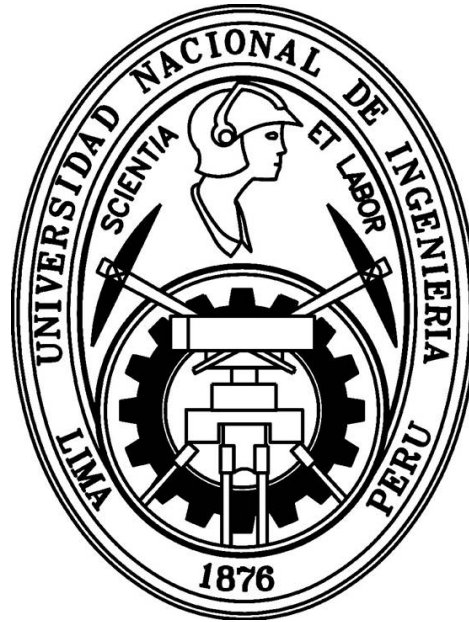


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**UNIDAD DE POSGRADO**



TESIS

**“CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS CON  
COLORANTE UTILIZANDO FOTOELECTRODOS DE  
 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR:  
**WILLY CRUZ BORDA**

**ASESOR:**

Dra. MARÍA ESTHER QUINTANA CÁCEDA

Universidad Nacional de Ingeniería

LIMA-PERÚ

2016



# AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de Ingeniería, por darme la oportunidad de desarrollarme académica y profesionalmente.

Agradezco a mi asesora, Dra María Esther Quintana Cáceda, por su apoyo incondicional en cada etapa de la investigación, a la Dra. Ana Flavia Nogueira Coordinadora del laboratorio de Energía Solar del Instituto de Química de la Universidad nacional de Campinas(UNICAMP) por darme la oportunidad de desarrollar parte de la investigación en sus instalaciones, así como tan bien al grupo de compañeros del laboratorio de película delgada, con los cuales compartimos información. Todo eso contribuyó a la finalización de la tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica(CONCYTEC), que a través del Fondo Nacional de Desarrollo Científico y de innovación Tecnológica(FONDECYT) por el apoyo económico otorgado y por la beca brindada al inicio de esta tesis.

# Índice general

Resumen . . . . .	XI
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos . . . . .	3
1.1.1. Objetivo General . . . . .	3
1.1.2. Objetivos Específicos . . . . .	3
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
2.1. Semiconductores . . . . .	4
2.1.1. Óxido de Titanio . . . . .	4
2.1.2. Óxido de Circonio . . . . .	6
<b>3. CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE(DSSC)</b>	<b>9</b>
3.1. Foelectrodos De $TiO_2$ . . . . .	10
3.2. Fotosensibilizador De Complejo de Rutenio . . . . .	11
3.3. Electrolito Redox . . . . .	14
3.4. Funcionamiento de las DSSC . . . . .	14
3.5. Procesos Foto-electroquímicos en las DSSC . . . . .	19
3.6. Modelo Eléctrico de las Celdas Solares . . . . .	20
3.7. Recombinación Entre Electrones Inyectados y Iones tri-ioduro(corriente de oscuridad) . . . . .	23
3.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica . . . . .	24
3.8.1. Fundamentos . . . . .	24
3.8.2. Difusión Semi-Infinita . . . . .	26
3.8.3. Circuito de Randle . . . . .	26
3.8.4. Difusión en Películas Delgadas . . . . .	27

3.8.5.	Transferencia de Carga en el Contraelectrodo(CE) . . . . .	30
3.8.6.	Difusión y Recombinación en el Fotoelectrodo(PE) . . . . .	31
3.8.7.	Difusión de $I^-$ en la Solución de Electrolito . . . . .	32
<b>4.</b>	<b>PROCESO EXPERIMENTAL</b>	<b>35</b>
4.1.	Síntesis . . . . .	35
4.1.1.	Materiales . . . . .	35
4.1.2.	Síntesis de Óxido de titanio( $TiO_2$ ) . . . . .	36
4.1.3.	Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (a) . . . . .	37
4.1.4.	Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (b) . . . . .	37
4.1.5.	Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (c) . . . . .	38
4.1.6.	Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (d) . . . . .	38
4.2.	Elaboración de las Celdas . . . . .	40
4.2.1.	Fabricación de los Fotoelectrodos . . . . .	40
4.2.2.	Electrolito Redox . . . . .	42
4.2.3.	Contra-electrodo . . . . .	42
4.2.4.	Ensamblaje de las DSSC . . . . .	42
<b>5.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN</b>	<b>45</b>
5.1.	Dispositivos de Caracterización . . . . .	45
5.2.	Dispersión Dinámica de Luz . . . . .	45
5.3.	Difracción de Rayos X . . . . .	47
5.4.	Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	49
5.5.	Espectroscopía UV-Visible . . . . .	52
5.6.	Corriente-Voltaje . . . . .	54
5.6.1.	Sistema de Caracterización I-V . . . . .	55
5.7.	Eficiencia de Conversión de Fotón Incidente a Corriente(IPCE) . . . . .	56
<b>6.</b>	<b>Resultados</b>	<b>57</b>
6.1.	Distribución de Tamaño de Partícula en el Coloide . . . . .	57
6.1.1.	Distribución de Diámetro de Partículas en el Coloide de $TiO_2$ . . . . .	57
6.1.2.	Distribución de Diámetro de Partículas en los Coloides de $ZrO_2$ . . . . .	57
6.2.	Espectros de Difracción de Rayos X . . . . .	59

6.3. Imágenes SEM . . . . .	61
6.4. Espectros UV-Visible en Modo Transmitancia . . . . .	63
6.5. Características Corriente Voltaje I-V . . . . .	64
6.6. Resultado de la Caracterización IPCE . . . . .	66
6.7. Análisis de EIS para las DSSC . . . . .	66
6.7.1. Análisis del Rendimiento del Foelectrodo con Mediciones de Impedancia Bajo Iluminación . . . . .	67
6.7.2. Análisis del Rendimiento del Foelectrodo con Mediciones de Impedancia Bajo Oscuridad . . . . .	70
<b>7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>74</b>
<b>8. CONCLUSIONES</b>	<b>76</b>

# Índice de figuras

2.1.	Celdas primitivas (a) Anatasa, (b) rutilo, (c) brookita [12] . . . . .	5
2.2.	Estructura de bandas (a) Anatas y (b) rutilo. Estructura molecular de los orbitales moleculares del $TiO_2$ -anatasa (a) niveles atómicos (b) niveles de división en la estructura cristalina (c) estados finales de interacción. (b) Estructura de bandas, calculado para la estructura de bandas del $TiO_2$ -anatasa, la parte superior de la banda de valencia se toma como el cero de la energía [12]. . . . .	6
2.3.	Estructuras cristalinas del $ZrO_2$ . (a) fase monoclinica del $ZrO_2$ , (b) fase tetragonal del $ZrO_2$ , (c) fase cúbica del $ZrO_2$ . . . . .	7
3.1.	Imagen por SEM de una película de $TiO_2$ nano-cristalino [46] . . . . .	11
3.2.	Estructura molecular de: (a) N3 y (b) N719 [21] . . . . .	13
3.3.	Ilustración esquemática de una DSSC [25] . . . . .	15
3.4.	Escala de tiempo de los diferentes procesos en la DSSC . . . . .	16
3.5.	Diagrama esquemático que muestra los diferentes procesos, directo (línea sólida) y proceso inverso (líneas entrecortadas) y su escala de tiempo en la DSSC [25] . . . . .	17
3.6.	Diagrama esquemático de los diferentes niveles de energía en la DSSC. El diagrama es para el $TiO_2$ [26] . . . . .	18
3.7.	Ilustración esquemática del semiconductor $TiO_2$ en contacto con un electrolito redox. $E_{CB}$ es la energía de la banda de conducción del $TiO_2$ , $E_F$ es el cuasi nivel de Fermi despues de la inyección de foto-electrones, en condiciones de oscuridad el nivel de Fermi, $E_{F,0}$ , y el potencial redox de la cupla redox $E_{redox}$ en equilibrio [27] . . . . .	19
3.8.	Circuito equivalente para las celdas solares . . . . .	22
3.9.	(a) Diagrama en el plano complejo (el recuadro del interior muestra el circuito de Randle con la impedancia de Warburg) (b) Diagrama de Bode para la impedancia correspondiente al circuito de Randle con $R_s = 50\Omega$ , $R_{ct} = 100\Omega$ y $C_{dl} = 100\mu F$ ( $C_{dl}$ : es la capacitancia de doble capa [121]) y el coeficiente de Warburg $\sigma = (150\omega s)^{-0,5}$ [121] . . . . .	27

3.10.	Modelos de linea de transmisión de longitud finita para la impedancia de difusión y reacción aplicando condiciones de contorno (a) con reflexión y (b) absorción (c) Condiciones de contorno con reflexión (el recuadro dentro, muestra una ampliación de la región de altas frecuencias del gráfico) (d) Condiciones de contorno con absorción . . . . .	30
3.11.	(a) Diagrama de Bode en el plano imaginario. (b) Modelo de circuito equivalente para, el cual se obtiene con el software Zview2.0. (c) Representación típica del espectro de una DSSC en el plano complejo, a medida que la frecuencia decrece. (d) Representación del espectro de una DSSC en el plano complejo obtenida bajo oscuridad, donde se obtiene: $R_{TiO_2} = \frac{R_d}{3} + R_k$ [131]. Las frecuencias características $\omega_{Pt}$ , $\omega_d$ , $\omega_k$ y $\omega_D$ corresponden a los procesos de transferencia de carga en la interfaz Pt/electrolito, difusión del electrón en la película de $TiO_2$ , reacción de recombinación del electrón con las especies redox oxidadas en el electrolito y la difusión de las especies redox en el electrolito, respectivamente. . . . .	33
4.1.	Síntesis de nanopartículas de $TiO_2$ por el método de solgel con tratamiento hidrotérmico, donde se utilizó ácido nítrico ( $HNO_3$ ), isopropóxido de titanio ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ) . . . . .	37
4.2.	Síntesis de nanopartículas de $ZrO_2$ por las rutas (a), (b), (c), (d). Los reactivos utilizados fueron. Propóxido de circonio ( $Zr(O_3H_7)$ ), ácido acético ( $CH_3COOH$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) y acetilacetona ( $CH_3COCH_2COCH_3$ ). En todas las rutas el tratamiento térmico se hizo a $800^\circ C$ . . . . .	39
4.3.	Imagen de las películas (foto-electrodos) sumergidos en el colorante N719 . . . . .	42
4.4.	Proceso de sellado de la DSSC . . . . .	44
5.1.	Diagrama de un sistema de dispersión dinámica de luz . . . . .	47
5.2.	Representación esquemática del fenómeno de difracción de radiación X incidente sobre una red de difracción . . . . .	48
5.3.	Diagrama de las componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [137]. . . . .	51
5.4.	Espectro electromagnético [138] . . . . .	52
5.5.	Niveles energéticos para cualquier sustancia x . . . . .	53
5.6.	Curva característica I-V de una DSSC [79] . . . . .	55
5.7.	Sistema de caracterización corriente-voltaje (I-V) del laboratorio de energía solar del instituto de Química-UNICAMP-Brasil . . . . .	56
6.1.	Distribución del diámetro hidrodinámico de las partículas de $TiO_2$ en el coloide . . . . .	58



6.2.	Distribución del diámetro de partícula por DLS, de los coloides de $ZrO_2$ obtenidos por las rutas (a), (b), (c) y (d).	58
6.3.	patrones de difracción de (a) $ZrO_2$ y (b) $TiO_2$ . Los mismos fueron comparados con los patrones de difracción obtenidos las páginas web de referencia. [135] y [136] para $ZrO_2$ y $TiO_2$ : 2 respectivamente.	59
6.4.	(a) Imágenes SEM de $ZrO_2$ , (b) imágenes SEM de $TiO_2$	61
6.5.	Comparación de los espectros de transmitancia de las películas de $TiO_2$ y $ZrO_2$	63
6.6.	(a) Curvas de corriente-voltaje (I-V) variando la concentración de $TiO_2$ y $ZrO_2$ , cuyos fotoelectrodos fueron elaborados siguiendo los procedimientos de la pasta A, y utilizando nanopartículas obtenidas comercialmente. (b) Curvas de I-V de las celdas hechas con fotoelectrodos elaborados con el procedimiento de la pasta B, que contienen la mezcla de 91% $TiO_2$ – 9% $ZrO_2$ utilizando nanopartículas sintetizadas (no comercial(nc) y obtenidas comercialmente (c)).	64
6.7.	Comparación de las curvas I-V de las celdas (a) 1 y 4, (b) 2 y 3. En la parte inferior se muestra la curva generada por la corriente de oscuridad.	65
6.8.	Resultado de las mediciones de IPCE	66
6.9.	(a) Circuito equivalente para la DSSC y el diagrama de Nyquist en el plano complejo de las mediciones de impedancia con los foto-electrodos de $TiO_2$ y $TiO_2 - ZrO_2$ . (b) y (c) diagrama de Bode	67
6.10.	comparación de la impedancia de las DSSC	68
6.11.	Representación de la cinética de transferencia de carga en la DSSC	70
6.12.	Espectro de impedancia obtenidos bajo oscuridad y aplicando diferentes potenciales	71
6.13.	(a) Resistencia media del fotoelectrodo $R_{PE}$ , (b) Capacitancia media del fotoelectrodo $C_{\mu}$ , (c) y el tiempo de vida $\tau$ . Todas ellas en función del voltaje aplicado a la celda	72

# Índice de cuadros

6.1.	Diámetro promedio de las partículas en los coloides de; $TiO_2$ y de $ZrO_2$ obtenidas por las rutas (a) (b) (c) y (d) . . . . .	59
6.2.	Valores de los parámetros obtenidos del espectro de difracción del $TiO_2$ . . . . .	60
6.3.	Parámetros obtenidos de la caracterización I-V correspondiente a la figura 6.6 (a) . . . . .	65
6.4.	Tabla de valores obtenidas de la caracterización I-V, que corresponde a la figura 6.6 (b) . . . . .	65
6.5.	Tabla de los valores de los parámetros obtenidos bajo iluminación . . . . .	69
6.6.	Tabla de las constante de tiempo en los diferentes componentes de la DSSC . . . . .	69
6.7.	Tabla de los valores de los parámetros obtenidos a partir del análisis de datos con el software Z-View2.0, donde se determinó $R_d$ . . . . .	72
6.8.	Longitud de difusión, donde el espesor de la película (d) fue obtenida con un perfilómetro, marca Taylor Hopson, modelo FTP(FormTalysurf Plus) del laboratorio de energía solar del Instituto de Química-UNICAMP . . . . .	73

# RESUMEN

Este trabajo de tesis tiene como objetivos sintetizar nanopartículas de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , para aplicarlas en celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC). La síntesis de nanopartículas  $TiO_2$  es por el método de solgel con tratamiento hidrotérmico a  $200^\circ C$  en autoclave, de igual forma, la síntesis de  $ZrO_2$  se llevó a cabo por el mismo método, con tratamiento térmico en un horno a  $800^\circ C$ . Dado que los parámetros para la síntesis de  $TiO_2$ , ya estaban establecidos no se tuvo problemas para obtener partículas  $TiO_2$  de tamaño nanométrico. La síntesis de  $ZrO_2$  se llevó a cabo por cuatro rutas, en una de las cuales se obtuvo tamaños nanométricos de partículas de  $ZrO_2$ . Para estimar el tamaño de partícula se utilizó la técnica dispersión dinámica de luz (DLS) y por análisis de imágenes, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Al final de la síntesis, se obtuvo los patrones de difracción para identificar, la estructura cristalina que se obtuvo tanto de  $TiO_2$  como de  $ZrO_2$ .

Las nanopartículas de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  que se obtuvieron como resultado de la síntesis, fueron utilizadas para la aplicación en las DSSC. Se elaboraron celdas con fotoelectrodos de  $TiO_2$  y con la mezcla  $TiO_2 - ZrO_2$  utilizando como sensibilizador un complejo de rutenio conocido comercialmente como N719. Se hizo pruebas para la mezcla, en la que se encontró la proporción óptima  $ZrO_2:TiO_2$  en la que se obtiene una mayor eficiencia.

Se realizaron caracterizaciones de: corriente-voltaje (I-V), eficiencia de conversión de fotón incidente a electrón (IPCE) e Impedancia Electroquímica. En las que se pudo observar un mejor comportamiento óptico y eléctrico de las DSSC elaboradas con la mezcla  $91\%TiO_2 - 9\%ZrO_2$  con respecto a las celdas de  $TiO_2$ .

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de energía es uno de los factores indispensables para el desarrollo de la actividad industrial, La gran parte de la energía proviene de los recursos no renovables, como son los combustibles fósiles, los cuales indefectiblemente se agotarán, además el uso intensivo de este tipo de combustible está produciendo altos niveles de contaminación ambiental, no sólo debido a los residuos que producen en la combustión, sino tan bien en las distintas etapas de la extracción, transporte y refinamiento.

A partir de la crisis del petróleo de los setenta, se prestó mayor interés al desarrollo de distintas tecnologías para aprovechar a las fuentes de energías renovables. Hoy en día las energías renovables cubren cerca de la cuarta parte de los 4800 GW de capacidad de generación eléctrica global, ya en 2009 aportaron el 18 % de la energía eléctrica suministrada globalmente [1, p. 16]. El crecimiento sostenido de la utilización de energía renovable fue impulsado por políticas de gobiernos que favorecen la investigación, el desarrollo y producción de este tipo de energía. En 2008 y 2009 la inversión en nuevas instalaciones de energía renovable presentó más de la mitad de la inversión global en nuevas fuentes de generación [1, p. 9].

La conversión de energía solar fotovoltaica se utiliza hoy en día para la generación de energía terrestre y espacial. El éxito de las celdas solares en aplicaciones espaciales es bien conocido (por ejemplo, Satélites de comunicación, exploraciones espaciales tripuladas y no tripuladas). En la tierra, las celdas solares tienen una gran variedad de aplicaciones. Sin embargo la necesidad de incrementar su utilidad en aplicaciones

terrestres está mas claro con la demanda generalizada de los recursos energéticos renovables terrestres y ambientalmente aceptables [2, p. 28].

La conversión de energía solar Foto-voltaica es la producción directa de energía eléctrica (en forma de corriente o voltaje) a partir de la energía electromagnética (es decir luz, incluyendo luz infrarroja, visible, y ultravioleta). Los cuatro pasos necesarios para la conversión en energía fotovoltaica son:

1. EL proceso de absorción de la luz, se produce con la transición en el material de un estado estacionario hacia un estado excitado,
2. La conversión dentro del estado excitado de los electrones (portadores de carga) en electrones libres
3. Un mecanismo de transporte, que hace que los portadores de carga negativa libres resultantes se muevan en una dirección (hacia un contacto que se denominará cátodo) lo cual ocasiona que los portadores de cargas positivas se desplacen en otra dirección(hacia el contacto que se denominará ánodo)
4. Recombinación con un portador de carga positiva, de este modo se retorna al estado fundamental

En algunos materiales el fotón que excita el electrón puede generar un electrón libre. en tal situación los pasos 1 y 2 se unen. En algunos materiales, los estados excitados pueden ser un excitón, en cuyo caso los pasos 1 y 2 son distintos [2, p. 2].

En general, las celdas solares pueden ser clasificados en celdas solares de semiconductores de unión  $p - n$  y celdas solares orgánicas, dentro de los cuales se encuentran las celdas solares de polímeros(PSC), Celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) y también se incluyen las celdas solares híbridas. En 1991, O'Regan y Grätzel reportaron por primera vez las celdas solares de  $TiO_2$  nanocristalino sensibilizado con colorante, basado en el mecanismo del primer proceso regenerativo fotoelectroquímico, con una eficiencia de 7,1 – 7,9% (bajo simulación de luz solar)(O'Regan Grätzel., 1991). Desde entonces las investigaciones continuaron para incrementar la eficiencia de conversión de las DSSC incorporando óxidos metálicos semiconductores tipo-n tales como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $NbO_5$ ,  $SrTiO_3$ , etc y sus compósitos como materiales para fotoelectrodos para mejorar razonablemente la eficiencia de las DSSC, siendo una alternativa

prometedora para remplazar a las celdas solares convencionales de unión p-n [3]. Las DSSC han generado un considerable interés en la investigación por su alta eficiencia en la conversión de la energía (aproximadamente 11 %) y bajo costo de producción [4].

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo General

Elaborar celdas solares sensibilizadas con colorante utilizando fotoelectrodos con la mezcla  $TiO_2/ZrO_2$

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- 1 Sintetizar nanopartículas de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ .
- 2 Obtener el porcentaje óptimo de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  en el coloide para el cual se alcanza una eficiencia máxima
- 3 Evaluar y comparar las características ópticas y eléctricas entre las celdas de  $TiO_2$  y las celdas de  $TiO_2/ZrO_2$ .

# Capítulo 2

## FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. Semiconductores

#### 2.1.1. Óxido de Titanio

El dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) es uno de los materiales más investigados en los últimos años, debido a su diversidad en aplicaciones tecnológicas, como, en materiales biocompatibles, sensores de gas, fotocatalisis, celdas solares, dispositivos de almacenamiento de energía y muchos otros. Uno de las propiedades atractivas del  $TiO_2$ , está en su fase anatasa, por que presenta gran actividad catalítica y fotocatalítica. La fase anatasa es la más estable en partículas de tamaño nanométrico [13].

La fase anatasa tiene la estructura de un octaedro  $TiO_6$  ligeramente distorsionado con dos longitudes de enlace apical mayores que las cuatro otras longitudes de enlaces basales. con átomos de (Ti) localizados en las coordenadas  $(0,1/4,3/8)$  y  $(0,3/4,5/8)$  y con átomos de O localizados en las coordenadas  $(0,1/4,z)$ ,  $(0,1/4,1-z)$ ,  $(0,1/4,1/4-z)$  y  $(0,1/4,z-1/4)$  [12]. El valor del parámetro  $z$  es 0.16583, con parámetros de red;  $a = 5,1496\text{Å}$ ,  $b = 5,2076\text{Å}$ ,  $c = 5,13163\text{Å}$  [14].

Se estableció que el rutilo está conformado por una celda tetragonal simple con átomos de  $Ti$  localizados en  $(0,0,0)$  y  $(1/2,1/2,1/2)$  los átomos de oxígeno (O) localizados en  $(1\pm u, 1\pm u, 0)$  y  $(1/2\pm u, 1/2\pm u, 1/2)$  con un valor típico de separación de átomos  $Ti-O$  de  $u = 0,305\text{Å}$  [12] y parámetros de red;  $a = 4,594\text{Å}$ ,  $b = 4,594\text{Å}$ ,  $c = 2,959\text{Å}$  [14]. Para la brookita cuya estructura es ortorrómbica con átomos de  $Ti$  localizados en

(0,129,0,0972,0,8629) y  $O$  (0,010, 0,1496, 0,18420) y (0,2304,0,1130,0,5371) [12], con parámetros de red  $a = 17,04\text{Å}$ ,  $b = 10,12\text{Å}$ ,  $c = 9,54\text{Å}$  [14]. Las celdas primitivas y sus posiciones simuladas se muestran en la figura 2.1.

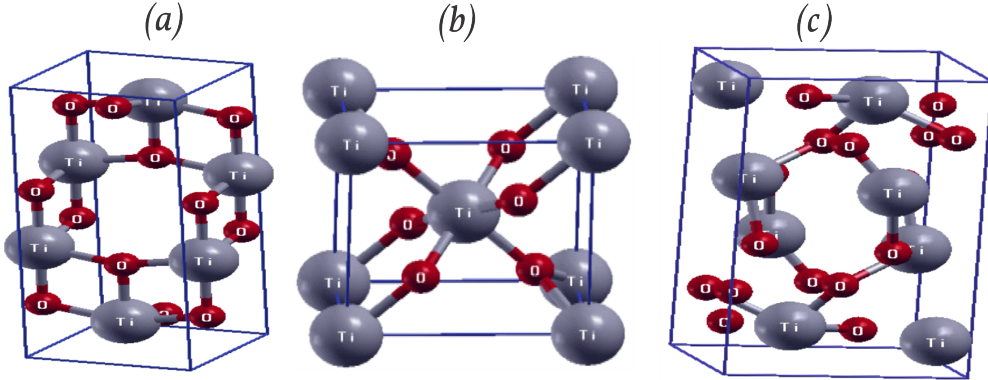


Figura 2.1: Celdas primitivas (a) Anatasa, (b) rutilo, (c) brookita [12]

la figura 2.2(b) muestra la estructura de bandas de las fases de cristalización anatasa y rutilo, mostrando el comportamiento de semiconductores, en el que se observa que la banda localizada por debajo de  $-15\text{ eV}$ , que está compuesta esencialmente por orbitales O-p. Los estados de la banda de valencia (BV) entre  $-5$  y  $0\text{ eV}$ , corresponden principalmente a los orbitales O-p, O-s y Ti-d.

Es evidente en la figura 2.2 de la estructura de bandas, que el mínimo de la banda de conducción sobre el camino  $\Gamma$  coincide sobre la misma línea con el máximo de la banda de valencia. La fase anatasa tiene un gap indirecto, o sea que necesita de un fonón para recombinarse a través de la zona prohibida. esto se evidencia al observar que el mínimo de la banda de conducción en el camino sobre  $\Gamma$  no coincide sobre la misma línea sobre el máximo de la banda de valencia, que se encuentra desplazado y ubicado en el camino de H [74].



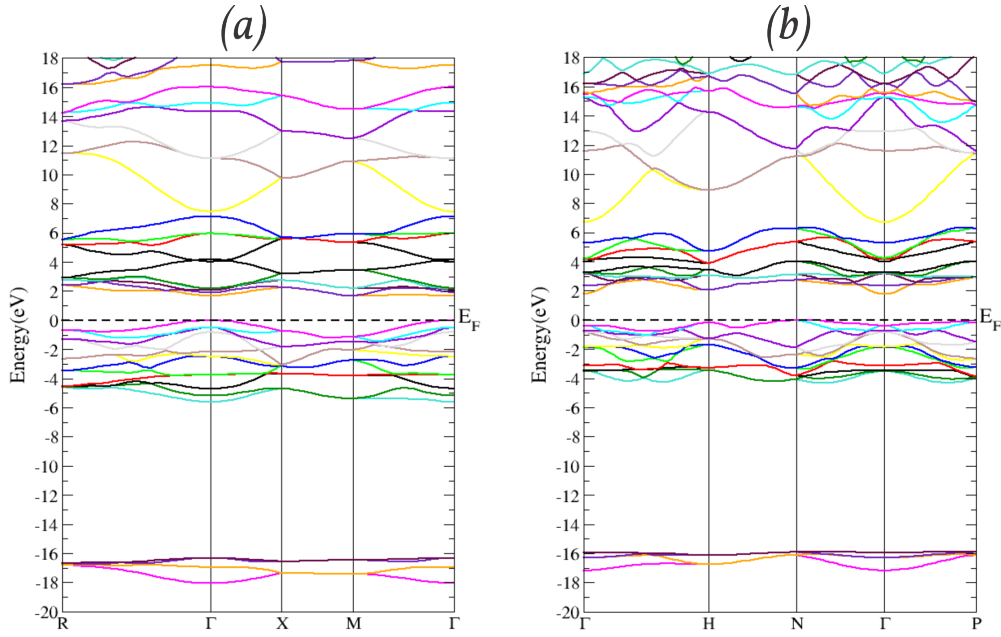


Figura 2.2: Estructura de bandas (a)Anatas y (b)rutilo. Estructura molecular de los orbitales moleculares del  $TiO_2$ -anatasa (a) niveles atómicos (b) niveles de división en la estructura cristalina (c) estados finales de interacción. (b) Estructura de bandas, calculado para la estructura de bandas del  $TiO_2$ -anatasa, la parte superior de la banda de valencia se toma como el cero de la energía [12].

### 2.1.2. Óxido de Circonio

El óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) es un material cerámico polimorfo, que puede existir en tres formas estructurales bien conocidas: monoclinica, tetragonal y cúbica.

Recientemente se ha reportado una forma alotrópica de óxido de circonio conseguido a alta presión. Esta fase es meta-estable a presión atmosférica y vuelve a la forma monoclinica por un tratamiento suave como la molienda en un mortero. Aunque la mayoría de las investigaciones están dirigidos a formas cristalinas conocidas para la industria de la cerámica, siguen existiendo problemas en la asignación de las estructuras con precisión [15].

El óxido de circonio, con propiedades tales como la resistencia química a la degradación, estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y conductividad iónica a altas temperaturas, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas tan variadas como materiales refractarios [18, 19], manufactura de celdas de combustibles de óxido sólido [20], sensores de oxígeno, en la óptica y en la medicina [16, 22].

La figura 2.3(a) muestra la fase monoclinica, que es una fase estable a temperaturas inferiores a  $1170^\circ\text{C}$ . Los cationes ( $Zr^{4+}$ ) están situados en planos paralelos al

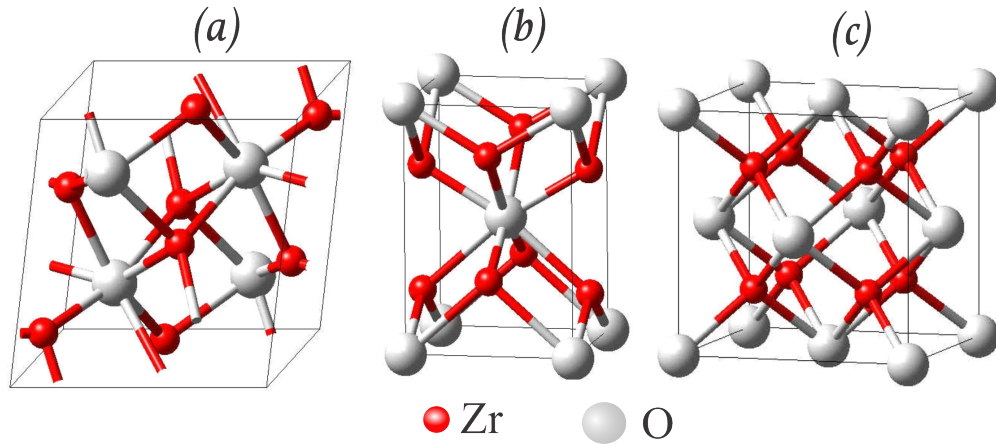


Figura 2.3: Estructuras cristalinas del  $ZrO_2$ . (a) fase monoclinica del  $ZrO_2$ , (b) fase tetragonal del  $ZrO_2$ , (c) fase cúbica del  $ZrO_2$ .

eje  $zz$  separados por los planos de aniones ( $O^{2-}$ ). Cada ion  $Zr^{4+}$  está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano. A bajas temperaturas la fase monoclinica de  $ZrO_2$  está formado más por la distorción de la estructura tetragonal. Donde los vectores de la red ya no forman ángulos rectos, con siete átomos de circonio coordinados en esta fase. Hay dos tipos de simetría no equivalentes para las posiciones del oxígeno [16]. En ésta fase los átomos de  $Zr$  se encuentran en  $(0.277, 0.043, 0.210)$ , con las posiciones del oxígeno en  $(0.070, 0.366, 0.343)$  y  $(0.450, 0.758, 0.478)$ , con parámetros de red;  $a = 5.211(\text{Å})$ ,  $b = 5.286(\text{Å})$ ,  $c = 5.388(\text{Å})$ , y  $\beta = 99.590^\circ$  [17].

La fase tetragonal, se muestra en la figura 2.3 (b), es estable a temperaturas que oscilan entre 1200 a 2370 C. Posee una estructura donde cada ion  $Zr^{4+}$  está rodeado por 8 iones de oxígeno, 4 de ellos a una distancia de  $2.455 \text{ Å}$  y los otros cuatro a una distancia de  $2.064 \text{ Å}$ . Esta fase se manifiesta a temperaturas intermedias. el cual deriva de la fase cúbica por desplazamiento del los átomos de oxígeno a lo largo de su eje. Este desplazamiento es acompañado de un reajuste de los parámetros de red. Los vectores

de la red se encuentran en ángulo recto, dos de ellos tienen la misma longitud. La fase tetragonal se caracteriza por dos constantes de red y el desplazamiento  $d_z$  de los átomos de oxígeno en la celda unitaria respecto a sus posiciones cúbicas [16]. La celda unitaria contiene dos unidades de  $ZrO_2$ , con los átomos de  $Zr$  ubicados en  $(0,0,0)$  y los de  $O$  (en  $0,0.5,z$ ),  $z=0.196$ , y parámetros de red  $(a)$   $3.642 \text{ \AA}$ ,  $c= 5,295 \text{ \AA}$  [17].

La fase cúbica se obtiene a temperaturas comprendida entre  $2370^\circ\text{C}$  hasta la temperatura de fusión que es aproximadamente a  $2680\text{C}$ . Tiene una estructura donde cada ión de  $Zr^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez, cada ion de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de  $Zr^{4+}$ , similar a una estructura fluorita con los iones de  $Zr^{4+}$  formando una sub-red cúbica centrada en las caras y los iones de oxígeno formando una sub-red cúbica simple como en la figura 2.3(c) [16]. Es la fase de altas temperaturas, cuyo grupo espacial pertenece a  $Fm3m$  es un red fcc de átomos de circonio con átomos de oxígeno en los sitios de tetraédricos. Consecuentemente, los átomos de oxígeno y los átomos de circonio están tetraédricamente coordinados y octaédricamente coordinados, respectivamente, y la celda unitaria contiene un átomo de circonio y dos átomos de oxígeno. La estructura cúbica está totalmente determinada por una sola constante de red  $(a = 5.145 \text{ \AA})$  [17].

## Capítulo 3

# CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE(DSSC)

Las investigaciones básicas concernientes a las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) se realizaron durante los años 1970-1980 [29–31]. Un gran avance se produjo en 1991 cuando Grätzel y O'Regan introdujeron la estructura mesoporosa de semiconductor, que dio una mejora significativa de la conversión de energía con una eficiencia de 7,9 % [32]. La estructura mesoporosa incrementa la recolección de luz debido al incremento del área superficial. Antes de este avance se habían utilizado capas compactas de semiconductores con una eficiencia de conversión de 1 %, con el avance de 1991, se consiguió un campo de investigación, Hoy en día existen diferentes técnicas para obtener celdas solares relacionados, tales como las DSSC de estado sólido [33], celdas solares de puntos cuánticos [34, 35], DSSC de tipo-p [36] y las celdas solares de perovskita [37–40]. La celda solar de perovskita se ha convertido en un tema candente desde los avances obtenidos en 2012. También hay una serie de alternativas para el electrolito líquido en las DSSC, tal como electrolitos de gel, líquidos iónicos y polímeros conductores con huecos [41–45].

### 3.1. Fotoelectrodos De $TiO_2$

Los sustratos de óxido conductor son utilizados como sustratos para foto-electrodos de  $TiO_2$ . Si se desea un alto rendimiento de la celda solar, los sustratos tienen que tener resistencia eléctrica y alta transparencia, Además, la resistencia debe ser independiente de la temperatura dado que las películas depositadas sobre el sustrato son sometidas a tratamiento térmico de  $450^\circ C$ .

Los sustratos de  $SnO_2 : In$ (ITO) son uno de los más usados para aplicaciones solares. Su resistencia es baja a temperatura ambiente, sin embargo, ésta se incrementa conforme lo hace la temperatura. En consecuencia, los sustratos más adecuados para éstas aplicaciones son los sustratos de  $SnO_2 : F$ (FTO) ya que estos mantienen su baja resistencia aún cuando se someten a temperatura.

Los fotoelectrodos hechos de materiales como Si, GaAs y CdS se descomponen bajo la irradiación en solución debido a que presentan foto-corrosión. Por consiguiente, los materiales semiconductores de óxidos, especialmente el  $TiO_2$  tienen buena estabilidad química bajo irradiación de luz visible, además no son tóxicos ni costosos. Las películas de  $TiO_2$  usadas como foto-electrodos son preparados por métodos de síntesis de fácil aplicación, la mayoría consiste en recubrir el sustrato TCO de una solución coloidal o de una pasta para luego sinterizar a  $450^\circ C$  y así producir las películas de  $TiO_2$ . Usualmente, éstas películas están compuestas de nano-partículas (10-30nm), teniendo así, una estructura nano-porosa (de entre 2 a 50nm), y un factor de rugosidad  $> 1000$  aproximadamente. otra característica de importante de estos, es que tienen un área superficial alta( $100cm^2$ ), lo que permite una mayor absorción del colorante que aumenta al eficiencia del electrodo.

La porosidad de la película es importante, porque el electrolito debe ser capaz introducirse en ella y así realizar de una manera eficiente la recombinación de cargas en la DSSC. Una porosidad de 50 a 70 % es necesaria para tal efecto. Esta porosidad puede ser controlada por la adición de un agente polimérico, como el polietileno glicol, entre otros.

Entre los materiales semiconductores de óxidos utilizados para fabricar estos electrodos, el  $TiO_2$  es el más recomendado porque posee las siguientes características:

- Posee una banda prohibida amplia con un valor de 3.2eV.

- Excelentes propiedades físicas, químicas y ópticas.
- Buena estabilidad química bajo irradiación en solución (no presenta corrosión).
- No es tóxico y tiene bajo costo.
- La fase anatasa provee gran área superficial debido a su orientación cristalográfica (110), lo cual sirve para adsorber una mayor cantidad de colorante.
- La estructura cristalina y morfológica puede ser fácilmente controlada.

La figura 3.1 muestra una fotografía de microscopía electrónica de barrido de una película típica de  $TiO_2$  nano-cristalina [46]

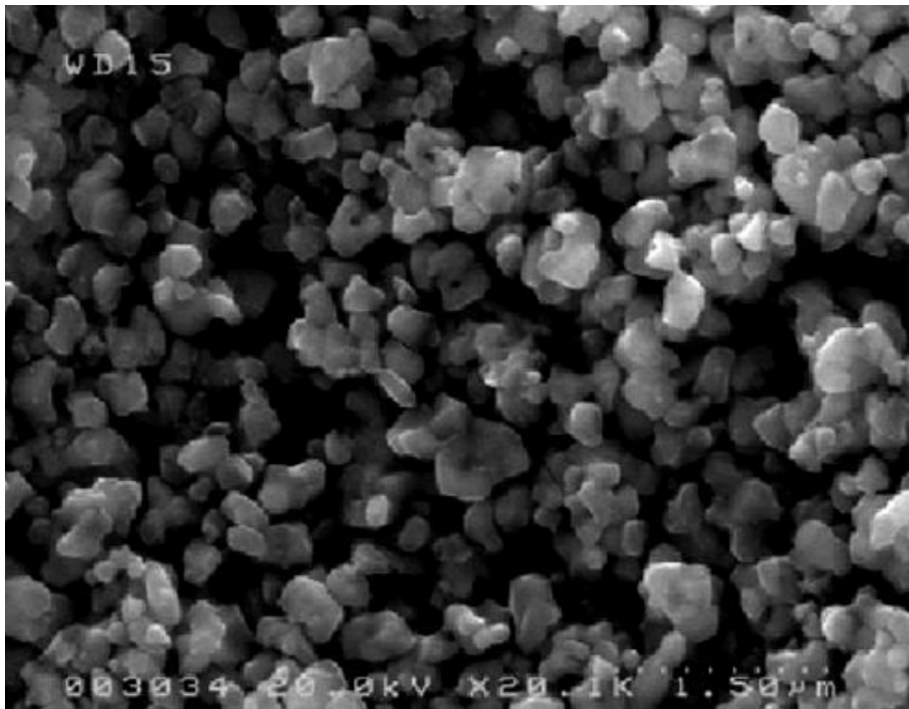


Figura 3.1: Imagen por SEM de una película de  $TiO_2$  nano-cristalino [46]

## 3.2. Fotosensibilizador De Complejo de Rutenio

Un inconveniente con las DSSC, es que utilizan semiconductores de banda prohibida amplia, como el  $TiO_2$ , (ancho de la banda prohibida=3.2eV, absorbe en el rango del ultravioleta), en comparación con otros semiconductores, este se caracteriza por su

absorción de luz ultravioleta pero no luz visible. En el caso de los rayos ultravioleta del sol, solo 2-3 % de la luz solar (en el espectro UV) pueden ser utilizados [87].

La función principal del colorante es absorber la luz cuando la celda DSSC es sometida a radiación, lo que provoca la inyección de electrones en la banda de conducción del  $TiO_2$ , los cuales serán transportados a través de la película por difusión hasta alcanzar la superficie del electrodo y de ahí ser transferidos a un circuito eléctrico. Los fotosensibilizadores más utilizados son a base de complejo de rutenio debido a que estos complejos tienen grupos carboxilo para anclarse a la superficie del  $TiO_2$ . Este anclaje produce una interacción electrónica alta entre el ligando y la banda de conducción del  $TiO_2$ , resultando una inyección efectiva de electrones del complejo de rutenio en el  $TiO_2$  [47–49]. Los primeros sensibilizadores utilizados en las DSSC fueron el N3 y N719. Estos se muestran en la figura 3.2. La diferencia molecular entre estos dos componentes es la presencia del ion tetrabutilamonio para formar dos grupos ésteres en el colorante N719. El N3 y el N719, proporcionando eficiencias de conversión de potencia de 10 % y 11,2 % respectivamente, muy eficiente con la absorción de la luz visible, teniendo como límite a 800nm. La figura 3.2 muestra la curva UV-Visible para los colorantes N3 y N719, este perfil es típico para los complejos de rutenio utilizados como colorante en las DSSC [88].

Las características de funcionamiento del colorante en una DSSC se puede describir como los siguientes:

- Una absorción amplia y fuerte, que se extiende preferentemente del visible hasta el infrarrojo cercano.
- Desactivación mínima de su estado excitado a través de la emisión de Luz o calor.
- Adsorción irreversible en la superficie del semiconductor y un fuerte acoplamiento electrónico entre su estado excitado y la banda de conducción del semiconductor.
- Estabilidad química en el estado fundamental, así como en los estados excitados. Esto permite obtener la estabilidad durante muchos años cuando las DSSC son expuestas al sol.

- Un potencial de reducción suficientemente alto (por 150-20mV) que el borde de la banda de conducción del semiconductor con el fin de lograr una inyección eficaz de electrones.
- Un potencial de oxidación suficientemente bajo (por 200-300mV) que el potencial redox del electrón de la especie mediadora, tal que se pueda regenerar rápidamente.

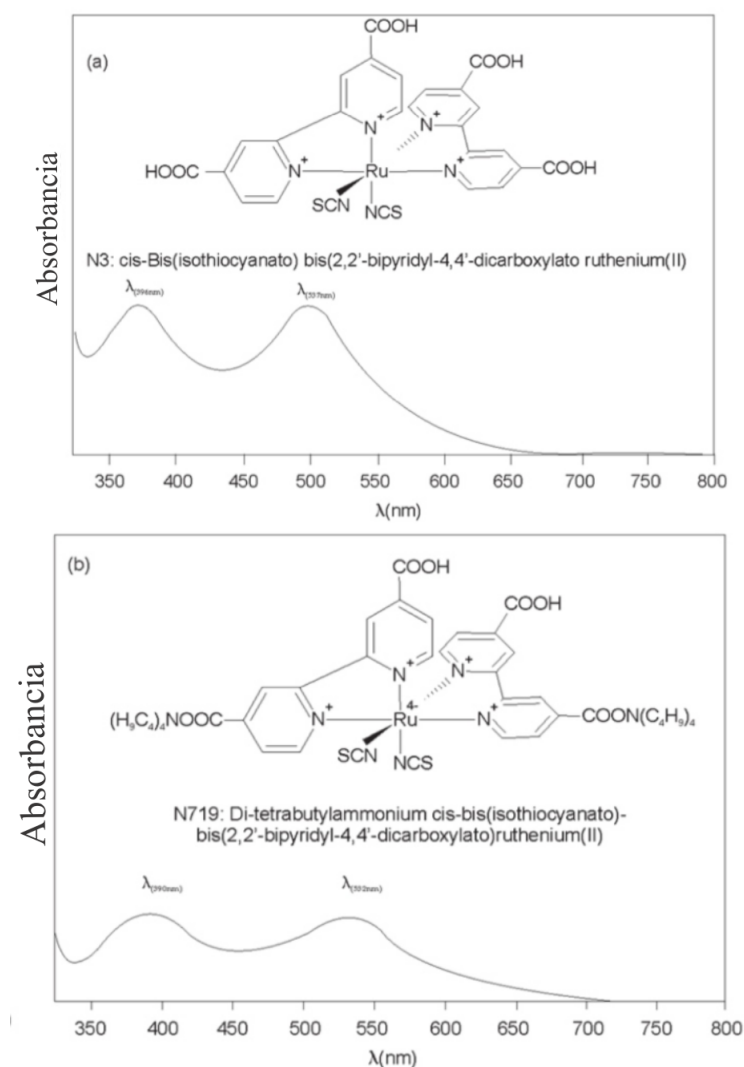


Figura 3.2: Estructura molecular de: (a) N3 y (b) N719 [21]



### 3.3. Electrolito Redox

El electrolito líquido tradicionalmente contiene el par redox( $I^- / I_3^-$ ) para llenar los poros de la película y entrar en contacto con las nano-partículas.

El electrolito, como uno de los componentes clave de las DSSC, proporciona conductividad eléctrica interna de iones por difusión dentro de la película mesoporosa de  $TiO_2$  y es un factor importante para determinar el rendimiento de la celda [89].

El yoduro-triyoduro fue el par utilizado en el artículo de 1991 [80]. Sin embargo, el yoduro-triyoduro como par redox tiene algunas desventajas, uno de ellos es el bajo potencial redox ( $0,35V$  frente a  $NHE$ ) lo necesario para la regeneración del colorante, limitando la  $V_{oc}$  y por tanto también la eficiencia  $\eta$ .

### 3.4. Funcionamiento de las DSSC

La figura 3.3 muestra un claro diagrama de las DSSC. Los componentes de una DSSC son: dos electrodos de vidrio conductor, generalmente cubierto con óxido de estaño dopado con flúor (vidrio-FTO). Uno de los electrodos es el ánodo, el electrodo de trabajo (ET), que es una superficie cubierta con nano-partículas de  $TiO_2$  ( El tamaño de partícula está entre 20-50nm). El  $TiO_2$  es sensibilizado con un colorante, el cual absorbe fotones. El otro electrodo es conocido como, contra electrodo (CE) es el cátodo y entre los dos electrodos está el electrolito que contiene la cupla redox.

En la figura 3.3 se muestra los diferentes procesos en una DSSC:

1. El fotón es absorbido por el colorante y el colorante es excitado.
2. El electrón es inyectado en el semiconductor.
3. Los electrones se acumulan en el extremo del electrodo para luego viajar a través del circuito donde se puede realizar trabajo eléctrico.
4. En el contra-electrodo los electrones reducen las especies oxidadas del par redox del electrolito.
5. Las especies reducidas en el electrolito se difunden hasta entrar en contacto con el colorante oxidado, para regenerar al colorante por reducción.

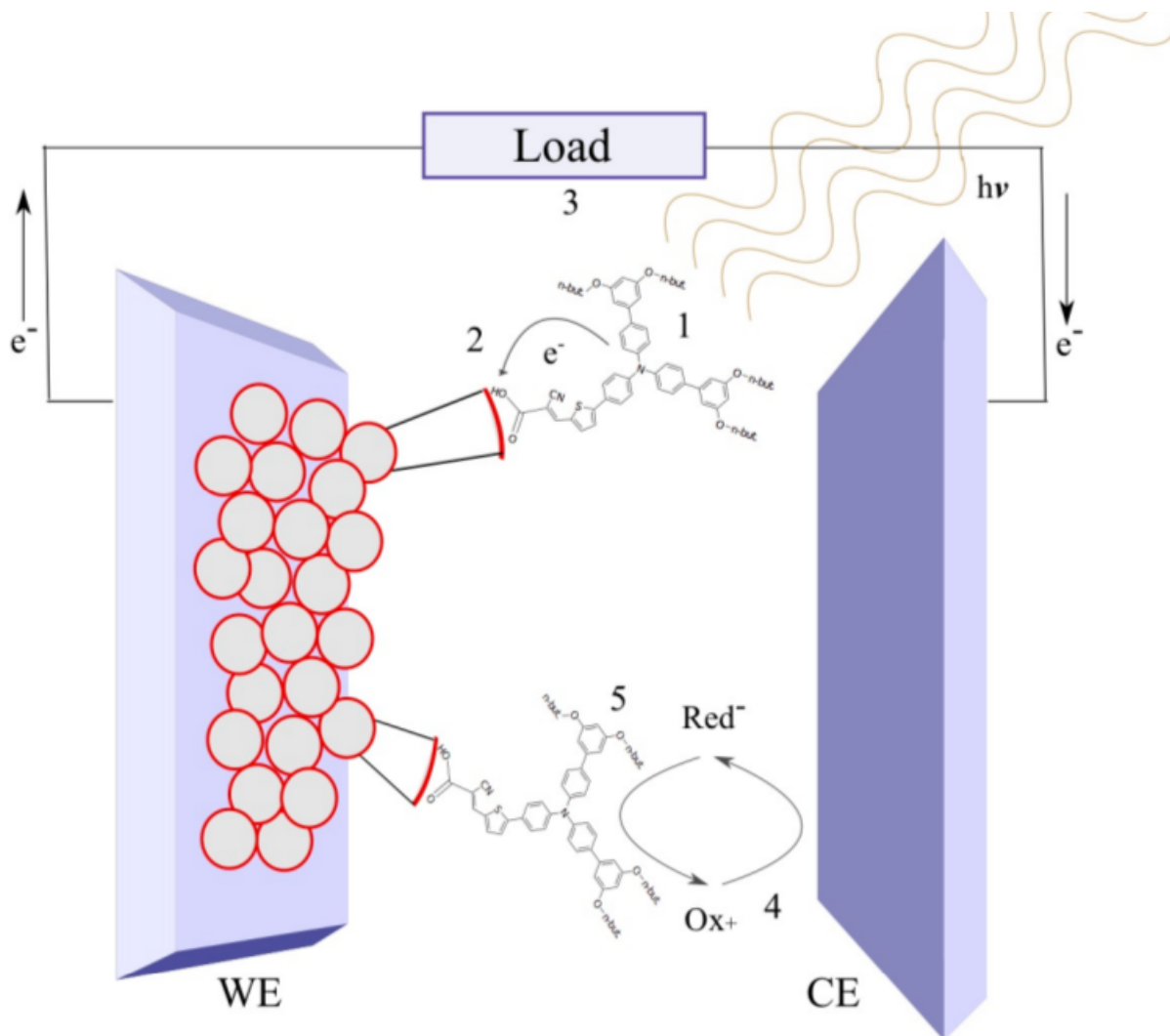


Figura 3.3: Ilustración esquemática de una DSSC [25]

La energía característica para la difusión de portadores de carga en la DSSC, es la diferencia de potencial entre el cuasi-nivel de Fermi del fotoelectrodo bajo iluminación y el potencial redox del par redox en el electrolito. con el fin de favorecer a la movilidad de los electrones dentro del circuito y evitar la recombinación, la reacción directa debe ser más rápida que la reacción de retroceso(o recombinación)de los electrones [50]. En la figura3.4 se muestra la escala de tiempo de los diferentes procesos, donde se puede observar que la regeneración del colorante es más rápido que la recombinación de los fotoelectrones inyectados a la banda de conducción del  $TiO_2$  [51].

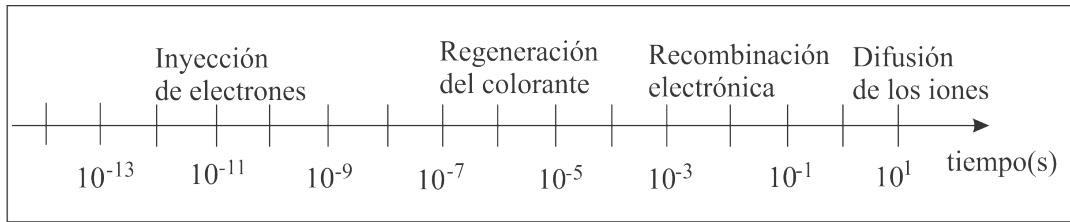


Figura 3.4: Escala de tiempo de los diferentes procesos en la DSSC

En la figura se ilustra el proceso cinético de la DSSC. una breve descripción se puede iniciar:

Cuando el fotón entra en contacto con el colorante, el electrón del colorante es excitado instantáneamente desde el nivel HOMO- hasta el nivel LUMO [50].

2. Uno de los procesos en la DSSC es la inyección de electrones a la banda de conducción del semiconductor, lo cual se da dentro los 100fs-100ps. Esto depende de las condiciones del experimento [50].
3. La regeneración del colorante oxidado se lleva a cabo en la escala de  $\mu\text{s}$ . El proceso de la cinética de regeneración se explica en la teoría de Marcus y fue estudiado por Feldt [51]
4. El proceso donde el electrón vuelve al estado fundamental, tanto por procesos radiativos o no radiativos [51].
5. La recombinación de los electrones foto-inyectados en la banda de conducción a especies oxidadas en el electrolito [51].
6. La recombinación de los electrones foto-inyectados en la banda de conducción al nivel excitado del colorante oxidado [51].

La figura3.6 muestra la diferencia de los niveles de energía. La DSSC es un sistema puente entre la física y química ya que contiene un semiconductor,  $TiO_2$ , cuya banda de conducción se describe normalmente en relación al nivel de vacío. El nivel de vacío se refiere a la energía de un electrón libre estacionario que está fuera de cualquier material(esto es en un perfecto vacío). Ya que las DSSC también contienen elementos

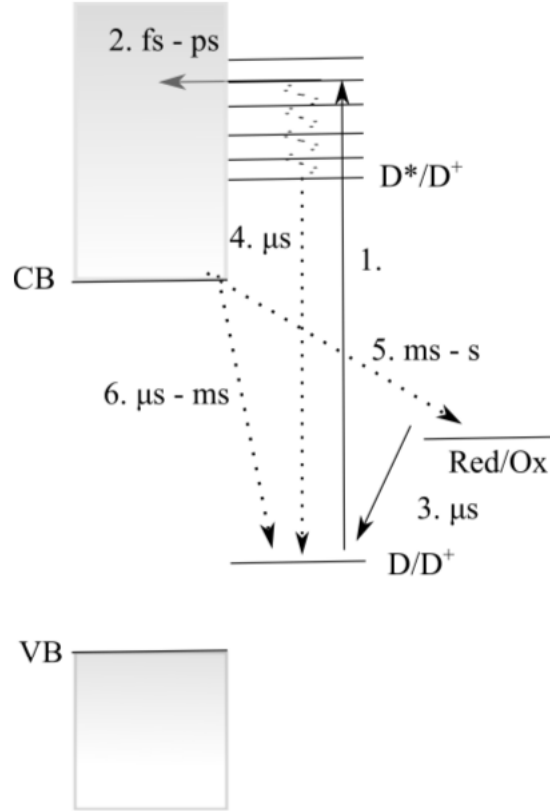


Figura 3.5: Diagrama esquemático que muestra los diferentes procesos, directo(línea sólida) y proceso inverso(líneas entrecortadas) y su escala de tiempo en la DSSC [25]

clásicos de la electro-química, como un par redox, es natural relacionar la energía en comparación con el electrodo normal de hidrógeno(NHE). El NHE se refiere a un electrodo de gran área superficial platinado inmerso en una solución de ácido con actividad de  $H^+ = 1 dm^{-3}$  en presencia de gas  $H_2$ . otro potencial redox está relacionado con este potencial.

El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$  en V) de una DSSC se obtiene como la diferencia entre el cuasi nivel de fermi en el  $TiO_2$  ( $E_{F,TiO_2}$  en eV) y el potencial redox de la cupla redox ( $E_{F,redox}$  en eV), véase la ecuación , dividido con la carga elemental de un electrón ( $q$  en C). En condiciones de oscuridad éstos son los mismos.

$$V_{oc} = \frac{E_{F,TiO_2} - E_{F,redox}}{q} \quad (3.1)$$

El potencial redox,  $E_{redox}$  (en V) de la cupla redox está determinado por al ecuación de

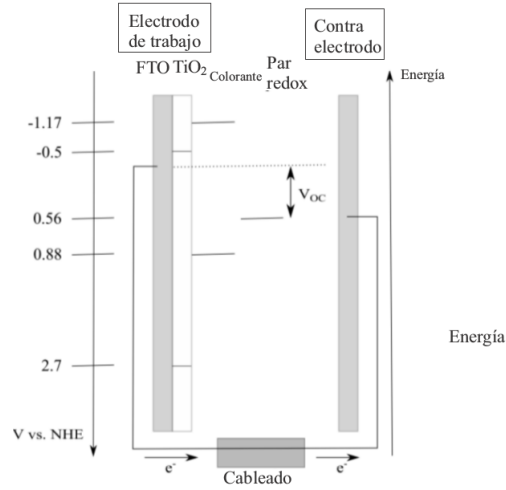


Figura 3.6: Diagrama esquemático de los diferentes niveles de energía en la DSSC. El diagrama es para el  $TiO_2$  [26]

Nernst.

$$E_{redox} = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln\left(\frac{a_{red}}{a_{ox}}\right) \quad (3.2)$$

Donde  $E^0$ (en V) es el potencial estándar,  $a_{red}$  y  $a_{ox}$  son las coeficientes de concentración temporales de actividad. El equilibrio del nivel de Fermi,  $E_f$ , es calculado por:

$$E_f = E_c + k_B T \times \ln\left(\frac{n_C}{N_C}\right) \quad (3.3)$$

Donde  $E_c$  es la energía del borde de la banda de conducción,  $n_C$  es la densidad de electrones en la banda de conducción y  $N_C$  es la densidad efectiva de estados de la banda de conducción. El nivel de Fermi mencionado es el nivel a la cual la concentración de electrones es el 50% del total. En Las DSSC, solo los electrones libres, por ejemplo los electrones que se pueden mover en la banda de conducción, contribuyen con la corriente en la celda solar. La inyección de foto-electrones en el  $TiO_2$  meso-poroso se lleva a cabo por difusión. La difusión de los electrones en el  $TiO_2$  es descrito por el modelo de captura múltiple [52]. En este modelo el  $TiO_2$  se considera que tiene niveles de trampa, los cuales son estados localizados por debajo de la banda de conducción. Los electrones solo pueden contribuir con la eficiencia de la celda solar si son libres y pueden difundirse. Una ilustración de esto se muestra en la figura3.7.

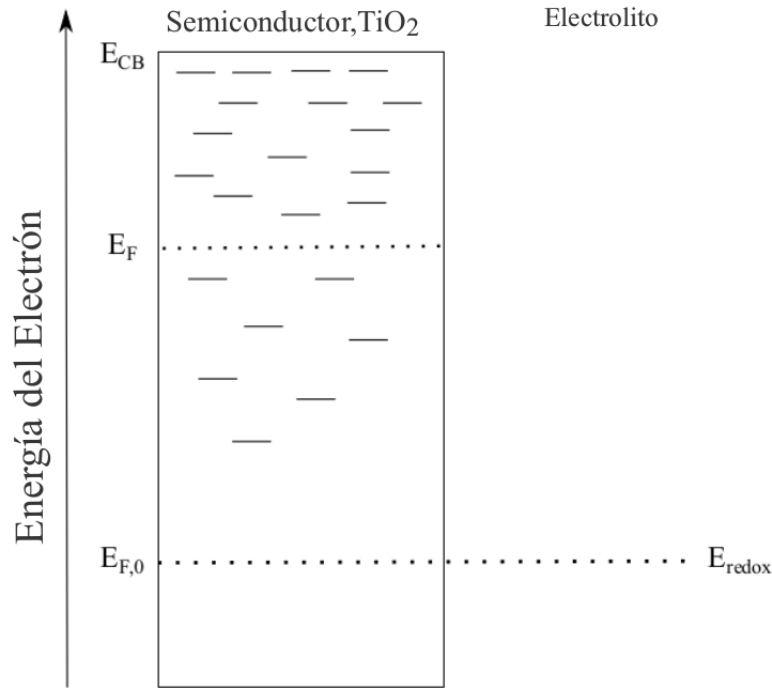
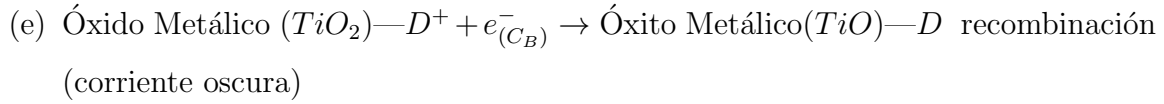
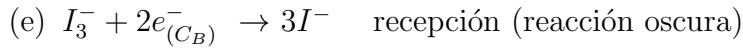
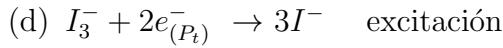


Figura 3.7: Ilustración esquemática del semiconductor  $TiO_2$  en contacto con un electrolito redox.  $E_{CB}$  es la energía de la banda de conducción del  $TiO_2$ ,  $E_F$  es el cuasi nivel de Fermi despues de la inyección de foto-electrones, en condiciones de oscuridad el nivel de Fermi,  $E_{F,0}$ , y el potencial redox de la cupla redox  $E_{redox}$  en equilibrio [27]

### 3.5. Procesos Foto-electroquímicos en las DSSC

Los procesos foto-electroquímicos en las DSSC pueden ser expresados por las siguientes reacciones de a-f. Donde se aprecia, la inyección de los electrones (reacción b) del colorante foto-excitado a la banda de conducción (CB) del óxido metálico [68]. La reacción (c) y (d) representa la regeneración del colorante foto-excitado por la oxidación de  $I^-$  a  $I_3^-$  por la catálisis del  $Pt$  en el cátodo respectivamente. La reacción (e) y (f) corresponde a la reacción oscura que ocurre durante la foto-conversión y no produce impacto negativo significativo en el rendimiento de la DSSC debido a su velocidad de reacción lenta en comparación con la reacción (b).

- (a) Óxido Metálico( $TiO_2$ )— $D + h\nu \rightarrow$  Óxido Metálico( $TiO$ )| $D^*$  excitación
- (b) Óxido Metálico ( $TiO_2$ )— $D^* \rightarrow$  Óxido Metálico( $TiO$ )— $D^+ + e^-_{(CB)}$  Inyección
- (c) Óxido Metálico( $TiO_2$ )— $D^+ + 3I^- \rightarrow$  Óxido Metálico( $TiO$ )— $D - I_3^-$  regeneración



El desempeño foto-voltaico es significativamente influenciado por los eventos de la interfaz entre el óxido metálico semiconductor, el colorante, y el electrolito. La interfaz colorante/óxido metálico es tal que el potencial de oxidación del colorante excitado (LUMO) es suficientemente negativo para obtener una inyección efectiva de electrón a la banda de conducción del óxido metálico. La foto-irradiación, somete a las moléculas del colorante a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de esta manera se excita un electrón pasando al nivel LUMO debido a la relativamente débil superposición lateral de orbitales atómicos, con electrones débilmente ligados (electrones de  $\pi$ ) en el nivel HOMO. Estos electrones excitados se difunden dentro de la interfaz colorante/óxido metálico. Por lo tanto, se genera un gradiente de energía ( $\delta E$ ) entre la interfaz colorante/óxido metálico debido a la diferencia de energía entre el estado LUMO del colorante y la banda de conducción (CB) del óxido metálico ( $E_{CB}$ ). Por lo tanto, los electrones en el estado LUMO del colorante foto-excitado experimenta una transición no radiante a la banda de conducción del óxido metálico esto sucede en unos pico-segundos y el colorante oxidado con ello se reduce nuevamente a su estado fundamental mediante el uso de un par redox con el cátodo de platino como catalizador [69, 70]

### 3.6. Modelo Eléctrico de las Celdas Solares

EL modelo de una celda fotovoltaica pasa necesariamente por una elección sensata de los circuitos eléctricos equivalentes. Para desarrollar un circuito equivalente preciso de una celda fotovoltaica (CFV), es necesario entender la configuración física de los elementos de las celdas al igual que las características eléctricas de cada elemento. De acuerdo a esta filosofía, se desarrollaron muchos modelos matemáticos [77]. Estos modelos se diferencian entre ellos por los procedimientos matemáticos y el número de parámetros involucrados en el cálculo de la corriente y el voltaje de un modulo fotovoltaico.

La densidad de corriente  $J$  de una celda solar ideal es función del voltaje en los bornes de la misma y viene dada por:

$$J(V) = -J_{foto}(V) + \sum_l J_{rec,l}(V). \quad (3.4)$$

Donde  $J_{rec,l}(V)$  es la densidad de corriente de recombinación dominante de cada región  $l$ -ésima y  $J_{foto}(V)$  es la densidad de corriente debida a la colección de los portadores foto-generados.  $J_{rec,l}(V)$  se expresa genéricamente como

$$J_{rec,l}(V) = J_{0,l} \left[ \exp\left(\frac{qV}{A_l kT}\right) - 1 \right]. \quad (3.5)$$

Donde  $V$  es la tensión en los bornes de la celda,  $kt/q = V_t$  se denomina tensión térmica,  $J_{0,l}$  es la densidad de corriente de saturación inversa y  $A_l$  es el factor de idealidad. Cabe destacar que  $J_{0,l}$  y  $A_l$  son constantes que dependen de la corriente de recombinación. Habitualmente, el comportamiento real de una celda solar difiere del ideal por la existencia de distintos mecanismos de pérdidas que modifican la curva tensión corriente. De esta manera es posible representar la operación eléctrica de la celda solar mediante un circuito eléctrico equivalente con componentes discretos. En la figura 3.8(a) se muestra el circuito equivalente de dos diodos, considerando únicamente dos mecanismos predominantes de recombinación, con  $l = 2$  en la ecuación 3.4. Los diodos  $D1$  y  $D2$ , representan la corriente de recombinación.

$I \rightarrow$  Corriente suministrada por la celda (A).

$V \rightarrow$  Tensión en los bornes de la celda (V).

$I_{foto} \rightarrow$  La foto-corriente (A), depende de la temperatura.

$I_s \rightarrow$  Corriente de saturación del Diodo (A), el cual depende de la temperatura.

$R_s \rightarrow$  Resistencia en serie (Ohmio)  $R_p \rightarrow$  Resistencia en paralelo, el cual representa la pérdida de corriente entre el contacto frontal y posterior de la celda.  $q \rightarrow$  Carga del electron =  $1,602 \times 10^{-19}$  Coulomb

$k \rightarrow$  Constante de Boltzmann =  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K

$A \rightarrow$  Factor de idealidad de un diodo.

$T \rightarrow$  Temperatura efectiva de la celda (Kelvin).

Considerando el circuito de la 3.8, se puede expresar la corriente en función de la carga externa como. La corriente suministrada por la celda viene dada por la siguiente



relación.

$$I = I_{01}[\exp(\frac{V - IR_s}{A_1 V_t}) - 1] + I_{02}[\exp(\frac{V - IR_s}{A_2 V_t}) - 1] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_{foto}. \quad (3.6)$$

Esta expresión puede representarse en términos de la densidad de corriente  $J$  si se divide cada sumando por la superficie frontal de la celda solar. La aparición de la corriente de saturación da como resultado fenómenos de recombinación.

Los diodos  $D_1$  y  $D_2$  en la figura 3.8(a), representan la recombinación de los portadores minoritarios, uno en la superficie del material y el otro dentro del material, por otro lado la aparición de la corriente de saturación da como resultado fenómenos de recombinación [78].

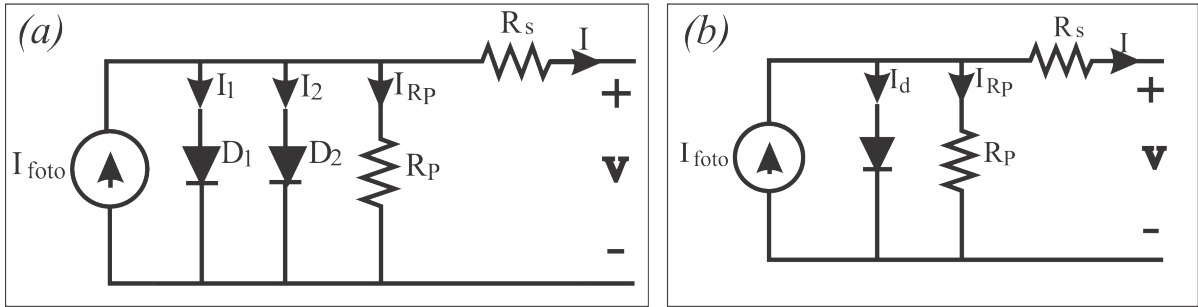


Figura 3.8: Circuito equivalente para las celdas solares

El modelo de un circuito equivalente de una DSSC no solo permite obtener la simulación de diferentes configuraciones de un sistema de celdas, sino que también contribuye al análisis de los procesos eléctricos implícitos. Generalmente, un modelo tradicional de circuito equivalente para una DSSC contiene un solo diodo, un flujo de foto-corriente generado constante, resistencia en serie ( $R_s$ ) y una resistencia en paralelo ( $R_p$ ), cuyo circuito equivalente está indicado en la figura 3.8(b).

Con el circuito equivalente y utilizando la ley de Kirchhoff, obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$I = I_{foto} - I_{Rp} - I_d \quad (3.7)$$

$$V_d = V_p = V_s - V \quad (3.8)$$

De las ecuaciones 3.7 y 3.8 se tiene:

$$I_{R_p} = \frac{IR_s - V}{R_p} \quad (3.9)$$

La corriente del diodo está dado por la siguiente fórmula

$$I_d = I_0 \left( \exp\left(\frac{qV_d}{KTn}\right) - 1 \right) \quad (3.10)$$

Como resultado de reemplazar 3.9 y 3.10 en 3.7 se obtiene la expresión para la corriente:

$$I = I_{foto} - \frac{R_s I - V}{R_p} - I_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V + R_s I)}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (3.11)$$

### 3.7. Recombinación Entre Electrones Inyectados y Iones tri-ioduro (corriente de oscuridad)

La recombinación de electrones inyectados con iones tri-ioduro ( $I_3^-$ ) en el semiconductor, correspondiente a la corriente de oscuridad, es uno de los procesos primarios de la celdas DSSC [98]



Esta reacción también puede ocurrir sobre la superficie del  $SnO_2 : F$  dado que el  $TiO_2$  nanocrystalino no cubre completamente al sustrato conductor, pero predominantemente ocurre sobre la superficie del  $TiO_2$  debido al área superficial alta del  $TiO_2$  con respecto al área del  $SnO_2 : F$ . Esta reacción contribuye a la pérdida de eficiencia en una DSSC. El voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es el voltaje máximo que genera un módulo solar y depende de la corriente de inyección ( $I_{inj}$ ).

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{inj}}{I_0} + 1\right) \quad (3.13)$$

Donde  $k$  es al constante de Boltzman,  $q$  es la carga del electrón,  $T$  la temperatura absoluta y  $I_0$  es la corriente se oscuridad.

$$I_{inj} = q\eta\phi_0 \quad (3.14)$$

$$I_0 = qn_0k_{et}[I_3^-] \quad (3.15)$$

$\eta$ , es el rendimiento cuántico para la foto-generación de electrones,  $\phi_0$  es el flujo de fotón incidente,  $n_0$  es la densidad de electrones en la banda de conducción de un semiconductor en la oscuridad,  $k_{et}$  es la constante de la velocidad de recombinación [98] y  $[I_3^-]$  es la concentración de mediadores redox  $I_3^-$  en la solución. de las ecuaciones 3.14 y 3.15, se obtiene la siguiente ecuación.

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{\eta\phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]} + 1\right) \quad (3.16)$$

Usualmente,  $\eta\phi_0 \gg n_0k_{et}[I_3^-]$ , simplificándose la ecuación 3.16 a la siguiente [99–102].

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{\eta\phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]}\right) \quad (3.17)$$

## 3.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se ha convertido en una herramienta importante para caracterizar a las DSSC [113, 119]. Los análisis de los espectros EIS de una DSSC, proporciona información de los diferentes procesos que ocurren dentro de una celda. Tales como: (i) Transporte de carga debido a la difusión del electrón a través del  $TiO_2$  y la difusión iónica en el electrolito; (ii) Transferencia de carga en la interfaz FTO/electrolito, la recombinación en la interfaz  $TiO_2$ /electrolito y la regeneración de las especies redox en la interfaz contraelectrodo/electrolito; y (iii) La acumulación de carga en los elementos capacitivos de la celda [110, 114, 121, 126, 128].

Las DSSC tienen tres interfaces formados por FTO/ $TiO_2$ ,  $TiO_2$ /electrolito y electrolito/Pt-FTO. La transferencia de electrones está acoplada al transporte electrónico y iónico. Bajo oscuridad los electrones se inyectan en la banda de conducción de las nanopartículas y su movimiento está acoplado a la de los iones  $I^-/I_3^-$  del electrolito. La iluminación da lugar a nuevos procesos redox en la interfaz  $TiO_2$ /colorante/electrolito, que comprende la inyección y regeneración de electrones en el sensibilizador.

### 3.8.1. Fundamentos

Empecemos con la noción de un resistor ideal teniendo una resistencia (R). De acuerdo a la ley de Ohm, la corriente (I) que fluye a través de la resistencia y el voltaje

(V) a través de los dos terminales de la resistencia, está expresado por la siguiente relación.

$$V = IR. \quad (3.18)$$

Por otro lado la impedancia es un concepto más general que la resistencia, porque involucra diferencias de fases [112]. Durante las mediciones de impedancia, un pequeño voltaje de amplitud modulada es aplicado sobre un amplio rango de frecuencia ( $f = \omega/2\pi$ ) con la correspondiente corriente  $I(\omega, t)$ . La impedancia resultante  $Z(\omega)$  del sistema se calcula como [109, 110, 112].

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega, t)}. \quad (3.19)$$

Cuando la frecuencia de la perturbación aplicada es muy baja, se dice que el sistema está en corriente directa (dc) y la impedancia del sistema coincide con su resistencia de corriente directa ( $R_{dc}$ ), esto significa que la impedancia tiene una diferencia de fase igual a cero.

$$Z(0) = \frac{V(0)}{I(0)} = R_{dc}. \quad (3.20)$$

En números complejos, un pequeño voltaje AC de amplitud pequeña puede ser descrito como  $V(\omega, t) = V_0 \exp(j\omega t)$  y la corriente AC responsable de este potencial es  $I(\omega, t) = I_0 \exp\{j(\omega t - \theta)\}$ , donde  $\theta$  es la diferencia de fase entre  $V(\omega, t)$  y  $I(\omega, t)$ ,  $j = \sqrt{-1}$ . Sin embargo, la ecuación 3.19 puede ser escrito como [109, 112]

$$Z(j\omega) = \frac{V_0}{I_0} \exp(j\theta) \quad (3.21)$$

Nuevamente, 3.21 puede ser escrito en términos de la magnitud ( $Z_0$ ) como [112].

$$Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (3.22)$$

Se puede escribir en una ecuación más simple como.

$$Z = Z' + jZ'' \quad (3.23)$$

Donde  $Z_{Re} = Z' = |Z|\cos\theta$  y  $Z_{Im} = Z'' = |Z|\sen\theta$  son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente.

Las partes real e imaginaria de la impedancia están relacionados con el ángulo de fase  $\theta$ .

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (3.24)$$

La magnitud  $|Z|$  es.

$$|Z| = \sqrt{Z'2 + Z''2} \quad (3.25)$$

Los datos de EIS pueden ser mostrados en diferentes formas. Se puede hacer una representación del diagrama de Niquist el cual es un gráfico en el plano complejo de  $Z''$  en función de  $Z'$  [112].

### 3.8.2. Difusión Semi-Infinita

La impedancia para la difusión de las especies redox hacia y desde la superficie del electrodo, es conocida como la impedancia semi-infinita de Warburg, y está expresado como [109].

$$Z_W(\omega) = \sqrt{\frac{2}{j\omega}} \sigma. \quad (3.26)$$

Ya que  $1/\sqrt{j} = (1 - j)/\sqrt{2}$ , (3.26) puede ser escrito como.

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - j). \quad (3.27)$$

El coeficiente  $\sigma$  está definido como [109, 129].

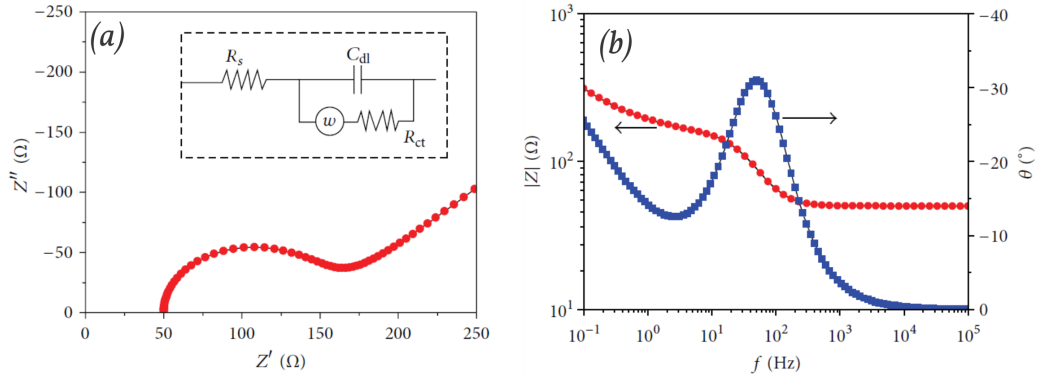
$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_O^* \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right). \quad (3.28)$$

Donde  $C_O^*$  y  $C_R^*$  son las concentraciones de masa de las especies oxidantes y reductoras, respectivamente;  $D_O$  y  $D_R$  son los coeficientes de oxidación y reducción, respectivamente;  $A$  es el área superficial del electrodo y  $n$  es el número de electrones involucrados. Debido al término  $(\sqrt{\omega})$ , la impedancia de difusión semi-infinita no puede ser modelado por un simple circuito R-C.

### 3.8.3. Circuito de Randle

Cuando el control del proceso cinético está asociado al proceso de transferencia de masa el circuito de Randle es modificado introduciendo la impedancia de Warburg ( $W$ ) como se muestra en la figura 3.9(a) para modelar el control del proceso [109, 129]. La magnitud del diagrama de Bode (círculos rojos, de la figura 3.9(b)) del mismo sistema tiene tres puntos de intersección. A bajas frecuencias, la región donde el ángulo de fase gradualmente incrementa y en el límite a bajas frecuencias se alcanza  $45^\circ$  debido

al proceso de difusión. Si la constante de tiempo ( $\tau_F = 1/\omega_{max} = R_{ct}C_{dl}$ ) de la cinética de transferencia de carga es más rápido comparado con la constante de tiempo ( $\tau_d = R_{ct}^2/2\sigma^2$ ) del proceso de difusión entonces se dice que el sistema está bajo control de difusión, caso contrario el sistema estará bajo control cinético, es decir si la constante de tiempo está asociado con la cinética es relativamente más bajo que la difusión [109,129].



### 3.8.4. Difusión en Películas Delgadas

En el fotoelectrodo de una DSSC la difusión está asociada con la reacción de recombinación de los electrones. La impedancia de difusión es conocido como Impedancia de difusión de longitud finita, la cual puede ser modelado como una línea de transmisión de longitud finita (FTL), compuesto por elementos distributivos tales como  $r_m$ ,  $r_k$  y  $c_m$  como se muestra en la figura 3.10(a) y 3.10(b), donde  $r_k$  está dado por [131].

$$r_k = R_k L = \frac{1}{\omega_k C_m} \quad (3.29)$$

En la difusión de película delgada, la capa de difusión está limitada y la impedancia a frecuencias más bajas ya no obedece a la ecuación para la difusión semi-infinita de Warburg [109,110,112]. EL profesor Bisquert modeló varios aspectos de la difusión de partículas con el coeficiente de difusión  $D$  en una película delgada de espesor  $L$ , donde la frecuencia característica es  $\omega_d$  [131].

$$\omega_d = \frac{D}{L^2}. \quad (3.30)$$

en condiciones de contorno con reflexión, los electrones son inyectados a la interfaz entre un sustrato conductor y una película porosa semiconductor, los electrones se

difunden a través de la película hacia el borde externo donde se el transporte es bloqueado. Este fenómeno de difusión puede ser modelado como un FTL en corto-circuito similar a la figura 3.10(a), pero sin  $r_k$  debido a que la difusión no está asociado con la reacción. Por otro lado. en condiciones de contorno con absorción, los electrones son inyectados a las uniones p-n y son recolectados en el borde externo de la región p de un semiconductor. El proceso de difusión puede ser modelado como un FTL en circuito abierto similar a la figura 3.10(b), por supuesto sin  $r_k$ .

La impedancia de difusión ( $Z_{d,o}$ ) para condiciones de contorno con reflexión está expresado como [131].

$$Z_{d,o}(\omega) = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \coth \sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}. \quad (3.31)$$

Donde  $R_d = r_m L$  y  $\omega_d = 1/c_m r_m$  son la resistencia de difusión y la frecuencia característica de difusión, respectivamente. Cuando  $\omega \gg \omega_d$ , el sistema se comporta como semi-infinito y (3.31) coincide con (3.26) como [131].

$$Z_{d,o}(\omega) = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}}. \quad (3.32)$$

En la región de bajas frecuencias, la impedancia se convierte en [131].

$$Z_{d,o}(\omega) = \frac{R_d}{3} + \frac{R_d \omega_d}{j\omega}. \quad (3.33)$$

Para condiciones de contorno con absorción, la impedancia de difusión ( $Z_{d,c}$ ) puede ser expresado como [131].

$$Z_{d,c}(\omega) = R_d \sqrt{\frac{\omega_d}{j\omega}} \sqrt{\frac{j\omega}{\omega_d}}. \quad (3.34)$$

El gráfico de la impedancia en el plano complejo aparece como un arco en la región de bajas frecuencias y una línea recta con  $45^\circ$  mostrando comportamiento semi-infinito en la región de altas frecuencias que sigue a la ecuación (3.31) como se muestra en la figura 3.11(a).

La impedancia de difusión y recombinación para las condiciones de contorno con reflexión ( $Z_{dr,0}$ ) está expresado como [131].

$$Z_{dr,0}(\omega) = \sqrt{\frac{R_d R_k}{1 + j\omega/\omega_k}} \coth \sqrt{\left(\frac{\omega_k}{\omega_d}\right) \left(1 + \frac{j\omega}{\omega_k}\right)}. \quad (3.35)$$

Y la impedancia para las condiciones de contorno con absorción ( $Z_{dr,c}$ ) se expresa como [131].

$$Z_{dr,c}(\omega) = \sqrt{\frac{R_d R_k}{1 + j\omega/\omega_k}} \sqrt{\left(\frac{\omega_k}{\omega_d}\right) \left(1 + \frac{j\omega}{\omega_k}\right)}. \quad (3.36)$$

Donde  $r_d$  y  $\omega_d$  son la resistencia de difusión y la frecuencia característica para la difusión, respectivamente, como en (3.31) y (3.34). Los términos adicionales  $R_k$  y  $\omega_k$  la resistencia correspondiente a las reacciones homogéneas y la frecuencia característica de la reacción, respectivamente. Las ecuaciones (3.35) y (3.36) tienen tres parámetros independientes, por ejemplo,  $R_d$ ,  $\omega_d$  y  $\omega_k$ . La relación entre los parámetros fisicoquímicos está relacionados como [131].

$$\frac{R_k}{R_d} = \frac{\omega_d}{\omega_k} = \left(\frac{L_n}{L}\right)^2. \quad (3.37)$$

Donde  $L$  y  $L_n$  son el espesor de la película y la longitud de difusión, respectivamente. Comparando (3.53) y (3.37), se puede escribir.

$$L_n = \sqrt{\frac{D}{\omega_k}}. \quad (3.38)$$

En la figura (8e) se muestra el espectro EIS de la impedancia de la reacción de difusión con condiciones de contorno con reflexión en el plano complejo para diferentes proporciones de  $R_k/R_d$ . Cuando  $R_k$  es muy grande (curva roja, Figura 8e), (3.35) se reduce a (3.31) de simple difusión. En este caso, la resistencia de reacción  $r_k$  en el modelo de línea de transmisión de la figura 8a es en circuito abierto. Para un valor finito de  $R_k$ , la impedancia toma dos formas diferentes dependiendo del cociente de (3.37). Si  $R_k > R_d$  (cuadrados azules, de la figura 8e), la impedancia en la región de altas frecuencias ( $\omega \gg \omega_d$ ) se considera (3.31) y en la región de bajas frecuencias ( $\omega \ll \omega_d$ ) la expresión es.

$$Z_{dr,o}(\omega) = \frac{1}{3}R_d + \frac{R_k}{(1 + j\omega/\omega_k)}. \quad (3.39)$$

Por tanto, el gráfico en el plano complejo de la impedancia tiene una pequeña parte de Warburg a frecuencias altas y un arco grande a bajas frecuencias. En este caso, la resistencia de corriente continua es expresado como.

$$R_{dc} = Z(0) = \frac{1}{3}R_d + r_k. \quad (3.40)$$

Cuando  $R_k < R_d$  (triángulos verdes, en la figura 8e), la ecuación (3.35) da la expresión.

$$Z_{dr,o}(\omega) = \sqrt{\frac{R_d R_k}{1 + j\omega/\omega_k}}. \quad (3.41)$$

Donde el tiempo de reacción es más bajo que el tiempo de difusión al cruzar la capa ( $\omega_k \gg \omega_d$ ). Este es el caso cuando se pierde las especies de difusión antes de



llegar al borde exterior de la película. El modelo correspondiente a (3.41) es llamado impedancia de Gerischer y la resistencia ce corriente directa tiene la forma.

$$R_{dc} = Z(0) = \sqrt{R_d R_k}. \quad (3.42)$$

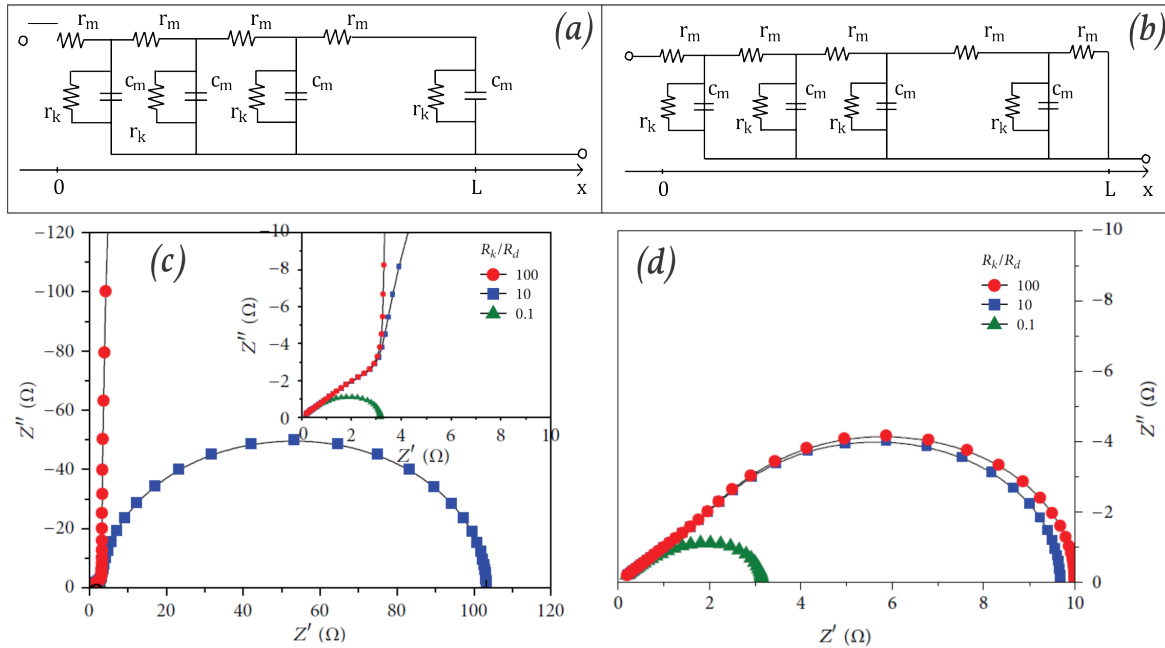


Figura 3.10: Modelos de línea de transmisión de longitud finita para la impedancia de difusión y reacción aplicando condiciones de contorno (a) con reflexión y (b) absorción (c) Condiciones de contorno con reflexión (el recuadro dentro, muestra una ampliación de la región de altas frecuencias del gráfico) (d) Condiciones de contorno con absorción

### 3.8.5. Transferencia de Carga en el Contraelectrodo(CE)

La resistencia a la transferencia de carga ( $R_{Pt}$ ) en el platino( $Pt$ ) del CE, está asociado con la reacción redox, el cual involucra a  $I^-$  y ( $I_3^-$ ). El cambio de la densidad de corriente ( $i_0$ ) de la reacción está relacionado con  $R_{Pt}$  por la ecuación de Butler-Volmer. [115].

$$R_{Pt} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (3.43)$$

Donde  $R$  es la constante ideal de los gases,  $F$  es la constante de Faraday,  $T$  es la temperatura, y  $n$  es el número de de electrones involucrados en la reacción. El proceso de transferencia de carga en el contra electrodo (CE) puede ser modelado como un

circuito en paralelo R-C, cuya impedancia está expresado en términos del elemento de fase constate(CPE) [110, 112].

$$Z_{Pt} = \frac{R_{Pt}}{1 + (j\omega)^{n_{CE}} R_{Pt} Q_{Pt}}. \quad (3.44)$$

Así la frecuencia característica del proceso de transferencia de carga ( $\omega_{CE}$ ) puede ser calculado como.

$$\omega_{CE} = \frac{1}{(R_{Pt} Q_{Pt})^{1/n_{Pt}}}. \quad (3.45)$$

y la capacitancia equivalente de  $Q_{Pt}$  puede ser calculado como.

$$C_{Pt} = Q_{Pt}^{1/n_{Pt}} R_{Pt}^{1/n_{Pt}-1}. \quad (3.46)$$

### 3.8.6. Difusión y Recombinación en el Fotoelectrodo(PE)

En las DSSC, el transporte de los electrones en el  $TiO_2$  está asociado con la recombinación, en la interfaz  $TiO_2$ /electrolito. La impedancia de difusión y recombinación de los electrones en el PE de la DSSC [113, 117, 132]. La impedancia del proceso de difusión y recombinación ( $Z_{PE}$ ) aparece en el semicírculo medio del espectro de la DSSC (Figura 3.11(a)) con frecuencias características  $\omega_d$  y  $\omega_k$ . el electrolito líquido en contacto con el PE, se asemeja claramente a un sistema electroquímico con condiciones de contorno con reflexión como se muestra en la figura 3.11(a). Así, la impedancia de difusión y recombinación de los electrones en el PE de la DSSC puede ser expresado por (3.29).

En la práctica, la capacitancia distributiva  $c_m$  es remplazado con un elemento de fase constate(CPE) [121] distributivo, para tener en cuenta la no linealidad en el proceso de difusión y recombinación. En este caso la frecuencia característica  $\omega_k$  puede ser expresado en términos de CPE [133, 134].

$$\omega_k = \frac{1}{(R_k Q_k)^{1/n_k}}. \quad (3.47)$$

Similarmente, la frecuencia característica  $\omega_d$  puede ser escrito como [133, 134]

$$\omega_d = \frac{1}{(R_d R_k)^{1/n_k}}. \quad (3.48)$$

y la impedancia puede ser expresado como [133, 134].

$$Z_{PE} = \sqrt{\frac{(R_d R_k)}{1 + (j\omega/\omega_k)^{n_k}}} \coth \sqrt{\frac{\omega_k}{\omega_d} \left\{ 1 + \left(\frac{j\omega}{\omega_k}\right)^{n_k} \right\}}. \quad (3.49)$$

Donde  $R_d$  es la resistencia al transporte o difusión del electrón,  $R_k$  es la resistencia a la recombinación del electrón y  $Q_k$  y  $n_k$  son el pre-factor y el índice del CPE, respectivamente. La capacitancia química de la película de  $TiO_2$  en contacto con el electrolito, puede ser calculado a partir de [110,112,130].

$$C_\mu = Q_k^{1/n_k} R_k^{1/n_k - 1}. \quad (3.50)$$

De acuerdo a las ecuaciones (3.37), (3.47) y (3.49), la impedancia en el fotoelectrodo se puede escribir como.

$$Z_{PE} = \sqrt{\frac{R_d R_k}{1 + (j\omega)^{n_k} R_k Q_k}} \times \coth \sqrt{\left(\frac{R_d}{R_k}\right) \{1 + (j\omega)^{n_k} R_k Q_k\}}. \quad (3.51)$$

### 3.8.7. Difusión de $I_3^-$ en la Solución de Electrolito

En la solución de electrolito, la concentración de  $I^-$  es mucho mayor que  $I_3^-$ . Como resultado, solo  $I_3^-$  contribuye con la impedancia de difusión, el cual se manifiesta a bajas frecuencias [113,115,117]. La Impedancia de difusión de  $I_3^-$  puede ser modelado como una FTL con terminal en cortocircuito y sin considerar  $r_k$  en la figura 3.10 y la correspondiente impedancia de longitud finita de Warburg  $Z_{D_I}$  puede ser expresado como [131].

$$Z_{D_I} = R_{D_I} \sqrt{\frac{D_I/\delta^2}{j\omega}} \tanh \sqrt{\frac{j\omega}{D_I/\delta^2}}. \quad (3.52)$$

Donde  $R_{D_I}$  es la resistencia de difusión,  $D_I$  es el coeficiente de difusión de  $I_3^-$ , y  $\delta$  es la longitud de difusión, que se considera como la mitad del espesor de la película de electrolito [117]. La ecuación (3.52) expresa la impedancia de difusión de longitud finita con condiciones de frontera, siempre que.

$$\omega_D = D_I/\delta^2. \quad (3.53)$$

Donde  $\omega_D$  es la frecuencia característica de difusión. La frecuencia máxima ( $\omega_{max}$ ) está relacionado con  $\omega_D$  como:  $\omega_{max} = 2,5\omega_D$ .

Por otro lado, en una condición de contorno, los electrones son inyectados a la interfaz entre el sustrato conductor y la película semiconductor, la difusión a través de la película hacia la otra cara de la película donde los electrones transportados son bloqueados. Este fenómeno de difusión puede ser modelado como una FTL en cortocircuito

En adición a los simples resistores y capacitores, hay dos importantes componentes de impedancia en el modelo de circuito equivalente. La impedancia de línea de transmisión ( $TL\_PE \equiv Z_{TiO_2}$ ) del fotoelectrodo de  $TiO_2$ , que internamente consiste de elementos  $r_k$ ,  $r_m$  y  $C_m$  los mismos que se encuentran implícitos dentro de  $TL\_PE$  en la figura 3.11(a) y la Impedancia de transporte de masa  $Z_{D_I}$  en el electrolito dentro de  $W$  [131].

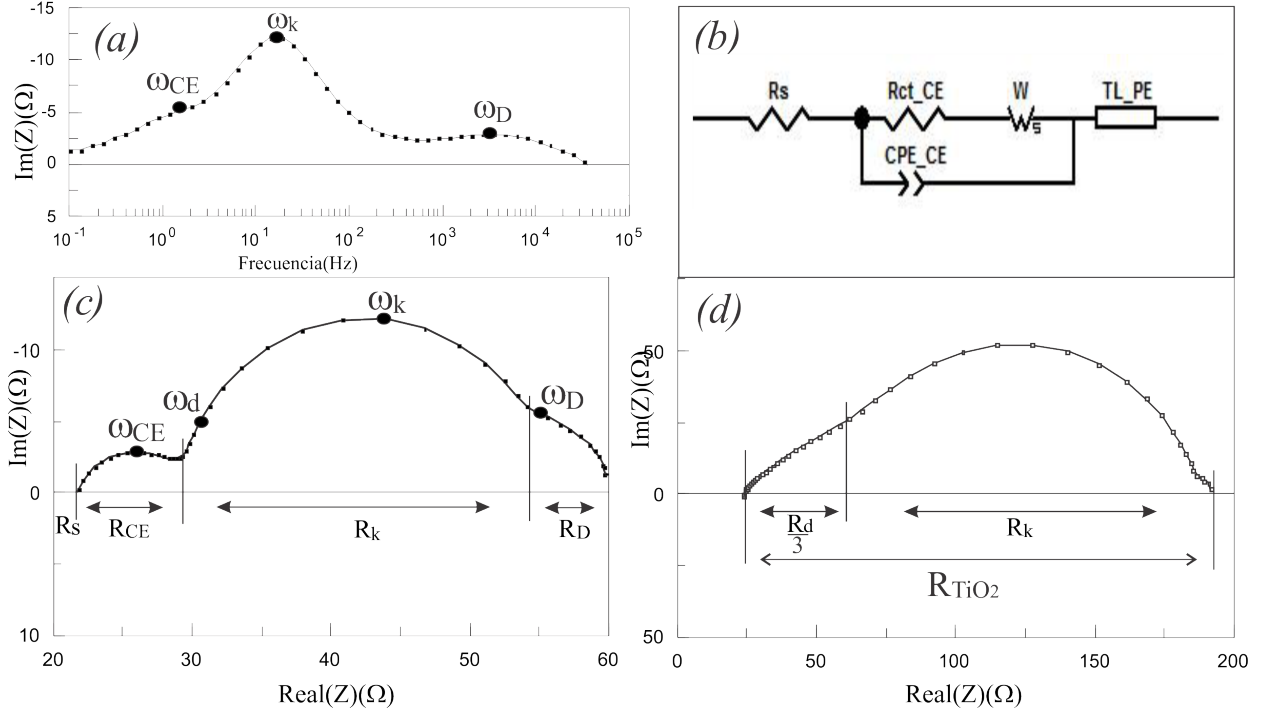


Figura 3.11: (a) Diagrama de Bode en el plano imaginario. (b) Modelo de circuito equivalente para, el cual se obtiene con el software Zview2.0.(c) Representación típica del espectro de una DSSC en el plano complejo, a medida que la frecuencia decrece. (d) Representación del espectro de una DSSC en el plano complejo obtenida bajo oscuridad, donde se obtiene:  $R_{TiO_2} = \frac{R_d}{3} + R_k$  [131]. Las frecuencias características  $\omega_{Pt}$ ,  $\omega_d$ ,  $\omega_k$  y  $\omega_D$  corresponden a los procesos de transferencia de carga en la interfaz  $Pt$ /electrolito, difusión del electrón en la película de  $TiO_2$ , reacción de recombinación del electrón con las especies redox oxidadas en el electrolito y la difusión de las especies redox en el electrolito, respectivamente.

En la figura 3.11(a), la primera resistencia que aparece es  $R_s$ , que es la resistencia entre el sustrato conductor FTO y el óxido semiconductor. Esta cantidad es real y es el punto donde inicia la medida del espectro. Luego de esto aparece el primer semicírculo que es representado por  $R_{Pt}$  impedancia que contiene tanto la capacitancia de doble capa del contra electrodo y la resistencia para la transferencia de electrones, esta resistencia tiene parte real y parte imaginaria. a bajas frecuencias, la capacitancia es cero y el capacitor se comporta como un resistor. A medida que la frecuencia aumenta se

pone en manifiesto la capacitancia en del contra electrodo  $C_{Pt}$ . El segundo semicírculo que aparece es debido a la interfaz fotoelectrodo-electrolito dado por  $R_k$  el mismo que representa la resistencia a la recombinación. El tercer semicírculo está dado por la resistencia de difusión  $R_D$  de la cupla redox en el electrolito [114]. La resistencia total ( $R_{celda}$ ), es dependiente de la resistencia en serie ( $R_S$ ), la resistencia a la transferencia de carga en el contra electrodo ( $R_{Pt}$ ), la resistencia a la recombinación de electrones entre la banda de conducción del semiconductor y la cupla redox del electrolito, ( $R_k$ ) y la resistencia de difusión de la cupla redox en el electrolito,  $R_D$ , el cual es parte de impedancia de warmburg (W).

La figura 3.11(e) muestra el espectro bajo oscuridad en polarización directa, los electrones son transportados a través del  $TiO_2$  y reactivado con  $I_3^-$ . Al mismo tiempo,  $I^-$  se oxida a  $I_3^-$  en el contraelectrodo. La densidad de corriente neta puede ser grande dependiendo del voltaje de polarización aplicado a la celda.

# Capítulo 4

## PROCESO EXPERIMENTAL

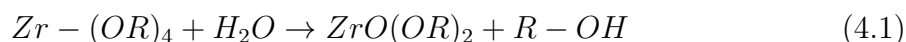
### 4.1. Síntesis

#### 4.1.1. Materiales

Para la síntesis de nanopartículas de  $TiO_2$  se utilizó Isopropóxido de titanio (IPPTi) (Titanium-IV isopropoxide-Sigma Aldrich) como precursor del óxido de titanio y ácido nítrico (Nitric acid-Sigma Aldrich) como agente quelante [24], mientras que el precursor utilizado en la síntesis de  $ZrO_2$  fue el propóxido de circonio (Zirconium(IV)-Sigma Aldrich), con ácido acético (Sigma Aldrich) y ácido nítrico, isopropanol (2-propanol Sigma-Aldrich) como solvente, acetilacetona (Sigma Aldrich) para controlar la velocidad de hidrólisis y la reactividad del precursor de circonio [23].

#### Síntesis por el Método de Sol-gel Basado en la Hidrólisis de Alcóxidos

La adición de agua en la solución de alcóxidos induce a la hidrólisis, seguido de la condensación a bajas temperaturas, de acuerdo a la reacción [83].



Donde  $R$  es  $-OCH_2CH_3$ , iso, o  $n-O(CH_2)_2CH_3$  u otro alcóxido soluble [81]. Las condiciones y el entorno de la síntesis afectan profundamente a la estructura del precipitado amorfo, lo que hace que varíe la red tridimensional, construido a partir de pequeñas partículas dispersas en el gel. El incremento de la temperatura de calcinado induce a

la cristalización del  $ZrO_2$  amorfo. La estructura monoclinica del  $ZrO_2$  se manifiesta aproximadamente a  $600^\circ C$  y su cantidad aumenta con el incremento de la temperatura hasta aproximadamente  $1400^\circ C$ , que es la temperatura a la que se produce el cambio a  $ZrO_2$  tetragonal [82].

#### 4.1.2. Síntesis de Óxido de titanio( $TiO_2$ )

La síntesis de las partículas de  $TiO_2$  de tamaño nanométrico se llevó a cabo de la siguiente manera. La solución coloidal fue preparado por la hidrólisis de isopropóxido de titanio(IPPTi)(Sigma Aldrich). Primero, la solución catalizadora se preparó mezclando 160 ml de agua ultra pura con 1.6 ml de ácido nítrico, obteniéndose un PH=1, en agitación constante, a la cual se agregó por goteo 8ml de isopropóxido de titanio a temperatura ambiente, después de 15 minutos se elevó la temperatura a  $75^\circ C$  y se dejó en agitación por 3 horas y se obtiene la solución coloidal de  $TiO_2$ . El coloide obtenido se dejó enfriar hasta la temperatura de ambiente, para llevar a cabo el tratamiento hidrotermal, el cual se realizó utilizando el sistema de autoclave durante 17 horas a  $200^\circ C$ . Mediante el tratamiento hidrotermal se obtuvo nanopartículas de  $TiO_2$  en solución ácido, que luego de un lavado hasta pH neutro y un secado a  $70^\circ C$ . se obtiene las nanopartículas de  $TiO_2$ . Un diagrama de lo descrito se muestra en la figura 4.1.

En la síntesis de  $TiO_2$  que muestra la figura 4.1 para la obtención del coloide de  $TiO_2$  se tubo precaución al momento de agregar el isopropóxido de titanio (IPPTi) por goteo y al momento de incrementar la temperatura a  $65^\circ C$ .

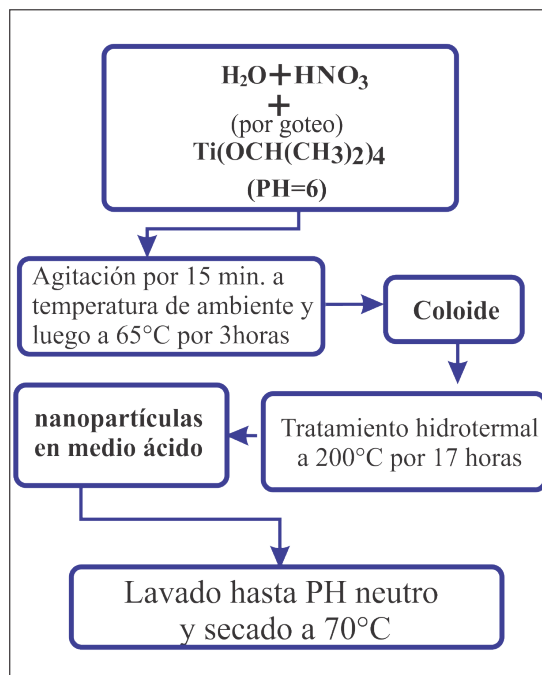


Figura 4.1: Síntesis de nanopartículas de  $TiO_2$  por el método de solgel con tratamiento hidrotermal, donde se utilizó ácido nítrico ( $HNO_3$ ), isopropóxido de titanio ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ )

#### 4.1.3. Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (a)

La primera síntesis se llevó a cabo siguiendo los pasos, que muestra el diagrama de la figura 4.2(a), Se preparó la solución ácida con agua desionizada, ácido nítrico, ácido acético e isopropanol en la proporción molar de 20 agua desionizada ( $H_2O$ ): 0.07 ácido nítrico ( $HNO_3$ ): 1 ácido acético ( $CH_3COOH$ ): 9.38 isopropanol ( $C_3H_7OH$ ) y se mantuvo en agitación por 60 minutos a temperatura ambiente, se mantuvo en agitación durante 60 minutos y se agregó propóxido de zirconio ( $Zr(OC_3H_7)_2$ ) por goteo y se dejó en agitación durante 12 horas para conseguir la hidrólisis del precursor [24]. Luego de ello se obtuvo el gel a  $70^\circ C$  y con un posterior secado agregando ácido nítrico se obtuvo el polvo amorfo de  $ZrO_2$ . La fase cristalina se logra con tratamiento hidrotermal a  $800^\circ C$ .

#### 4.1.4. Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (b)

Se preparó la solución ácida con agua desionizada, ácido nítrico, ácido acético e isopropanol en la proporción molar de  $20H_2O$ :  $0.07HNO_3$ :  $1CH_3COOH$ :  $9.38C_3H_7OH$  y se mantuvo en agitación por 60 minutos a temperatura de ambiente. luego se agregó por



goteo propóxido de zirconio (PPZr) en la proporción molar 1 PPZr:15 isopropanol, para luego agregar acetilacetona( $CH_3COCH_2COCH_3$ ), por goteo en la proporción molar de  $20H_2O:3$  acetilacetona, dejando 12 horas bajo agitación, lográndose la hidrólisis completa [23]. La solución coloidal obtenida se somete a 70C de temperatura, para obtener el gel, luego se agrega una solución concentrada de ácido nítrico con agua, manteniendo 70°C, en agitación, hasta conseguir evaporación casi completa, quedando el polvo nanoparticulado en fase amorfa. Las fases cristalinas se logran a través del tratamiento térmico del polvo obtenido a 800°C durante 4 horas. Un diagrama de lo descrito anteriormente se muestra en la figura 4.2(b).

#### 4.1.5. Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (c)

- (A) La solución se preparó a temperatura ambiente en una proporción molar 1PPZr:15isopropanol. 5mL de PPZr se añadió por goteo a 75mL de isopropanol y se dejó en agitación a temperatura de ambiente durante 60 minutos.
- (B) La solución B se preparó mezclando agua ultra pura, ácido nítrico y ácido acético, bajo agitación en una proporción molar de  $20H_2O: 0.07HNO_3:1CH_3COOH$ , y se mantuvo en agitación por 60 minutos a temperatura ambiente.

Pasados 60 minutos, se procede a agregar por goteo la solución (a) a la solución (b) y de inmediato se agregó acetilacetona en la proporción de  $20H_2O: 3CH_3COCH_2COCH_3$ , dejando en agitación por 12 horas para que se produzca la hidrólisis, posteriormente se sometió a 70°C para obtener el gel para luego agregar una solución concentrada de ácido nítrico en agitación (70C) hasta secarlo por completo con el objetivo de obtener las partículas en polvo. El diagrama de lo descrito se puede observar en la figura 4.2(c).

#### 4.1.6. Síntesis de $ZrO_2$ por la Ruta (d)

- (A) La solución A se preparó para reducir la viscosidad del alcóxido y para evitar la reacción con la humedad. Esta, se preparó a temperatura ambiente en una proporción molar 1PPZr:15 isopropanol. 5mL de PPZr se añadió por goteo a 75mL de isopropanol, en agitación y a temperatura ambiente durante 60 minutos.

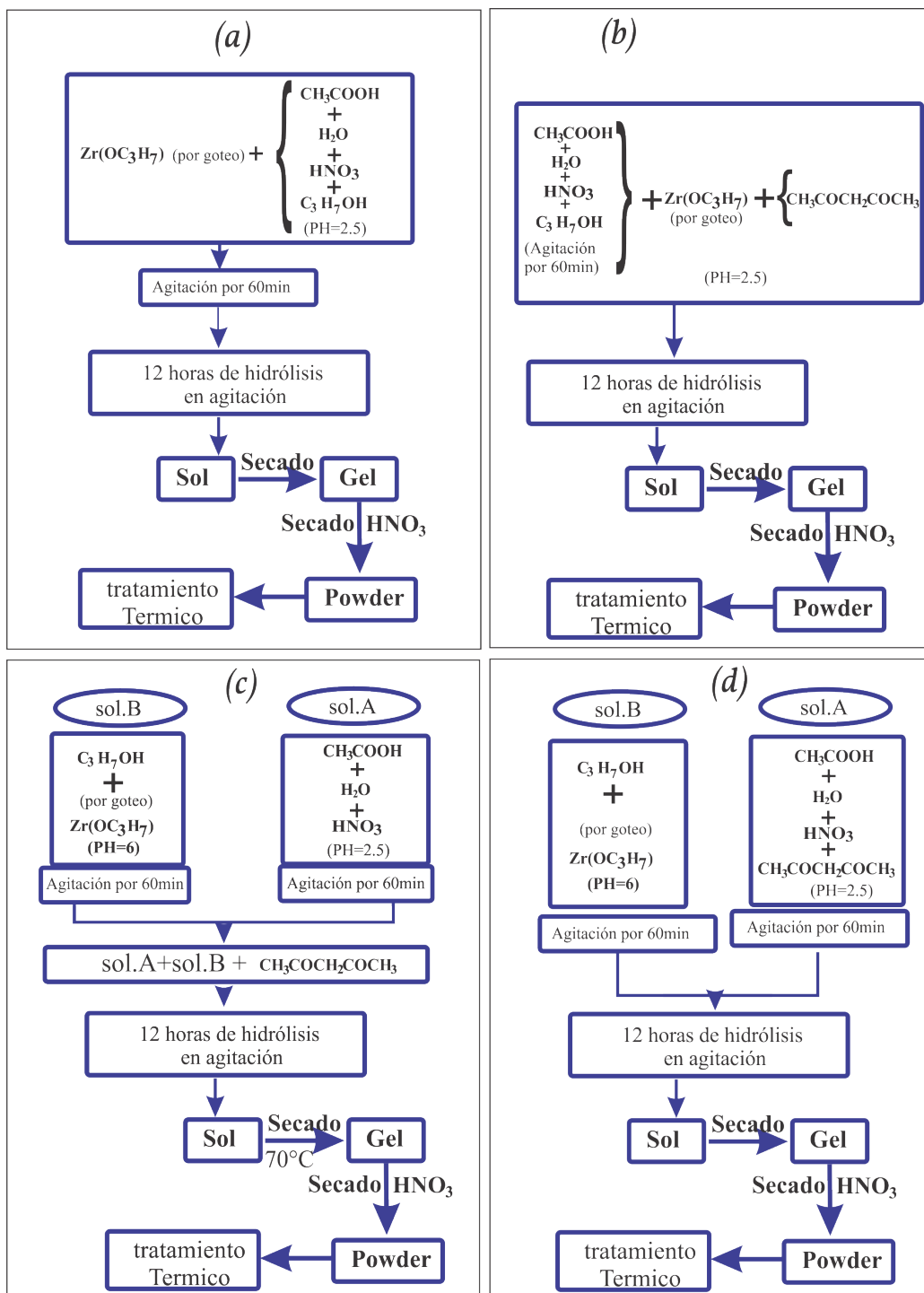


Figura 4.2: Síntesis de nanopartículas de  $ZrO_2$  por las rutas (a), (b), (c), (d). Los reactivos utilizados fueron. Propóxido de circonio ( $Zr(O_3H_7)$ ), ácido acético ( $CH_3COOH$ ), ácido nítrico ( $HNO_3$ ) y acetilacetona ( $CH_3COCH_2COCH_3$ ). En todas las rutas el tratamiento térmico se hizo a  $800^\circ C$

(B) La solución B se preparó mezclando agua ultra pura, ácido nítrico, ácido acético y acetilacetona bajo agitación en una proporción molar de:

$20H_2O: 0.07HNO_3: 1CH_3COOH: 3CH_3COCH_2COCH_3$  y se mantuvo en agita-

ción por 60 minutos a temperatura ambiente.

La solución A se añadió a la solución B por goteo y se dejó en agitación por 12 horas para que se produzca la hidrólisis. La solución resultante se sometió a calentamiento y dió como resultado la formación de un gel, tras un secado a  $70^{\circ}\text{C}$  se obtuvo el gel. al que posteriormente se le agregó ácido nítrico y se secó a  $100^{\circ}\text{C}$  para obtener nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  en fase amorfa. La fase cristalina se obtuvo al someter a las nanopartículas a tratamiento térmico a  $700^{\circ}\text{C}$  por 5 horas. Lo descrito anteriormente se muestra en un diagrama, en la figura 4.2(d).

En la figura 4.2 se muestra un diagrama en el que se resume todo el proceso para realizar la síntesis de nanopartículas, tanto de  $\text{ZrO}_2$  como de  $\text{TiO}_2$ . El orden en el que se agrega los reactivos es importante, ya que PPZr es altamente higroscópico. En la figura 4.2(d) La solución A (sol.A) conviene que sea lo mas disuelta posible, de tal manera que cuando se mezcle con la solución ácida (sol.B) se obtenga un coloide con partículas más pequeñas. El acetilacetona influye en gran medida en la obtención de nanortículas de  $\text{ZrO}_2$ , ya que este actúa como surfactante, lo cual ayuda a dispersar y evitar que las nanoparículas interactúen y se formen partículas más grandes, también es recomendable trabajar en un ambiente con baja humedad.

## 4.2. Elaboración de las Celdas

### 4.2.1. Fabricación de los Foelectrodos

#### Foelectrodos con la Pasta-A

La elaboración de los foeelectrodos utilizando la pasta-A se llevó a cabo utilizando nanopartículas obtenidas comercialmente, que tiene por objetivo encontrar la proporción de  $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2$  a la cual se manifiesta una máxima eficiencia en las DSSC. Se elaboró los foto-electrodos utilizando  $\text{TiO}_2$  y la mezcla  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , variando los porcentajes de  $\text{ZrO}_2$  en de la mezcla, los cuales fueron del 5, 7, 9 y 11 %. Para obtener la pasta se preparó una solución del óxido semiconductor en polvo con etanol, en una proporción de 1:4, y con el propósito de lograr una solución homogénea se sometió a

agitación durante 8 horas. Luego, sobre el sustrato conductor de FTO se delimitó un área cuadrangular de  $0,5\text{cm}$  de lado, para depositar la pasta  $TiO_2/ZrO_2$  (Por el método del doctor blade). Posteriormente se llevó a cabo la sinterización de las películas a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

### **Fotoelectrodos con la Pasta-B**

Los fototelectrodos con la pasta-B fueron elaborados, por un lado con nanopartículas de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  sintetizadas y por otro con nanopartículas de  $TiO_3$  y de  $ZrO_2$  obtenidas comercialmente. Para luego comparar el rendimiento en las DSSC. el procedimiento para la elaboración de la pasta-B es el siguiente.

Se utiliza un gramo de nanopartículas de  $TiO_2$  o  $TiO_2/ZrO_2$ , junto con 0.4 g de polietileno glicol (PEG), el cual actúa como aglutinante, la mezcla se hizo triturando con un mortero en 1 mL de agua destilada, 100  $\mu\text{L}$  de ácido acético, para incrementar la porosidad, 50  $\mu\text{L}$  de acetilacetona como agente estabilizador y 10  $\mu\text{L}$  de Triton-X que actúa como surfactante.

Obtenida la pasta-B. Esta pueden ser depositadas en el sustrato conductor de (FTO) por la técnica doctor blade, que consiste en esparcir la pasta sobre un área delimitada (con cinta Scotch tape) sobre el sustrato de vidrio conductor, para que posteriormente sea sometido a tratamiento térmico de  $450^\circ\text{C}$  para su sinterización, durante 45 minutos.

### **Fijación del Colorante Sobre la Película**

Luego del tratamiento térmico. Las películas de  $TiO_2/ZrO_2$  son sumergidas en una solución de colorante (N719) y etanol (solución de 1mM) para lograr la adsorción del sensibilizador en la superficie de la película esta debe permanecer almacenada a temperatura ambiente durante aproximadamente, 17 horas. Este tratamiento produce una intensa coloración de la película. Antes de utilizar, la película se lava con etanol, para remover el exceso de colorante no adsorbido, para posteriormente ser secada a temperatura de ambiente.



Figura 4.3: Imagen de las películas (foto-electrodos) sumergidos en el colorante N719

### 4.2.2. Electrolito Redox

Se utiliza como electrolitos redox, soluciones orgánicas que tiene iones redox a base de yoduro. Los solventes orgánicos típicos son a base de nitrilos, que tienen una viscosidad relativamente baja, como el acetonitrilo, propionitrilo, entre otros y estos pueden producir un alto grado de conductividad iónica. La composición típica de un electrolito que produce un alto rendimiento de la celda solar para un foto-sensibilizador es a base de complejos de rutenio [98].

En este caso la elaboración del par redox  $I^-/I_3^-$  consiste de una solución que contiene 0,5M de  $LiI$ , 0,05M  $I_2$ , 0,5M 4-tert-butylpyridine(4TBP) y utilizando como solvente 3-metoxypionitrilo(MPN) [95].

### 4.2.3. Contra-electrodo

Para el contra-electrodo se realizó un recubrimiento de platino sobre el sustrato de vidrio conductor, en este caso se utilizó una solución de  $H_2Cl_6Pt,6H_2O$  con etanol como solvente con una concentración de 5mM [96] y se depositó sobre el sustrato de FTO. Luego para evaporar el cloro, el hidrógeno y agua, la película fue sometido a tratamiento térmico a  $450^\circ C$  por 15 minutos [97].

### 4.2.4. Ensamblaje de las DSSC

El montaje de la celda se lleva a cabo según lo siguiente.

- i Se delimita el fotoelectrodo con tiras de surlín que en este caso encierran una región cuadrangular, para luego elevar al temperatura de la plancha a  $70^{\circ}\text{C}$ , que es la temperatura a la cual se dilata el surlin
- ii Se eleva la temperatura de la plancha a  $70^{\circ}\text{C}$ , para conseguir la dilatación del surlín y de inmediato superponer los electrodos. En esta parte se debe tener en cuenta que los agujeros del contra electrodo deben coincidir dentro de la región cuadrangular delimitada con el surlín como se puede ver en el paso (ii) de la figura 4.4
- iii Inserción del electrolito utilizando una pipeta o una jeringa a través de los agujeros del contra electrodo
- iv El sellado de los agujeros consiste en colocar una plancha de surlín sobre los agujeros y sobre él una placa delgada de vidrio, para luego elevar la temperatura de la plancha a  $70^{\circ}\text{C}$ , logrando dilatar el surlín, en consecuencia el sellado de los agujeros.

El propósito del paso (iv) es evitar fugas del electrolito por evaporación, porque se debe tener en cuenta que a la hora de realizar las diferentes caracterizaciones el sistema estará expuesto a radiación, especialmente en la caracterización de I-V, que es donde la celda se calienta demasiado.

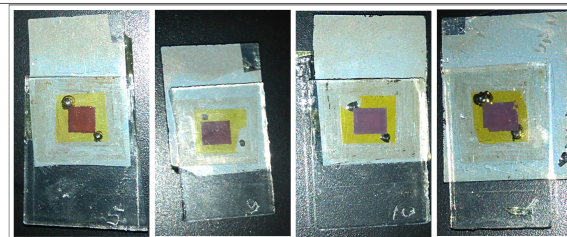
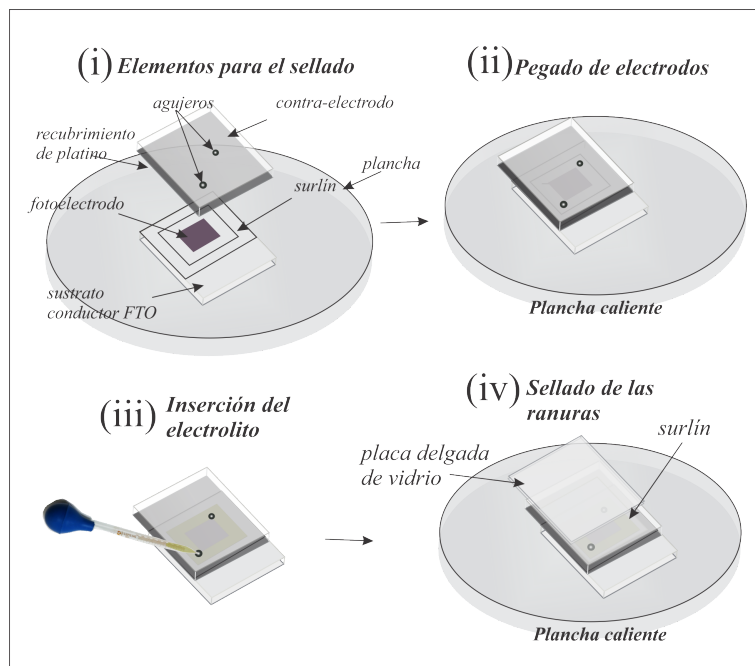


Figura 4.4: Proceso de sellado de la DSSC

# Capítulo 5

## CARACTERIZACIÓN

### 5.1. Dispositivos de Caracterización

En este capítulo se reseña brevemente las técnicas de caracterización y se muestra los resultados obtenidos en laboratorio. Puesto que se hizo la síntesis de nanopartículas se muestran mediciones por la técnica de dispersión dinámica de luz, para obtener el tamaño de partícula que se obtiene en el coloide, imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM)(de las siglas en inglés Scanning Electron Microscopy). Dado que se hizo una modificación en los foto-electrodos de  $TiO_2$ , es importante conocer la variación del espectro en el UV-visibe de las películas para conocer el comportamiento del material en esta región del espectro. Además es necesario realizar la caracterización opto-electrónica de las celdas para obtener parámetros de funcionamiento y entender en mayor detalle su comportamiento. Para este fin, se utiliza la medición de curvas de corriente-voltaje  $I - V$ , impedancia y eficiencia cuántica.

### 5.2. Dispersión Dinámica de Luz

La dispersión dinámica de luz (DLS) es un método para determinar la distribución del tamaño de partícula. Que consiste en hacer incidir un rayo de luz monocromático (tal como un láser), sobre una solución con partículas esféricas en movimiento Browniano, provocando un desplazamiento Doppler cuando la luz llega a la partícula, cambiando la longitud de onda de la luz incidente. Este cambio está relacionado con el



tamaño de partícula, es posible calcular la distribución del tamaño de partícula (si se asume que las partículas tienen forma esférica).

De acuerdo con la teoría semi-clásica de la luz, La dispersión de la luz es una consecuencia de la interacción de la luz con el campo eléctrico de una partícula pequeña o molécula. Un foton incidente induce un dipolo oscilante en la nube electrónica produciendo cambios de dipolo dando lugar a la radiación de energía en todas las direcciones. Los cambios de frecuencia, la distribución angular, la polarización, y la intensidad de dispersión de la luz se determinan por el tamaño, la forma y las interacciones moleculares del material de dispersión.

La teoría se basa esencialmente en dos supuestos. La primera condición es que las partículas estén en movimiento Browniano; es esta situación se conoce la densidad de probabilidad, dado por la formula:

La correlación en DLS es una técnica para la extracción de la dependencia del tiempo de una señal en presencia de ruido.

En una medición DLS, el análisis de tiempo se lleva a cabo construyendo la función de autocorrelación dependiente del tiempo  $G(\tau)$  de la intensidad dispersada, de acuerdo a:

$$G(t) = \frac{\langle I(t)I_{(t+\tau)} \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (5.1)$$

donde, I es la intensidad t es el tiempo y  $\tau$  el intervalo de tiempo. La función de correlación puede ser modelada con una función exponencial tal como la expresión:

$$G(t) = B + A \sum e^{-2q^2 D \tau} \quad (5.2)$$

Donde; B es la línea de base a tiempo infinito, A es la amplitud, q es el vector de dispersión  $= (4\pi n/\lambda_0) \text{sen}(\theta/2)$ , siendo n el índice de refracción,  $\lambda_0$  la longitud de onda del láser,  $\theta$  el ángulo de detección, Del coeficiente de difusión, que se define por medio de la ecuación 5.3

$$D = \frac{KT}{3\pi\nu d_H} \quad (5.3)$$

$d_H$ : diámetro, K: constante de Boltzman, T: Temperatura absoluta,  $\nu$ : Viscosidad

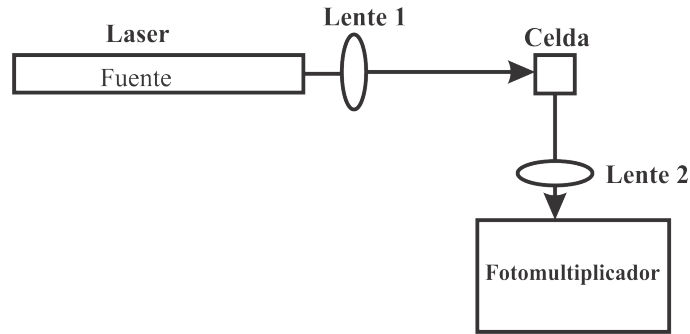


Figura 5.1: Diagrama de un sistema de dispersión dinámica de luz

La figura 5.1 muestra un diagrama básico de un sistema DLS en la que primera lente permite enfocar al haz en la celda y la segunda lente es usado para obtener una cantidad de la luz dispersa que no es ni demasiado ni insuficiente. El fotomultiplicador se coloca en un ángulo de dispersión de 90 grados; de hecho, para este ángulo de dispersión, es posible descuidar la no linealidad del ancho de línea del ángulo de dispersión. luego la señal es amplificada y enviada a la computadora.

El fotomultiplicador traduce una variación de intensidad en una variación de voltaje que es proporcional a la misma. Debido a que las partículas se mueven de forma independiente una de la otra, el espectro de frecuencia de la intensidad de luz dispersada tendrá la forma de una línea en forma de Lorentz, cuya anchura depende de  $D$  y el ángulo de dispersión.

### 5.3. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X consiste, en primer lugar, en irradiar la muestra en estudio con radiación X. Esta radiación es producida cuando un material metálico es alcanzado por electrones de alta energía. Estos electrones contienen suficiente energía para remover electrones internos de los átomos metálicos. Cuando esto sucede, se genera una vacancia de electrones en el átomo que ha sido alcanzado por la radiación, por lo que un electrón de un nivel energético superior desciende a ocupar el orbital del electrón inyectado. La diferencia de energía se libera en forma de radiación X. Es esta técnica se emplea radiación X dado que la misma tiene asociada una longitud de onda que es del orden de la las distancias atómicas.

El esquema de la figura 5.2 permite comprender el fenómeno en mayor detalle.

En dicha figura se observa un haz de rayos X paralelos que inciden sobre una red de difracción, representada por planos reflectantes paralelos entre si y separados por una distancia  $d$ . El ángulo entre los rayos de la radiación incidente y los planos reflectantes, se denomina ángulo de reflexión ( $\theta$ )

En el caso de una muestra en estudio, los planos perpendiculares se encuentran conformados por los átomos que constituyen el material estudiado. Cuando la muestra es alcanzada por la radiación, algunos de los rayos que incidan sobre la superficie serán reflejados por la misma, como ocurre en el caso 1 de la figura 5.2. Otros rayos ingresarán el primer y segundo plano de átomos, como ocurre en el segundo y tercer caso respectivamente en la misma figura.

Lo que da lugar al fenómeno de la difracción es el hecho de que los recorridos de los rayos X no son idénticos. El rayo denominado con el número 3 recorrerá una trayectoria mayor al representado con el número 2, dada por la suma de las distancias AB y BC, se puede demostrar que dicho recorrido extra es igual a  $2d\sin\theta$ . Experimentalmente el parámetro que varía es el ángulo de reflexión. Existen ciertos  $\theta$  donde la distancia  $AB+BC$  es un múltiplo de longitudes de onda. Para estos casos se cumple la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Cuando esto sucede, la interferencia entre los rayos reflejados es constructiva y ello produce un haz intenso que se lee como señal.

Para los  $\theta$  en los que la distancia  $AB + BC$  no es múltiplo entero de longitudes de onda se producen interferencias destructivas entre los rayos reflejados, lo que debilita la intensidad con la que la radiación llega al detector, con lo que se lee una señal débil o nula.

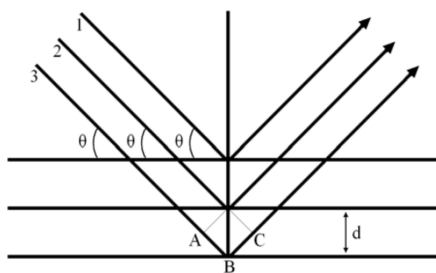


Figura 5.2: Representación esquemática del fenómeno de difracción de radiación X incidente sobre una red de difracción

Una determinada clase de material contiene distancias características entre sus átomos constituyentes(d) y por lo tanto un ángulo  $\theta$  asociado. De esta manera, pueden compararse los resultados obtenidos, en forma de diagrama intensidad-ángulo de reflexión, con una base de datos para identificar especies químicas en la muestra.

Los análisis de rayos X del presente trabajo de tesis fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Química Inorgánica del Instituto de Química la Universidad Nacional de Campinas (UNICAMP)-Brasil. Para ello se empleó un equipo de rayos X modelo XRD-700 marca Shimatzu, el cual utiliza una fuente de tubo cobre Cu K- $\alpha$ , con longitud de onda 1.54184 Å. Se utilizó, para todo los ensayos, una tensión de aceleración de 40 KV y una corriente de 30 mA. El ángulo de reflexión experimental ( $2\theta$ ) se barrió de 3 a 80° a una velocidad de 2 °por minuto.

## 5.4. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) es una técnica muy versátil a la hora de inspeccionar y analizar las propiedades morfológicas y/o la composición química de muestras a escala nano y micrométrica. Esto se debe a que el microscopio electrónico, usa un haz de electrones como fuente de radiación, aprovecha la pequeña longitud de onda que posee un haz de electrones para obtener una mayor resolución que la que presentan los microscopios ópticos, los cuales usan luz visible como fuente de radiación.

De acuerdo con la ecuación de Abbe [103], la resolución de un microscopio depende directamente de la longitud de onda de la fuente de iluminación y viene dada por la siguiente expresión.

$$r = \frac{0,612\lambda}{NA}. \quad (5.4)$$

Siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la fuente de radiación y  $NA$  la apertura numérica.

La apertura numérica es un número es un número a dimensional que caracteriza el rango de ángulos para los cuales el sistema capta luz. Para el caso de los microscopios electrónicos  $NA$  se encuentra en rangos relativamente pequeños ( $10^2 - 10^3$ ) en compa-

ración con los microscopios ópticos convencionales que utilizan luz ( $NA > 1,4$ ). En el caso del microscopio electrónico, la longitud de onda asociada a un electrón acelerado por una diferencia de potencial  $V$  puede ser estimada de acuerdo a la relación dada por De Broglie [105]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}. \quad (5.5)$$

Siendo  $h$  la constante de Planck,  $p$  el momento lineal de los electrones y  $m_e$  y  $e$  la masa y la carga del electrón, respectivamente. Debido a que en el microscopio de barrido el haz de electrones suelen ser acelerados por voltajes entre 0.2 30 kV, estos equipos pueden alcanzar una resolución teórica de unas cuantas centenas de nanómetros.

En el SEM se utilizan los electrones secundarios como la principal señal para la formación de imagen. Estos electrones se generan debido a la ionización que experimenta la muestra al interactuar de manera inelástica con los electrones primarios provenientes del haz. Los electrones secundarios poseen energías más bajas (menores a 50 eV) debido a que provienen de las zonas más cercanas a la superficie del material. Por tanto, estos electrones dan información de alta resolución sobre la topografía de la superficie de la muestra.

En la figura 5.3 se muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido. De manera general, en un microscopio electrónico el haz de electrones se suele generar por **emisión termoiónica** o por **emisión de campo** a partir de un cátodo de wolframio (W) o de hexaboruro de lantano ( $LaB_6$ ). En la emisión termodinámica, el cátodo se calienta hasta una temperatura determinada  $T$ , para la cual los electrones adquieren una energía mayor al trabajo de extracción  $\phi$  del cátodo y, por tanto, pueden abandonar la superficie de éste. El proceso de calentamiento se suele llevar a cabo haciendo circular una corriente eléctrica intensa por el cátodo. Por su parte, en la emisión de campo los electrones se generan a partir de la ionización del cátodo por la presencia de un campo electrostático. Los cátodos que se usan para este tipo de emisión suelen tener una forma puntiaguda, debido a que este tipo de configuración favorece el incremento de la intensidad del campo eléctrico en la punta del cátodo. Los equipos que usan esta tecnología, denominados **field emission gun scanning electron microscopes**(FEG-SEM), aprovechan lo anterior para alcanzar una eficiencia y

rendimiento de emisión muy elevados [104].

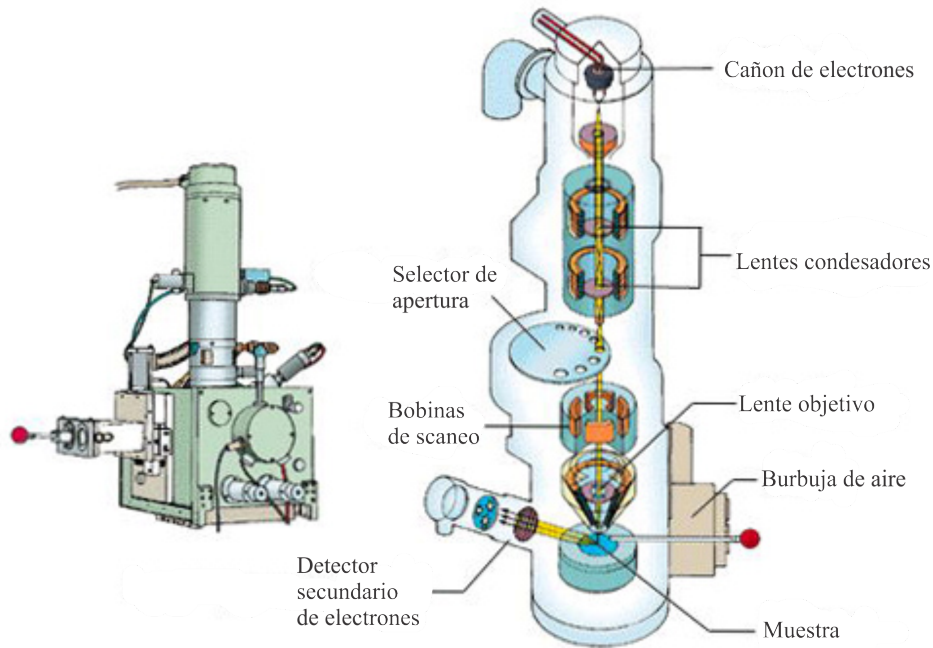


Figura 5.3: Diagrama de las componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM) [137].

Una vez que se ha generado el haz, éste se acelera mediante una diferencia de potencial presente en la columna del microscopio y posteriormente se focaliza por medio de un conjunto de aperturas y lentes electromagnéticas (lentes condensadoras) ubicadas a lo largo del recorrido del haz. Estos equipos requieren trabajar en alto vacío ( $\sim 10^{-6} \text{ torr}$ ) para eliminar la dispersión que el haz pueda experimentar debido a las colisiones con las partículas de aire. Para realizar el barrido del haz sobre la muestra, estos microscopios suelen utilizar bobinas magnéticas que se encargan de realizar la deflexión del haz en las direcciones  $x$  e  $y$  sobre la superficie de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios emitidos son recolectados por un detector. Esta señal se amplifica y posteriormente se procesa como señal de video para formar la imagen. En estos equipos, la recolección y el procesamiento de la señal se encuentran sincronizados con el barrido del haz sobre la muestra, de tal manera que la imagen se construye punto por punto.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra se coloca sobre un porta muestra metálico. Esto se hace con el fin de evitar una acumulación de carga en la superficie de la muestra, la cual puede originar una desviación del haz incidente en impedir

una adquisición óptima de la imagen. Sin embargo, para el caso de muestras poco o nada conductoras, es necesario hacer un proceso adicional con el fin de disminuir la acumulación de carga. En la mayoría de casos suele ser suficiente el colocar un contacto metálico entre la muestra y el porta-muestras. Este procedimiento se puede realizar con laca de plata o con una lengüeta metálica atornillada al porta muestras. Sin embargo, en otros casos es necesario recubrir la superficie de la muestra con una película delgada de un material conductor. generalmente carbono, oro u oro-paladio.

## 5.5. Espectroscopía UV-Visible

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro que se extiende desde ondas de frecuencia muy elevadas (longitudes de onda pequeñas; rayos gamma) hasta frecuencias muy bajas (longitudes de onda altas; ondas de radio). La luz UV-visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético, que comprende la región del visible (400-700nm) junto con el UV-A(onda larga de (400-315nm)), y parte del UV-B(onda media(315-280nm)) como se muestra en la figura 5.4. Esta radiación

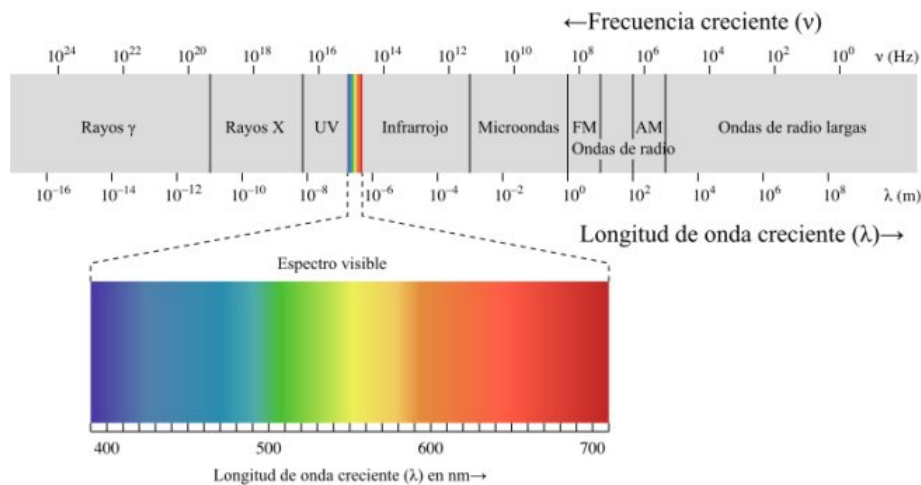


Figura 5.4: Espectro electromagnético [138]

también puede ser emitida por sustancias que son sometidas a condiciones de gran excitación, como por ejemplo, altas temperaturas o descargas eléctricas. La radiación electromagnética al incidir sobre la materia puede sufrir los siguientes procesos: Absorción, transmisión, reflexión, refracción y dispersión.

La espectroscopia de ultravioleta-visible, utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo(IR) cercano). En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Esta técnica se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango UV-vis) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas la técnicas de absorción suponen que cuando la radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de los átomos, moléculas o iones de la sustancia, pasando del estado estacionario  $x$  al estado excitado  $x^*$ , la radiación restante es transmitida.

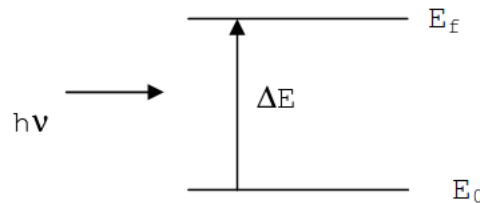
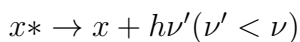
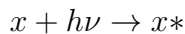


Figura 5.5: Niveles energéticos para cualquier sustancia  $x$



$$\Delta E = E_f - E_0 = h\nu$$

$\Delta E$  es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis cualitativo de una muestra. Además la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de  $x$  con lo que también se puede hacer un análisis cuantitativo.

La espectroscopia de UV-Visible fue realizado para investigar el rendimiento espectral del colorante. La absorbancia (A) de una muestra a una longitud de onda específica se calcula a partir de la transmitancia(T) de acuerdo a la ecuación

$$A(\lambda) = -\log_{10}T(\lambda) \tag{5.6}$$



La absorción está definido como:

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5.7)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de luz antes de la muestra e  $I$  la intensidad que registra el sensor después de atravesar la muestra. Es evidente que cuanto mayor es la absorción, menos intensidad se transmite al detector.

La transmitancia indica cuánto se transmite por la muestra en lugar de absorber y está dada por la siguiente ecuación.

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (5.8)$$

## 5.6. Corriente-Voltaje

Uno de los ensayos experimentales más utilizados en las celdas solares, es la obtención de curvas de Corriente Voltaje(I-V) a oscuras y bajo iluminación.

Para las celdas solares el parámetro importante es la eficiencia para convertir potencia solar en potencia eléctrica bajo iluminación. Este parámetro es llamado eficiencia de conversión. La eficiencia está definido como:

$$\eta = \frac{P_{salida}}{P_{entrada}} \quad (5.9)$$

Donde,  $P_{salida}$  es la potencia eléctrica máxima que genera la celda solar y  $P_{entrada}$  es la potencia electromagnética incidente conocida. Estas dos cantidades físicas generalmente son expresadas en Watt ( $J.s^{-1}$ ) y  $\eta$  es una cantidad expresada en porcentaje. Para la caracterización de las celdas solares la fuente de luz debe simular la distribución espectral y la intensidad estándar del espectro solar. El uso de la condición de medición estandarizada es importante para la publicación y comparación de resultados. La potencia de la fuente está calibrado para parecerse a AM 1.5 G utilizando como referencia ( $1000Wm^{-2}$ ).

La característica (I-V) muestra que la celda solar, es una fuente de corriente constante para valores bajos de tensión con una corriente aproximadamente igual a la corriente de cortocircuito  $I_{sc}$ . Con el incremento de la tensión la corriente empieza a decrecer exponencialmente a valor cero donde es igual a la tensión de circuito abierto  $V_{oc}$ . En todo el rango de la tensión, hay un solo punto en el que la celda funciona con

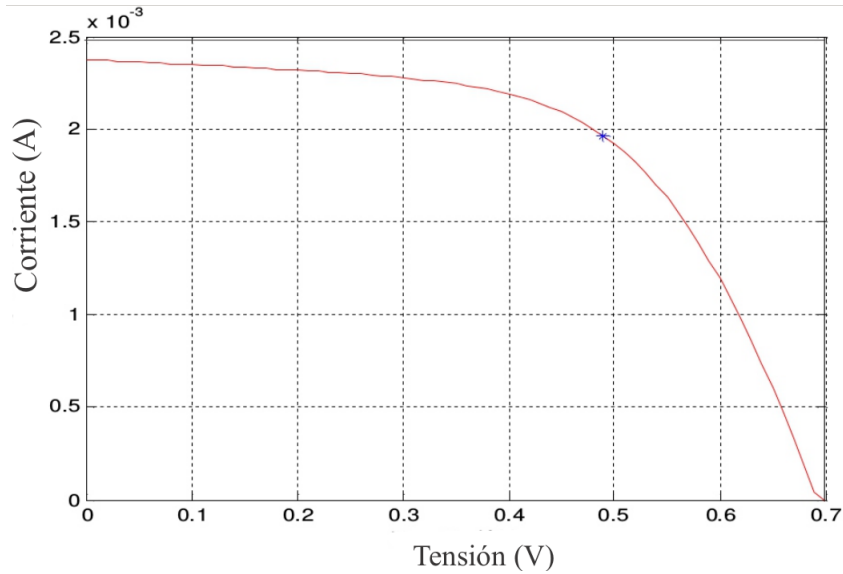


Figura 5.6: Curva característica I-V de una DSSC [79]

su máximo rendimiento. El punto azul de la representa al punto máximo de potencia. También es común atribuir a la celda solar un factor de llenado (Fill Factor (FF)) valor que se define como:

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (5.10)$$

El factor de llenado expresa la calidad de la celda solar, donde un valor más alto significa una mejor celda solar.

### 5.6.1. Sistema de Caracterización I-V

Los parámetros de las celdas DSSC fueron determinados por las curvas Corriente vs Voltaje (I vs V) obtenidas con un potencióstato (Autolab PGSTAT 10). aplicando un método de voltametría de barrido, con velocidad de barrido de  $10mV.s^{-1}$ . Se utilizó un banco óptico constituido de una lámpara de xenón (Oriol de 150W) como fuente de luz, con un filtro AM 1.5, La intensidad de luz fue calibrada utilizando un foto detector (Gentec-eo) para una condición de  $100mW.cm^{-2}$ . La celda DSSC fue conectada en una configuración de dos electrodos.

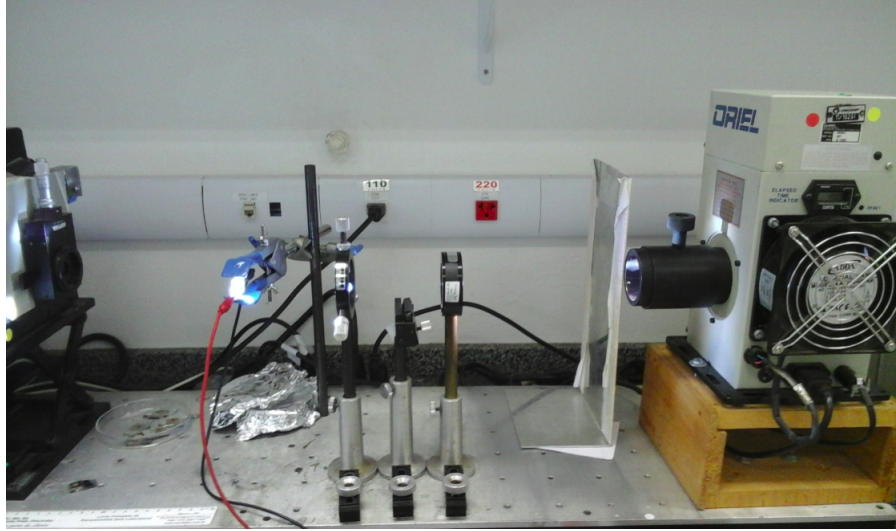


Figura 5.7: Sistema de caracterización corriente-voltaje (I-V) del laboratorio de energía solar del instituto de Química-UNICAMP-Brasil

## 5.7. Eficiencia de Conversión de Fotón Incidente a Corriente(IPCE)

EL término de eficiencia de conversión de fotón a electricidad (incident photon-to-electrical-conversion efficiency(IPCE)) es un término de rendimiento cuántico para la inyección global de carga, la detección se realiza utilizando luz monocromática(única fuente de longitud de onda). La medida de la foto-corriente bajo circuito cerrado  $I_{sc}$  es la suma integrada de las mediciones de IPCE en todo el espectro solar [28, p. 20]

$$IPCE = \frac{J_{sc}}{q\phi(\lambda)} = 1240 \frac{J_{sc}(\lambda)}{\lambda P_{in}(\lambda)} \quad (5.11)$$

donde  $q$  es la carga elemental de un electrón y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz entrante.

Las curvas de IPCE fueron obtenidas usando una lámpara de xenón (Xe)(Oriel 150W) como fuente de luz acoplada en el monocromador (Newport Oriel 74001). Las medidas de fotocorriente y fotovoltaje fueron realizadas usando un electrómetro (Keithley 2400 SourceMeter). La intensidad de luz fue calibrada utilizando un radiómetro (Newport Optical Power Meter 1830-C) para la condición de  $100mW/cm^2$ .

# Capítulo 6

## Resultados

### 6.1. Distribución de Tamaño de Partícula en el Coloide

Es importante conocer el tamaño aproximado de las partículas en suspensión en la solución coloidal para tener la certeza de que al final de la síntesis, se obtendrá partículas de tamaño nanométrico. Por ese motivo se utilizó la técnica DLS para estimar el diámetro de las partículas de la solución coloidal

#### 6.1.1. Distribución de Diámetro de Partículas en el Coloide de $TiO_2$

El diámetro hidrodinámico promedio obtenido es el apropiado para la aplicación, sin embargo, con el tratamiento hidrotérmico, se espera obtener nanopartículas más pequeñas, para mejorar y aprovechar sus propiedades fotoconductoras.

#### 6.1.2. Distribución de Diámetro de Partículas en los Coloides de $ZrO_2$

Se obtuvo el tamaño de partícula por DLS, de los coloides obtenidos según los procedimientos descritos en las secciones; **4.1.3.**, **4.1.4.**, **4.1.5.** y **4.1.6.**.

El ajuste gaussiano se llevó a cabo con el software Origin-Lab, lo cual permitió estimar el diámetro promedio de las partículas en la solución coloidal. En la tabla 6.1

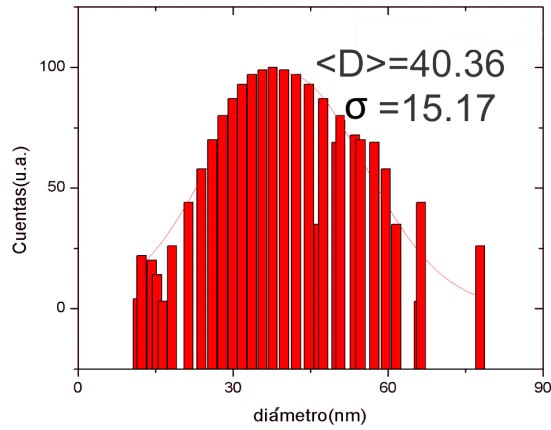


Figura 6.1: Distribución del diámetro hidrodinámico de las partículas de  $TiO_2$  en el coloide

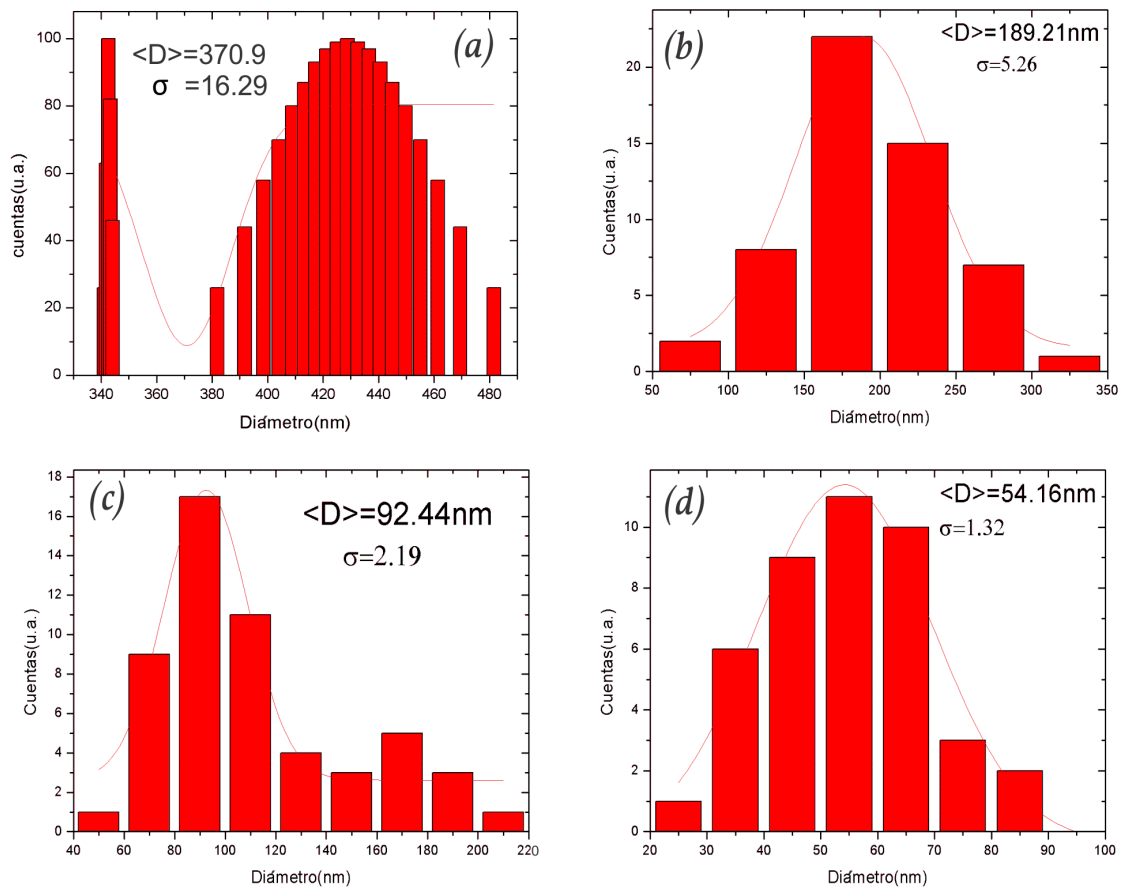


Figura 6.2: Distribución del diámetro de partícula por DLS, de los coloides de  $ZrO_2$  obtenidos por las rutas (a), (b), (c) y (d).

se puede apreciar la diferencia en el tamaño de partícula obtenida por las diferentes rutas. La distribución del diámetro hidrodinámico de las partículas en el coloide, fueron útiles para obtener el procedimiento apropiado que se tiene que seguir para obtener nanopartículas de  $ZrO_2$  de tamaño nanométrico.

Cuadro 6.1: Diámetro promedio de las partículas en los coloides de;  $TiO_2$  y de  $ZrO_2$  obtenidas por las rutas (a) (b) (c) y (d)

Método	coloide	Diámetro promedio(nm)	desvío
-	$TiO_2$	40.36	15.17
(a)	$ZrO_2$	370.9	16.29
(b)	$ZrO_2$	189.21	5.26
(c)	$ZrO_2$	92.44	2.19
(d)	$ZrO_2$	54.16	1.32

## 6.2. Espectros de Difracción de Rayos X

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de las nanopartículas de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  dieron como resultado estructuras cristalinas correspondiente a anatasa-rutilo y badeleyita respectivamente

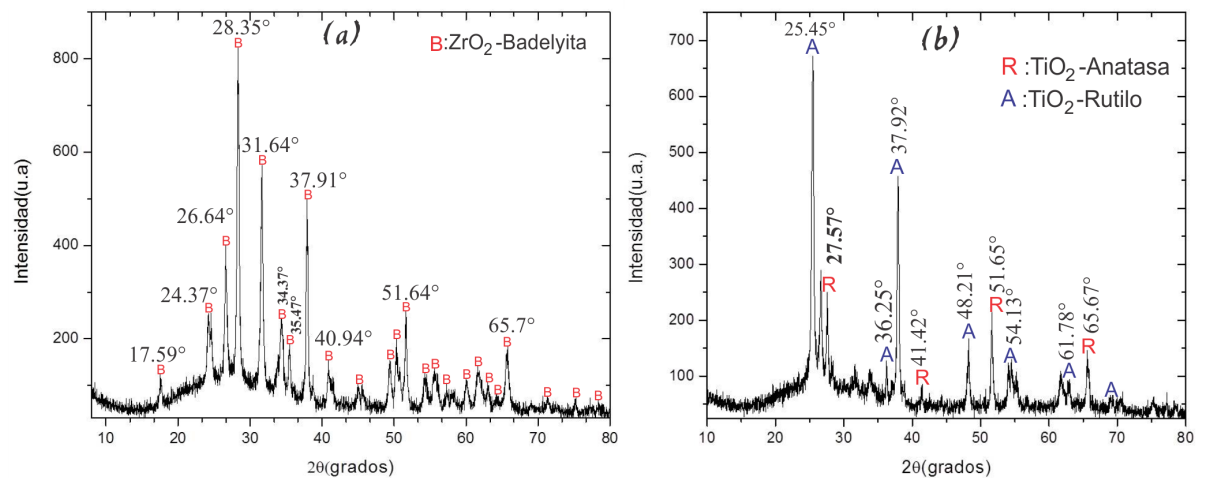


Figura 6.3: patrones de difracción de (a)  $ZrO_2$  y (b)  $TiO_2$ . Los mismos fueron comparados con los patrones de difracción obtenidos las páginas web de referencia. [135] y [136] para  $ZrO_2$  y  $TiO_2$  : 2 respectivamente.

La figura 6.3(a) muestra los patrones de difracción del dióxido de circonio cristalino en su fase monoclinica (Badeleyita) y del óxido de titanio anatasa-rutilo(le corresponde estructuras octaédrica-tetragonal).

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra, entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando al fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta}. \quad (6.1)$$

Donde D es el tamaño promedio de cristal, k es el factor de forma del cristal y su valor es 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $\theta$  es la posición del pico de difracción y FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción.

Para calcular el tamaño de cristal se debe escoger un pico de difracción resuelto y hay que asegurarse de que el valor de FWHM esté convertido a radianes.

Cuadro 6.2: Valores de los parámetros obtenidos del espectro de difracción del  $TiO_2$

$ZrO_2$			$TiO_2$		
$2\theta$	$\beta$	D (nm)	$2\theta$	$\beta$	D(nm)
28.35	0.379	21.61	25.45	0.446	19.29
31.63	0.369	22.34	37.92	0.348	24.16
26.64	0.368	22.20	48.21	0.393	22.14
34.37	0.489	16.99	51.65	0.364	24.23
37.91	0.328	25.63	54.13	0.648	13.78
media		21.76	media		20.72
desvío		3.09	desvío		4.37

De la tabla 6.2 se observa que se obtuvo un diámetro promedio de partícula de  $ZrO_2$  de 21.76 nm con una desviación estándar igual a 3.09, se obtuvo también diámetro promedio de partícula de  $TiO_2$  que es igual a 20.72 nm y su desviación estándar igual a 4.37.

### 6.3. Imágenes SEM

La figura 6.4 muestra la imagen de las nanopartículas de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$  obtenida por el método sol-gel. Las imágenes fueron obtenidas utilizando un Microscopio SEM marca ZEISS modelo Auriga Cross Beam System del Instituto de Tecnología Karlsruher (Karlsruher Institut für Technologie(KIT)) Heidelberg-Alemania.

El análisis de imagen se hizo utilizando el software Image-J y OriginLab.

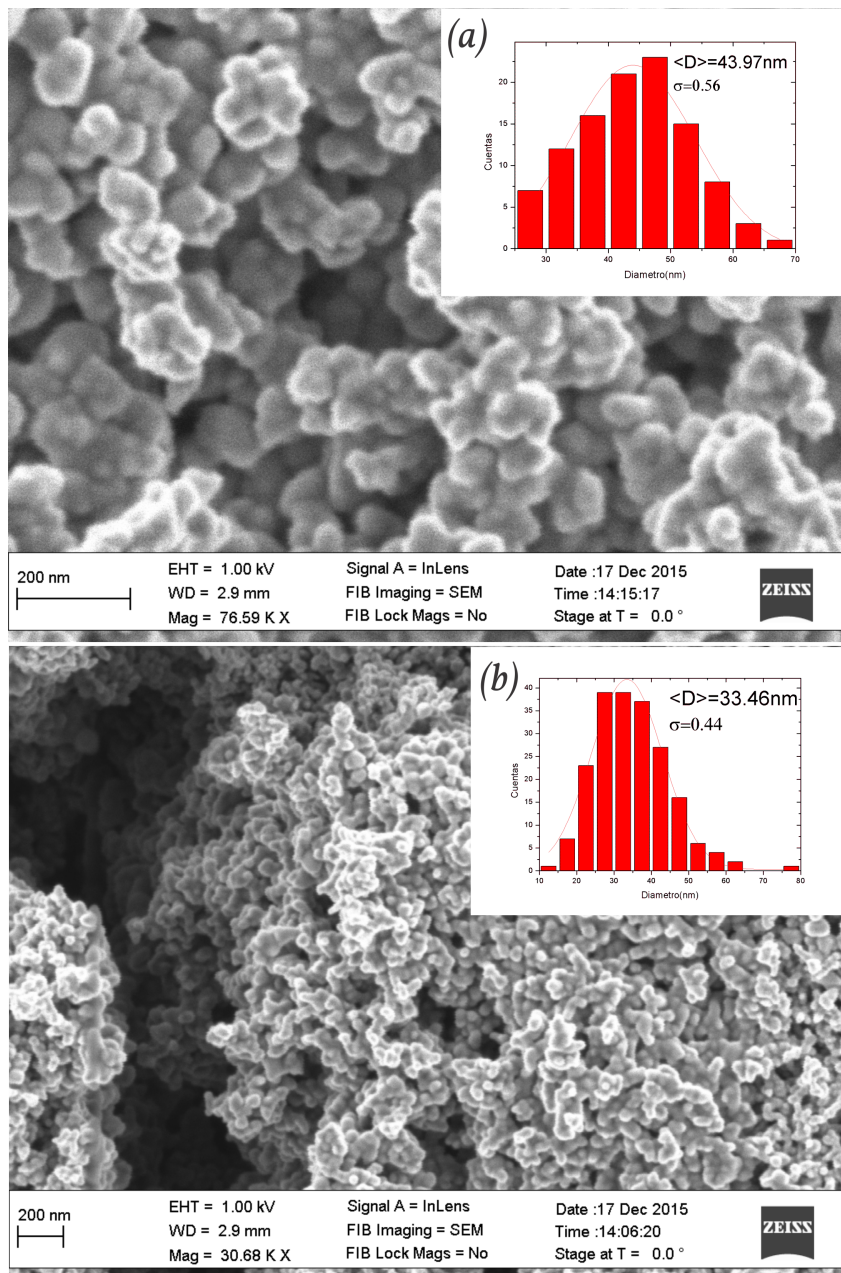


Figura 6.4: (a) Imágenes SEM de  $ZrO_2$ , (b) imágenes SEM de  $TiO_2$



Los resultados SEM obtenidos de las nanopartículas de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  muestran una distribución de tamaño de partícula menor a 100nm. Haciendo un ajuste gauseano se obtuvo un diámetro promedio de partícula de 33.46nm y 43.97nm para  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  respectivamente. Este resultado es favorable para nuestro propósito, ya que las partículas pequeñas presentan cantidades macroscópicas de materia en su superficie, también contribuye con la interrupción de la simetría en la superficie o interfaz originando cambios en la estructura de bandas, coordinación de átomos y mejorando la transferencia electrónica en la interfaz con otros semiconductores

## 6.4. Espectros UV-Visible en Modo Transmitancia

Los espectros de transmitancia fueron obtenidos con el fin de comparar la transmitancia de las películas de  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  y  $TiO_2/ZrO_2$ .

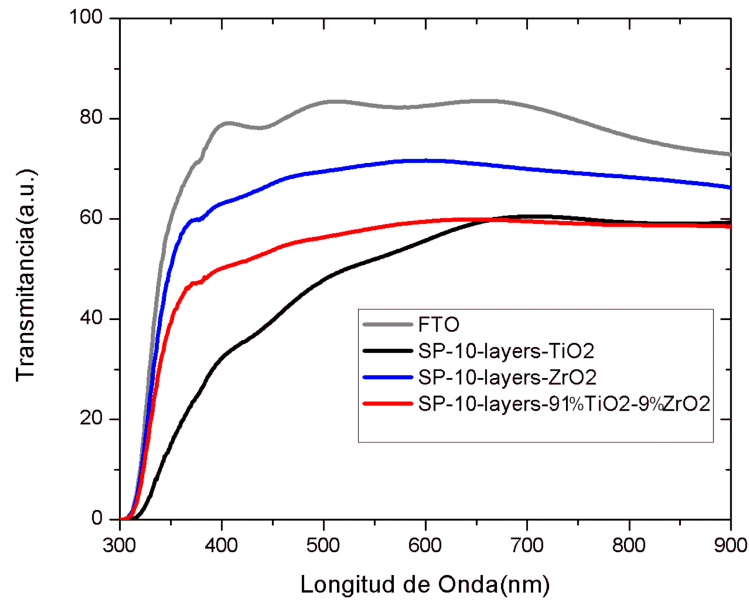


Figura 6.5: Comparación de los espectros de transmitancia de las películas de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$

En la figura 6.5, se visualiza los espectros de UV-VIS de transmitancia de las películas de  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  y  $TiO_2/ZrO_2$ , tomados en el rango de longitud de onda, de 300 a 900nm. Se puede observar una mayor transmitancia en las películas de  $ZrO_2$  y  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  en comparación a la película de  $TiO_2$ .

La región que se caracteriza por la alta absorción es a  $\lambda < 380nm$ . Esta absorción es debido a la transición electrónica entre bandas.

Se observó que las películas con transmitancia en la región del visible pueden ser utilizados para aplicaciones en celdas solares. El incremento de la transparencia es una de las propiedades más importantes que explica el interés de hacer la mezcla  $TiO_2 - ZrO_2$ .

## 6.5. Características Corriente Voltaje I-V

En la figura 6.6(a) se observa las curvas de corriente-voltaje de las celdas solares, cuyas pastas fueron elaboradas siguiendo el procedimiento de preparación de la **pasta A**, cuya mezcla contenía; 5, 7, 9, y 11 % de  $ZrO_2$ , en la que se obtuvo una máxima eficiencia para la celda que contiene 91 %  $TiO_2 - 9\% - ZrO_2$ , mientras que la figura 6.12(b) muestra la comparación del comportamiento de la curva J-V de las celdas elaboradas con polvo comercial y sintetizadas en laboratorio(nc) cuyas pastas fueron elaboradas siguiendo el procedimiento de la **pasta B**.

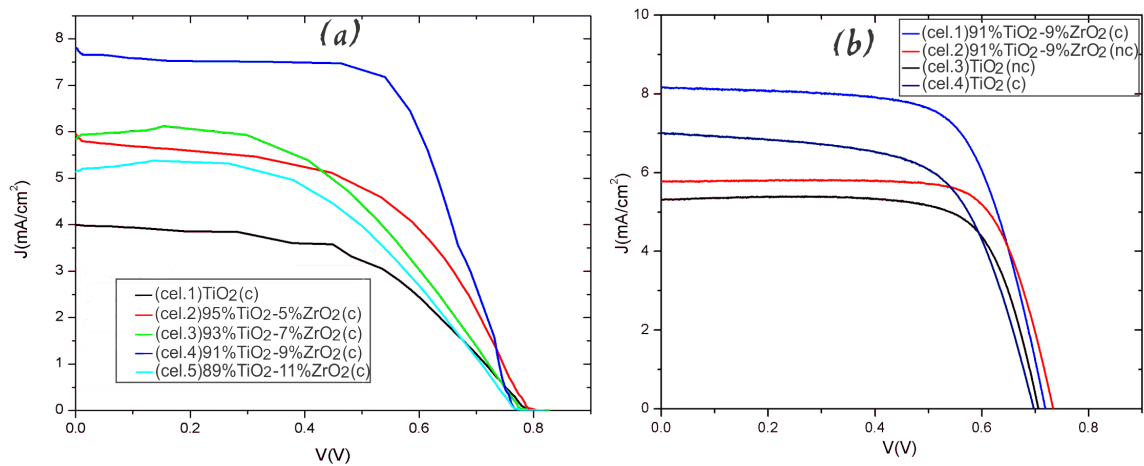


Figura 6.6: (a)Curvas de corriente-voltaje(I-V) variando la concentración de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , cuyos fotoelectrodos fueron elaborados siguiendo los procedimientos de la pasta A, y utilizando nanopartículas obtenidas comercialmente. (b)Curvas de I-V de las celdas hechas con fotoelectrodos elaborados con el procedimiento de la pasta B, que contienen la mezcla de 91 %  $TiO_2 - 9\% ZrO_2$  utilizando nanopartículas sintetizadas (no comercial(nc) y obtenidas comercialmente (c)).

En el ensayo  $I - V$ , la celda con 9% de  $ZrO_2$  tiene el valor máximo  $V_{oc}=0,79V$  y una corriente máxima  $J_{sc}$  de  $7,8mA/cm^2$ , en comparación al  $TiO_2$  (P-25), con el cual se obtuvo una  $V_{oc} = 0,8$  y una densidad de corriente máxima  $J_{sc}=3,16mA/cm^2$ . La tabla 6.3 muestra los valores de voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ) densidad de corriente en cortocircuito( $J_{sc}$ ), el factor de llenado (FF), y la eficiencia ( $\nu$ ). y se observa la mayor eficiencia para la celda que fue hecha con la pasta de mixtura 91 %  $TiO_2 - 9\% ZrO_2$ .

Los resultados obtenidos en la tabla 6.4 muestra los valores obtenidos de la caracterización I-V, en la que se hizo una comparación entre las celdas, cuyas pastas fueron elaboradas con nanopartículas sintetizadas(nc), y obtenidas comercialmente(c).

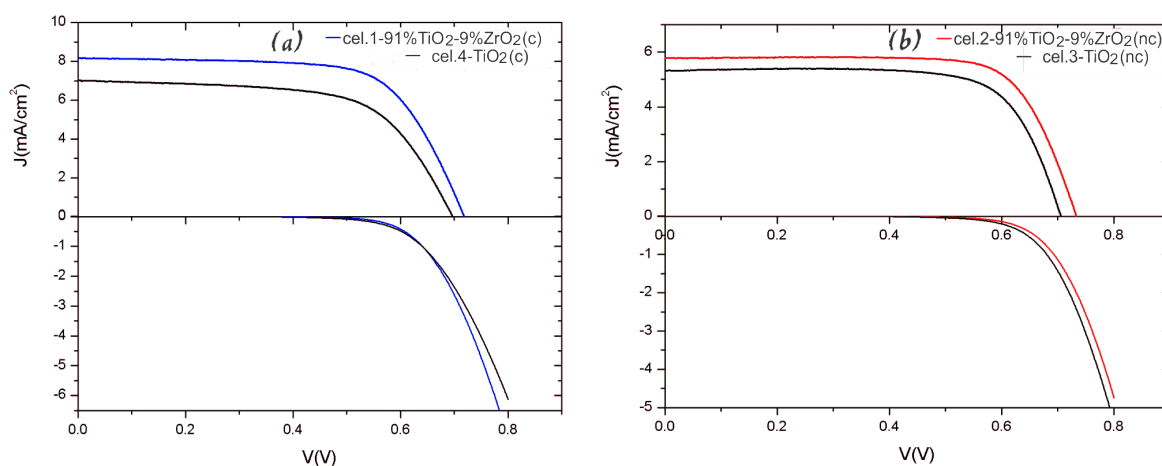


Figura 6.7: Comparación de las curvas I-V de las celdas (a) 1 y 4, (b) 2 y 3. En la parte inferior se muestra la curva generada por la corriente de oscuridad.

Cuadro 6.3: Parámetros obtenidos de la caracterización I-V correspondiente a la figura 6.6 (a)

Celda	Pasta	$V_{oc}$ (V)	$I_{sc}$ (mA)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$\eta$ (%)
1	$TiO_2$	0.825	1.10	4.42	51.6	1.9
2	95% $TiO_2$ -5% $ZrO_2$	0.816	1.49	5.95	50.48	2.45
3	93% $TiO_2$ -7% $ZrO_2$	0.814	1.65	6.58	43.82	2.349
4	91% $TiO_2$ -9% $ZrO_2$	0.788	1.95	7.80	54.98	3.10
5	89% $TiO_2$ -11% $ZrO_2$	0.818	1.34	5.38	45.58	2.00

La pasta fue elaborada siguiendo el procedimiento de la **pasta B** cuya mixtura contenía 91% $TiO_2$  y 9% $ZrO_2$ . Reafirmando el incremento de la eficiencia( $\nu$ ) en las celdas elaboradas con la mixtura con respecto a las celdas de  $TiO_2$ .

Cuadro 6.4: Tabla de valores obtenidas de la caracterización I-V, que corresponde a la figura 6.6 (b)

celda	pasta	$V_{OC}$ (V)	$I_{SC}$ (mA)	$J_{SC}$ mA.cm <sup>-2</sup>	FF (%)	$\eta$ (%)
1	91% $TiO_2$ - 9% $ZrO_2$ (c)	0.72	2.00	8.16	67	3.95
2	91% $TiO_2$ - 9% $ZrO_2$ (nc)	0.73	1.40	5.78	74	3.14
3	$TiO_2$ (nc)	0.7	1.30	5.31	73	2.73
4	$TiO_2$ (c)	0.696	0.00170	7.01	63	3.07

## 6.6. Resultado de la Caracterización IPCE

En los resultados obtenidos de IPCE de la figura 6.8, se observa que los valores de IPCE crecen a medida que se incrementa el porcentaje de  $ZrO_2$ , los máximos valores de IPCE obtenidos son para cuando se tiene un coloide compuesto de 91 % de  $TiO_2$  con 9 % de  $ZrO_2$ . La comparación de los espectros de IPCE de las DSSC cuyos electrodos

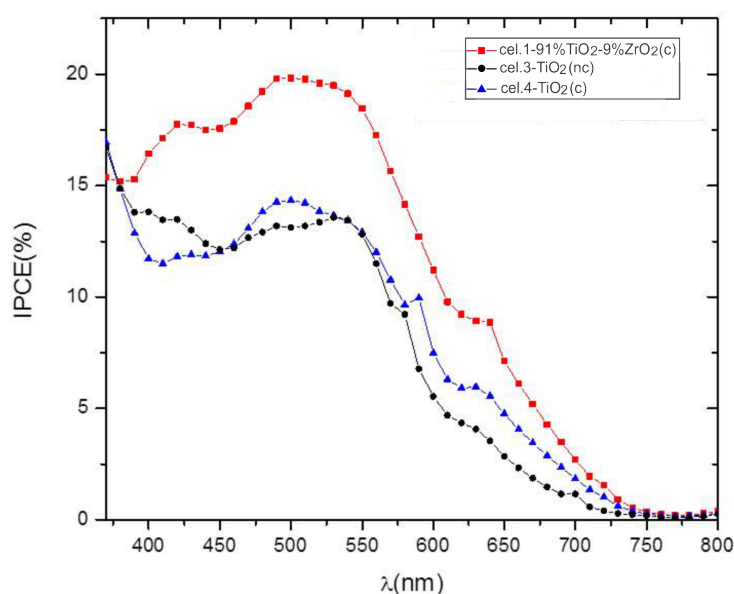


Figura 6.8: Resultado de las mediciones de IPCE

fueron elaboradas con películas que contienen  $TiO_2$  y la mixtura  $TiO_2-ZrO_2$ . Se puede observar en la figura 6.8 que la celda elaborada con la pasta de 91 %  $TiO_2-9\%ZrO_2(c)$ , muestra una mejor eficiencia de conversión y alcanza la máxima eficiencia en el rango de 500 a 550nm. obteniéndose un IPCE máximo igual a 20 %

## 6.7. Análisis de EIS para las DSSC

Las medidas de EIS fueron realizadas utilizando un potencióstato Autolab PGSTAT-10 con módulo FRA. La celda DSSC fué conectada en los dos electrodos en la misma configuración usada para la construcción de la curva I vs. V. Las curvas de EIS fueron obtenidas aplicando perturbaciones sinusoidales de 10mV de  $V_{oc}$  a frecuencias de  $10^5$  a

$10^{-1}$  Hz, con las celdas DSSC bajo iluminación de  $100mW/cm^2$ .

### 6.7.1. Análisis del Rendimiento del Fotoelectrodo con Mediciones de Impedancia Bajo Iluminación

Los datos de impedancia de la DSSC fueron analizados con el software Zview 2.0. Por medio del cual se obtuvo el circuito equivalente, en el que cada dispositivo eléctrico representa a las diferentes componentes de la DSSC. las resistencias representan los obstáculos para el transporte de carga en las interfaces, mientras que los capacitores representan la acumulación de carga en las interfaces.

En la parte superior de la figura 6.9(a) y 6.10(a) se muestra el circuito equivalente de la DSSC. La equivalencia de notaciones del circuito es la siguiente:

$$R_S \rightarrow R_s (\Omega).$$

$$R_{ct\_CE} \rightarrow R_{Pt} (\Omega).$$

$$W \rightarrow R_D (\Omega).$$

$$TL\_PE \rightarrow R_{PE} (\Omega).$$

$$CPE\_CE\_T \rightarrow C_{Pt} (F).$$

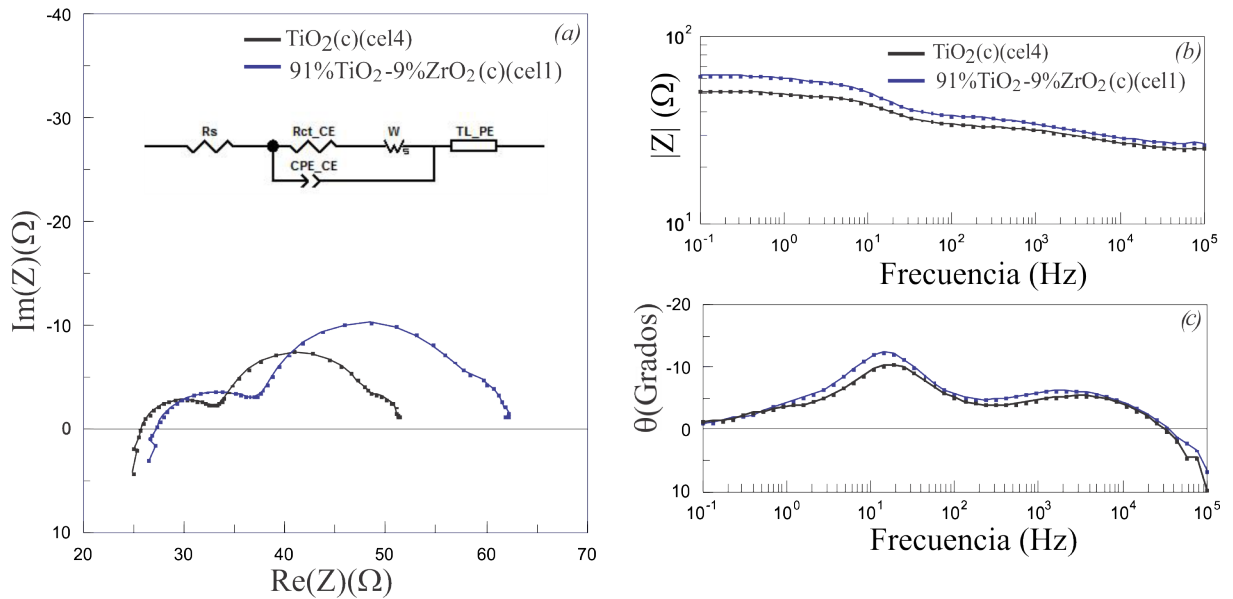


Figura 6.9: (a)Circuito equivalente para la DSSC y el diagrama de Nyquist en el plano complejo de las mediciones de impedancia con los foto-electrodos de  $TiO_2$  y  $TiO_2 - ZrO_2$ . (b) y (c) diagrama de Bode

En el diagrama de Nyquist de la figura 6.9(a) y de la figura 6.10(a) es posible observar la diferencia en la resistencia de recombinación ( $R_k$ ) en la interfaz fotoelectrodo-electrolito.

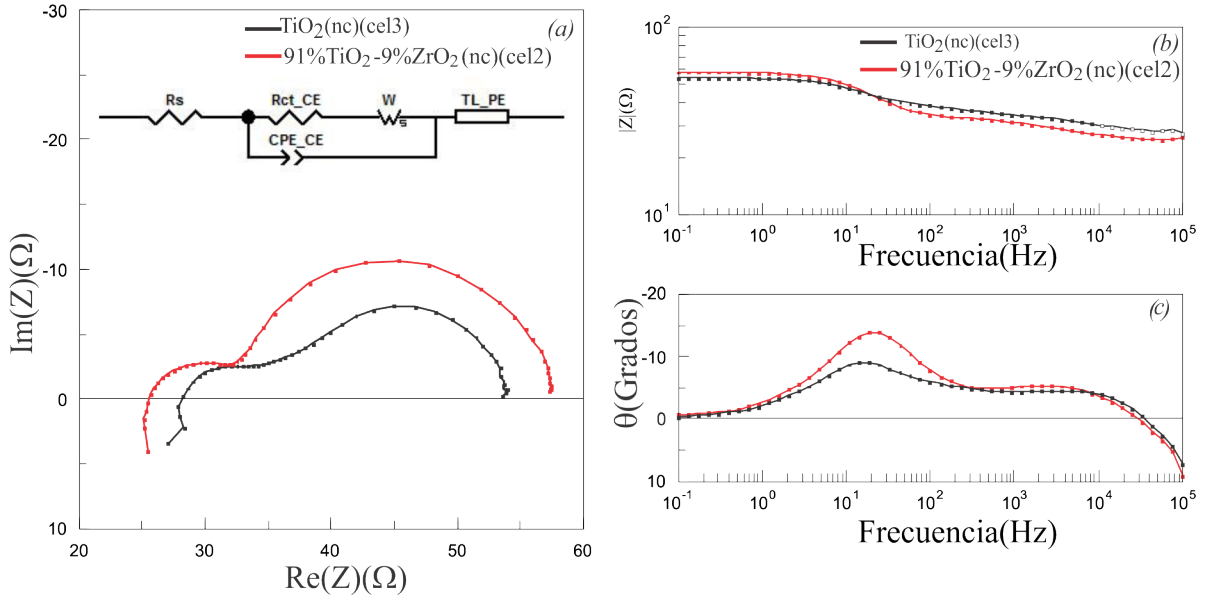


Figura 6.10: comparación de la impedancia de las DSSC

La región de alta frecuencia está asociado con la transferencia de carga en el contra electrodo, mientras que la frecuencia intermedia está asociado con el transporte de electrones en la película óxido semiconductor ( $TiO_2$ ) y con la reacción de recombinación en la interfaz fotoelectrodo/electrolito. La región de baja frecuencia refleja la difusión en el electrolito. Utilizando un circuito equivalente apropiado la rapidez de transporte electrónico y el tiempo de vida del electrón en la película de óxido metálico.

Se realizó el análisis de las resistencias internas conectadas en serie, tales como:  $R_s$ ,  $R_{Pt}$ ,  $R_D$ , y de la capacitancia que se genera en la interfaz electrolito-contraelectodo  $C_{Pt}$ .

Los valores obtenidos se muestran en la tabla 6.5. Vale la pena mencionar que si bien  $R_{Pt}$  y  $C_{Pt}$  están típicamente relacionados con el contra electrodo catalizador. Estos pueden ser fácilmente afectados por los cambios en el electrolito ya que describen las propiedades de toda la interfaz.

Donde se obtiene el valor del comportamiento resistivo y capacitivo de las diferentes interfaces de la DSSC. existe una diferencia en  $R_s$  a pesar de que todas las muestras

Cuadro 6.5: Tabla de los valores de los parámetros obtenidos bajo iluminación

Celda	Pasta	$R_s$	$R_{Pt}(R_{ct\_CE})$	$R_D(W-R)$	$C_{Pt}(CPE\_CE\_T)$
1	91% $TiO_2 - 9\%ZrO_2(c)$	26.14	5.52	15.39	8.9E-06
2	91% $TiO_2 - 9\%ZrO_2(nc)$	25.91	5.14	13.88	1.11E-05
3	$TiO_2(nc)$	32.92	14.36	24.32	1.29E-05
4	$TiO_2(c)$	27.68	7.35	21.23	1.52E-05

se trabajaron sobre FTO y las conexiones externas fueron la mismas. Parece que la interfaz FTO/ semiconductor tiene que ver en la disminución de  $R_s$  en las celdas de  $TiO_2 - ZrO_2$ . Lo mismo ocurre con  $R_D$  el cual disminuye cuando se utiliza fotoelectrodos de  $TiO_2 - ZrO_2$ . Como consecuencia de la suma de las resistencias  $R_s, R_{CE}$  y  $R_D$ , en las celdas de  $TiO_2(c)$ (celda 4) y la celda de 91% $TiO_2 - 9\%ZrO_2(c)$ (celda1), se obtuvo una disminución en la resistencia en un 16.37%, mientras que para las celdas 2 y 3 se obtuvo una disminución en la resistencia del 37.25%. Tras el análisis de gráfico se obtuvo los siguientes valores.

Cuadro 6.6: Tabla de las constante de tiempo en los diferentes componentes de la DSSC

Celda	$\omega_{Pt}$	$\omega_d(Hz)$	$\omega_k(Hz)$	$\omega_D$	$\tau_{Pt}(s)$	$\tau_d(s)$	$\tau_k(s)$	$\tau_D(s)$
1	13127.46	476.63	90.82	7.55	0.76E-05	2.01E-03	1.10E-02	1.3E10-01
2	9958.22	1091.89	90.82	9.96	1E-04	9.15E-04	1.10E-02	1 E-01
3	17305.15	828.31	90.82	5.73	0.58 E-06	1.21E-03	1.10E-02	1.74E-01
4	9958.22	476.63	68.89	7.55	1E-04	2.09E-03	1.45E-02	1.32E-01

Los tiempos obtenidos representa la cinética de transferencia de carga como se muestran en el diagrama esquemático de la figura6.11. En la que se puede observar, el tiempo de inyección de los electrones a la banda de conducción del semiconductor, la difusión de los electrones en el semiconductor, la regeneración del mediador redox ( $I_3^-/I^-$ ) y difusión de  $I_3^-$  y  $I^-$ , la reacción de recombinación de los electrones de la



banda de conducción del semiconductor con  $I_3^-$ .

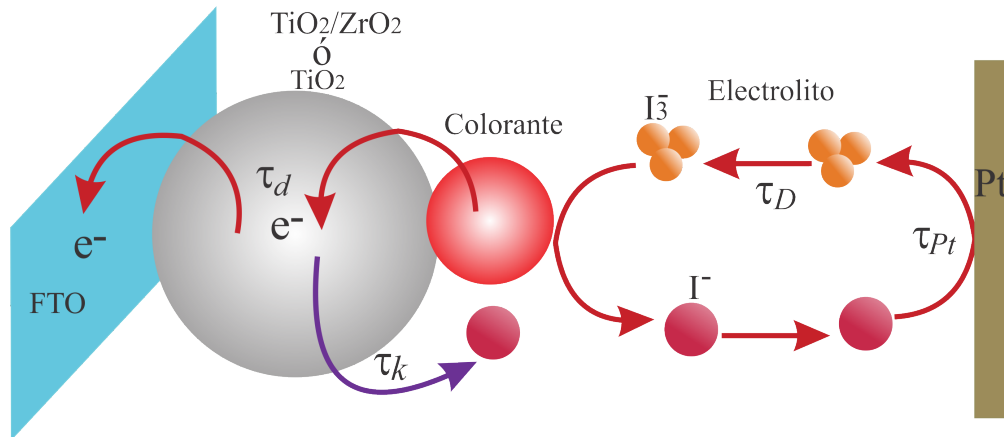


Figura 6.11: Representación de la cinética de transferencia de carga en la DSSC

### 6.7.2. Análisis del Rendimiento del Foelectrodo con Mediciones de Impedancia Bajo Oscuridad

La EIS en la oscuridad como una función de la tensión de polarización se analizó para cambios en el fotoelectrodo. El análisis se hizo para las celdas 1 y 2 que contiene 91%  $TiO_2$  – 9%  $ZrO_2$  por que se observó el máximo incremento de la eficiencia en la caracterización I-V y se compara con la celda de  $TiO_2$ , para observar el comportamiento interfacial. La figura 6.12 muestra la evolución del sistema cuando se le aplica diferentes tensiones variables, en este caso se obtuvo los diagramas de Nikist, aplicando voltajes de -0.0 a -0.7V.

Los parámetros obtenidos directamente con el circuito equivalente, fueron, la resistencia y la capacitancia en la interfaz fotoelectrodo/electrolito,  $R_{PE}$  y  $C_{PE}$ , e indirectamente el tiempo de vida del electrón en el fotoelectrodo ( $\tau$ ) bajo oscuridad y aplicando tensión de 0.0V a 0.7V y se obtuvo los valores de  $R_{PE}$ ,  $C_{PE}$  y el tiempo de relajación ( $\tau$ ), como se muestra en la figura 6.13. En el que se puede observar diferencias significantes en los resultados de las celdas 1 y 3. Este hecho indica que la presencia del  $ZrO_2$  afecta positivamente al rendimiento del fotoelectrodo. En la figura 6.13(a) Un incremento en  $R_{PE}$  indica una disminución en la recombinación o disminución de transferencia de carga del óxido semiconductor ( $TiO_2$  o  $TiO_2 - ZrO_2$ ) hacia el

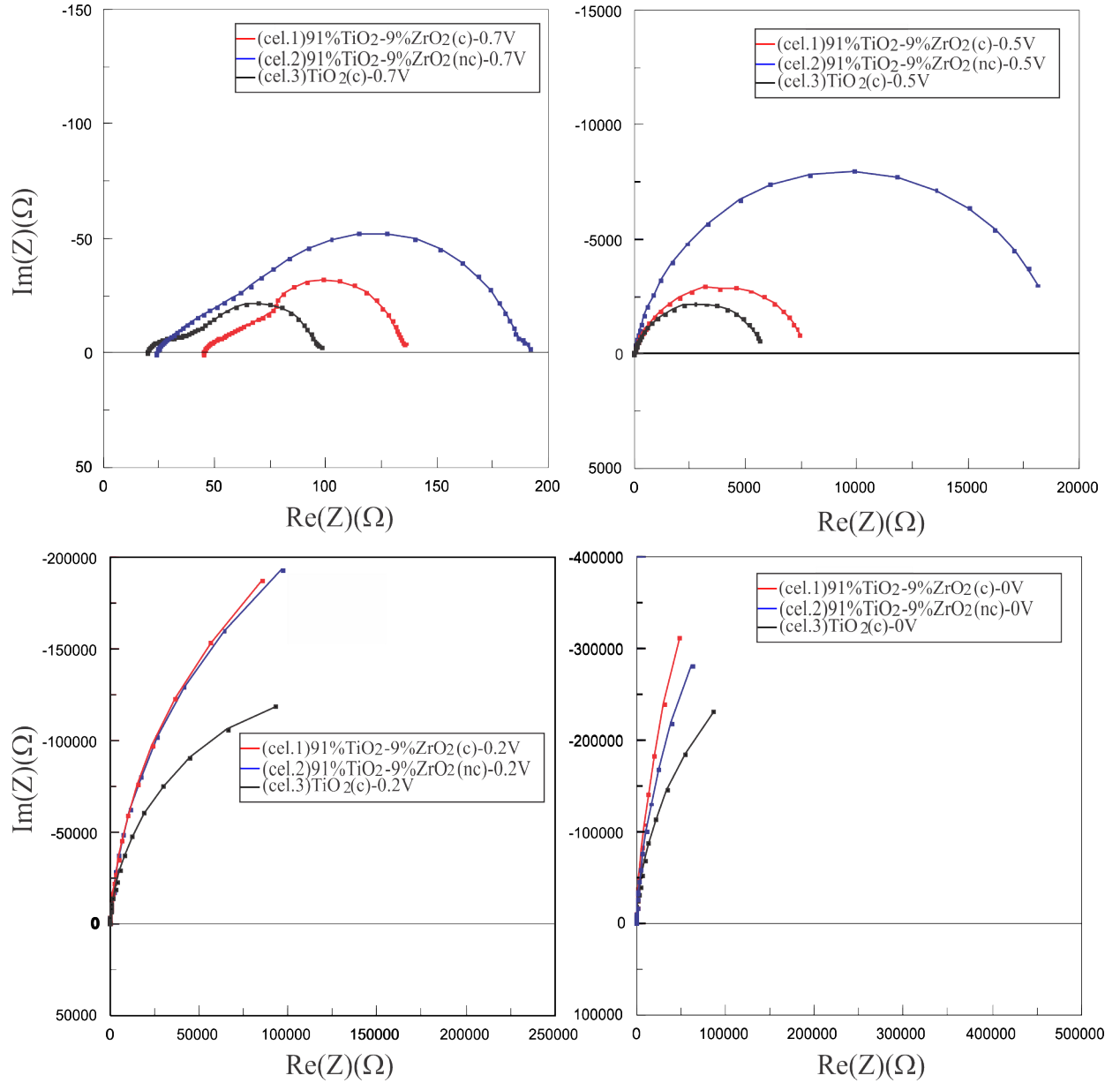


Figura 6.12: Espectro de impedancia obtenidos bajo oscuridad y aplicando diferentes potenciales

electrolito, lo cual contribuye al incremento en el rendimiento de la celda, mientras que en la figura 6.13(b) el incremento de  $C_{PE}$ , beneficia a la acumulación de portadores de carga en la interfaz fotoelectrodo/electrolito. Como un consecuencia del incremento de los parámetros es obvio el incremento del tiempo de vida del electrón.

Como un resultado del análisis de gráfico del espectro de impedancia, se obtuvo la resistencia de difusión en el fotoelectrodo de, partir de la ecuación [131].

$$R_{TiO_2} = \frac{R_d}{3} + R_k. \quad (6.2)$$

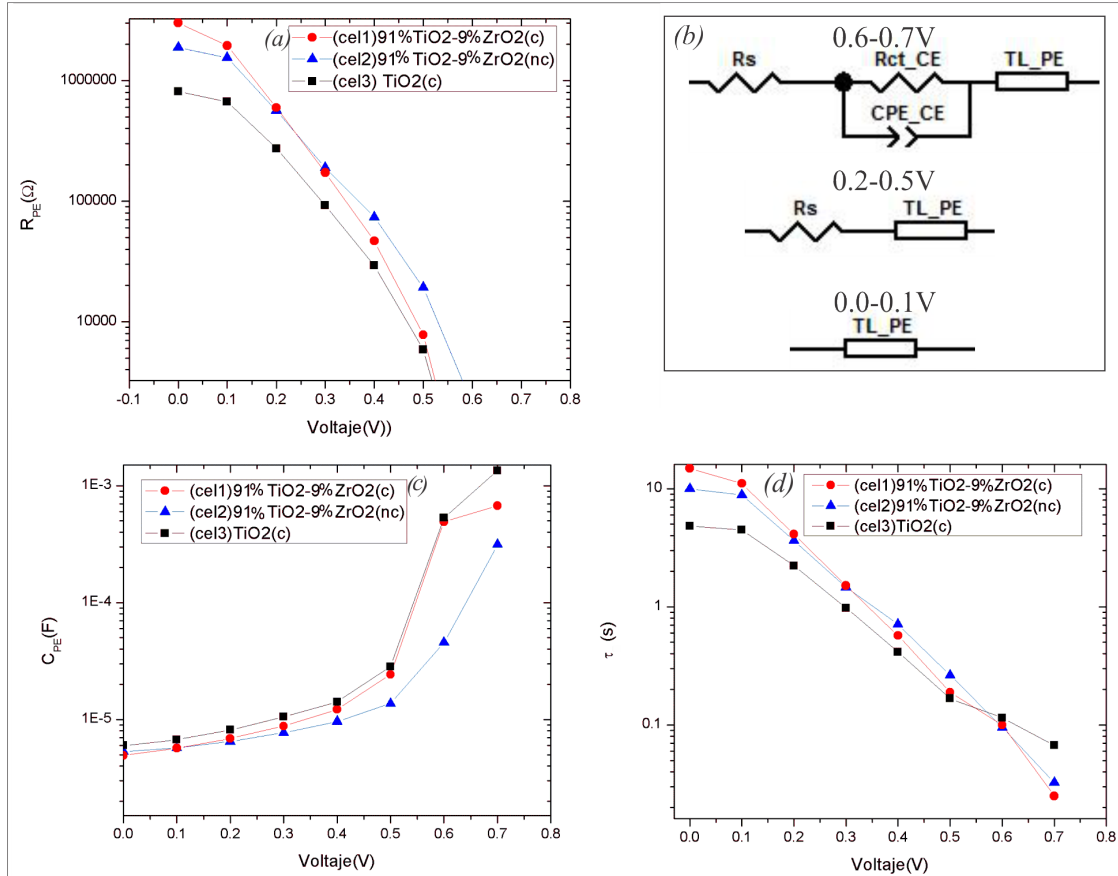


Figura 6.13: (a) Resistencia media del fotoelectrodo  $R_{PE}$ , (b) Capacitancia media del fotoelectrodo  $C_{\mu}$ , (c) y el tiempo de vida  $\tau$ . Todas ellas en función del voltaje aplicado a la celda

en las celdas 1,2 y 3, como se muestra en la tabla 6.7.

Cuadro 6.7: Tabla de los valores de los parámetros obtenidos a partir del análisis de datos con el software Z-View2.0, donde se determinó  $R_d$

Celda	Pasta	$R_{TiO_2}$	$R_k$ ( $\Omega$ )	$R_d$ ( $\Omega$ )
1	91 %TiO <sub>2</sub> /9 %ZrO <sub>2</sub> (c)	91.13	36.95	157.99
2	91 %TiO <sub>2</sub> /9 %ZrO <sub>2</sub> (nc)	191.68	103	193.99
3	TiO <sub>2</sub> (nc)	98.46	49	86.58

Partiendo de los resultados anteriores, también se puede determinar la longitud de difusión de electrones en el fotoelectrodo según la ecuación [131].

$$L = \sqrt{\frac{D}{\omega_d}} = \sqrt{D\tau_d} = d\sqrt{\frac{R_k}{R_d}}. \quad (6.3)$$

El coeficiente de difusión de los electrones libres (D), el cual es característico del

Cuadro 6.8: Longitud de difusión, donde el espesor de la película (d) fue obtenida con un perfilómetro, marca Taylor Hopson, modelo FTP(FormTalysurf Plus) del laboratorio de energía solar del Instituto de Química-UNICAMP

Celda	Pasta	$C_{\mu}(\mu\text{F})$	$R_d(\Omega)$	$R_k(\Omega)$	$d(\mu\text{m})$	$L(\mu\text{m})$
1	91 % $TiO_2$ /9 % $ZrO_2$ (c)	975.09	297.66	36.95	13.48	5.46
2	91 % $TiO_2$ /9 % $ZrO_2$ (nc)	313.72	266.04	103	15.22	9.35
3	$TiO_2$ (nc)	1346.3	145.57	49	10.12	6.41

medio en el cual se difunden los portadores de carga, es constante, cualquier variación de la longitud de difusión (L) solo se le puede atribuir a las variaciones que pueda ocurrir en el tiempo de vida de los electrones en el fotoelectrodo, así como también la variación de la resistencia de recombinación y de difusión. Por otro, teniendo en cuenta la naturaleza rugosa del óxido semiconductor, el cálculo de la longitud de difusión nos permite conocer la longitud efectiva que recorren los electrones para llegar al sustrato de FTO.

## Capítulo 7

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la sección **6.1**. La inclusión de un agente estabilizador (que en este caso fue el acetilacetona) contribuyó en gran medida a la formación del coloide, evitar la interacción de las nanopartículas de  $ZrO_2$  permitiendo obtener partículas más pequeñas de  $ZrO_2$ .

El diámetro de las nanopartículas se determinó por tres rutas: Por DLS, a partir de del difractograma de rayos X utilizando la ecuación 6.1 y analizando las imágenes obtenidas por SEM, en los cuales se obtuvo diámetros de partículas menores a 100nm.

En la sección **6.4**. solo se puede observar la longitud de onda a la cual la transmitancia comienza a incrementar. El hecho de que la transmitancia del  $ZrO_2$  comience a incrementar a una longitud de onda menor a la del  $TiO_2$  implica un ancho de la banda prohibida mayor. ya que la banda prohibida está relacionado con tal longitud de onda característico de cada material semiconductor. También se puede observar, el incremento de la transmitancia en la película de  $TiO_2 - ZrO_2$  con respecto a la película de  $TiO_2$ .

En cuanto a la obtención de resultados de IPCE. Dichos resultados nos muestra la región del espectro visible en el que se genera corriente con mayor eficiencia. Se observa en la figura 6.8 que la celda elaborada con la mixtura 91% $TiO_2 - 9\%ZrO_2$  presenta mayor eficiencia de conversión de fotón a corriente y por consiguiente un incremento en la generación de fotocorriente. Esto se debe a que la presencia de  $ZrO_2$  contribuye a la transparencia de la película de  $TiO_2$  permitiendo incrementar la cantidad de radiación

incidente sobre el colorante.

Los cambios en la eficiencia de las DSSC que se observa en la figura 6.6(a) de la sección 6.5. demuestran la mejor respuesta eléctrica de las celdas elaboradas con la mixtura  $TiO_2 - ZrO_2$  en comparación a las celdas de  $TiO_2$ . Esto se debe a la presencia de  $ZrO_2$  en los fotoelectrodos de las DSSC.

El cambio no se produce en el voltaje generado, sino en la fotocorriente que se genera. Esto quiere decir que la presencia de  $ZrO_2$  contribuye a mejorar el flujo de electrones en la interfaz fotoelectrodo/electrolito.

Haciendo una comparación de las eficiencias máximas obtenidas en la caracterización I-V de las celdas, cuyos fotoelectrodos fueron elaboradas con el método de la pasta A y la pasta B (en la figura 6.6(a) y (b)) en el que se obtuvo una eficiencia máxima de 3.10%(6.3) mientras que en (b) se obtiene una eficiencia máxima del 3.95%(6.4) cuya diferencia de un incremento en la eficiencia 27.42%.

En cuanto al análisis de la impedancia bajo iluminación se (como se puede observar en la tabla 6.6), presta atención a los tiempo de difusión( $\tau_d$ ) de los electrones e el fotoelectrodo en los que se obtuvo un ligero decremento y el tiempo de recombinación( $\tau_k$ ) permaneció constante. En cuanto al tiempo de difusión de las especies redox( $\tau_D$ ), no se observan variaciones considerables, ya que se utilizó el mismo electrolito para todas las celdas.

Lo siguiente que se determinó es la resistencia de difusión en el fotoelectrodo obteniéndose un incremento en la  $R_d$ (en la tabla 6.7) lo cual es algo curioso, por que se esperaba lo contrario. Pero al calcular la longitud de difusión se obtuvo una longitud menor en los fotoelectrodos de 91% $TiO_2$ /9% $ZrO_2$  comparados con los fotoelectrodos de  $TiO_2$  esto se debe a que la presencia de  $ZrO_2$  contribuyó a disminuir el comportamiento capacitivo en la interfaz fotoelectrodo/electrolito. lo cual trajo como consecuencia un incremento en la cinética de transferencia de carga en dicha interfaz.

# Capítulo 8

## CONCLUSIONES

- 1 El tamaño nanométrico de las partículas se obtuvo al incluir acetilacetona en la solución ácida. Así que este reactivo es de vital importancia para la obtención de nanopartículas de  $ZrO_2$ . Lo que nos permitió conseguir un diámetro hidrodinámico promedio de 54.16nm en el coloide de  $ZrO_2$ , mientras que en el coloide de  $TiO_2$  se obtuvo un tamaño hidrodinámico promedio de 40.36nm.  
Por otro lado las imágenes SEM muestran un diámetro promedio de 43.97nm para las nanopartículas de  $ZrO_2$ , mientras que para las nanopartículas de  $TiO_2$  se obtuvo un tamaño promedio de 33.46nm
- 2 El análisis por DRX muestran la obtención de  $TiO_2$  en la fase Anatasa-Rutilo, mientras que para el  $ZrO_2$  se obtuvo estructuras cristalinas en fase monoclinica.
- 3 En la parte de la caracterización de IPCE, queda claro que la elaboración de fotoelectrodos con la mezcla compuesta con de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , contribuye con el incremento de la eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente. Obteniéndose un valor máximo de IPCE igual 19.82 %
- 4 En cuanto a la caracterización de corriente voltaje se concluye, que la máxima eficiencia que se pudo obtener fué del 3.95 %, el cual corresponde a la DSSC elaborada con la mezcla compuesta de 91 % $ZrO_2$ /9 % $ZrO_2$ . También se puede concluir que es mejor la elaboración de la pasta por el método de la pasta B, ya que con este método se obtuvo un incremento en la eficiencia del 27.42 % con respecto a las celdas cuyo fotoelectrodo fue elaborado con el método de la pasta A.

5 El estudio de la impedancia demuestra que la presencia de  $ZrO_2$  en el fotoelectrodo, contribuye a la disminución del comportamiento capacitivo en la interfaz fotoelectrodo/electrolito y con el incremento de la resistencia de recombinación en la misma interfaz, lo cual trae como consecuencia el incremento en la inyección de electrones al semiconductor.



# Bibliografía

- [1] REN21:2010. Renewable2010 Global status report. (Paris:REN21 secretariat)
- [2] Fonash, S. J.(2010). Solar Cell Device Physics.Oxford-Elsevier.
- [3] Jae-Joon Lee,Md. Mahbubur Rahman, Subrata Sarker, N.C. Deb Nath, A.J. Saleh Ahmmad and Jae Kwan Lee.,(2011): Metal Oxides and Their Composites for the Photoelectrode of Dye Sensitized Solar Cells *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology*.doi:10.5772-15280.
- [4] O'regan B., Grätzel M.(1991): A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal titanium dioxide films. *Nature*, 335: 737-740.
- [5] Nazeeruddin M.K., Kay A, Rodicio I, Humphry R., Muller E., Lisca P.,Vlachopoulos N., Grätzel M(1993). Conversion of Light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate(Ruthenium(II) charge transfer sensitizers) X=Cl-,Br1,I-, Cn-, and SCN- on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *J Am Chem Soc*, 115:6382-6390.
- [6] Hore S., Vetter C, Kern R., Smit H, Hinsch A.(2006). Influence of scattering layers on efficiency of dye-sensitized solar cells. *Sol Energy Mater*, 90:1176-1188.
- [7] Van de Krol R., Grätzel M.(2013). Photoelectrochemical Hydrogen Production,*Springer* New York- Dordrech -Heidelber -London.
- [8] Asahi, R., Taga, Y., Mannstak, W.,Freeman, A., J.,(2000). Electronic and Optical Properties of Anatase  $TiO_2$ , *Physical Review B*. pp. 11-61.
- [9] Sorantin, P.I., Schwarz K.(1992), *Inorg. Chem.* 31, 567.
- [10] Peter Würfel Physics of Solar Cells.

- [11] Peter Y.Yu, Manuel Cardona,(2010). Fundamentals of Semiconductors Physic and Materials Properties-Fourth Edition-Ed Springer.
- [12] D., Pacheco, J., Rico, J., H., Díaz, M., J., Espitia (2013).Estudio DFT de Propiedades Estructurales y Electrónicas del óxido de Titanio en Sus Fases: Rutilo, Anatasa y Brookita. *Revista Colombiana de Materiales* 5, 179-185.
- [13] L., Chiodo, M., Salazar, A., H., Romero, S., Laricchia, F., D., Sala,(2011). Structure, electronic, and optical properties of  $TiO_2$  atomic clusters: An ab initio study. *J. Chem. Phys.* doi: 10.1063/1.3668085, 135, 244704.
- [14] R., Asahi, Y., Taga, W., Mannstadt, A., J., Freeman (1999). Electronic and optical properties of anatase  $TiO_2$ . *Physical Review B.* 61, 11.
- [15] Srinivasan Ram, De Angelis Robert J., Ice Gene and Davis Burtron H.(1991), Identification of Tetragonal and Cubic Structures of zirconia Using Synchrotron x-radiation Source, *Mechanical and Materials Engineering Faculty Publications*, pp.27.
- [16] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, and I. Tanaka,(2005). An initio lattice dynamics and phase transformations of  $ZrO_2$ , *Phys. Rev. B.* 71, 064301.
- [17] B., Králik, E., K.,Chang and S., G., Louie,(1998). Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia. *Physical review B.* 57,12.
- [18] Yao-Wen Chang and Chien-Chang,(1998), *J. Amer. Ceram. Soc.* 93,1385.
- [19] W. E. Lee and R. E. Moorre,(1998), *J. Amer. Ceram. Soc.*81,1385.
- [20] H. J. Neef,(2009),*Energy* 34,327.
- [21] M.Ryan.(2009),*Platinium Metals Review*, 53,(4), 216-218
- [22] J. Chavelier, *Biomaterials* 27(2006)535.
- [23] S.Kongwudthiti, P. Prasertthdam, P. Silveston, M. Inoue,(2003).Influence of sythesis conditions on the prreparation of zirconia powders by the Glycothermal method. *Elsevier.* 807-8014.

- [24] R. Madhusudhana, M. A. Sangamesha, R. G. Krishne, L. Krishnamurthy, G. L. Shekar,(2014). Synthesis and characterizations of Zirconia ( $ZrO_2$ ) by simple Sol-Gel Route. *International Journal of Advanced Research* Volume2, Issue4, 433-436.
- [25] Hanna Ellis(2014). Characterization of Dye-Sensitized Solar Cells, UPPSALA UNIVERSITET.
- [26] S. M. Feldt, P. W. Lohse, F. Kesler, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, G. Boschloo, A. Hagfeldt,(2013): Regeneration and recombination kinetics in cobalt polipiridine based dye sensitized solar cells, expalined using marcus theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15: 7087-7097.
- [27] J. Bisquert; A. Zaban,(2003). The trap limited diffusivity of electrons in nanoporous semiconductor networks permeated with a conductive phase. *Applied Physics A*, 77: 507-514.
- [28] K. Kalnayasudaram,(2010). Dye-Sensitized Solar Cells, First edition,Lausanne(Switzerland).
- [29] R Memming,(1984). Electron transfer process with excited molecules at semiconductor electrodes. *Progress in sourface Science*, 17:7-74.
- [30] H. Tsubomura; M. Matsummura.; Y. Nomura.; T. Amamiya,(1976). Dye sensitized zinc oxide: aqueous electorlyte: platinumium photocell. *Nature*, 261.
- [31] J. Desilvestro.; M. Grätzel.; L. Kavan.; J. Moser.(1985). Highly efficient sensitization of titanium dioxide. *Journal of American Chemical Society*, 107: 2988-2990.
- [32] B. O'Regan.; M. Grätzel.(1991). A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films. *Nature*, 353:737-739.
- [33] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spritzer, M Grätzel.(1998) Solid state dye sensitized mesoporous  $TiO_2$  solar cells with high photon to electron conversion efficiencies. *Nature*, 395: 583-585.

- [34] Prashant V. Kamat.(2012), Boosting the efficiency of quantum dot sensitized solar cells through modulation of interfacial charge transfer. *Accounts of chemical research*, 45(11):1906-1915.
- [35] I.J. Kramer, E.H. Sargent.(2014), The architecture of colloidal quantum dot solar cells: MAterials to the architecture of colloidal quantum dot solar cells materials to devices. *Chemical Reviews*, 114:863-882.
- [36] X.L. Zhang, F. Huang, A. Nattestand, K. Wang, D. Fu, A. Mishra, P. Baurle, U. Bach, Y. B.(2011), Cheng. Enhanced open circuit voltage of p-type dssc with highly crystalline nio nanoparticles. *Chemical Cominications*, 47: 4808-4810.
- [37] A Kojima, K. Teshima, Y. Shiarai, T. Miyasaka.(2009), Organometal halide perovskites as visible light sensitizers for photovoltaics cells. *Journal of American Chemical Society*, 131: 6050-6051.
- [38] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith.(2012), Efficient hybrid solar cells based on meso superstructured organometal halide perovskite. *Science*, 338: 643-647.
- [39] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park.(2012), Lead iodide Perovskite sensitized all-solid state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *scientific reports*, 2: 591.
- [40] J. Burshka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Umphry Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel.(2013), Sequential deposition as a route to high performance perovskite sensitized solar cells. *Nature*, 499:316-319.
- [41] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y Qiu.(2006), Review of recent progress in solid rare dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* p. 549-573.
- [42] K. Hanabusa, D. Inoue, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai.(1999), Physical gelation of organic solvents by low molecular weight gelators and preparation of organogel electrolytes. *Polymer Journal*, p.1159-1164.

- [43] Ze Yu.(2012), Liquid Redox Electrolytes for Dye sensitized solar cells. PhD thesis, Royal institute of Technology.
- [44] J. Zhang, L. Häggman, M. Jouini, A. Jarboui, G. Boschloo, N. Vlachopoulos, A. Hagfeldt.(2014). Solid-state dye sensitized solar cells based on poly (3,4-ethylenedioxythiophene) and metal free organic dyes. *Chem. Phys. Communications*, p.1043-1047.
- [45] J. Zhang, L. Yang, Y. Shen, B. W. Park, Y. Hao, E. M. J. J., G. Boschloo, L. Kloo, E. Gabrielsson, L. Sun. A. Jarboui, C. Perruchot, M. Jouini, N. Vlachopoulos, A. Hagfeldt.(2014), (3,4 ethylene dioxythiophene) hole transporting material generated by photoelectrochemical polymerization in aqueous and organic medium for all solid state dye sensitized solar cells.  
*The journal of physical chemistry C*, p.118,.
- [46] Laque, A., Hegedus, and S. Handbook, Photovoltaic Science and Engineering.s.l.: Wiley, 2003.
- [47] Argazzi R. et al.,*Inorg.Chem.*33,269-277(1994).
- [48] Sayama K.,Sugihara H.(1998), Arakawa H., *Chem. Mater.* 10, 3825-3832.
- [49] Lui Y., Sugihara H. Arakawa H.(1998),*Chem. Mater.* 10 3825-3832.
- [50] S. Ardo, G. J. Meyer.(2009), Photodriven heterogeneous charge transfer with transition metal compounds anchored to  $TiO_2$  semiconductor surfaces. *Chemical Society Reviews*, 38: p.115-164.
- [51] S. M. Feldt, P. W. Lohse, F. Kessler, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, G. Boschloo, A Hagfeldt.(2013), Regeneration and recombination kinetics in cobalt polypyridine based dye sensitized solar cells, explained using marcus theory. *Chemistry Chemical Physics*, 15: 7087-7097.
- [52] J. Bisquert, A. Zaban.(2003), The trap limited diffusivity of electron in nanoporous semiconductor networks permeated with a conductive phase. *Applied Physics A.*, p. 507-514.

- [53] M. Grätzel,(2001), Photoelectrochemical cells. *Nature*, p. 338-344.
- [54] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode.(1972), *Nature*, p.37-38.
- [55] A. Hagfeldt. G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, p. 110, 2010.
- [56] K. Hauffe, H.J. Danzmann, H. Pusch, J. Range, H. Volz. New experiments on the sensitization of zinc oxide by means of the electrochemical cell technique. *Electrochemical Society*, p.993-999,1970.
- [57] Kohjiro Hara and Hironori Arakawa-National Institute of advance Industrial Science and Technology(AIST),Tsukuba-Japan, Dye Sensitized Solar Cells.
- [58] Wang,H.; Li, H.; xue, B.; Wang, Z.; Meng, Q. Chen, L. (2005). Solid-State Composite Electrolyte  $LiI/3$ -Hydroxypropionitrile/ $SiO_2$  for Dye-Sensitized Solar Cells.*J. Am. Chem. Soc.*, 127,17,6394-6401,DOI: 10.1021/ja043268p.
- [59] Nusbaumer, H.;Moser, J. E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, K. Grätzel, M. (2001).  $Co^{II}(dbbip)_2^{2+}$  Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye Sensitized Photovoltaic Cells. *J.Phys. Chem. B*, 105, 43, 10461-10464, DOI:10.1021/jp012075a.
- [60] Wang, P; Zakeeruddin, S.K.; Moser, J-E.; Humphry-Baker, R. Grätzel, M. (2004). A Solvent-Free,  $SeCN./(SeCN)^3$ -Based Ionic Liquid Electrolyte for High-Efficiency Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 126,23,7164-7165, DOI: 10,1021/ja048472r.
- [61] Sapp, S.A.; Elliott, M.; Contado, C.; Caramori, S. Bignozzi, C.A. (2002). Substituted Polypyridine Complexesof Cobalt(II/III) as Efficient Electron- Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells.*J. Am. Chem. Soc.*,124, 37, 11215-11222, DOI: 10.1021/ja027355y.
- dssc6 Bergeron, B. V.; Marton, A.; Oskam, G. Meyer, G. J. (2005). Dye- Sensitive  $SnO_2$  Electrodes with Iodide and Pseudohalide Redox Mediators. *J. Phys. Chem. B.*, 109,2.

- [62] Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R. Ramakrishna, S.(2009). Controlled electron injection and transport at material interfaces in dye sensitized, *solar cells. Mat. Sci. Eng. R*, 63,3.
- [63] Tae, E. L.; Lee, S. H.; Lee, J.K.; Yoo, S.S.; Kang, E. J. Yoon, K. B. (2005). A strategy to Increase the Efficiency of the Dye-Sensitized  $TiO_2$  Solar Cells Operated by Photoexcitation of Dye-to- $TiO_2$  Charge- Transfer Bands.*J. Phys. Chem. B*, 109, 47.
- [64] Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells.*J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*,4.
- [65] Bisquert, J.; Cahen, D.; Hodes, G.; Rühle, S. Zaban, A.(2004). Physical Chemical Principles of photovoltaic Conversion with Nanoparticles, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells.*J. Phys. Chem. B*, 108, 24.
- [66] Huber, R.; Spörlein, S.; Moser, J. E.; Grätzel, M. Wachtveitl, J. (2000). The role of Surface States in the Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Sensitizing Dye Molecules to Semiconductor Colloids.*J. Phys. Chem. B*, 104, 38.
- [67] Wang, Y.; Hang, K.; Anderson, N. A.; Lian, T. (2003). Comparison of Electron Transfer Dynamics in Molecule-to-Nanoparticle and Intramolecular Charge Transfer Complex. *J. Phys. Chem. B*, 107, 35.
- [68] Hara, K.; Sayama, K.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S. Arakawa, H. (2000). A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline  $TiO_2$  solar cell having a high solar- energy conversion efficiency up to 5,6 %. *Chem. Commun.*
- [69] Thavasi, V.; Renugopalakrishnan, V.; Jose, R. Ramakrishna, S. (2009). Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Mat. Sci. Eng.* 63, 3, 81-99.
- [70] Jose, R.; Thavasi, V. Ramakrishna, S. (2009). Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells.*J. Am. Ceram. Soc.* 92,2.
- [71] Chelikowsky, J.R., Cohen, M.L.: Electronic-structure of silicon.*Phys. Rev. B* 10,5095-5107(1974).

- [72] Stomayov, E. Langenhorst, F., Steinle-Neumann, G.(2007): The effect of valence state and site geometry on Ti L-3, L-2 and O-K electron energy-loss spectra of  $Ti_xO_y$  phases. *Am. Miner.*
- [73] Hoffmann, R.(1988): Solids and Surfaces-A-Chemist's View of Bonding in Extended Structures. Wiley-VCH, Weinheim.
- [74] Tauc, J., Grigorov, R., Vancu, A.(1996): Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Stat. Sol.*, 15, 627.
- [75] P. Würfel, Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts, 1st ed., Wiley-VCH, p. 43,2005.
- [76] Pierret, R.F.: Advanced semiconductor fundamentals. Addison-Wesley, Reading(1989).
- [77] O. Gergaud, B. Multon, H. Ben Ahmed: Analysis and Experimental Validation of Various Photovoltaic System Models- 7th International ELECTRIMACS Congress, Montréal, Août 2002.
- [78] Oliver GERGAUD, Modélisation énergétique et optimisation économique d'un système de production éolien et photovoltaïque couplé au réseau et associé à un accumulateur, Thèse de Doctorat de l'école Normale Supérieure de Cachan 9 décembre 2002.
- [79] M. Belarbi, A. Benyoucef, B. Benyoucef: Estudy Of The Equivalent Circuit Of A Dye Sensitized Solar Cells. Advanced Energy: An International Journal (AEIJ), Vol. 1, No. 2, April 2014.
- [80] B. O'Regan.:M. Grätzel.(1991), A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films. *Nature*, 353:737-739.
- [81] A. K. Ivanov-Shitz and I. V. (2010), Murin, Solid state ionics" V. 2, St. Petersburg.
- [82] M. Z. C. Hu, R. D. Hunt, E. A. Paysant, and C. R. Hubbard,(1999), *J. Amer. Ceram. Soc.*82,2312.



- [83] M.C. Caracoche, P. C. Rivas, M. M. Cervera, R. CARuso, E. Benavidez, Os. de Sanctis and M. E. Escobar,(2000)*J. Amer. Ceram. Soc.* 83-377.
- [84] A.V. Shorohov, PhD Thesis (St. Petersburg State University, 2010).
- [85] I. M.Vasserman,(1980), Chemical precipitation from aqueous solutions ,*Mir, Moscow*, In Russian. )
- [86] V. Santos, C. P. Bergmann and J.M. Hohemberg,(2008), *Rev. Adv. Mater. Sci.* 17-62.
- [87] Y. Lee, M. Kang (2010). Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nonmeter sized  $TiO_2$  using a conventional sol-gel and solvothermal methods. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 122, pp. 284-289.
- [88] G.C. Vougioukalakis, A. Philippopoulos, T. Stergiopoulos, P. Falaras(2010). Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*(2010),doi: 10.1016/j.ccr.2010.
- [89] Y. Wang (2009). Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials Solar cells*, Vol. 93, p. 1167-1175.
- [90] Legrand-Buscema C.,Malibert C., Bach S.(2002), Elaboration and Characterization of Thin Films of  $TiO_2$  Prepared by Sol-Gel process. *Thin Solid Films*. Vol. 418, p. 7984..
- [91] Kalnayasudaran K., Grätzel M.(1998), *Coord.Chem. Rev.*, 77,347-414.
- [92] Babe C.(1997,*J. Am. Ceram. Soc.*, 80-3157-3171).
- [93] Park N., van de Iagemaat J., Frank A.(200), *J. Phys. Chem.*, p. 104-120.
- [94] M. G. Kang, K. S. Ryu, S. H. Chang, N. G. Park, J. S. Hong, and K.j. K, Bull.(2004),*Korean Chem. Soc.* Vol.25, p.5.
- [95] Tatiana Nadezdina León Rojas, Tesis de titulación: “Celdas Solares de óxido de Zinc Sensibilizadas con Colorante”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima Perú.

- [96] María Ester Quintana Cáceda, Tesis Doctoral, “Celdas de óxido de Zinc Sensibilizadas con colorante: Nuevos enfoques”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima-Perú 2008.
- [97] H. Yum-Joong Kim, Jae-Deok Jeon, Dong Young Kim, (2012), Improved performance of dye sensitized solar cells with compact  $TiO_2$  blocking layer prepared using low temperature reactive ICP- assisted DC magnetron sputtering, Seoul National University, Republic of Korea, 2012.
- [98] O'Regan B., Grätzel M. (1991), *Nature* 353, 737-740.
- [99] Nazeeruddin Md., (1993), *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382-6390.
- [100] Hagfeldt A., (1995), Grätzel M., *Chem. Rev.* 95, 49-68.
- [101] Huang S. (1997), *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 101, 2576-2582.
- [102] Kumar A., Santangelo P., Lewis N. (1992), *J. Phys. Chem.* 96, 834-842.
- [103] W. Zhou, Z.L. Wang, (2006). "Scanning microscopy for nanotechnology, techniques and applications", *Springer Science and Business Media*.
- [104] Williams, D., B. and Barry, C. (2009). Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science. *Springer* US.
- [105] L. de Broglie, (1970). *Foundation of physics*. "The reinterpretation of wave mechanics", 1, 5.
- [106] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W. and Bahnemann D. W. 1995 *Chem. Rev.* 95 69.
- [107] Linsebigler A. L., Lu G. and Yates J. T. Jr 1995 *Chem. Rev.* 95 735.
- [108] Chen X and Mao S S 2007 *Chem. Rev.* 107 2891.
- [109] Lasia, B.A. (2002). Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. O. M. Bockris, and R. White Eds., p. 143-248, Springer, New York, NY, USA.

- [110] Bisquert, J. and Fabregat-Santiago, F.(2010). Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells. *Dye -sensitized Solar Cells*, K. Kalnayasadaram. ed., CRC Press, ISBN-10: 143980866X.
- [111] J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, vol.20, nro. 3, p. 289-305,1992.
- [112] J. R. Macdonald and W. B. Johnson, Impedance Spectroscopy, John Wiley Sons, New York, NY, USA, 2005.
- [113] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 87, no. 1-4,p. 117-131, 2005.
- [114] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares.(2007), Correlation between photovoltaic performance and impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111:17,6550-6560.
- [115] Q. Wang, J. E. Moser and M. Grätzel.(2005). Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem.*, 109, 14945-14953.
- [116] A. J. Bard, L.R. Faulker,(2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed, John Wiley Sons: New York, 2000.
- [117] R. Kern, R., Sastrawam, J., Ferber, R., Stangl, and J., Luther,(2002). Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochemical Acta*, Vol. 47, no.26, pp. 4213-4225.
- [118] S. Sarker, H. W. Seo, and D. M. Kim.(2014), Calculating current density-voltage curves of dye-sensitized solar cells: a straightforward approach, *Journal of Power Sources*, 248, 739-744.
- [119] J. Bisquert, L. Bertoluzzi, I. Mora-Sero, and G. Garcia-Belmonte, ”Theory of impedance and capacitance spectroscopy of solar cells with dielectric relaxation,

- drift-diffusion transport, and recombination," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, nro. 33, p. 18983-18991, (2014).
- [120] S. Sarker, H. W. Seo, and D. M. Kim, Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded  $TiO_2$ , *Chemical Physics Letters*, vol. 585, p. 193- 197, 2013.
- [121] Subrata Sarker, A. J. Saleh Ahammad, Hyun Woo Seo, and Dong Min Kim.(2014). Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Soalr Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation,*International Journal of Photoenergy*. 851705,17.
- [122] S. R. Raga and F. Fabregat-Santiago, "Temperature effects in dye-sensitized solar cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, nro. 7, p. 2336, 2013.
- [123] B. O'Regan and M. Graetzel, "Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  films" *Nature*, vol. 353,nro. 6346, p. 737,1991.
- [124] M. Grätzel, Çonversion of sunlight to electric power by nano-crystalline dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, vol. 164, nro. 1-3, p3-14, 2004.
- [125] M. K. Nazeeruddin, F. de Angelis, S. Fantacci et. al., Combined experimental and DFT-TDDFT computational study od photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers," *of the American Chemical Society*, vo 127, nro. 48, p. 16835-16847, 2005.
- [126] E. M. Barea, C. Zafer, B. Gultekin et al., "Quantification of the effects of recombination and injection in the performance of dye-sensitized solar cells based on N-substituted carbazole dyes," *Journal of Physical Chemistry C*. vol. 114, no. 46, p. 19840- 19848, 2010.
- [127] F. Fabregat- Santiago, H. Randriamahazaka, A. Zaban, J. Garcia-Cañadas, G. Garcia- Belmonte, and J. Bisquert, Çhemical Capaciatance of nanoporous-nanocrystalline  $TiO_2$  ina aroom temperature ionic liquid," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 15,p. 1827-1833, 2006.

- [128] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia- Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, and P. Salvador, "Decoupling of transport, charge storage, and interfacial charge transfer in the nanocrystalline  $TiO_2$ /electrolyte system by impedance methods," *The Journal of Physical Chemistry B*. vol. 106, nro. 2, p. 334-339, 2002.
- [129] L., R., F., Allen and J., Bard,(2000). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley, 2nd edition.
- [130] J. Bisquert, G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, N. S. Ferriols, P. Bogdanoff, E. C. Pereira.(2000). Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of  $TiO_2$  nanoporous in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 104, 2287-2298.
- [131] J., Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Sero, G. Garcia-Belmonte, S. Gimenez(2009). Electron Lifetime in Dye-Sensitized Solar Cells: Theory and Interpretation of Measurements *J. Phys. Chem.* 113(40), 17278-17290.
- [132] J.Bisquert,(2002) Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *Journal of Physical Chemistry B*. vol. 106, no. 2, pp. 325-333.
- [133] J., Bisquert, G., Garcia- Belmonte, F., Fabregat-Santiago, and A., Compte,(1999). Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry Communications*, vol.1, no. 9, pp. 429-435.
- [134] J., Bisquert, G., Garcia-Belmonte, F., Fabregat-Santiago, N., S., Ferriols, P., Bogdanoff, and E., C., Pereira,(2000). Doubling exponent models for the analysis for porous film electrodes by impedance. Relaxation of  $TiO_2$  nanoporous in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B.*, vol. 104, no. 10, pp. 2287-2298.
- [135] <http://www.crystallography.net/cod/9007485.html>.
- [136] <http://www.crystallography.net/cod/7206075.html>.
- [137] <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>
- [138] <http://indignados2011.mforos.com/1989701/10552322-haarp-y-la-guerra-electromagnetica-paz-digital-org/>.