio desplazado a potenciales más negativos con respecto al nivel de vacío, la presencia del óxido de magnesio disminuyó la brecha entre ambos niveles de Fermi y, por tanto, se obtuvieron menores potenciales a circuito abierto.

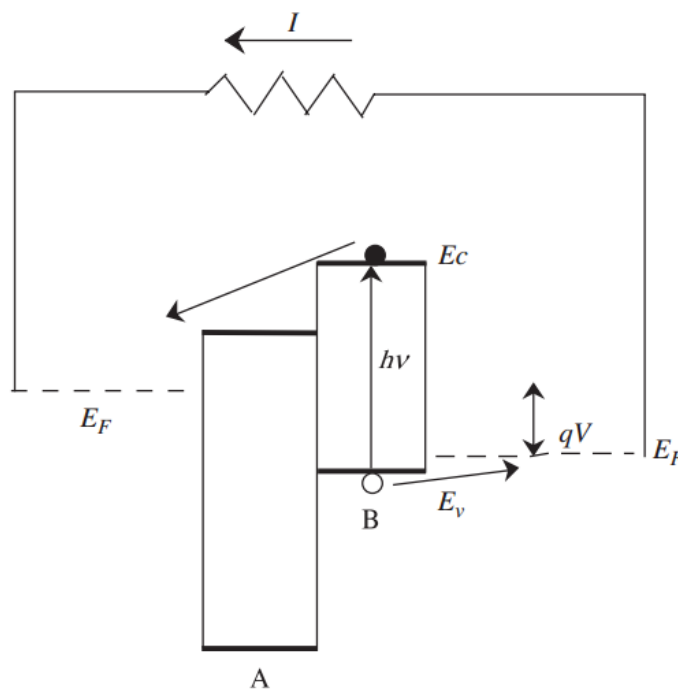


Fig. 33. Perfil de las bandas de energía de una celda solar basada en materiales amorfos [50].

La fotocorriente de las celdas preparadas se puede estudiar por medio de las curvas IPCE de la Figura 27 en el que los resultados muestran una mejora con la incorporación del óxido de magnesio en la película de  $\text{TiO}_2$ . Para hacer un análisis de dichas curvas se deben tener en cuenta todos los procesos involucrados en la conversión de fotones incidentes a electrones. Los valores IPCE pueden ser descritos como el producto de cuatro términos:

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda)\phi_{inj}\phi_{reg}\eta_c \quad (10)$$

donde  $LHE(\lambda)$  es la eficiencia de recolección de luz,  $\phi_{inj}$  es el desempeño cuántico de la inyección del electrón,  $\phi_{reg}$  es la eficiencia cuántica de la regeneración del colorante oxidado por parte del yoduro y  $\eta_c$  es la eficiencia de recolección de los electrones inyectados en el sustrato conductor. Para un colorante basado en rutenio adsorbido sobre nanopartículas de  $TiO_2$  la inyección del electrón es muy rápida, en la escala de los femtosegundos, y el valor de  $\phi_{inj}$  es cercano a 1. El valor de  $\phi_{reg}$  no debería diferir mucho dado que se utilizó el mismo colorante y la misma solución de yodo para cada celda fabricada. El valor de  $LHE(\lambda)$  está directamente relacionado con la carga de colorante presente en la película, por lo que su valor es mayor cuando hay un mayor número de moléculas de colorante. Hasta aquí, existe una buena concordancia entre los resultados obtenidos de IPCE y los de Absorbancia. La aparente coincidencia de valores en las gráficas IPCE alrededor de los 500 nm se puede justificar con la coincidencia de las gráficas de absorbancia del colorante desorbido precisamente alrededor de esta misma longitud de onda. Finalmente, para poder decir algo del factor  $\eta_c$ , es necesario analizar el transporte de los electrones en la red de la película semiconductor. Las gráficas IPCE en su conjunto mejoraron con la incorporación del óxido de magnesio, así que, la eficacia con que los electrones llegaron al sustrato conductor no es aquí un factor determinante.

### 3. PROCESOS DE TRANSPORTE DE CARGAS EN LA CELDA SOLAR

Los espectros de impedancia practicados a las celdas preparadas con  $TiO_2$  y  $TiO_2 + MgCl_2$  1mM, han dado un panorama general de lo que fue el transporte de los electrones en la celda solar. Las resistencias calculadas nos dan una idea sobre el movimiento de los electrones y especies iónicas, mientras que las capacitancias nos dan información sobre la acumulación de cargas. Dichos parámetros, calculados en la Tabla 5, nos permitirán identificar los factores centrales que determinan el pobre factor de forma de la curva J-V, así como el menor tiempo de vida del electrón, para el caso de la celda fabricada con  $TiO_2 + MgCl_2$  1mM.

Debemos tener en cuenta, en primer lugar, que la capacitancia química de los electrones es proporcional a la Densidad de Estados y, un hallazgo común en las nanoestructuras de  $TiO_2$ , es la distribución exponencial de los estados localizados en el band gap debajo de la banda de conducción [51] (Fig. 34). De modo que la gran capacitancia  $C_\mu$  obtenida luego de incorporar el óxido de magnesio responde al incremento de la densidad de estados en el  $TiO_2$ . A esta misma conclusión se llegó al ana-

lizar las curvas de Voltametría Cíclica. Este efecto limita el movimiento del nivel de Fermi en el semiconductor, limitando también el  $V_{OC}$ .

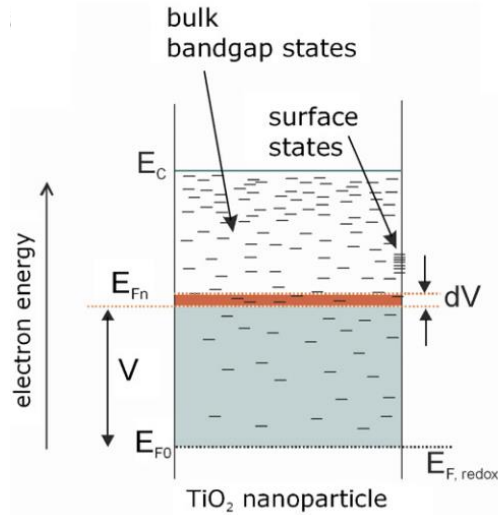


Fig. 34. Diagrama de energías esquemático de los procesos electrónicos que gobiernan el transporte del electrón en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en una CSSC [51].  $E_{F0}$ : Posición del nivel de Fermi en la oscuridad el cual se equilibra con el potencial redox ( $E_{F, redox}$ ).  $E_{Fn}$ : Nivel de Fermi de los electrones acumulados en las partículas de TiO<sub>2</sub>.  $E_C$ : Banda de conducción. La región anaranjada muestra el llenado de los estados energéticos bajo un pequeño desplazamiento del nivel de Fermi bajo un potencial  $dV$ .

La resistencia de difusión del electrón en el TiO<sub>2</sub> disminuyó en su valor. En efecto, con un mayor número de estados, el electrón tiene más sitios para trasladarse. Sin embargo, esto facilita su llegada a los componentes de la celda con los que tiene contacto directo a través de sus interfaces, como son, el electrolito y el FTO; esto, implica a su vez una mayor recombinación. Esta mayor recombinación es responsable de la caída más pronunciada de la curva J-V de la celda solar, la cual contribuye a una reducción del factor de forma [35]. La menor resistencia y la mayor capacitancia del TiO<sub>2</sub> condujeron a un menor tiempo de vida, es decir, que los electrones, en promedio, se desviaban más hacia su recombinación en lugar de terminar su camino por la película hasta el sustrato conductor.

Estos cambios energéticos ocurridos en la película de TiO<sub>2</sub> tienen también incidencia en los procesos ocurridos en los demás componentes de la celda. Este mayor movimiento de electrones provocó en el electrolito una mayor difusión iónica, motivo por el cual su contribución en la gráfica de Impedancia bajo el voltaje aplicado ya no



se pudo observar. Por otro lado, esta mayor difusión iónica también provocó cambios en la interfaz Pt/electrolito. En las interfaces de este tipo (metal/electrolito) ocurre una separación de cargas formando capas de Helmholtz [44] con una configuración parecida al de un capacitor. Por este motivo es que en el modelamiento se considera en esta interfaz un Elemento de Fase Constante con su correspondiente capacitancia. La disminución del valor de  $C_{pt}$  en la Tabla 5 pone de manifiesto la menor acumulación de cargas en la interfaz debido precisamente al mayor movimiento iónico de las especies electrolíticas. A su vez, debido a las recombinaciones en la película de  $TiO_2$  el flujo de electrones que llega al contraelectrodo es menor y el modelamiento interpreta que la resistencia de transporte de cargas en el contraelectrodo debe ser mayor, a ello se debe el aumento de dicha resistencia.

## CONCLUSIONES

Se logró modificar la superficie de la película nanoestructurada de  $\text{TiO}_2$  por medio de la incorporación de  $\text{MgO}$  a partir de una suspensión de  $\text{TiO}_2$  y pequeñas cantidades de  $\text{MgCl}_2$ . Las películas fueron utilizadas para la elaboración de las celdas solares sensibilizadas con colorante.

Las celdas fabricadas mostraron un ligero aumento en la eficiencia de conversión de potencia con la incorporación del óxido de magnesio llegando a un máximo de 2.55%, el cual representa un aumento del 9.9% con respecto a la celda fabricada únicamente con  $\text{TiO}_2$ . Las eficiencias se calcularon a partir de las curvas Densidad de Corriente – Voltaje (J-V), en las cuales se observó un aumento en la corriente de corto circuito y menores valores en el voltaje de circuito abierto.

La modificación de la superficie de  $\text{TiO}_2$  por parte del óxido de magnesio incorporado permitió una mayor carga de colorante, aumentándose el número de moléculas hasta en un 1.3 % con respecto al electrodo de  $\text{TiO}_2$  según las medidas de Absorbancia de los colorantes desorbidos.

Los espectros IPCE obtenidos para las celdas modificadas reportaron una mejora en las eficiencias de conversión fotón incidente – corriente, en el que los valores más altos los obtuvo la celda fabricada con  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  1mM. Los resultados IPCE guardaron buena concordancia con las medidas de Absorbancia y los valores de corriente de corto circuito obtenidos de la curva J – V.

La incorporación del óxido de magnesio en la red de  $\text{TiO}_2$  provocó defectos en la superficie las cuales derivaron en un aumento en la Densidad de Estados Electrónicos. Esta fue la causa directa de la disminución del voltaje de circuito abierto y un aumento en la recombinación de electrones. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica practicada a la celda fabricada con  $\text{TiO}_2 + \text{MgCl}_2$  1mM precisó los procesos de recombinación las cuales se dieron en su mayoría con las especies iónicas en el electrolito. Estas recombinaciones provocaron un bajo factor de forma en la gráfica J-V de la celda y un menor tiempo de del electrón en la película de  $\text{TiO}_2$ .

## RECOMENDACIONES FINALES

En base a las conclusiones del presente trabajo es preciso apuntar la desventaja que conlleva la incorporación de un material de band gap amplio como es el óxido de magnesio por medio de la dispersión previa de su compuesto precursor en la suspensión de  $\text{TiO}_2$ . Las propiedades aislantes de este material serían mejor aprovechadas en una disposición de capa de bloqueo, ya sea posterior o anterior al sustrato conductor. En este sentido, muchas técnicas de recubrimiento de películas delgadas se pueden poner a prueba.

Para un estudio más a fondo de los niveles de energía involucrados en los procesos de transporte de electrones en la película de  $\text{TiO}_2$  es recomendable recurrir a técnicas de caracterización adicionales como la Espectroscopía de Fotocorriente y Fotovoltaje de Intensidad Modulada por medio de la cuales se pueden obtener constantes de tiempo para el electrón en función de la intensidad de la luz incidente. Así mismo, para un punto de vista más fundamental, la caracterización APCE (*absorbed photon to current conversion efficiency*) proporcionaría una mayor comprensión de las propiedades del dispositivo en lo que se refiere a la conversión de fotones en corriente ya que considera de una forma más precisa a los fotones absorbidos en lugar del panorama general de los fotones incidentes.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] O'regan, Brian, and Michael Grätzel. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films." *nature* 353.6346 (1991): 737-740.
- [2] Ohno, Teruhisa, et al. "Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases." *Journal of Catalysis* 203.1 (2001): 82-86.
- [3] Wang, Changlei, et al. "Multifunctional alumina/titania hybrid blocking layer modified nanocrystalline titania films as efficient photoanodes in dye sensitized solar cells." *Journal of Power Sources* 282 (2015): 596-601.
- [4] Kanmani, S. S., and K. Ramachandran. "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications." *Renewable Energy* 43 (2012): 149-156.
- [5] Al Dahoudi, Naji, Junting Xi, and Guozhong Cao. "Silica modification of titania nanoparticles for a dye-sensitized solar cell." *Electrochimica Acta* 59 (2012): 32-38.
- [6] Kılıç, Bayram, et al. "Band gap engineering and modifying surface of TiO<sub>2</sub> nanostructures by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for enhanced-performance of dye sensitized solar cell." *Materials Science in Semiconductor Processing* 31 (2015): 363-371.
- [7] Menzies, David, et al. "Improvement of the Zirconia shell in nanostructured titania core-shell working electrodes for dye-sensitized solar cells." *Materials Letters* 59.14 (2005): 1893-1896.
- [8] Avellaneda, César O., et al. "Preparation and characterization of core-shell electrodes for application in gel electrolyte-based dye-sensitized solar cells." *Electrochimica acta* 55.4 (2010): 1468-1474.
- [9] Li, Bihui, et al. "TiO<sub>2</sub>@ MgO core-shell film: Fabrication and application to dye-sensitized solar cells." *Wuhan University Journal of Natural Sciences* 15.4 (2010): 325-329.
- [10] Photiphitak, C., et al. "Performance enhancement of dye-sensitized solar cells by MgO coating on TiO<sub>2</sub> electrodes." *Proceedings of the International Conference on Electrical, Computer, Electronics and Communication Engineering*. 2012.

- [11] Wu, Sujuan, et al. "Enhancement in dye-sensitized solar cells based on MgO-coated TiO<sub>2</sub> electrodes by reactive DC magnetron sputtering." *Nanotechnology* 19.21 (2008): 215704.
- [12] Quintana Cáceda, María Esther. Tesis para optar el grado académico de Doctor en Ciencias con mención en Química: "Celdas sensibilizadas de óxido de zinc: nuevos enfoques." Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú (2008).
- [13] Alarcón Cavero, Hugo Arturo. Tesis para optar el grado académico de Doctor en Ciencias con mención en Química: "Celdas solares fotoelectroquímicas de dióxido de titanio sensibilizadas y modificadas con aluminio." Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú (2008).
- [14] Potočnik, Janez. "Renewable energy sources and the realities of setting an energy agenda." *Science* 315.5813 (2007): 810-811.
- [15] Schiermeier, Quirin, et al. "Electricity without carbon." *Nature* 454.7206 (2008): 816-823.
- [16] Nelson, Jenny, and Rosemary E. Chandler. "Random walk models of charge transfer and transport in dye sensitized systems." *Coordination Chemistry Reviews* 248.13 (2004): 1181-1194.
- [17] Anta, Juan A., et al. "Interpretation of diffusion coefficients in nanostructured materials from random walk numerical simulation." *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.30 (2008): 4478-4485.
- [18] Hagfeldt, Anders, et al. "Dye-sensitized solar cells." *Chemical reviews* 110.11 (2010): 6595-6663.
- [19] Kuang, Daibin, et al. "High molar extinction coefficient heteroleptic ruthenium complexes for thin film dye-sensitized solar cells." *Journal of the American Chemical Society* 128.12 (2006): 4146-4154.
- [20] Grätzel, Michael. "Photoelectrochemical cells." *Nature* 414.6861 (2001): 338-344.
- [21] Haque, Saif A., et al. "Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy." *Journal of the American Chemical Society* 127.10 (2005): 3456-3462.

- [22] Koops, Sara E., et al. "Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells." *Journal of the American Chemical Society* 131.13 (2009): 4808-4818.
- [23] Kay, Andreas, Robin Humphry-Baker, and Michael Graetzel. "Artificial photosynthesis. 2. Investigations on the mechanism of photosensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells by chlorophyll derivatives." *The Journal of Physical Chemistry* 98.3 (1994): 952-959.
- [24] Boschloo, Gerrit, and Anders Hagfeldt. "Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells." *Accounts of Chemical Research* 42.11 (2009): 1819-1826.
- [25] Hauch, Anneke, and Andreas Georg. "Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells." *Electrochimica Acta* 46.22 (2001): 3457-3466.
- [26] Montanari, Ivan, Jenny Nelson, and James R. Durrant. "Iodide electron transfer kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.47 (2002): 12203-12210.
- [27] Bauer, Christophe, et al. "Interfacial electron-transfer dynamics in Ru (tcterpy)(NCS) 3-sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline solar cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.49 (2002): 12693-12704.
- [28] Clifford, John N., et al. "Dye dependent regeneration dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells: evidence for the formation of a ruthenium bipyridyl cation/iodide intermediate." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.17 (2007): 6561-6567.
- [29] Fitzmaurice, Donald J., and Heinz Frei. "Transient near-infrared spectroscopy of visible light sensitized oxidation of iodide at colloidal titania." *Langmuir* 7.6 (1991): 1129-1137.
- [30] N. Papageorgiou, W. F. Maier, M. Grätzel, "An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media", *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 876-884.
- [31] Södergren, Sven, et al. "Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells." *The Journal of Physical Chemistry* 98.21 (1994): 5552-5556.

- [32] Solbrand, Anita, et al. "Electron transport in the nanostructured TiO<sub>2</sub>-electrolyte system studied with time-resolved photocurrents." *The Journal of Physical Chemistry B* 101.14 (1997): 2514-2518.
- [33] Kalyanasundaram, Kuppaswamy. *Dye-sensitized solar cells*. EPFL press, 2010.
- [34] Birkholz, Mario. *Thin film analysis by X-ray scattering*. John Wiley & Sons, 2006.
- [35] Prin, José Luis, Gilma Hernández, and Blanca Rojas de Gáscue. "Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. I. El microscopio electrónico de barrido (MEB)." *Revista Iberoamericana de Polímeros* 11.1 (2010): 26-42.
- [36] Fabregat-Santiago, Francisco, et al. "Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87.1 (2005): 117-131.
- [37] Sarker, Subrata, et al. "Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: fundamentals and spreadsheet calculation." *International Journal of Photoenergy* 2014 (2014).
- [38] Bayal, Nisha, and P. Jeevanandam. "Synthesis of TiO<sub>2</sub> – MgO mixed metal oxide nanoparticles via a sol-gel method and studies on their optical properties." *Ceramics International* 40.10 (2014): 15463-15477.
- [39] Todan, Ligia, et al. "Porous nanosized oxide powders in the MgO-TiO<sub>2</sub> binary system obtained by sol-gel method." *Ceramics International* 40.10 (2014): 15693-15701.
- [40] Shahzad, Nadia, et al. "Monitoring the dye impregnation time of nanostructured photoanodes for dye sensitized solar cells." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 439. No. 1. IOP Publishing, 2013.
- [41] Wang, Heli, et al. "Electrochemical investigation of traps in a nanostructured TiO<sub>2</sub> film." *The Journal of Physical Chemistry B* 105.13 (2001): 2529-2533.
- [42] Kavan, Ladislav, Kateřina Kratochvilová, and Michael Grätzel. "Study of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) electrode in the accumulation regime." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 394.1 (1995): 93-102.

- [43] Adachi, Motonari, et al. "Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy." *The Journal of Physical Chemistry B* 110.28 (2006): 13872-13880.
- [44] Kern, R., et al. "Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions." *Electrochimica Acta* 47.26 (2002): 4213-4225.
- [45] Wang, Qing, Jacques-E. Moser, and Michael Grätzel. "Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.31 (2005): 14945-14953.
- [46] Fabregat-Santiago, Francisco, et al. "Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry C* 111.17 (2007): 6550-6560.
- [47] Memming, Rüdiger, and Detlef Bahnemann. *Semiconductor electrochemistry*. Second Edition. John Wiley & Sons, (2015).
- [48] Zhang, Zhipan, et al. "Influence of 4-guanidinobutyric acid as coadsorbent in reducing recombination in dye-sensitized solar cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.46 (2005): 21818-21824.
- [49] Gottesfeld, Shimshon, et al. "Resistance-induced peaks in cyclic voltammograms of systems that can be switched electrochemically between an insulating and conductive state." *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 265.1-2 (1989): 15-22.
- [50] Soga, Tetsuo. "Fundamentals of solar cell." *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* 1 (2006): 3-43.
- [51] Bisquert, Juan, et al. "A review of recent results on electrochemical determination of the density of electronic states of nanostructured metal-oxide semiconductors and organic hole conductors." *Inorganica Chimica Acta* 361.3 (2008): 684-698.