

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**“INCORPORACIÓN DE NANOPARTICULAS DE SnO<sub>2</sub> EN  
CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS A BASE DE TiO<sub>2</sub>”**

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

ELABORADO POR:

**VÍCTOR DAMIÁN CAHUANA QUISPE**

ASESORA:

**Dra. MÓNICA MARCELA GÓMEZ LEÓN**

LIMA – PERU

2017

## **PREFACIO**

La elaboración de la presente tesis surgió del interés de investigar óxidos semiconductores aplicados a la construcción de celdas solares sensibilizadas, aquellas que por su rápido desarrollo en eficiencia, se presentan como una opción promisoría en el futuro.

Esta tesis fue básicamente desarrollada en la Facultad de Ciencias (FC) de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) dentro del marco de la Maestría en Ciencias con mención a Energía Renovables y Eficiencia Energética iniciada en el año 2012 y financiada por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica-CONCYTEC hasta el año 2015.

En la FC se viene haciendo investigación en este tipo de celdas desde el año 2001, como lo demuestran las tesis que estudiaron solo el  $\text{TiO}_2$ <sup>1</sup>, otros óxidos<sup>2</sup>, y, de manera análoga a esta tesis, el estudio del  $\text{TiO}_2$  junto a otros óxidos<sup>3</sup>.

Parte de los resultados de la presente tesis han sido publicados en:

1. *“Caracterización de celdas solares económicas basados en nanopartículas sensibilizadas de  $\text{TiO}_2$ ”* Informe Científico Tecnológico, 2012, IPEN.
2. *“Síntesis de óxidos semiconductores nanoestructurados para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas”*, XX Simposio de Energía Solar del 11 al 15 de noviembre del 2013, Tacna-Perú.
3. *“Síntesis y caracterización estructural y morfológica de dióxido de estaño nanoestructurado obtenido por ultrasonido”*, II Simposio Peruano de Nanotecnología, Sociedad Peruana de Química del 13 al 15 de noviembre del 2013, Lima-Perú.
4. *“Síntesis y caracterización de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  para su aplicación en celdas solares sensibilizadas a base de  $\text{TiO}_2$ ”*, XXI Simposio de Energía Solar del 10 al 14 de noviembre del 2014, Piura-Perú.

---

<sup>1</sup> Tesis de Doctorado: M. Gómez (2001), Tesis de Licenciatura: A. Naupa (2012), Tesis de Licenciatura: R. Nazario (2014), Tesis de Licenciatura: A. Huamán (2014), Tesis de Maestría: R. Nazario (2016), Tesis de Maestría: A. Huamán (2016).

<sup>2</sup> Tesis de Doctorado: M. Quintana (2008).

<sup>3</sup> Tesis de Doctorado: H. Alarcón (2008), Tesis Licenciatura: M. Galicia (2016), Tesis de Maestría: V. Martínez (2016), Tesis de Maestría: O. Rojas (2016).

## ***AGRADECIMIENTO***

Agradezco a la Dra. Mónica Marcela Gómez León por sus asesorías en la delimitación de la presente tesis así como la confianza que me otorgó para ser parte integral del proyecto, al Dr Alcides López del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) por las medidas de difracción de rayos X, Al Dr. José Solís por la ayuda en la interpretación de lecturas de difracción de rayos X, a la Dra. Gladys Ocharán por las imágenes SEM, al Dr. Hugo Alarcón por las facilidades otorgadas para trabajar en el Laboratorio de Química, al Dr. Francisco Paraguay del Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados (CIMAV), en Chihuahua, México, por las imágenes TEM, y a quienes aportaron para la culminación de mi trabajo de tesis, al equipo de investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI quienes hicieron posible esta Maestría en Energías Renovables y Eficiencia Energética, al Concejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC) quienes ayudaron en la implementación de la Maestría, a la Academia Mundial de Ciencias (TWAS) y a la Universidad Nacional de Moquegua quienes me brindaron las facilidades para realizar mis estos estudios de Maestría.

A mis compañeros de estudio y al grupo de celdas solares con quienes compartimos conocimientos, además de muchos momentos de amistad y a mi familia por la paciencia y apoyo de todo momento.

## RESUMEN

Con la realización del presente trabajo de tesis se busca investigar cómo influye la presencia de pequeñas cantidades de nanopartículas de  $SnO_2$  en electrodos de trabajo a base  $TiO_2$ , los cuales forman parte de celdas solares sensibilizadas con colorante.

Las nanopartículas de  $SnO_2$  fueron sintetizadas por dos técnicas químicas usadas de forma combinada: sol-gel y sonoquímica. La caracterización del  $SnO_2$  se realizó estructural y morfológicamente mediante técnicas como difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, dispersión dinámica de luz y microscopía electrónica de barrido.

El  $SnO_2$  fue incorporado en la preparación del electrodo de trabajo a base de  $TiO_2$ , y se evaluó el comportamiento de las celdas solares para diferentes concentraciones del  $SnO_2$ . Se obtuvo que el valor óptimo de  $SnO_2$  fue 0,074% ( $SnO_2/TiO_2$ ), que reportó una eficiencia de celda solar igual a 3,1%, lo que representa un aumento de 14 % por encima de la eficiencia de la celda solar construida con un electrodo de trabajo de solo  $TiO_2$ .

# Índice

<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Demanda energética	1
1.2. Objetivos	5
1.2.1. Objetivo General	5
1.2.2. Objetivos Específicos	6
<b>Capítulo 2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>7</b>
2.1. Celdas solares sensibilizadas	7
2.1.1. Principio de funcionamiento	7
2.1.2. Componentes	8
2.1.3. Medición de la eficiencia en una celda solar sensibilizada	15
2.2. Nanopartículas de dióxido de estaño	16
2.2.1. Propiedades físico químicas	16
2.2.2. Técnicas usadas para su obtención	17
<b>Capítulo 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>20</b>
3.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de $SnO_2$	20
3.1.1. Síntesis del $SnO_2$	20
3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	22
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido	25
3.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	27
3.1.5. Dispersión dinámica de luz	33
3.2. Preparación y estudio de las celdas solares sensibilizadas de $SnO_2/TiO_2$	38
3.2.1. Preparación de la película bloqueadora ( <i>blocking layer</i> ) de $TiO_2$	38
3.2.2. Preparación de electrodos de $SnO_2/TiO_2$	39
3.2.3. Armado de las celdas solares	42
3.2.3. Sistema de evaluación de las celdas solares sensibilizadas	42
<b>Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b>	<b>44</b>
4.1. Nanopartículas de $SnO_2$	44
4.1.1. Caracterización estructural y morfológica	44
4.2. Evaluación de las celdas solares sensibilizadas de $SnO_2/TiO_2$	48
4.3. Caracterización de los electrodos de $TiO_2/SnO_2$	54
<b>Capítulo 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>58</b>

<b>REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>59</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>63</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>64</b>
Informe Científico Tecnológico, 2012, IPEN: “ <i>Caracterización de celdas solares económicas basados en nanopartículas sensibilizadas de TiO<sub>2</sub></i> ”	
<b>Anexo 2</b>	<b>72</b>
II Simposio Peruano de Nanotecnología, 13 al 15 de noviembre del 2013, Lima-Perú. “ <i>Síntesis y caracterización estructural y morfológica de dióxido de estaño nanoestructurado obtenido por ultrasonido</i> ”	
<b>Anexo 3</b>	<b>78</b>
XXI Simposio de Energía Solar, 10 al 14 de noviembre del 2014, Piura-Perú. “ <i>Síntesis y caracterización de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> para su aplicación en celdas solares sensibilizadas a base de TiO<sub>2</sub></i> ”	

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

$\eta$	: Eficiencia de la celda solar
$\lambda$	: Longitud de onda
$\mu$	: Masa reducida
$\theta$	: Ángulo teta+
Å	: Angstrom
AM1.5	: Masa de aire 1,5
AB	: Segmento AB
BC	: Segmento BC
Btu	: Unidades térmicas británicas
°C	: Grados Celsius
CO	: Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	: Dióxido de carbono
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	: Etanol
CPP	: <i>Clean Power Plan</i> (Plan de potencia limpia)
CIGS	: Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>
CdTe	: Telenuro de cadmio
$\delta$	: Diferencia de recorrido
DSSC	: <i>Dye sensitized solar cell</i> (Celda solar sensibilizada)
DRX	: Difracción de rayos X
DLS	: <i>Dinamic Ligth Scattering</i> (Dispersión Dinámica de luz)
e <sup>-</sup>	: Electron
EIA	: <i>Energy information administration</i>
eV	: electrón Voltio
E	: Energía

Espiro-MeOTAD: *2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene*.

°F : Grados Fahrenheit

FF : Factor de llenado

FTIR : *Fourier Transform Infrared* (Infrarrojo con transformada de Fourier)

$Ga_2O_3$  : Óxido de galio

$h$  : Constante de Plank ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s)

$H_2O$  : Agua

HOMO : *Highest occupied molecular orbital* (Orbital molecular ocupado de mayor energía)

$I_{sc}$  : Corriente en corto circuito (mA)

IEO : *International Energy Outlook* (Visión panorámica internacional de la energía)

$In_2O_3$  : Óxido de indio

$I^-$  : Ioduro

$I_3^-$  : Triyoduro

$I^- / I_3^-$  : Par redox ioduro/triyoduro

I - V : Corriente - voltaje

$I_{max}$  : Corriente al punto de máxima potencia.

IR : Infrarrojo

$I, I_o$  : Intensidad incidente, Intensidad incidente inicial (Cd)

$J_{sc}$  : Corriente de densidad de cortocircuito ( $mA.m^{-2}$ )

kHz : kilohertz

kV : kilovoltios

$k_B$  : Constante de Boltzmann ( $1,3806488 \times 10^{-23} J/K$ )

LUMO : *Lowest unoccupied molecular orbital* (Orbital molecular desocupado de menor energía)

MHz : Megahertz

MINEM: Ministerio de energía y minas  
 $MgO$  : Óxido de Magnesio  
 $NH_4OH$  : Hidróxido de amonio  
 NHE : *Normal hydrogen electrode* (Electrodo normal de Hidrógeno)  
 N3 : cis-bis(tiocianato)-bis(2-2' bipyridil-4,4' tetracarboxilato rutenio (II)  
 N749 : cis-bis(tiocianato)-bis(2-2' bipyridil-4,4' dicarboxilato rutenio (II)  
 bitetrabutilaminio  
 nm : nanómetros  
 NIR : *Near infra red* (Infrarrojo cercano)  
 O-H : Enlace oxígeno- hidrógeno  
 Pt : Platino  
 pKa : Constante de estabilidad de compuesto  
 pH : Nivel de acidez,  $-\log [H^+]$   
 $P_{max}$  : Potencia máxima (W = watts)  
 $P_{in}$  : Potencia interna  
 R : Resistencia ( $\Omega = Ohm$ )  
 s : Conmutador (del término en inglés *Swich*)  
 SCN : Tiocianato  
 $SnO_2$  : Dióxido de estaño  
 Si : Silicio  
 $SiO_2$  : Óxido de silicio  
 S : Colorante  
 S\* : Colorante excitado  
 S<sup>+</sup> : Colorante oxidado  
 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ : Tetracloruro de estaño pentahidratado  
 SEM : *Scanning electronic microscopy* (Microscopio electrónico de barrido)  
 TCO : *Transparent conducting oxide* (Óxido conductor transparente)

TBA	: Tetrabutilamonio
$TiO_2$	: Óxido de titanio
P25	: Polvo comercial de óxido de titanio de partículas de 25 nm
$\nu$	: Frecuencia de vibración ( $cm^{-1}$ )
V	: Voltaje o potencial eléctrico (voltios)
Voc	: Voltaje de circuito abierto (voltios)
$\nu_{OC}$	: Voltaje de circuito abierto con la temperatura (voltios)
$V_{max}$	: Voltaje a la máxima potencia (voltios)
$WO_3$	: Óxido de wolframio
$ZnO$	: Óxido de zinc
Z	: Número atómico
T	: Transmitancia

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Desarrollo del consumo de energía una predicción de la International Energy Outlook 2016.	2
<b>Figura 2.</b> Consumo de energía mundial por recurso 1990 – 2040.	3
<b>Figura 3.</b> Diagrama de nivel de energía simple para un DSSC. Los procesos básicos de transferencia de electrones se indican mediante números (1-7). Se muestran los potenciales para una DSSC basada en el colorante N3, TiO <sub>2</sub> y la reducción del par $I^- / I_3^-$ .	8
<b>Figura 4.</b> Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos óxidos semiconductores.	10
<b>Figura 5.</b> Estructura de colorantes en base a rutenio más utilizados.	11
<b>Figura 6.</b> Comparación de los espectro de adsorción del dicloruro de rutenio(II) trisbipiridina (línea naranja) y el colorante N3 (línea roja) y el espectro solar.	12
<b>Figura 7.</b> Circuito para medición I - V de una celda solar.	15
<b>Figura 8.</b> Curva característica I - V para celdas solares.	16
<b>Figura 9.</b> Estructura del dióxido de estaño.	17
<b>Figura 10.</b> Esquema del proceso de síntesis de las nanopartículas de SnO <sub>2</sub> .	22
<b>Figura 11.</b> Esquema de un difractómetro de rayos X.	23
<b>Figura 12.</b> Condición de difracción de Bragg.	24
<b>Figura 13.</b> Difractograma de rayos X correspondiente a una muestra de nanopartículas de SnO <sub>2</sub>	25
<b>Figura 14.</b> Esquema del microscopio electrónico de barrido	25
<b>Figura 15.</b> Modos de desplazamiento molecular.	30
<b>Figura 16.</b> Los tres modos normales de vibración de H <sub>2</sub> O a) $\nu_1 = 3652\text{cm}^{-1}$ , b) $\nu_2 = 1595\text{cm}^{-1}$ , c) $\nu_3 = 3756\text{cm}^{-1}$ .	31
<b>Figura 17.</b> Espectro FT - IR de nanopartículas SnO <sub>2</sub> obtenidas por método Sol-Gel.	33
<b>Figura 18.</b> Esquema de un equipo de dispersión dinámica de luz (DLS: Dinamic	34

*Ligth Scattering).*

- Figura 19.** (a) Esquema de atenuación por adsorción, y (b) atenuación por dispersión. 35
- Figura 20.** Diagramas de dispersión de la luz monocromática en función del diámetro de la partícula. 37
- Figura 21.** Sistema de rociado pirolítico. 39
- Figura 22.** Esquema de una celda solar sensibilizada de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 40
- Figura 23.** Esquema de fabricación de la celda solar sensibilizada con electrodo de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. 41
- Figura 24.** Esquema del armado de una celda. 42
- Figura 25.** Sistema construido para determinar la eficiencia de una celda solar. 43
- Figura 26.** Difractograma de rayos X de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas a temperaturas entre 95°C - 450°C. 45
- Figura 27.** Imagen SEM de las nanopartículas SnO<sub>2</sub> para diferentes magnificaciones (a)319,5 KX, (b) 448 KX y (c) 793 KX. 46
- Figura 28.** Espectro infrarrojo para nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes tratamientos térmicos. 47
- Figura 29.** Dispersión de luz dinámica de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. 48
- Figura 30.** Curva de caracterización I - V con pasta de TiO<sub>2</sub> sobre sustrato con blocking layer de 50nm, 100nm y 200nm. 49
- Figura 31.** Curva característica I - V con pasta de 9% de SnO<sub>2</sub> en polvo de TiO<sub>2</sub> sobre sustrato con blocking layer de 50nm, 70nm, y 100nm. 50
- Figura 32.** Curva característica I - V con pasta de 17% de SnO<sub>2</sub> en polvo de TiO<sub>2</sub> sobre sustrato con blocking layer de 50nm, 70nm y 100nm pasadas. 51
- Figura 33.** Curvas características I - V para celdas construidas con electrodos de trabajo con blocking layer y diferentes concentraciones de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. La potencia de irradiación fue de 1000 W/m<sup>2</sup>. 52
- Figura 34.** Caracterización I - V para celdas solares sensibilizadas basadas en TiO<sub>2</sub> modificado con diferentes cantidades de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. La potencia de irradiación fue de 1000 W/m<sup>2</sup>. 53
- Figura 35** Micrografía SEM de un electrodo de trabajo SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> a una 54

*concentración de 0,074%*

**Figura 36** *Micrografía SEM de un corte transversal de electrodo de trabajo SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>* 55

**Figura 37** *Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X del electrodo de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.* 56

**Figura 38** *Espectro infrarrojo del TiO<sub>2</sub> modificado con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.* 57

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> <i>Parámetros de las celdas solares construidas con electrodos de trabajo de solo <math>TiO_2</math> depositado sobre sustratos con blocking layer de diferentes espesores (5, 10, y 20 pasadas).</i>	50
<b>Tabla 2.</b> <i>Parámetros de las celdas solares construidas con una pasta de 17 % de <math>SnO_2</math> en polvo de <math>TiO_2</math> sobre sustratos con blocking layer de diferentes espesores (5, 7, y 10 pasadas).</i>	51
<b>Tabla 3.</b> <i>Parámetros de las celdas solares construidas con una pasta de 9 % de <math>SnO_2</math> en polvo de <math>TiO_2</math> sobre sustratos con blocking layer de diferentes espesores (5, 7, y 10 pasadas).</i>	52
<b>Tabla 4.</b> <i>Parámetros de las celdas solares construidas con pastas de <math>TiO_2</math> modificado con diferentes cantidades de nanopartículas de <math>SnO_2</math>.</i>	54

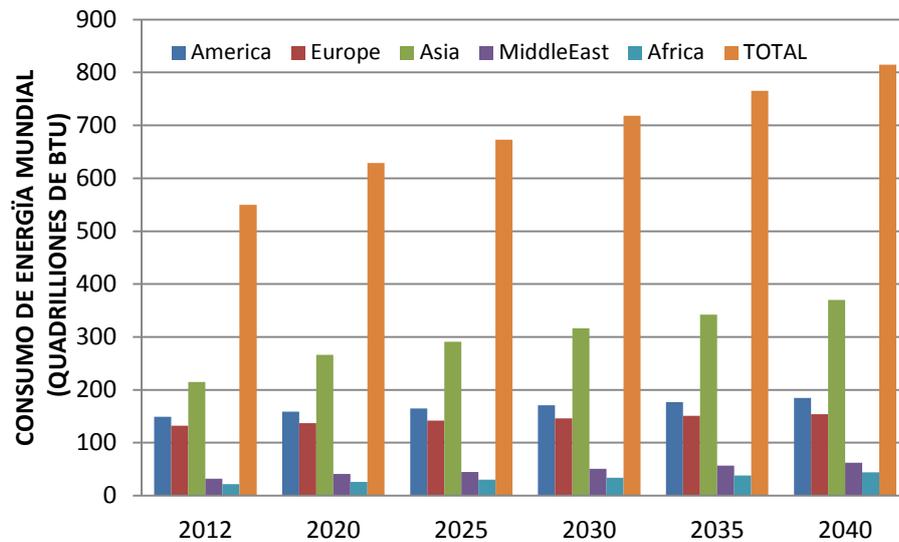
## *Capítulo 1*

### **INTRODUCCIÓN**

Al dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) se le ha encontrado diversas aplicaciones como: sensores de gases nocivos [1] (como  $CO$ , hidrocarburos, ácido sulfúrico, entre otros), electrodos transparentes para celdas solares (fotosensores) [2], en la preparación de cristales líquidos, ánodo para baterías de litio, transistores en membranas de nano y ultra centrifugación, recubrimientos anticorrosivos, catálisis para conversión de etanol a  $CO_2$ , varistores para proteger de sobretensiones a equipos electrónicos y otros [3]. Debido a sus propiedades físico-químicas, en el presente trabajo se desarrolla la síntesis de dióxido de estaño, su caracterización y su incorporación en electrodos de trabajo para celdas solares sensibilizadas a base a  $TiO_2$ , ya que dichas celdas se presentan como una opción promisoriosa debido a su bajo costo de fabricación y su fácil acceso a los insumos que ellas demandan.

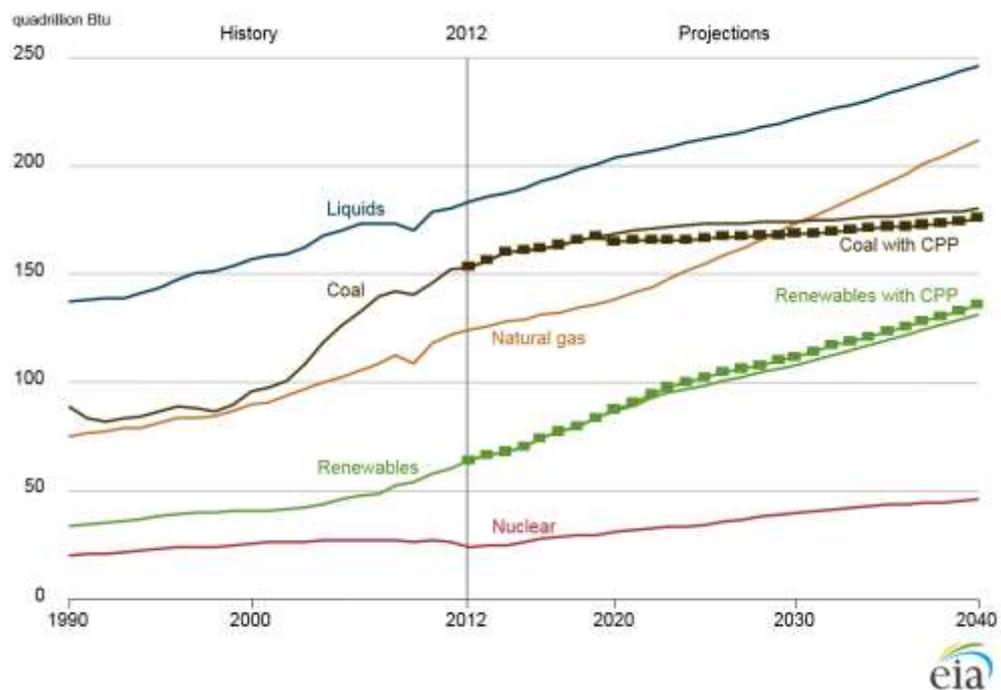
#### **1.1. Demanda energética**

El panorama para la demanda energética mundial, proyecta un crecimiento significativo durante el periodo de 28 años desde 2012 al 2040 según el *International Energy Outlook* (2016). El consumo total de energía comercializada estaba por 549 cuatrillones de unidades térmicas británicas (Btu) (138,452 Ptoe) en el 2012, pasará a 629 cuatrillones de Btu (158,627 Ptoe) en el 2020 y de alcanzará 815 cuatrillones de Btu (205,535 Ptoe) en el 2040; es decir se podrá experimentar un aumento del 48% desde el 2012 al 2040 [4].



*Figura 1. Desarrollo del consumo de energía una predicción de la International Energy Outlook 2016[4].*

Los combustibles fósiles continúan proporcionando la mayor parte de la energía del mundo [5], así en el año 2040, los combustibles líquidos, el gas natural y el carbón representarán el 78% del consumo mundial total de energía. En todo el mundo, la mayor parte del consumo de combustibles líquidos ocurre en los sectores de transporte e industria, con un pequeño incremento en el sector comercial y disminuciones en los sectores residencial y eléctrico. Las disminuciones en el uso de combustibles líquidos en los sectores residencial y de energía resultan del alza de los precios mundiales del petróleo, lo que conduce a cambiar de combustibles líquidos a combustibles alternativos donde sea posible. Por el contrario, el uso de combustibles líquidos en los sectores del transporte y de la industria aumentará incluso a medida que sus precios continúan aumentando. En todo el mundo, el consumo de combustibles líquidos crecerá un 1,1% anual en el sector transporte y un 1,0% anual en el sector industria, entre los años 2012 al 2040 [4].



**Figura 2.** Consumo de energía mundial por recurso 1990 – 2040 [4].

Las políticas e incentivos gubernamentales en todo el mundo apoyan la rápida construcción de instalaciones de generación por energías renovables. Para el año 2040, las energías renovables, el gas natural y el carbón tendrán una participación similar en la generación mundial de electricidad [4].

En el Perú en la última década, el sector energía peruano ha registrado un importante crecimiento debido al incremento de la demanda interna ligada al desarrollo económico de productos y servicios de calidad a precios que reflejan las condiciones óptimas de un mercado competitivo en las actividades petroleras, y a tarifas resultantes de subastas en el mercado de producción de gas natural y generación eléctrica. En esta década, se ha perfeccionado los mecanismos de regulación para aquellas actividades monopólicas, tal es el caso de los servicios de transporte y distribución de energía [6]. En este contexto se vienen desarrollando una serie de proyectos a fin de afrontar la demanda energética, el proceso de planeamiento energético se convierte en una herramienta necesaria para revisar el entorno y reformular estrategias en el desarrollo de una política de largo plazo. El MINEM se ha fijado dos objetivos: una propuesta de plan para el mediano

plazo (hasta el año 2025), y la preparación de una propuesta para institucionalizar el proceso de planeamiento energético en nuestro país.

En el periodo del 2014-2025, se espera que el consumo final de energía continúe creciendo en función al desarrollo de la economía interna, el aumento de la población urbana y la ampliación de la cobertura energética, a pesar de la aplicación de medidas de uso eficiente de la energía en los sectores residencial, servicios, industrial y transporte. Sin embargo, la dependencia a los combustibles fósiles seguirá siendo determinante, y la contribución de los hidrocarburos líquidos y gaseosos en la matriz energética alcanzará el 76%, ligeramente menor a la actual contribución que alcanza el 80%.

Las centrales de generación eléctrica que transforman la energía del sol, usan paneles solares fotovoltaicos y estos están básicamente contruidos de obleas o celdas de silicio ya sea monocristalino, policristalino o amorfo. En el Perú se tienen instaladas 5 plantas solares fotovoltaicas (P.S.F) por ejemplo: “Central Majes Solar”, que tiene una potencia instalada de 20 MWp, puesta en funcionamiento el 31 de octubre de 2012 [7]. Central solar “Repartición” con una potencia instalada de 20 MWp, puesta en funcionamiento 31 de octubre de 2012 [8]. Esta plantas funcionan con módulos fijos de 350, 370, 390, 410Wp y esta concesionada a la empresa “Grupo T – Solar Global S.A”. La P.S.F “Tacna”, que tiene una potencia instalada de 22 MWp, puesta en funcionamiento desde el 31 de octubre de 2012 [9]. La P.S.F. “Panamericana”, que tiene una potencia instalada de 21MWp puesta en funcionamiento desde el 31 de diciembre el 2012 [10]. La P.S.F. “Moquegua”, con una potencia instalada de 19 MWp, puesta en funcionamiento 31 de diciembre 2014 [11]. Con módulos fotovoltaicos móviles de 280 – 290 Wp c/u y concesionadas a la empresa “SOLAR PACK”. Están en proyecto en la zona sur del Perú el P.S.F. Rubí que se espera sea la mayor planta de energía solar del país de 180 MWp que estará en funcionamiento en el 2018, y un proyecto en evaluación P.S:F. Mariscal Nieto de 49 MWp por la empresa Andina Energía Renovable S.A.C. [12]; además los gobiernos regionales y locales a lo largo del todo el territorio en especial en la región de la sierra y selva promueven programas de electrificación rural usando módulos fotovoltaicos de menor potencia (50, 150, 200 Wp) en base a silicio.

La obtención del silicio ya sea monocristalino, policristalino o amorfo requiere de una tecnología de elaboración muy fina y a la vez muy cara, pero el mercado de este tipo de

sistemas fotovoltaicos ha tomado especial interés por lo que han ido apareciendo en el mundo una serie de productores de estos sistemas instalados en países altamente industriales, lo que ha generado la baja en los precios de este tipo de paneles solares.

Además, han surgido otras alternativas para la fabricación de sistemas fotovoltaicos entre ellos: las celdas fotovoltaicas de películas delgadas, las celdas de multijuntura o multicapas, celdas orgánicas y las celdas solares fotovoltaicas sensibilizadas [5].

Las llamadas celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC del término en inglés *Dye sensitized solar cell*) son de interés porque son relativamente baratas de producir y abren un nuevo campo de investigación. No se necesitan tecnologías especiales para su fabricación y los materiales, en su mayoría, están ampliamente disponibles [13]. Las DSSC se pueden producir en materiales flexibles, lo que potencialmente permite procesos industriales de producción a gran escala. Sus eficiencias, como celdas solares, dependen menos del ángulo y de la intensidad de la luz incidente y pueden producirse sobre materiales rígidos y flexibles y en varios colores. Esto significa que, en lugar de colocar los paneles en la parte superior de los edificios en un cierto ángulo. Las eficacias de los DSSC son poco afectadas por condiciones de alta nubosidad o irradiación de luz menos intensa al atardecer. Las celdas flexibles pueden ser parte de un bolso o mochila para cargar y alimentar dispositivos electrónicos. Los DSSC son capaces de abrir una variedad de nuevos campos y aplicaciones y jugarán un papel importante en la producción de energía en el siglo XXI [14].

## **1.2. Objetivos**

En la presente sección se mencionan los objetivos de esta tesis, tanto el objetivo general así como cada uno de los objetivos específicos propuestos.

### **1.2.1. Objetivo General**

Fabricar celdas solares sensibilizadas con colorante empleando como electrodo de trabajo recubrimientos de nanopartículas de  $TiO_2$  modificadas en pequeñas cantidades con nanopartículas de  $SnO_2$  ( $SnO_2/TiO_2$ ).

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Establecer un método de síntesis para la obtención de las nanopartículas de  $SnO_2$ .
- Caracterizar estructural y morfológicamente las nanopartículas de  $SnO_2$ .
- Evaluar la eficiencia de las celdas solares construidas con electrodos de trabajo a base de  $SnO_2/TiO_2$ .

## Capítulo 2

# MARCO TEÓRICO

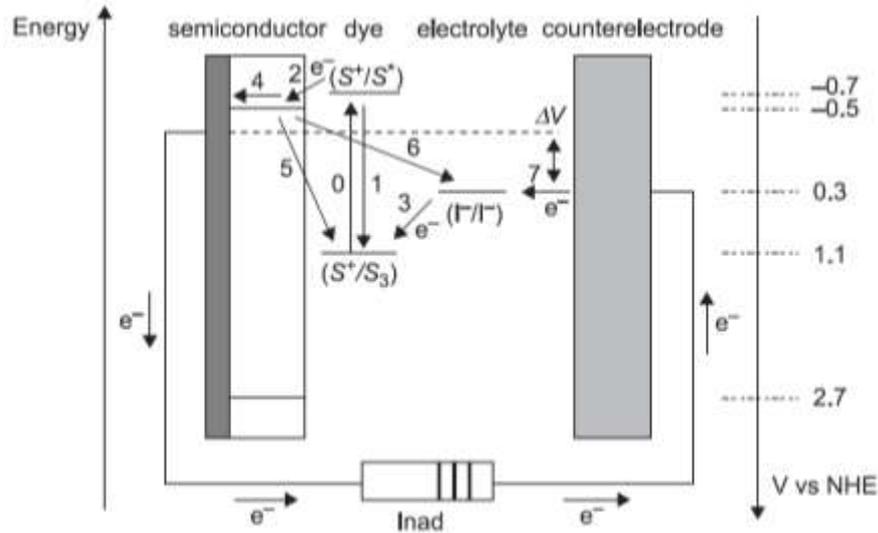
### 2.1 Celdas solares sensibilizadas

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) fueron propuestas por O'Regan y Grätzel, y han despertado un especial interés desde el año 1991 [15], debido a sus propiedades, tales como el bajo costo en su producción y su bajo impacto ambiental durante su proceso de fabricación. Sin embargo en comparación con una celda convencional de estado sólido de silicio cristalino, las DSSC tienen relativamente una baja eficiencia de conversión de energía de 11.9% [16, 17].

#### 2.1.1. Principio de funcionamiento

Sobre un sustrato conductor transparente se deposita un recubrimiento de nanopartículas de un óxido semiconductor [18] (generalmente  $TiO_2$  [16], pero también se ha estudiado el comportamiento del  $ZnO$ , y mezclas de óxidos [19]) nanocristalino sensibilizado con las moléculas de un colorante (este componente es presentado con mayor detalle en la siguiente sección). Las moléculas de colorante absorben los fotones y se excitan desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Los fotoelectrones se inyectan a la banda de conducción del óxido semiconductor, que los transporta al contacto posterior, constituido por el conductor transparente. Las nanopartículas de  $TiO_2$  conducen los electrones inyectados, desde el colorante, los cuales atraviesan el electrodo de trabajo y luego se extraen a una carga donde el trabajo realizado es entregado como energía eléctrica. El electrolito, que por lo general contienen el par redox  $I^-/I_3^-$ , llena los espacios entre las nanopartículas, los iones se usan como un mediador de electrones entre el fotoelectrodo de  $TiO_2$  y el contraelectrodo revestido de un material catalizador como Pt o carbono. Por lo tanto, mediante los electrones del mediador redox  $I^-$  iónico, se regeneran las moléculas de colorante oxidado (foto-sensibilizador). El electrón donado internamente es sustituido por  $I_3^-$  de la carga externa y reducido a  $I^-$  ión. Junto con el movimiento de electrones en la banda de conducción del semiconductor nanoestructurado, hay difusión de cationes de compensación de carga en el electrolito. Por lo tanto, DSSC no causa ningún cambio

químico permanente. La diferencia entre el nivel de Fermi del electrón en el óxido y el potencial redox del electrolito determinan el voltaje terminal. La separación de energía entre los niveles HOMO y LUMO, asegura la mayor absorción de energía de los fotones en la celda solar.



**Figura 3.** Diagrama de nivel de energía simple para un DSSC. Los procesos básicos de transferencia de electrones se indican mediante números (1-7). Se muestran los potenciales para una DSSC basada en el colorante N3,  $TiO_2$  y la reducción del par  $I^-/I_3^-$  [5].

Además de la vía deseada de los procesos de transferencia de electrones (procesos 2, 3, 4 y 7) descritos en la Figura 3, se indican las reacciones de pérdida de electrones como lo son 1, 5 y 6. La reacción 2 es la inyección de electrones desde el estado excitado del colorante hasta el semiconductor, la reacción 4 corresponde al transporte de electrones a través de la capa de óxido mesoporosa, la reacción 7 es la reducción del electrolito en el contraelectrodo, y la reacción 3 es la regeneración del colorante oxidado por el electrolito. La reacción 1 es la recombinación directa del colorante excitado. Las reacciones de recombinación de electrones inyectados en el  $TiO_2$  con moléculas de colorante oxidado o con aceptores en el electrolito están numeradas como las reacciones 5 y 6, respectivamente. En principio, la transferencia de electrones a la  $I_3^-$  puede ocurrir ya sea en la interfase entre el óxido nanocrystalino y el electrolito, o en las áreas del contacto TCO que están expuestas al electrolito.

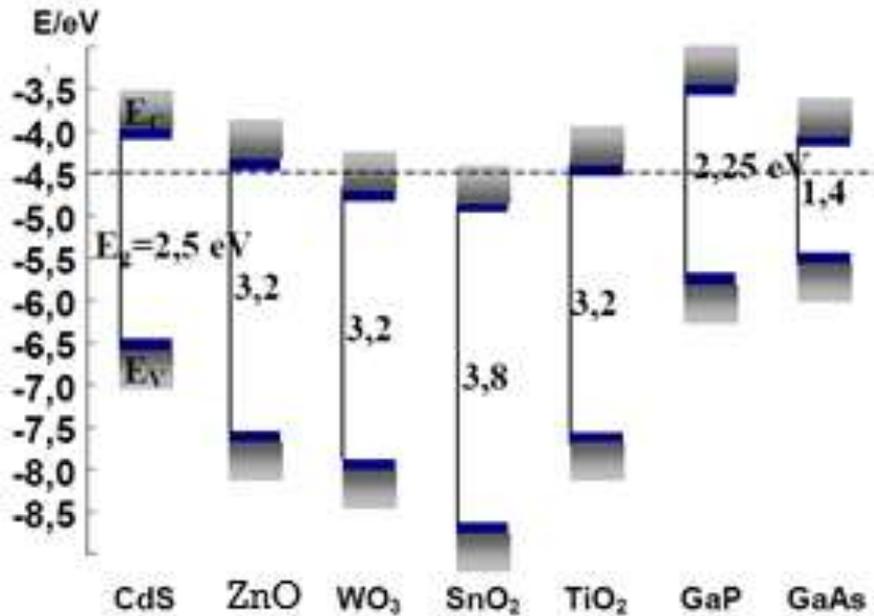
### 2.1.2. Componentes

Las celdas solares sensibilizadas se constituyen básicamente por un electrodo formado por un óxido semiconductor sobre un sustrato o vidrio conductor, colorante sensibilizador, electrolito, y un contraelectrodo (constituido, generalmente, por un sustrato o vidrio conductor platinizado).

#### **Óxidos semiconductores aplicados en celdas solares sensibilizadas**

La alta eficiencia alcanzada en la conversión de energía solar con celdas nanoestructuradas, se han venido dando con celdas de películas delgadas (19.9% para  $Cu(In,Ga)Se_2$ , 16.5% para  $CdTe$ ), ya que tienen el costo más reducido en la producción de módulos fotovoltaicos ( $Si$ - amorfo,  $Si$ - monocristalino,  $CdTe$ , familia de calcopirita) [20], la desventaja con la celda solar de Silicio está asociada con el proceso de fabricación ya que es relativamente complejo y costoso, aunque parece que hay un abundante suministro de la materia prima necesaria, ya que después del oxígeno, el silicio es el segundo elemento más abundante y comprende del 25,7% de la corteza terrestre. La principal desventaja de trabajar con silicio es que no se encuentra libre en la naturaleza, pero se encuentra en forma de óxidos (por ejemplo, arena, cuarzo, piedras) y como silicatos (por ejemplo, el granito, el asbesto, arcilla). El procesamiento de Silicio requiere de abundante energía y el uso de ambientes con absolutas condiciones de limpieza son algunas de las exigencias para trabajar con este material [21].

Se viene investigando el potencial de más de 23 materiales semiconductores, prometedores para su aplicación en celdas fotovoltaicas de bajo costo y no tóxicos ( $Ga_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ .) [22].



**Figura 4.** Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos óxidos Semiconductores [21].

Debido a que el potencial de reducción de los huecos generados en la banda de valencia de los semiconductores de banda prohibida ancha es termodinámicamente adecuado como para oxidar cualquier molécula orgánica. Los valores de estos compuestos semiconductores se muestran en la Figura 4. Al mismo tiempo, el potencial redox del electrón promovido a la banda de conducción es también termodinámicamente adecuado para reducir oxígeno u otros oxidantes moderados, esta propiedad es la base fundamental del fenómeno de la fotocatalisis. Normalmente, la oxidación directa de los compuestos orgánicos por los oxidantes disueltos en el agua es muy lenta, a pesar de ser termodinámicamente factible. En la superficie del semiconductor, esta reacción se desdobra en dos semireacciones, la oxidación del compuesto orgánico por el hueco, y la reducción del oxidante por el electrón [21].

La aplicación de materiales nanoestructurados inorgánicos y nanopartículas tiene los siguientes tres objetivos [20]:

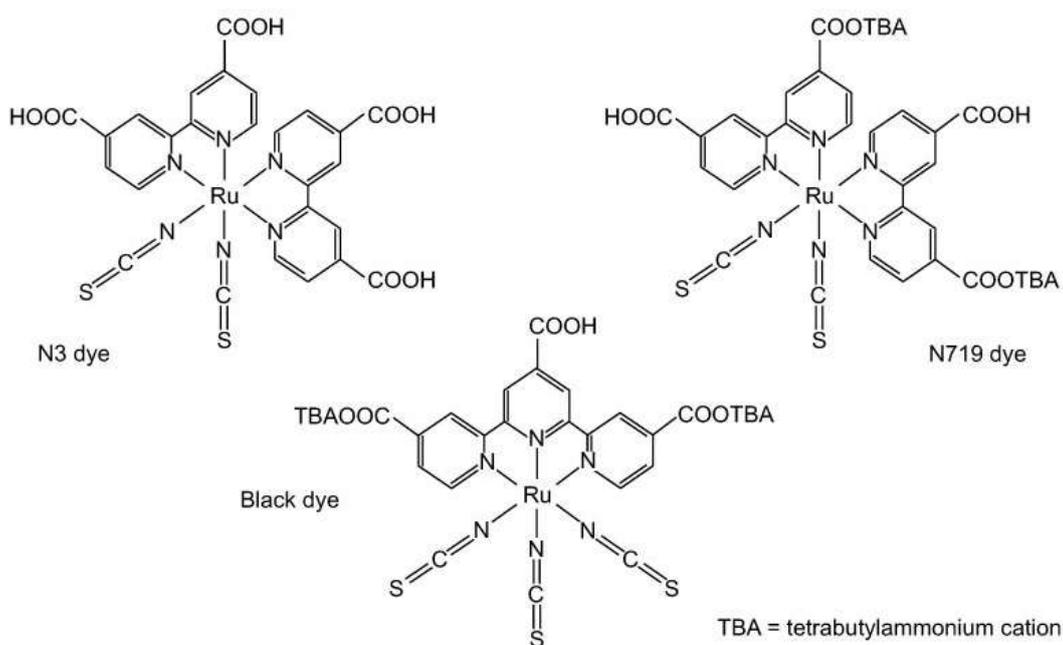
- i) La búsqueda de materiales semiconductores que reemplacen al Silicio, como el óxido de titanio en las celdas solares.

- ii) La ampliación del potencial de los semiconductores mediante la implementación de estrategias de retención de la luz eficientemente.
- iii) La reducción de los costos de transformación y adecuación de las celdas solares mediante la reducción de las temperaturas de procesamiento.

### Colorantes sensibilizadores

Las celdas solares sensibilizadas utilizan un colorante cuyo ligando polipirídico es adsorbido en la película de semiconductor, para generar energía eléctrica cuando son excitados por incidencia de la luz solar. El colorante juega un papel muy importante en el rendimiento y eficiencia de este tipo de celdas [23].

Los colorantes son generalmente complejos metal-orgánicos de Rutenio, que corresponden a la estructura de cis-bis(tiocianato)-bis(2-2' bipiridil-4,4' tetracarboxilato rutenio (II), denominado colorante N3 y un colorante derivado semejante es el cis-bis(tiocianato)-bis(2-2' bipiridil-4,4' dicarboxilato rutenio (II) bitetrabutilaminio N719[24], colorante donde se ha reemplazado un grupo *COOH* en los bipiridilo por un catión de tetrabutilamonio (TBA), cual implica la variación del espectro de adsorción así como el coeficiente de extinción molar de colorante [25].



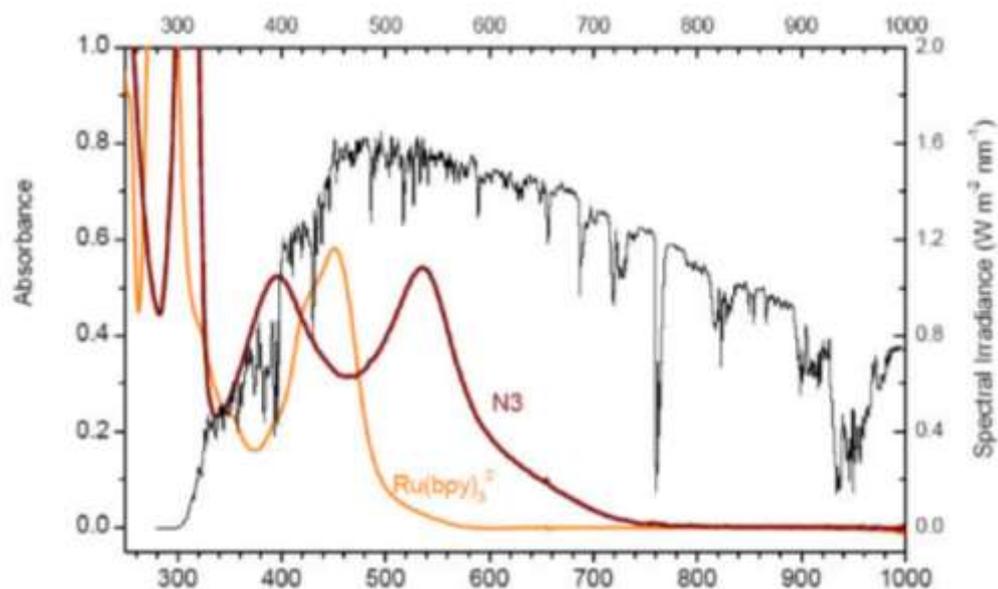
**Figura 5.** Estructuras de colorantes en base a rutenio más utilizadas [25].

Las características estructurales de los complejos metálicos típicos utilizados en DSSC son:

- Los grupos ácido carboxílico sirve como un grupo de anclaje al semiconductor.
- El ligando de tiocianato (*SCN*), rico en electrones, sirve como unidad donante de recolección de luz.

A pesar de la investigación intensiva, no se ha publicado ningún colorante que exceda significativamente el umbral de eficiencia del 12% a escala de laboratorio. Los colorantes más eficientes alcanzan valores de alrededor del 10-12%. Los colorantes de referencia son N3 ( $\eta = 10\%$ ) y N749 ( $\eta = 10,4\%$ ) [24].

Los principales desafíos aquí son la ventana relativamente estrecha del espectro de absorción del colorante ( $\Delta\lambda \approx 350$  nm, véase la Figura 6), así como su estabilidad y características electroquímicas; como niveles de energía, separación de carga interna y regenerabilidad después de la inyección de electrones en el semiconductor.



**Figura 6.** Comparación de los espectros de absorción del dicloruro de rutenio(II) trisbipiridina (línea naranja) y el colorante N3 (línea roja) y el espectro solar [24].

Sin embargo, los problemas con la agregación y la posición energética inadecuada del nivel LUMO, que es demasiado baja para la transferencia de electrones a la banda de conducción de  $TiO_2$ , han resultado ser intratables hasta el momento [26].

En los últimos años, se han hecho progresos considerables en la ingeniería de nuevas estructuras de colorantes para mejorar el rendimiento del sistema.

Cuando se estudian estructuras semejantes a compuestos metal-orgánicos de rutenio N3, estos colorantes presentan varias ventajas como:

1. Posee un estado fundamental más elevado pKa aumentando así la unión electrostática sobre la superficie de  $TiO_2$  a valores de pH inferiores.
2. La carga disminuida sobre el colorante atenúa la repulsión electrostática entre unidades de colorante adsorbidas y, de este modo, aumenta la carga de colorante.
3. Aumenta la estabilidad de las celdas solares hacia la desorción del colorante inducida por el agua.
4. El potencial de oxidación de estos complejos se desplaza catódicamente en comparación con el del sensibilizador N3, lo que aumenta la reversibilidad del par de Rutenio III/II, dando lugar a una mayor estabilidad.

### **Electrolito redox**

Actualmente se han utilizado cuatro tipos diferentes de electrolitos en los DSSC. En primer lugar, el electrolito más comúnmente usado es  $I^-/I_3^-$  en un solvente orgánico, tales como acetonitrilo. Algunas veces también se pueden añadir iones de litio para facilitar el transporte de electrones. En segundo lugar, electrolitos líquidos a base de compuestos inorgánicos iónicos de sales o mezcla de sales, los cuales tienen un buen comportamiento en conductividad. Estos electrolitos tienen características importantes como: número de donante, constante dieléctrica, viscosidad, etc. El voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y la densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ) están influenciados por el número de donante. Si el  $V_{OC}$  aumenta y el  $J_{SC}$  disminuye con el aumento en el número

de donante, el electrolito iónico tiene buena estabilidad térmica y química con la presión de vapor despreciable [14, 27]. Funciona como la fuente de yoduro, pero por su viscosidad más alta limita la velocidad de transporte de yoduro que al final reduce la eficiencia de la celda [14, 28]. En tercer lugar, se añaden los electrolitos sólidos, tales como espiro-*MeOTAD* en *CuI*, un líquido iónico se añade para que sea fácil rellenar las zonas porosas de la película de *TiO<sub>2</sub>*. espiro-*MeOTAD* es un tipo de conductor orgánico. El electrolito sólido es una alternativa para la corrosión del electrolito líquido. La reacción de redox del par yoduro / triyoduro tiene lugar en el medio del electrolito polimérico. Debido a su baja conductividad iónica tiene poca eficiencia. Y en cuarto lugar, el electrolito de polímero de gel: Este es un electrolito líquido tradicional en medio de un gel y forma el puente entre el electrolito sólido y el electrolito líquido. Tiene baja eficiencia y alta estabilidad en comparación con el electrolito líquido [14, 29].

El electrolito redox de par  $I^-/I_3^-$  es el más utilizado por que da mayor rendimiento, se coloca entre el electrodo y el contraelectrodo. La viscosidad de la solución afecta directamente a la conductividad de los iones en el electrolito, y en consecuencia al rendimiento de la celda, por lo que es deseable una baja viscosidad para mejorar el rendimiento.

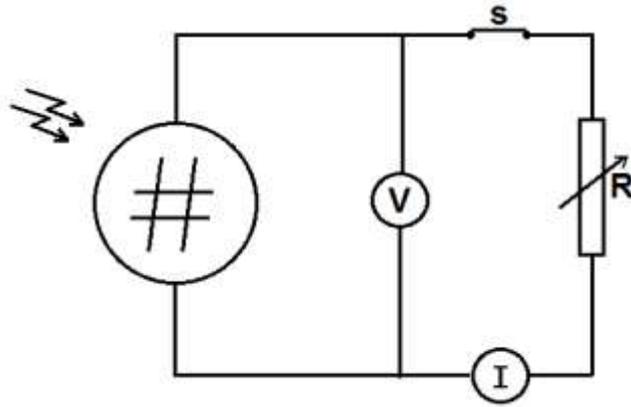
### **Contra electrodo**

En el contraelectrodo se reducen los iones triyoduro ( $I_3^-$ ) a iones  $I^-$ . Para reducir los iones tri-yoduro, el contraelectrodo debe tener una alta actividad electrocatalítica. Como contraelectrodo se suele utilizar un sustrato de óxido conductor transparente revestido de platino ( $5-10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  o aproximadamente 200 nm de espesor), el espesor del revestido disminuye o incrementa la resistencia del contraelectrodo. Se obtiene una alta eficiencia de DSSC cuando la película es más delgada (2nm) y se reduce el costo del diseño [30]. El Pt utilizado como catalizador es para regenerar iones y como cátodo. El cátodo de carbono también se puede utilizar como alternativa [31]. Para DSSC, el grafeno también puede usarse como material de contraelectrodo debido a su excelente conductividad y alta actividad electro-catalítica [32].

### 2.1.3 Medición de la eficiencia en una celda solar sensibilizada

La medición de la corriente y voltaje, bajo iluminación es necesaria para determinar la eficiencia del poder de conversión de la celda solar. Una lámpara con un espectro similar al espectro solar AM1.5, puede ser utilizada para la iluminación y calibrado a  $1000 \text{ Wm}^{-2}$  para hacer mediciones a una intensidad similar a la que proviene del sol [5].

Para la evaluación de la celda solar sensibilizada, se coloca dentro de la región iluminada cumpliendo las especificación anteriores, se mide el voltaje a circuito abierto ( $V_{OC}$ ) y la corriente en corto circuito ( $I_{SC}$ ), se conecta la celda en serie con un potenciómetro (resistencia variable, R) para regular el flujo de corriente, se registran los valores de Corriente-Voltaje (I-V), bajo el circuito propuesto:



*Figura 7. Circuito para medición I - V de una celda solar.*

La eficiencia de una celda solar,  $\eta$ , está dado por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{(I \cdot V)_{max}}{P_{in}} \quad (1)$$

La celda genera la potencia máxima  $P_{max} = (V \cdot I)_{max}$  a una tensión  $V_{max}$  y corriente  $I_{max}$ , mientras que  $P_{in}$  es la potencia de irradiación solar incidente sobre la celda.

Es conveniente definir el factor de llenado (FF) por:

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2)$$

El factor de llenado en una celdas solar es una característica ideal será suministrada por el subíndice 0. No se puede determinar analíticamente, pero se puede demostrar que  $FF_0$  depende sólo de la relación, donde participa la temperatura [33]:

$$v_{OC} = V_{OC}/k_B T \quad (3)$$

$FF_0$  se determina, a una excelente precisión, por la expresión aproximada

$$\left( FF_0 = \frac{v_{OC} - \ln(v_{OC} + 0.72)}{v_{OC} + 1} \right) \quad (4)$$

En una representación gráfica se expresa la intensidad de corriente ( $I$ ) o densidad de corriente ( $J$ ) en función del voltaje de la celda, la densidad de corriente se define como la corriente por unidad de área de la celda [14].

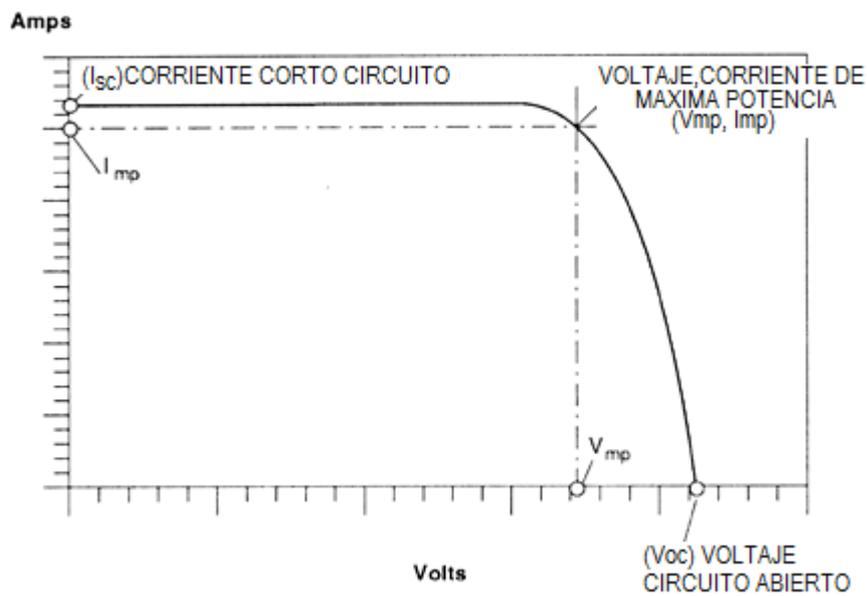


Figura 8. Curva característica  $I - V$  para celdas solares [14].

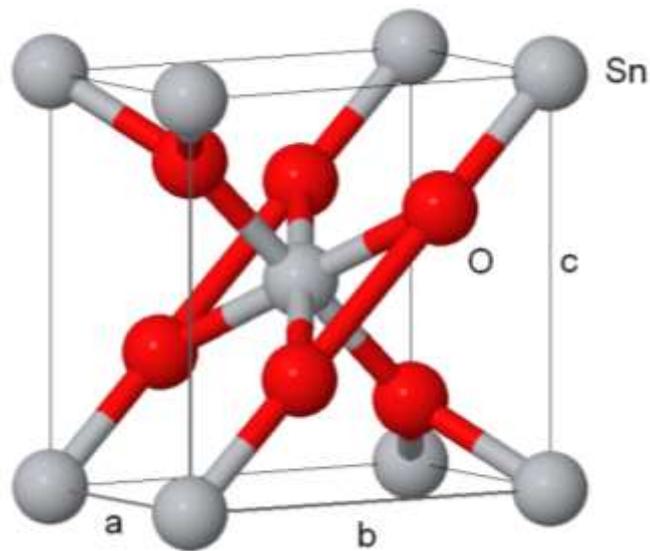
## 2.2 Nanopartículas de dióxido de estaño

A continuación se presentará las propiedades físico-químicas del óxido de estaño en forma de nanopartículas, así como las diversas técnicas empleadas para su síntesis.

### 2.2.1 Propiedades físico químicas

El dióxido de estaño  $SnO_2$  es un material semiconductor tipo n, tiene una amplia banda prohibida (3,6 a 3,8 eV), este óxido es transparente con gran estabilidad química y mecánica. La densidad de este óxido tiene un valor de  $6,95 \text{ g.cm}^{-3}$  y su punto de fusión

es de 1630°C [34]. El SnO<sub>2</sub> tiene una fase estable, en la naturaleza se encuentra como mineral conocido como casiterita, que presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo, con grupo espacial  $P4_2/mnm$  (136) y parámetros de red  $a = 4,737 \text{ \AA}$  y  $c = 3,186 \text{ \AA}$  y que en su celda unitaria tiene dos átomos de estaño localizados en una red bcc posicionados en  $(0,0,0)$  y  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , rodeados por cuatro átomos de oxígeno por celda posicionados en  $\pm(u, u, 0)$  y  $\pm(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ , teniendo en total seis átomos de oxígeno por celda unitaria como se puede observar en la Figura 9 [35].



**Figura 9.** Estructura del dióxido de estaño [35].

La conducción eléctrica del SnO<sub>2</sub> en su forma natural ocurre debido a la existencia de defectos puntuales provenientes de átomos del propio material (vacancias) o de otros átomos que actúan como centros donadores o aceptores.

Además el dióxido de estaño es un buen receptor de electrones ya que su banda de conducción se encuentra  $\sim 0,5 \text{ V}$  por debajo que la del TiO<sub>2</sub>.

### 2.2.2. Técnicas usadas para su obtención

El método de síntesis, así como la temperatura, la atmósfera y otros parámetros físico-químicos utilizados para la obtención del dióxido de estaño, tiene un gran efecto sobre el tamaño de partícula, la morfología de la misma y sus propiedades semiconductoras,

así como, como sus propiedades eléctricas son definidas por el método de preparación del polvo cerámico. Varios estudios tratan explícitamente esta relación [1].

Una serie de métodos son utilizados en la síntesis de nanopartículas de  $SnO_2$ , tal como sol-gel [36-38], método de precipitación homogénea [39], método de precipitación controlada [35], método de precursor polimérico [1], rociado pirolítico [40], reducción carbotérmica [41], ablación con pulso láser y electrodeposición [42, 43]. Además de estas técnicas, la sonicación es un método alternativo barato y simple para la preparación de material nanoestructurado [2]. Un objetivo importante en este trabajo fue optimizar la preparación de las nanopartículas de  $SnO_2$  para su posterior aplicación como parte de recubrimientos en electrodos de trabajo de celdas solares sensibilizadas.

### **Sonicación**

Una de las técnicas utilizada para la síntesis de materiales nanoestructurados, es la utilización de la radiación a nivel ultrasonido que se denomina: "sonoquímica": La sonoquímica es el área de investigación en el cual las moléculas se someten a una reacción química debido a la aplicación de la radiación de ultrasonido (20 kHz-10 MHz)[44]. El método de sonoquímica es ampliamente utilizado para sintetizar los materiales nanoestructurados debido a un proceso indirecto y complejo ya que sus propiedades únicas que están relacionadas a la cavitación acústica, la cual consiste en la generación, el crecimiento y la cavitación de burbujas de tamaño micrométrico en las soluciones líquidas. Como la radiación ultrasónica pasa a través de un líquido, los ciclos de expansión ejercen presión negativa en el líquido y esto excede la resistencia a la tracción local del líquido creando cavidades o burbujas de gas, si las burbujas son irradiadas con ultrasonido, estas absorben energía de las onda sonora y crecen, cuando esta cavidad tiene cubierta toda su energía, es decir ya no puede adsorber la energía de manera eficiente. Entonces empieza a ejercer presión sobre el líquido circundante por tanto se da el colapso de las burbujas, por lo tanto se produce la compresión de las cavidades cuando implosionan en líquidos irradiados es tan rápida, una cantidad de calor puede escapar de la cavidad durante el colapso. El resto de líquido circundante, sin embargo, está todavía frío y atenúa el calor del colapso de la cavidad, a dicho punto de calor se le denomina punto caliente y es de corta duración. Tal punto caliente es la

fuelle de propiedades únicas, que incluyen alta temperatura de aproximadamente 5000°C (9000°F), una presión de aproximadamente 1000 atmósferas, una vida considerablemente menos de un microsegundo, y velocidades de calentamiento y enfriamiento por encima de 10 mil millones de °C por segundo. Se demostró que la fuerte atracción de van der Waals tiende a inducir la aglomeración irreversible como el tamaño menor y nanoestructuras unidimensionales pequeñas que pueden alterar las propiedades de las nanopartículas [44-46].

## *Capítulo 3*

### **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

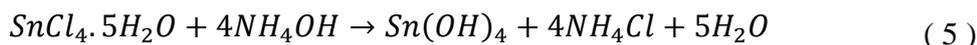
En la primera parte del presente capítulo se describen en detalle las técnicas usadas para la síntesis de las nanopartículas de  $SnO_2$ , así como la caracterización estructural y morfológica. Luego se presenta la explicación de cómo se armaron las celdas solares empleando electrodos de trabajo  $TiO_2/SnO_2$ , así como la evaluación de la eficiencia de estas celdas solares.

#### **3.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de $SnO_2$**

De la diversidad de técnicas existentes para la síntesis de nanopartículas la empleada en la presente tesis fue el método sonoquímica, la cual es explicada a continuación.

##### **3.1.1. Síntesis del $SnO_2$**

La preparación de las nanopartículas de  $SnO_2$  se realizó aplicando el método de sol-gel asistido con ultrasonido, para ello se empleó 100 ml de una solución acuo-alcóhólica 0,075M, cuyos reactivos utilizados fueron: Tetracloruro de estaño pentahidratado ( $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ , Aldrich, PM), solución diluida de Hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ , 25%), etanol ( $C_2H_6O$ ) y agua destilada.



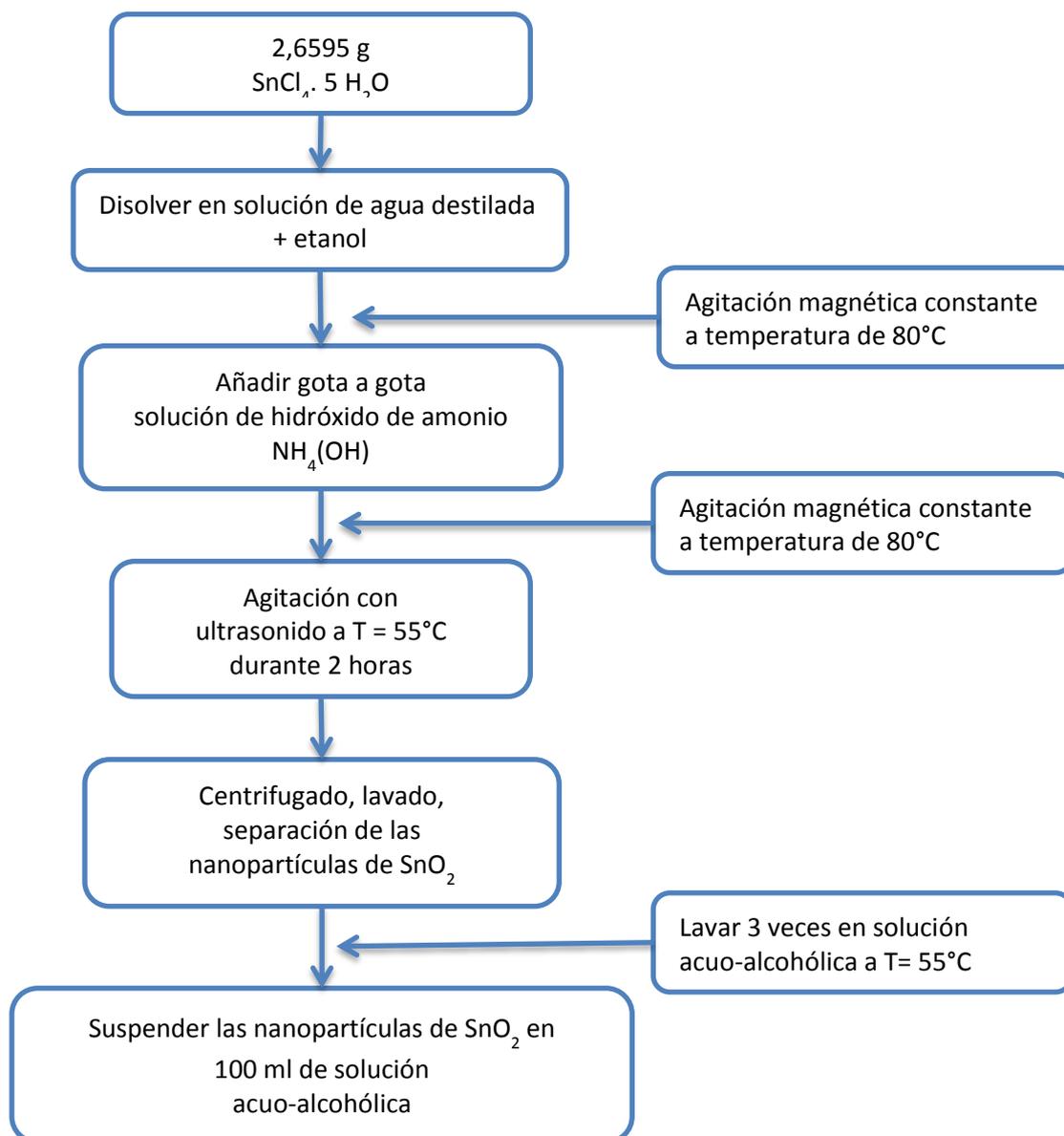
Oxidación por sonicación



La síntesis comenzó con la dilución del  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  (2,6949 g) en 100 ml de una mezcla de agua destilada y etanol (1:1), esta disolución se realizó fácilmente y a temperatura ambiente, por el carácter higroscópico del  $SnCl_4$ , en un matraz de (250 ml), donde el pH de la solución se mantuvo entre 1-1,5. Por la presencia de los iones  $Cl^-$  ( $HCl$ ), esta solución se llevó a agitación magnética constante en baño maría a temperatura de 80 °C, a esta temperatura y bajo agitación constante se le añadió gota a gota una solución de hidróxido de amonio (5 ml), con una frecuencia de una gota por minuto, observándose así la formación de los primeros precipitados, es importante la

agitación constante para evitar la aglomeración de las partículas formadas. El hidróxido se agregó hasta llegar a  $\text{pH} = 9$ , donde se tenía una suspensión, la cual se sometió a agitación ultrasónica (Baño Ultrasónico, Cole- Parmer 8891, con transductor de 40 kHz) por un periodo de 2 horas para completar la reacción de formación de las partículas de  $\text{SnO}_2$ . El precipitado blanco formado se separó por centrifugación y se lavó con una mezcla de agua destilada con etanol (1:1) hasta por tres veces. Una parte del precipitado se llevó a secado a temperatura de  $80^\circ\text{C}$  para su caracterización, y el resto se suspendió con agitación en una solución acuo-alcóhólica, para su posterior aplicación en la preparación de la pasta empleada en la elaboración del electrodo de trabajo  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ .

Para el análisis estructural y morfológico de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  se procedió a una molienda luego del proceso de secado del polvo ( $80^\circ\text{C}$ ). Luego, este polvo fue estudiado por difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica.



*Figura 10. Esquema del proceso de síntesis de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.*

### 3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espacio interatómico en los cristales ( $\sim 1\text{\AA}$ ). El fenómeno de difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de las ondas electromagnéticas de los rayos X que se produce en determinadas direcciones del espacio [47].

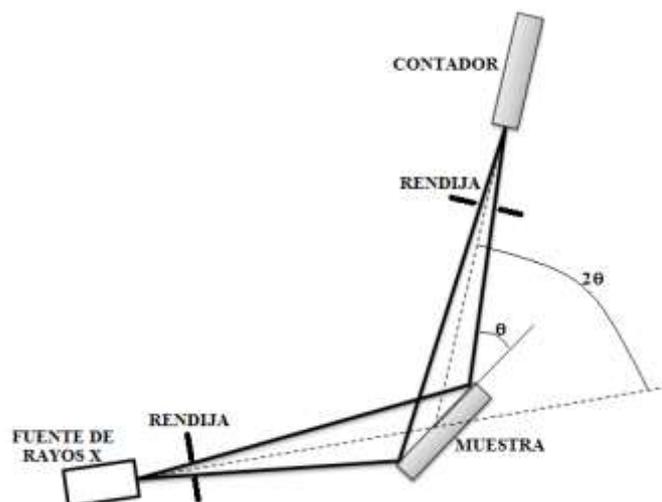


Figura 11. Esquema de un difractómetro de rayos X [48].

Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda. La difracción de rayos X en cristales se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos un cristal, al incidir un haz de rayos X según un ángulo  $\theta$  sobre un cristal, parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repetirá en las sucesivas capas. Todas las ondas reflejadas en un plano cristalino estarán en concordancia de fase y, solo en ciertas condiciones lo estarán con las ondas difractadas por dos planos sucesivos. Es necesario que la diferencia de recorridos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sea un número entero de longitudes de onda ( $n\lambda$ ). Así para dos ondas reflejadas en un punto A la diferencia de recorridos en los dos primeros planos es  $\delta$ .

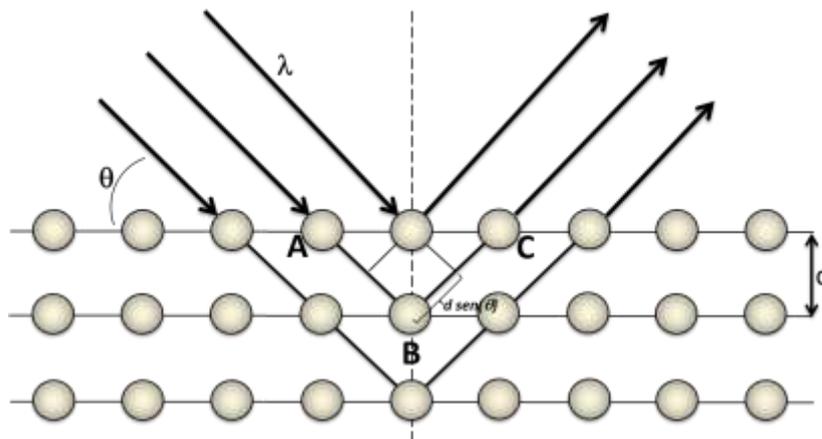
$$\delta = AB + BC \quad (7)$$

Como por simetría  $AB = BC$  y  $\delta = 2 \cdot AB$ , resulta  $\delta = 2 \operatorname{sen}(\theta)$ , siendo 'd' la separación entre dos planos consecutivos (espaciado reticular), la condición de reflexión elaborada por W.Bragg y W.L.Bragg indica que la diferencia de caminos recorridos es un múltiplo entero de la longitud de onda [49]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad (8)$$

Según esta ecuación existen distintos órdenes de reflexión especificados por los valores  $n = 1, 2, 3, \dots$  esta ecuación indica que para cualquier longitud de onda de radiación incidente, existe un límite inferior de espacio capaz de dar espectros de difracción. Como quiera que el valor máximo de la función seno es 1, este límite viene dado por:

$$d_{min} = n\lambda / 2(\text{sen}(\theta))_{max} = n\lambda / 2 \quad (9)$$



**Figura 12.** Condición de difracción de Bragg [50].

De esta manera, los patrones de difracción suministran información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único, se considera como “huella dactilar” del sólido ordenado. En una mezcla de sustancias, cada cristalito producirá su difractograma independientemente de las otras y por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un porta muestras plano con la muestra en polvo centrada en el goniómetro y un detector (de radiación) ubicado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación sobre el detector. Se representa dicha intensidad gráficamente en función del ángulo  $2\theta$ , dando lugar a lo que se denomina difractograma de rayos X [48, 51-53].

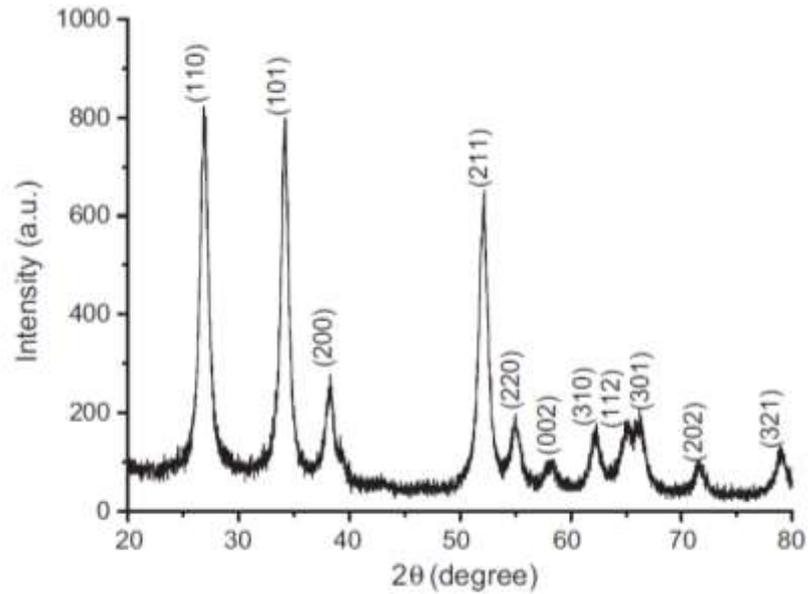


Figura 13. Difractograma de rayos X correspondiente a una muestra de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>[54].

### 3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (conocido como *SEM* del término en inglés *Scanning Electronic Microscopy*) es de suma utilidad para el estudio de la morfología de las muestras. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interaccionan con la muestra. Este equipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo.

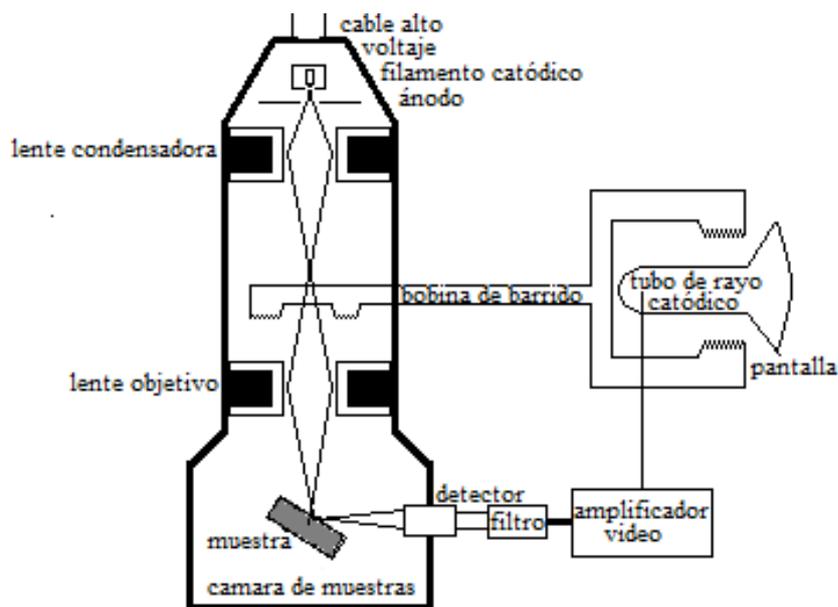


Figura 14. Esquema del microscopio electrónico de barrido[55].

El equipo consiste en un emisor de electrones que pueden ser focalizados con lentes electromagnéticas. Este delgado haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial (5 – 50 kV), luego es enfocado sobre la muestra mediante un sistema de lentes y se defleca por medio de bobinas, a modo de barrer la superficie seleccionada de la muestra.

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retrodispersados, rayos X característicos, fotones de distintas energías, etc.) son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas convenientemente, suministrando información que permite la caracterización de la muestra. Estas señales se utilizan para modificar la intensidad del haz de electrones de un tubo de rayos catódicos, así se obtiene en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal seleccionada. Si se usan los electrones secundarios la variación de intensidad sobre la pantalla da sensación de relieve correspondiente a la topografía de la superficie analizada.

La gran profundidad de campo y alta resolución permite obtener información sobre tamaño de partículas, poros, etc. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 50000X y las máximas resoluciones son de 50Å.

La incidencia de los electrones acelerados sobre la superficie de la muestra arranca electrones de los orbitales internos de los átomos. Las vacancias electrónicas son inmediatamente ocupadas por electrones de los orbitales superiores y la diferencia de energía, característica del átomo excitado, es compensada por la emisión de fotones y electrones Auger. El análisis de los rayos X característicos emitidos por la zona de la muestra que es alcanzada por el haz de electrones permite la identificación de los elementos presentes. Los pulsos registrados por el sensor del instrumento son proporcionales a la energía de los fotones incidentes. Estos pulsos electrónicos son procesados por un analizador multicanal y se visualizan en la pantalla como número de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Este sistema tiene una gran eficiencia de colección de fotones X, permite tomar simultáneamente los rayos X provenientes de todos los elementos presentes con número atómico entre 10 y 92.

Es posible la distribución de un elemento químico ( $10 < z < 92$ ) en la zona de la muestra observada, para ello se hace un barrido sobre el área seleccionando los rayos X emitidos de la energía correspondiente al elemento a analizar. En la zona en que está presente ese elemento aparecerán puntos brillantes en la imagen y se podrá relacionar esta imagen con la correspondiente dada por los electrones secundarios.

Midiendo la energía de los rayos X emitidos y la intensidad de la señal para cada energía es posible cuantificar los elementos presentes si su concentración es mayor que 1%. Este análisis da un resultado semi-cuantitativo de los componentes.

#### **3.1.4. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier**

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (*NIR* del término *near infra red*):  $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; IR medio:  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ; IR lejano:  $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales, el NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra.

Existen espectrofotómetros comerciales desde 1940, aunque los avances más significativos de esta técnica se produjeron con el desarrollo de los instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FTIR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Hoy en día casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre.

En una primera aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La

energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En este caso, esta alteración guarda relación con los cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

Los espectros son a menudo complicados y resulta difícil asignar a cada una de las bandas que aparecen en ellos a movimientos atómicos específicos, es posible adoptar un modelo clásico, visual e intuitivo, que matizado desde el punto de vista de la mecánica cuántica ilustra la aparición de los espectros en función de los movimientos vibratorios en la molécula.

Por ejemplo: una simple molécula diatómica como el monóxido de carbono ( $\text{C}\equiv\text{O}$ ) mantiene unidos sus átomos mediante el solapamiento de varios orbitales. A una cierta distancia internuclear hay un balance entre las fuerzas atractivas y las interacciones repulsivas que tiene lugar entre los electrones internos de los dos átomos. Esta distancia de equilibrio se puede modificar suministrando energía, y en este sentido podemos pensar en la molécula como dos masas conectadas por un resorte: un enlace químico actuaría como un muelle que conecta dos átomos con masas  $M_1$  y  $M_2$ . Las masas vibran con unas frecuencias características que dependen de ellas y de la fortaleza del muelle ( $k$ ) según la expresión de la física clásica.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10)$$

$$\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (11)$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia natural de vibración de las masas;  $k$  es la constante de fuerza del muelle (enlace químico) que es una medida de rigidez; y  $\mu$  es la masa reducida.

Las tendencias que marca esta expresión se observan experimentalmente y por tanto permiten su aplicación con cierto éxito:

- Cuanto más fuerte o rígidos son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas.
- Las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias mayores.

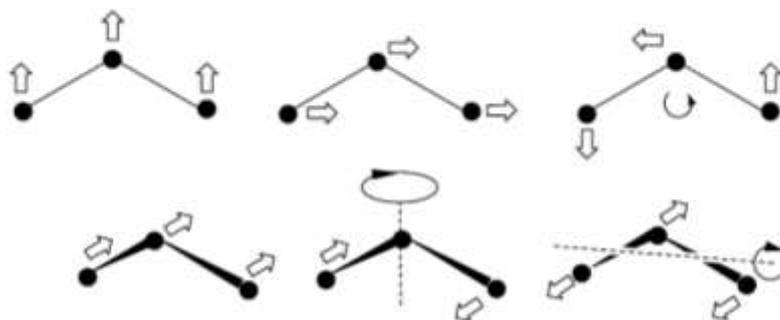
A pesar del éxito de esta analogía, encontraremos limitaciones en algunos aspectos, sobre todo en los extremos de la vibración donde esta expresión debería contemplar por un lado la repulsión eléctrica y por otro la posible disociación de la molécula. Además a escala atómica la teoría cuántica requiere que solo sean posibles ciertos niveles de energía, en otras palabras, el “muelle molecular” solo podría ser estirado en proporciones de magnitud determinada. Así, una vez realizada esta transición entre la mecánica clásica y la cuántica, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico de masa  $\mu$  muestran que las energías permitidas son:

$$E = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

Hay dos aspectos interesantes de los niveles de energía en un oscilador armónico que conviene resaltar: el estado energético más bajo no tiene energía vibracional cero sino  $E = 1/2h\nu$ , mientras que la separación entre niveles contiguos cualesquiera es de  $h\nu$ . en ambos casos estas cantidades son mayores si el enlace es rígido y las masas de los átomos implicados en la vibración son pequeñas. Considerando un oscilador no armónico como modelo se afinan los resultados, sobre todo en los comportamientos extremos. Las principales diferencias son que la separación entre niveles se hace más pequeña conforme aumenta el número cuántico y que la regla de selección es ahora  $\Delta\nu = \pm 1, 2, 3, \dots$ . Esto implica que además de la transición fundamental son posibles otras a niveles más altos aunque con probabilidad menos y decreciente. Son los ya mencionados sobretonos que aparecerán a valores de frecuencia múltiplos de la vibración fundamental.

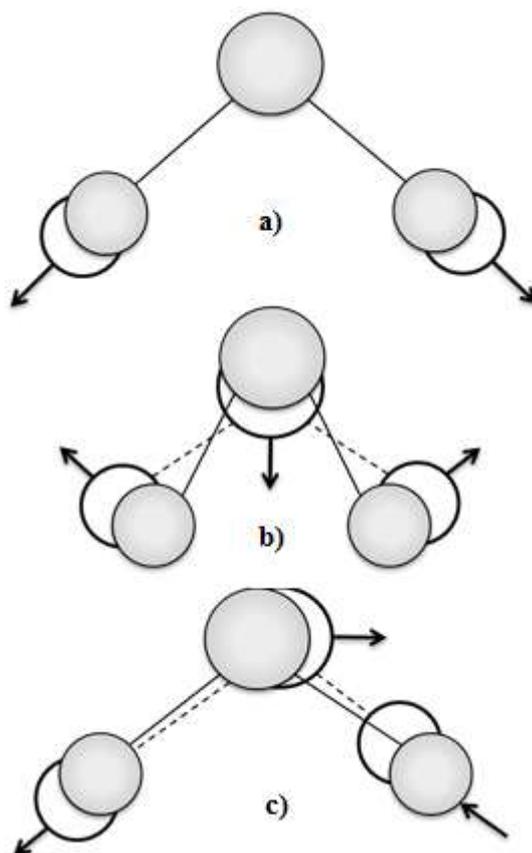
Las vibraciones en moléculas poliatómicas son mucho más complejas que en la simple molécula diatómica que *solo puede vibrar en un modo*.

El número de modos independientes de vibración en una molécula de N átomos se calcula asumiendo que el movimiento de cada átomo se puede describir en términos de desplazamientos a lo largo de tres direcciones espaciales, de modo que tendremos 3 N desplazamientos a considerar (la molécula posee 3 N grados de libertad). Tres combinaciones de esos desplazamientos resultan en el movimiento en el espacio de toda la molécula y por tanto se corresponden con traslaciones de su centro de masas. Si la molécula es no-lineal, otras tres combinaciones de desplazamientos especifican la rotación de toda la molécula alrededor de su centro de masas, por lo que quedan  $3N-6$  combinaciones de desplazamientos en los átomos que dejan el centro de masas y la orientación de la molécula inalterados, y que son las distorsiones de la molécula que nos interesan.



**Figura 15.** Modos de desplazamiento molecular [56].

Estos modos normales son por tanto movimientos particulares del colectivo de átomo que conforman la molécula, independientes unos de otro y con su frecuencia de vibración característica (Figura 15). Aunque estos movimientos sean colectivos, en muchos casos es posible identificarla vibración como principalmente de tipo *stretching* o de tipo *bending* [56-58].



**Figura 16.** Los tres modos normales de vibración de  $H_2O$  a)  $\nu_1 = 3652\text{cm}^{-1}$ , b)  $\nu_2 = 1595\text{cm}^{-1}$ , c)  $\nu_3 = 3756\text{cm}^{-1}$  [56].

En teoría se podría tener por cada enlace de la molécula, un número máximo de modos vibracionales *stretching* para ese tipo en la molécula. En el caso del  $H_2O$  tenemos dos enlaces O-H que darían lugar a dos modos *stretching*  $\nu(O-H)$ . En realidad los dos enlaces no vibran de forma independiente, sino que sus movimientos se solapan y vibran en fase o en oposición de fase, dando lugar a un modo simétrico y otro asimétrico de las vibraciones ( $\nu_1 = 3652\text{cm}^{-1}$  y  $\nu_3 = 3756\text{cm}^{-1}$ ) con frecuencias parecidas porque ambos modos suponen el estiramiento de los enlaces O-H de forma análoga, solo una vibración angular define esta molécula y genera un único modo de vibración *bending* para el  $H_2O$  ( $\nu_2 = 1595\text{cm}^{-1}$ ).

Las absorciones *stretching* de un enlace aparecen a frecuencias más altas que las correspondientes absorciones de tipo *bending* asociadas a un enlace.

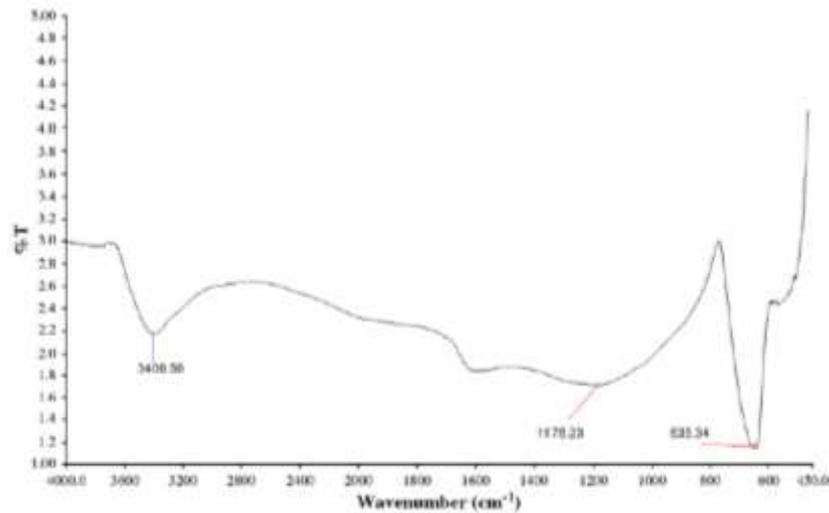
La excitación de un modo *asimétrico* requiere mayor energía que el correspondiente modo *simétrico*.

A medida que intervienen mayor número de átomos en la molécula aumenta el número de modos normales y con ellos la dificultad de visualizarlos individualmente.

No todos los modos normales de una molécula necesariamente aparecen en el espectro como picos de absorción, siendo determinante para la selección de los mismos la simetría de la molécula.

- El requerimiento general para absorber radiación infrarroja es que la vibración debe producir un cambio neto en el momento dipolar de la molécula.
- En moléculas altamente simétricas es frecuente que pares o triadas de modos sean idénticos. En este caso se llaman modos de vibración degenerados y dan lugar a una sola banda.
- Regla de exclusión: si una molécula tiene centro de inversión ninguno de sus modos normales puede ser activo a la vez en IR y Raman. Pudiendo ser un modo inactivo en ambos.
- Las vibraciones que tienen frecuencias muy cercanas suelen aparecer como una sola banda.
- Las vibraciones tienen poca intensidad pueden no ser observadas.

Como se ha comentado, en los espectros de IR no se observan saltos de vibraciones puros (a una única frecuencia  $\nu$ ), que daría lugar a bandas discretas muy agudas. Los niveles rotacionales son de mucha menor energía y hay muy poca diferencia entre una transición vibracional pura y una rotacional-vibracional, por lo que se permite transiciones a niveles rotacionales cercanos. El efecto observado en los espectros de líquidos y sólidos es la aparición de bandas anchas en el intervalo de frecuencias permitido. En un espectro típico se representa el % T (transmitancia) frente al número de onda expresado en  $\text{cm}^{-1}$  ( $1/\lambda$  que es proporcional a la frecuencia  $\nu$  y por tanto a la energía  $E = h\nu$ ) y se observa absorciones de distinta intensidad en el intervalo en estudio.

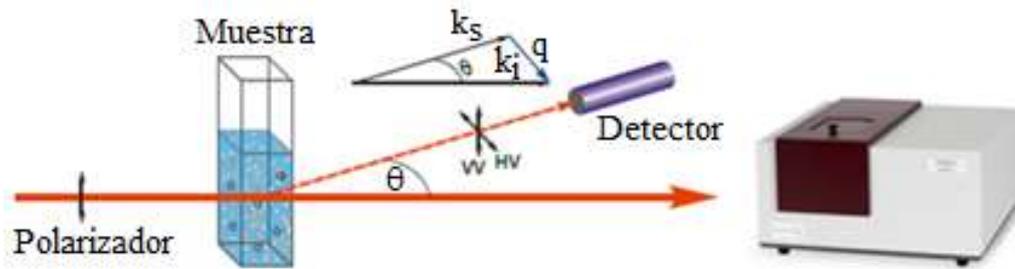


**Figura 17.** Espectro FT-IR de nanopartículas SnO<sub>2</sub> obtenidas por método Sol-Gel [37].

La Figura 16 muestra el espectro FTIR de la nanopartículas SnO<sub>2</sub> preparadas por el método sol gel y calcinadas a 450°C. En el espectro se observan el pico de adsorción en 3399 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a los modos vibracionales de grupo hidroxilo (O-H). Lo cual se puede justificar debido a que en el proceso de preparación del SnO<sub>2</sub> retiene agua del medio de síntesis y del ambiente. Las bandas observadas en 1176 cm<sup>-1</sup> son por los grupos hidroxilo de la superficie. La banda que aparece en el rango de 400-700 cm<sup>-1</sup> específicamente en 635 cm<sup>-1</sup> es asignada a las vibraciones anti simétricas *stretching* del Sn-O-Sn. Las vibraciones por las fuerzas de metal-oxígeno en la capa superficial dan como resultado esta banda [37].

### 3.1.5. Dispersión dinámica de luz

Es una técnica visual tradicional basada en la observación de pequeñas partículas de manera instantánea en una pequeña solución de muestra, es un análisis de carácter dispersivo de la luz, que puede encontrar el tamaño promedio de las partículas suspendidas en esta solución.



**Figura 18.** Esquema de un equipo de dispersión dinámica de la luz (DLS Dinamic Ligth Scattering) [59].

Cuando un haz de luz “golpea” un pequeño objeto (una partícula o una molécula), cambia su dirección, lo que se denomina: dispersión de la luz. Por otro lado, la luz que es “atrapada” por el impacto con la partícula, se denomina: fenómeno de adsorción. Así podemos considerar que la luz como todos los otros tipos de radiación electromagnética, interactúa con la materia de dos maneras:

- Adsorción: los fotones ingresan a la materia.
- Dispersión: los fotones cambian de dirección.

Si se considera la dispersión de partículas estáticas (y en movimiento) de forma aleatoria en relación uno de otro; es decir, si la luz está siendo dispersada por partículas ordenadas esto puede provocar fenómenos como la reflexión, refracción o difracción.

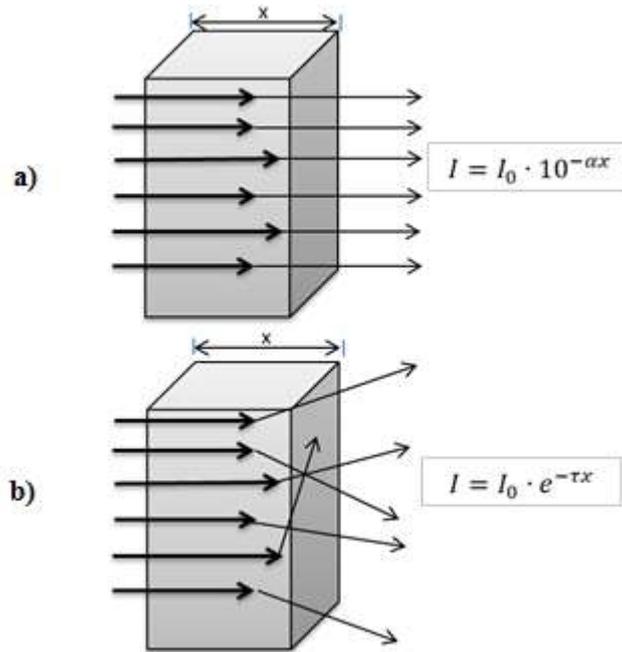
Ambas interacciones mencionadas anteriormente producirá que un haz de luz se atenué al pasar por una solución de partículas como se muestra en la Figura 18. No importa si la luz está siendo atenuada por dispersión o absorción. En ambos casos la intensidad de la luz transmitida disminuye exponencialmente con el espesor  $x$  del material que atraviesa la luz. Si la atenuación de luz es debido a la adsorción la intensidad de luz transmitida se suele escribir [60]:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha x} \quad (13)$$

Cuando la atenuación des debido a la dispersión se escribe:

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau x} \quad (14)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad incidente (antes de la atenuación). Las cantidades  $\alpha$  y  $\tau$  son los coeficientes de adsorción y turbiedad, respectivamente. Las dos diferentes bases (e y 10) para el decaimiento exponencial son meramente una cuestión de convención. Cuando, dentro de los campos de la física o la química, se habla de hacer mediciones de dispersión de luz es casi siempre el caso de que el sistema objeto de la investigación es una solución de las moléculas.



**Figura 19.** (a) Esquema de atenuación por adsorción, y (b) atenuación por dispersión [60].

Pero un rayo láser  $I$ , no es un objeto o una "cosa".  $I$  es meramente el nombre para un haz de fotones dentro de una porción estrecha de espacio, moviéndose todos en la misma dirección. No podemos ver el rayo láser, si se emite en un ambiente donde el aire es totalmente limpio, es decir, libre de polvo. Cuando vemos un rayo láser, es que realmente vemos los fotones que se dispersan en las partículas de polvo a lo largo de la trayectoria del haz (véase la figura 18.b). La dispersión (en todas las direcciones) por la superficie sólida es también la explicación obvia por la que vemos un lugar iluminado donde el haz láser incide en una pantalla o la pared. Si la pantalla se sustituye por un espejo o una superficie pulida se muestra una mancha brillante de los golpes de haz láser: Los fotones no están dispersos (es decir se reflejan) en la misma dirección por lo que es poco probable que sean percibidas por nuestros ojos. El mismo fenómeno se observa cuando se evalúa un tubo que contiene una solución de moléculas de suficiente

peso molecular alto. Compuestos de peso molecular alto son los polímeros de origen biológico, proteínas y polisacáridos [60].

Cuando un rayo de luz polarizada atraviesa un medio transparente coloreado por determinadas moléculas, los electrones de los enlaces situados en la parte externa de la molécula son forzados a entrar en resonancia y como consecuencia la energía del rayo de luz incidente es redistribuida en todas direcciones.

Si se considera la luz monocromática de longitud de onda  $\lambda$  incidiendo sobre las partículas esféricas de diámetro menor a  $1/10 \lambda$  se obtiene una dispersión radial en todas direcciones de forma simétrica tal como se indica en la Figura 20. Si por el contrario las partículas esféricas son de mayor diámetro se producen mayores interferencias y los rayos dispersados son disimétricos tal como se indica en la Figura 20.

La función de autocorrelación está dada por [59]:

$$C(\tau) = Ae^{-2\Gamma\tau} + B \quad (15)$$

Dónde:

$$\Gamma = q^2 \cdot D \quad (16)$$

$q$  = factor de dispersión del haz

$n$  = índice de refracción del liquido

$\theta$  = ángulo de dispersión

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (17)$$

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (18)$$

$D$  = coeficiente de difusión

$k_B$  = constante de Boltzmann

$T$  = temperatura

$\eta$  = coeficiente de viscosidad

$d$  = diámetro de la partícula

Para diámetros de partícula  $a < \lambda/2$  y  $a > 5\lambda$ .

Si la partícula es pequeña de diámetro  $a < \frac{1}{10}\lambda$ , se cumple según Debye la ecuación siguiente:

$$\frac{K \cdot n^2}{\lambda^4} \left( \frac{\delta n}{\delta c} \right)^2 \frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2B}{RT} \cdot c \quad (19)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del medio en el cual las moléculas dispersas están situadas.

$\lambda$  = es la longitud de onda de la luz

$M$  = es el peso molecular de las moléculas dispersantes

$B$  = constante arbitraria

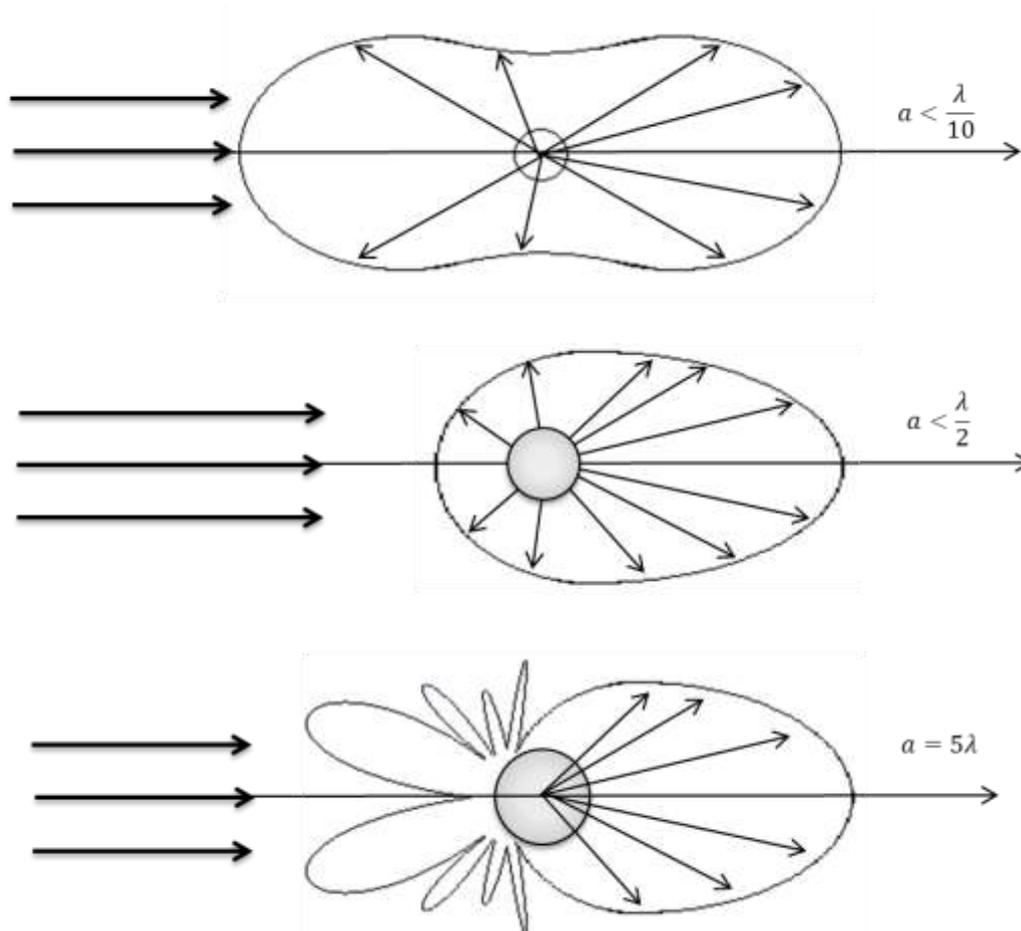
$R$  = constante de los gases

$T$  = temperatura

$K$  = constante

$C$  = concentración de la solución

$\tau$  = turbidimetría expresada como densidad óptica de la solución



**Figura 20.** Diagramas de dispersión de la luz monocromática en función del diámetro de la partícula [61].

### **3.2 Preparación y estudio de celdas solares sensibilizadas de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$**

En esta sección se describe la fabricación de la celda solar, así como la elaboración de los dos electrodos que la componen: el electrodo de trabajo y el contra electrodo. También se explica el armado de la celda y finalmente la caracterización de esta para evaluar su eficiencia.

#### **3.2.1 Preparación de la película bloqueadora (*blocking layer*) de $\text{TiO}_2$**

Una de las principales dificultades que se presentó en este trabajo de investigación fue depositar una pasta homogénea del óxido semiconductor en el sustrato conductor transparente. Ya que el recubrimiento una vez sinterizado, presentó grietas, lo que contribuye a procesos de recombinación o de corto circuito. A fin de impedir este efecto se depositó un recubrimiento delgado (*bloking layer*) antes de depositar la pasta. El *bloking layer* se realizó por rociado pirolítico empleando una solución de alcóxido de titanio (isopropilo de titanio) para formar una película delgada de  $\text{TiO}_2$ .

A partir de precursor de isopropoxido de titanio, el cual se diluye en alcohol isopropílico en proporción 2:8 respectivamente y colocada en el nebulizador para su pulverizado, una vez montado el sistema de spray este calienta el sustrato hasta  $300^\circ\text{C}$  y se inicia el rociado con la solución preparada, controlando el número de pasadas o recorridos del carrito deslizable en el rociado pirolítico sobre la superficie conductora del sustrato, formamos una película bloqueadora muy delgada.

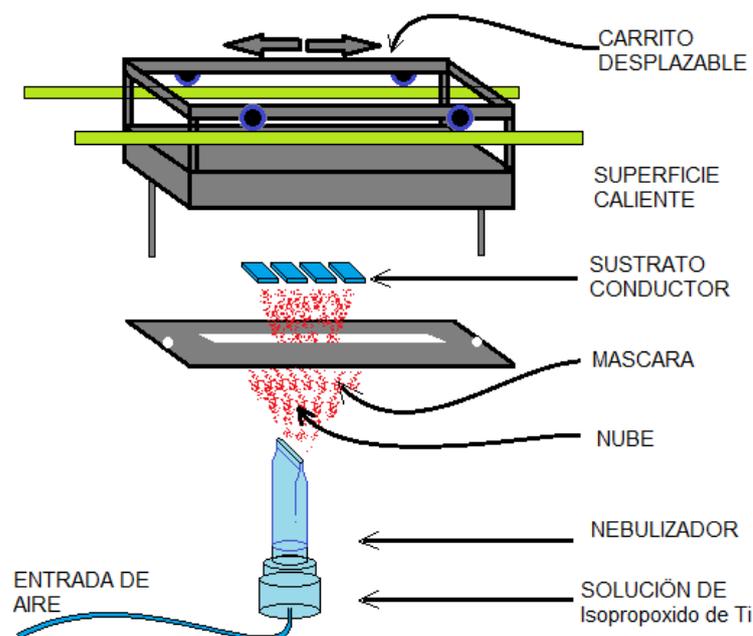
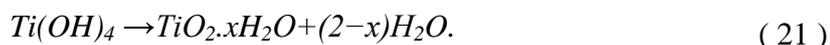


Figura 21. Sistema de rociado pirolítico

La reacción de hidrólisis del alcóxido de titanio propuesta es[62]:



y su reacción de condensación



Finalmente la formación de  $\text{TiO}_2$  como película bloqueadora en la superficie del vidrio conductor o un *blocking layer* de  $\text{TiO}_2$ .

Según trabajos preliminares se calculó que el espesor del *blocking layer* debió estar en un espesor aproximado de 10 nm por pasada[63].

### 3.2.2 Preparación de electrodos de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

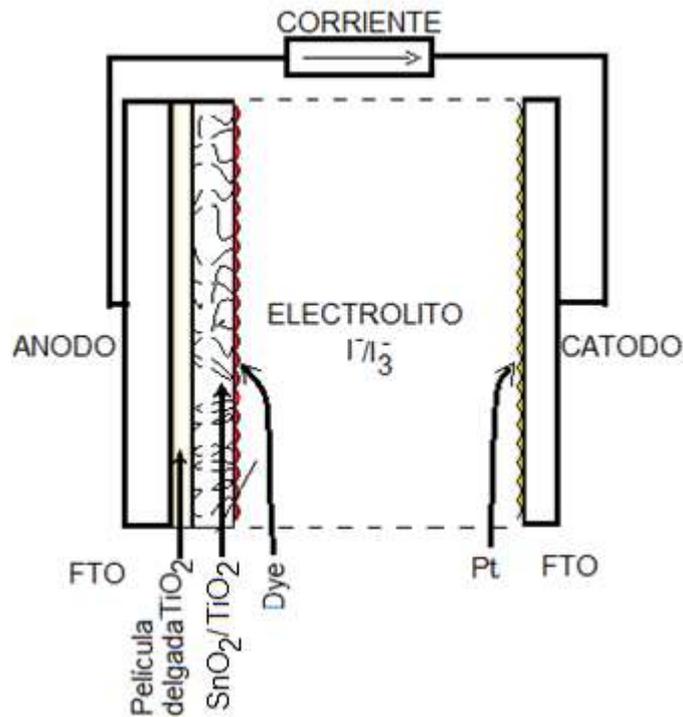
Para la preparación de la pasta de óxido de titanio modificado con pequeñas cantidades de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ), se buscaron varias formas para incorporar el  $\text{SnO}_2$  en la pasta de  $\text{TiO}_2$ , de las cuales se emplearon dos formas de mezclas:

- A. Polvo de  $\text{SnO}_2$  con polvo de  $\text{TiO}_2$  (P25) en 02 distintas proporciones. Lo que se realizó usando 0,1g y 0,05 g de  $\text{SnO}_2$ , mezclados separadamente con 0,5 g

de  $TiO_2$  (P25). Luego se agregó 2 ml de una mezcla acuo-alcohólica para proceder a la preparación de la pasta.

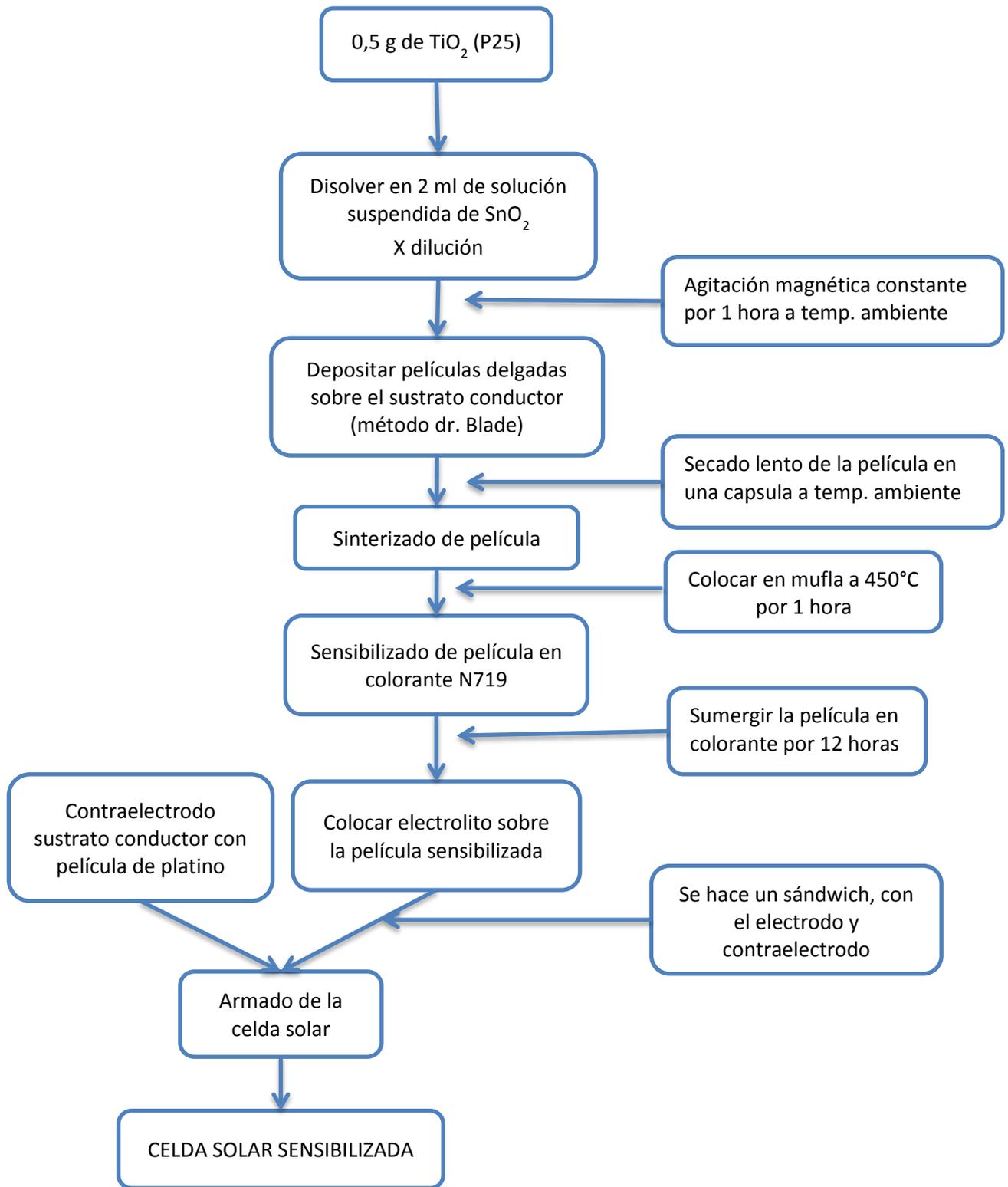
- B. Volúmenes de suspensiones alcohólicas (de diferentes concentraciones) de nanopartículas de  $SnO_2$  como medio dispersivo para obtener la pasta de  $SnO_2/TiO_2$  (P25).

Una vez obtenida la pasta, esta se depositó por medio del método del Dr. Blade [64] sobre el sustrato conductor cubierto con el *blocking layer*, y luego la película se sinterizó a  $480^\circ C$  y por una hora (Figura 21).



**Figura 22.** Esquema de una celda solar sensibilizada de  $SnO_2/TiO_2$ .

El proceso de coloreado de los electrodos de trabajo sinterizados se realizó sumergiéndolos en una solución 0,05 M del sensibilizador por un periodo de 12 h. Luego se procedió a un enjuague con alcohol y un secado a temperatura ambiente.



**Figura 23.** Esquema de fabricación de la celda solar sensibilizada con electrodo de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ .

La preparación del contraelectrodo se realizó dispersando una solución de cloruro platino sobre un sustrato conductor, y luego se sinterizó a  $300^\circ\text{C}$  por una hora.

### 3.2.3 Armado de las celdas solares

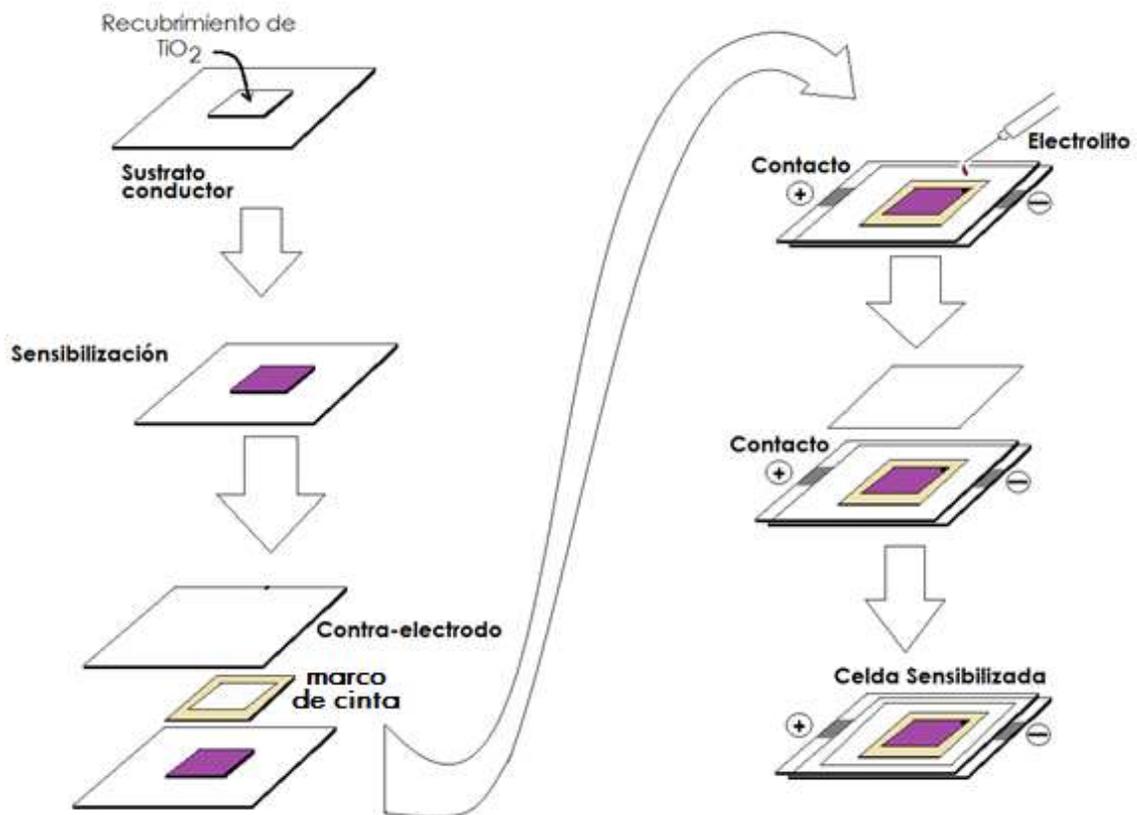


Figura 24. Esquema de armado de una celda

Para el armado de la celda solar se preparó un borde (alrededor del recubrimiento) empleando un marco de cinta adhesiva, luego se dejó caer una gota de electrolito sobre el recubrimiento y se colocó el contraelectrodo platinizado encima, obteniéndose una configuración tipo sándwich. Luego se procedió a realizar inmediatamente evaluación I - V en el sistema construido en el Laboratorio de Energía Solar de la FC.

### 3.2.3 Sistema de evaluación de las celdas solares sensibilizadas

Para la evaluación de la eficiencia de las celdas solares se diseñó y construyó un sistema experimental constituido por una lámpara halógena (tipo 7748XHP, 24V, 250W, PHILIPS), una lente Fresnel, un filtro de radiación IR y un arreglo óptico para que la radiación incida coherentemente sobre la celda.

Las medidas se realizaron a una irradiancia de  $1000 \text{ Wm}^{-2}$ , y para registrar los valores I - V se contó con un juego de resistencias (Figura 24).



*Figura 25. Sistema construido para determinar la eficiencia de una celda solar.*

Los instrumentos de medición (multímetros) utilizados para el registro de corriente y voltaje de la celda, presentan un sistema de interfaz para PC, por lo que se puede ordenar su lectura y registro de datos desde el ordenador, los diferentes valores de corriente como de voltaje que se obtienen cambiando el valor de resistencia en un dispositivo de resistencia variable.

## **Capítulo 4**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos en el proceso de síntesis, caracterización del  $SnO_2$ , medición y evaluación de las celdas solares sensibilizadas preparadas en base  $SnO_2/TiO_2$

#### **4.1 Nanopartículas de $SnO_2$**

Durante el proceso de investigación realizado en el presente trabajo se obtuvieron nanopartículas de  $SnO_2$ , que fueron caracterizadas estructural y morfológicamente por diversas técnicas como DRX, SEM, SEM-EDS, DLS, FTIR.

##### **4.1.1. Caracterización estructural y morfológica**

La caracterización estructural del polvo de dióxido de estaño se realizó mediante: DRX y FTIR, el estudio morfológico se llevó a cabo por medio de SEM y DSL.

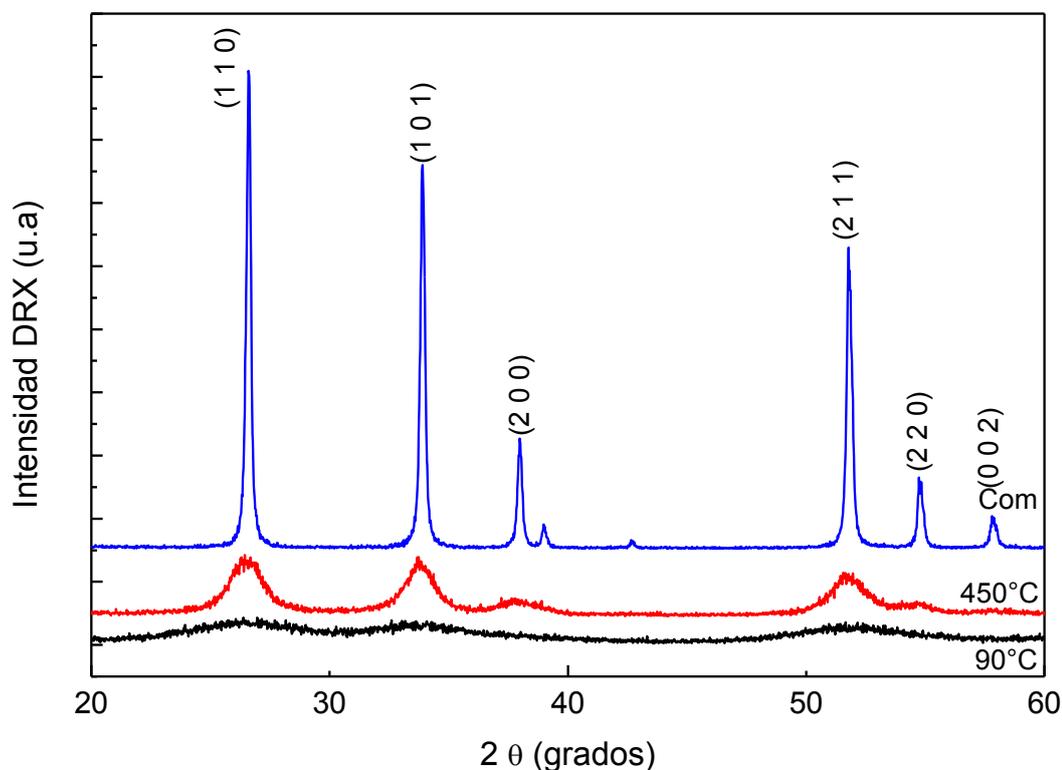
#### **Difracción de Rayos X**

Para el análisis de los difractogramas se utilizó el programa TOPAS-Academic que provee una aproximación general de la convolución y refinamiento de los datos con una variedad de perfiles numéricos, sin la necesidad de una convolución analítica. Esto se logra con funciones que representan, la fuente de rayos X, la aberración del difractor (diámetro del goniómetro, si usa monocromador, rejillas, etc.), así como la contribución de la muestra (tamaño del cristalito y microdeformación). Este método es conocido como aproximación por parámetros fundamentales (APF).

La Figura 26 muestra los difractogramas de tres muestras de partículas de  $SnO_2$ , dos corresponden a nanopartículas obtenidas a diferentes temperaturas (90 y 450°C), y una corresponde a una muestra comercial.

Para la muestra obtenida a 90°C se observa, ligeramente la presencia de tres protuberancias centradas a los ángulos  $2\theta$ : 26,5°; 33,8° y 51,7° que se asignan a las reflexiones correspondientes a los planos (110), (101) y (211) de la estructura tetragonal tipo rutilo del  $SnO_2$ . El cálculo del tamaño promedio de los cristales fue de 1,4 nm. Cuando la temperatura de sinterizado del polvo de  $SnO_2$  aumenta a 450°C, no solo las

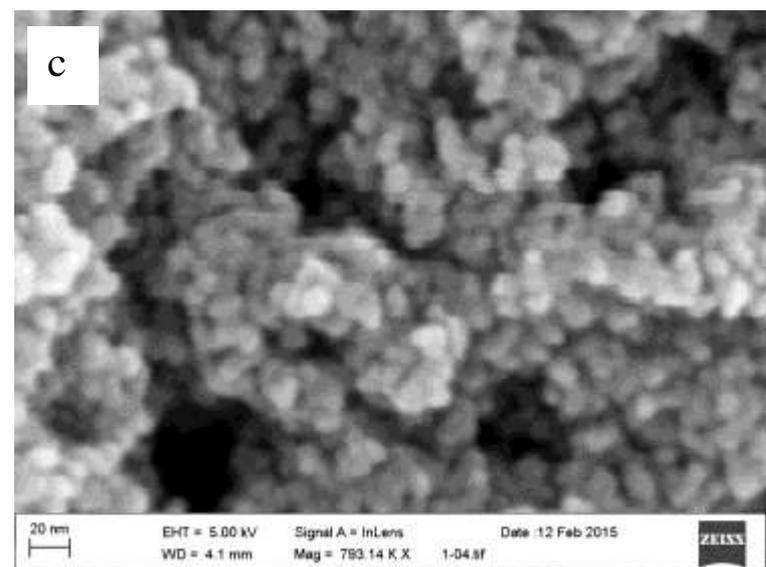
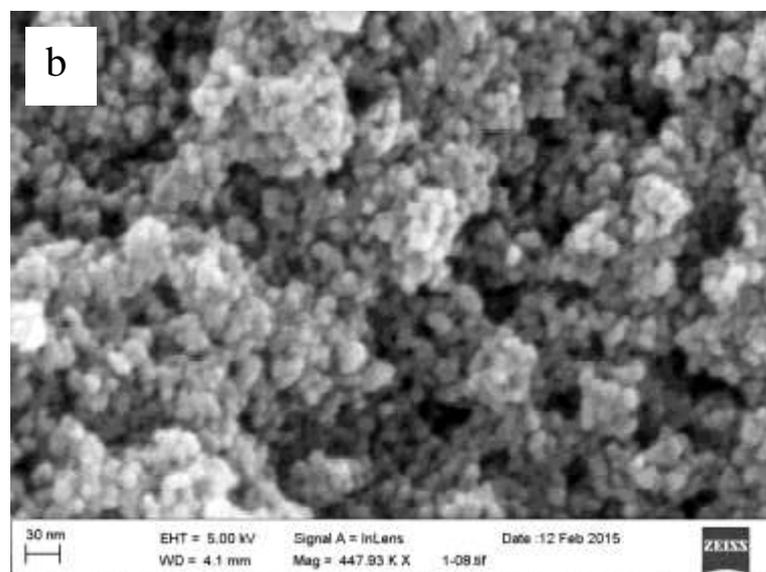
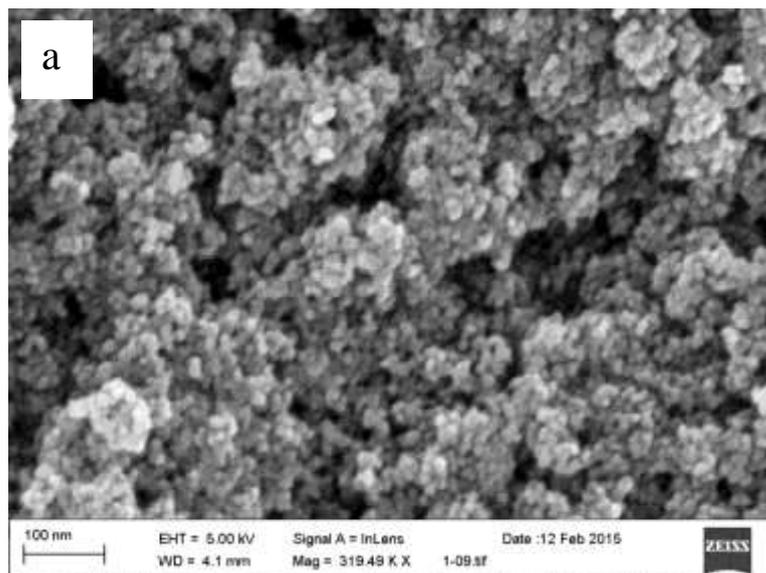
protuberancias antes mencionadas se convierten en picos, sino además se hacen visibles otras protuberancias centradas a  $37,8^\circ$  y  $54,6^\circ$ , las cuales son asignadas a las reflexiones (200) y (220) de la misma estructura. El aumento de temperatura durante el proceso de sinterizado, produce el crecimiento de los cristales [54] a 4,3 nm. Para el caso del polvo comercial claramente se reconocen las reflexiones (110), (101), (200), (211), (220) y (002), y además se identifican los picos a  $2\theta$ :  $37,8^\circ$  y  $59^\circ$ , asignados a las reflexiones: (200) y (002), y el tamaño de cristal calculado fue de 48 nm.



*Figura 26. Difractograma de rayos X de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  sintetizadas a temperaturas de  $90^\circ\text{C}$  -  $450^\circ\text{C}$ .*

### Microscopía electrónica de barrido

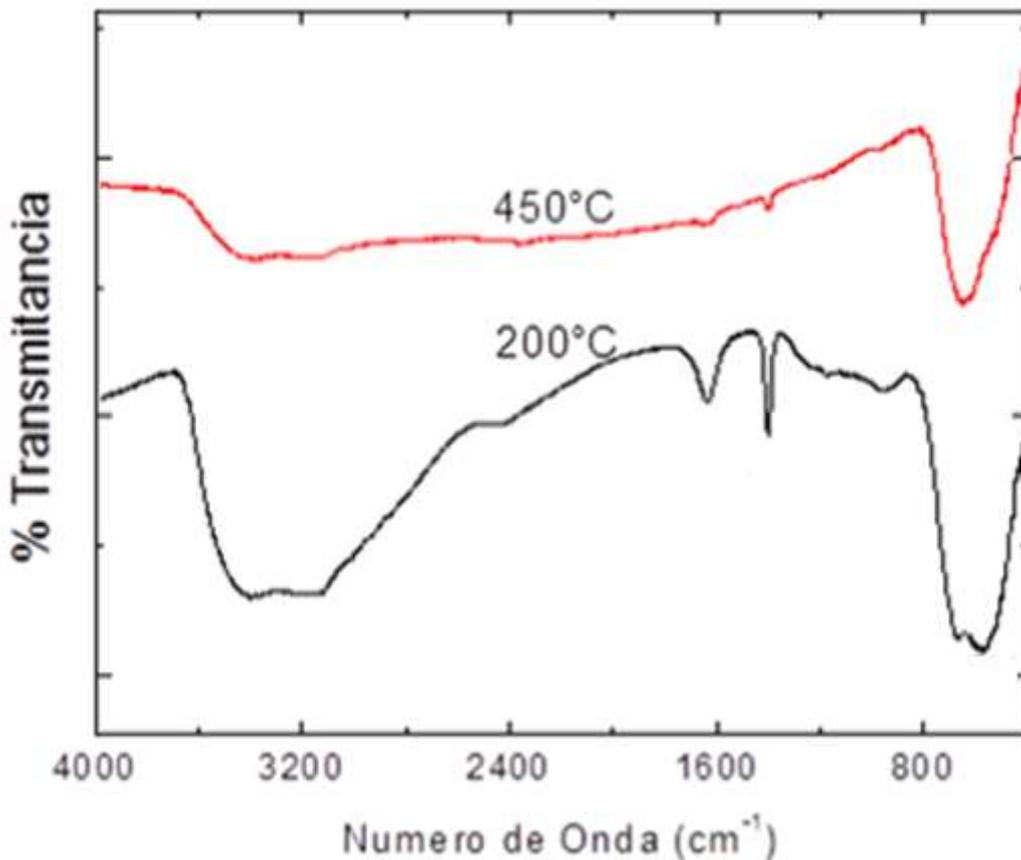
La Figura 27 muestra las micrografías, para diferentes magnificaciones, de un polvo de  $\text{SnO}_2$  sinterizado a  $450^\circ\text{C}$ , como se puede observar, las partículas poseen formas esféricas con tamaños bastante uniformes. En la Figura 27c se pueden observar cristales de tamaños menores a 5 nm, lo que está en concordancia con lo obtenido de los resultados de difracción de rayos X.



**Figura 27.** Imagen SEM de las nanopartículas SnO<sub>2</sub> para diferentes magnificaciones: (a) 319,5 KX, (b) 448 KX y (c) 793KX.

### Espectrometría infrarrojo con transformada de Fourier

La caracterización por espectroscopia infra roja con transformada de Fourier (FTIR de los términos en ingles *Fourier Transform Infrared*), se realizó preparando pastillas de soluciones solidas al 0,2% de polvo de  $\text{SnO}_2$  en  $\text{KBr}$  en polvo. Antes de que los polvos se mezclen los polvos fueron secados a  $80^\circ\text{C}$  durante 1 h. La figura 28 muestra los espectros de FTIR de los polvos sinterizados a  $200^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ .

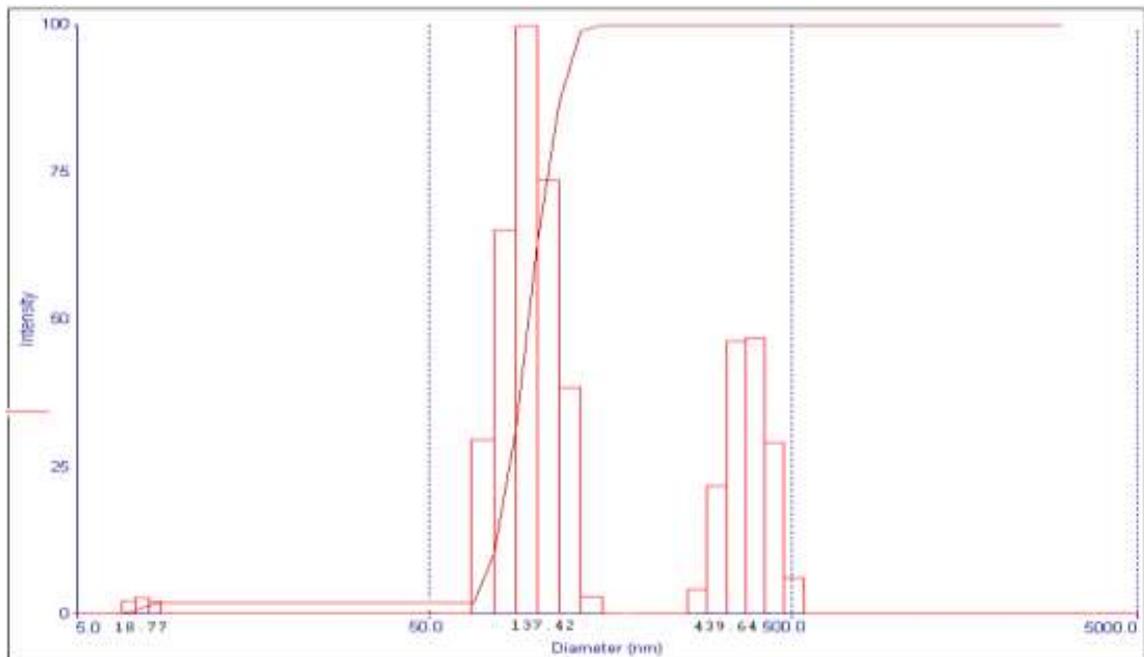


**Figura 28.** Espectro infrarrojo para nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  sinterizadas a diferentes tratamientos térmicos.

La banda de absorción principal y característica para el  $\text{SnO}_2$  en el infrarrojo está ubicada entre  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $680\text{ cm}^{-1}$  y se le asigna a la vibración del grupo funcional  $\text{O-Sn-O}$  y a vibraciones  $\text{Sn-O}$ . Las bandas que se encuentran dentro del rango entre  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ , se asignan a vibraciones  $\text{Sn-O}$  y  $\text{Sn-O}$  terminal. Las vibraciones ubicadas entre  $900\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  y la banda entre los  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas a vibraciones  $\text{O-H}$  de oxígeno terminal en el enlace  $\text{Sn-OH}$  y/o se deben a agua absorbida en el óxido. Además en este compuesto se encuentran sobre tonos pertenecientes a segundas vibraciones del  $\text{Sn-O-Sn}$  entre  $1430\text{ cm}^{-1}$  y  $1530\text{ cm}^{-1}$ [65].

## Dispersión dinámica la luz

El análisis en dispersión dinámica de luz (DLS) de las nanopartículas sintetizadas de  $\text{SnO}_2$  se realizó en una solución alcohólica de una alícuota de 1 ml de una suspensión de las nanopartículas. La suspensión analizada presentó una apariencia transparente.



*Figura 29* Dispersión de luz dinámica de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$

La figura 29 muestra la gráfica obtenida para este análisis, donde se observan tres poblaciones de tamaños de partícula. De menor a mayor tamaño, se tienen promedios de poblaciones de 18,8 nm, 137,4 nm y 439,6 nm. Estos resultados indicarían que los dominios cristalinos se encuentran agrupados en conglomerados que constituyen partículas mesoscópicas.

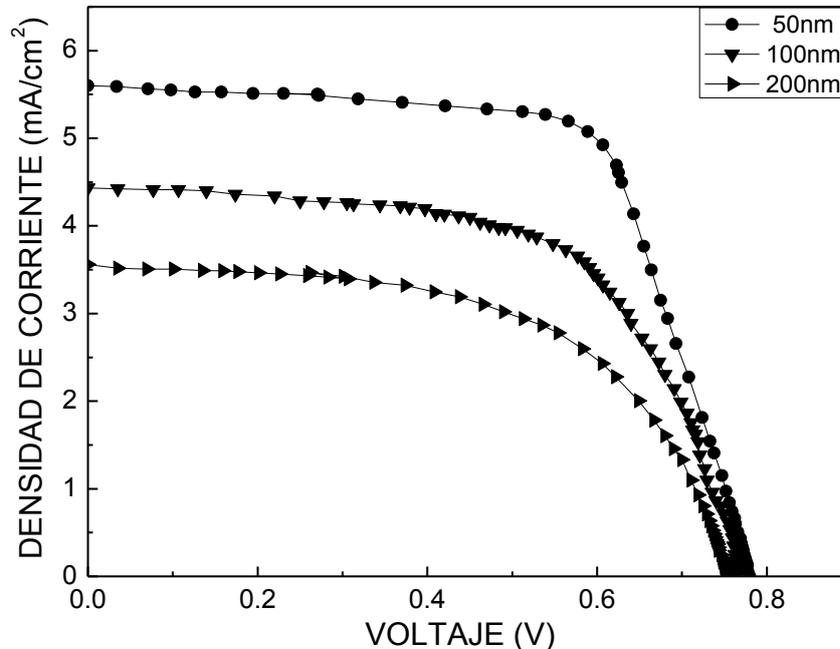
### 4.2. Evaluación de las celdas solares sensibilizadas de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

Para la evaluación de las celdas solares sensibilizadas, con el electrodo de trabajo sensibilizado, electrolito y contraelectrodo se procede a la preparación de la celda disponiendo los componentes como un sándwich, dejando espacio para los puntos de contacto eléctrico.

### A) Electrodo de trabajo con *blocking layer* fabricados a partir de los polvos de $\text{SnO}_2$ y $\text{TiO}_2$

Los *blocking layers* fueron depositados sobre sustratos conductores por medio de la técnica de rociado pirolítico, el espesor de estos recubrimientos se determinó por el número de recorridos durante el rociado. Sobre los *blocking layers* se depositaron las películas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{TiO}_2$  modificado con  $\text{SnO}_2$ . En esta sección, la modificación del  $\text{TiO}_2$  se realizó mezclando directamente los polvos de ambos semiconductores antes de preparar la pasta a ser utilizada en la técnica del Dr. Blade..

Primero se evaluó las celdas de sólo  $\text{TiO}_2$  con *blocking layers* de diferentes espesores. Según trabajos preliminares [63] se sabe que cada recorrido debe depositar una película de aproximadamente 10nm, por ello se calculó que los espesores de trabajo fueron aproximadamente: 50nm, 100nm, y 200nm. La Figura 30 muestra las curvas I-V para celdas fabricadas de sólo  $\text{TiO}_2$  con *blocking layers* de diferentes espesores. De la gráfica se puede claramente identificar que la celda que presentó mayor eficiencia fue aquella fabricada con un *blocking layer* de 50nm. Para *blocking layers* de mayor espesor se tiene una disminución notoria de la corriente, lo que determina la disminución de la eficiencia de solar de las celdas.



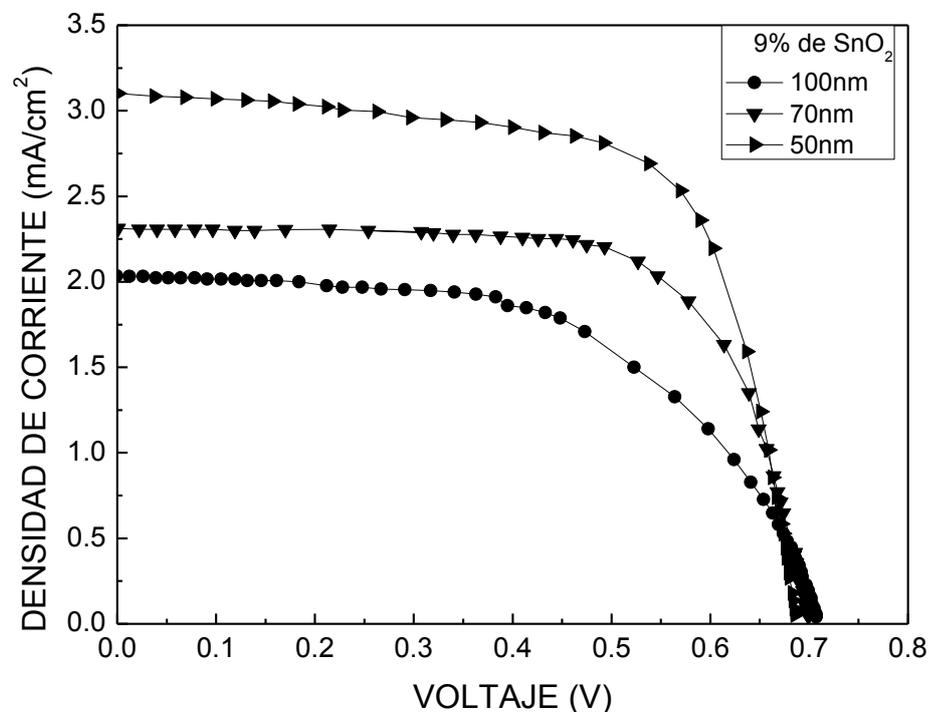
**Figura 30.** Curva de caracterización I-V con pasta de  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato con *blocking layer* de 50nm, 100nm y 200nm

La Tabla 1 muestra los parámetros de voltaje de circuito abierto, la corriente de corto circuito, el factor de forma, y la eficiencia solar de las celdas presentadas en la Figura 30.

**Tabla 1** Parámetros de las celdas solares construidas con electrodos de trabajo de solo  $TiO_2$  depositado sobre sustrato con blocking layer de diferentes espesores ( 50nm, 100nm, y 200nm)

Pasta	Numero de pasadas (10nm/pasada)	Voc (V)	Isc (mA)	ff	$\eta$ (%)
$TiO_2$	5	0,780	1,399	0,68	2,98
	10	0.766	1,108	0,62	2,11
	20	0,753	0,889	0,57	1,54

Para trabajar con mezclas sólidas de los polvos de  $SnO_2$  y  $TiO_2$  se usaron blocking layers de espesores entre 50nm y 100nm. Y se seleccionaron dos concentraciones de  $SnO_2/TiO_2$  en peso igual a 9 y 17%. La Figura 31 muestra las curvas I-V para las celdas fabricadas con electrodos de trabajo con blocking layers de diferentes espesores y con recubrimientos mesoporosos a una concentración  $SnO_2/TiO_2$  de 9%.



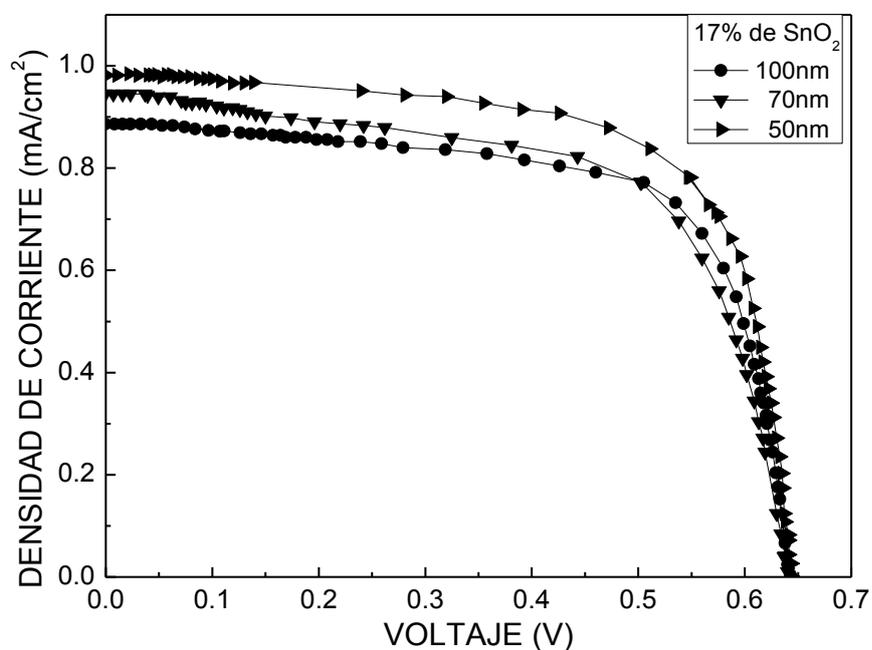
**Figura 31** Curva característica I-V con pasta de 9 % de  $SnO_2$  en polvo de  $TiO_2$  sobre sustrato con blocking layer de 50 nm, 70 nm, 100nm.

La Tabla 2 presenta en detalle los datos de las celdas graficadas en la Figura 31, se puede observar claramente que el espesor idóneo para el *blocking layer* sigue siendo de 50nm.

**Tabla 2** Parámetros de las celdas solares construidas con una pasta de 9 % de SnO<sub>2</sub> en polvo de TiO<sub>2</sub> sobre sustrato con *blocking layer* de diferentes espesores (50nm, 70nm, y 100nm)

PASTA	Número de pasadas	Voc (V)	I <sub>sc</sub> (mA)	ff	η (%)
9,09% SnO <sub>2</sub> en TiO <sub>2</sub>	5	0,686	0,775	0,68	1,45
	7	0,699	0,577	0,69	1,12
	10	0,707	0,509	0,56	0,81

La Figura 32 presenta las curvas I-V para celdas preparadas con recubrimientos mesoporosos a una concentración SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> de 17%. Donde se aprecia que los resultados son consistentes con los datos anteriores con relación al espesor adecuado para los *blocking layers*. Sin embargo destaca que los valores de las eficiencias como celda solar disminuyen notablemente por la presencia del SnO<sub>2</sub>, y que la diferencia en los valores de las corrientes de corto circuito no se modifica significativamente.



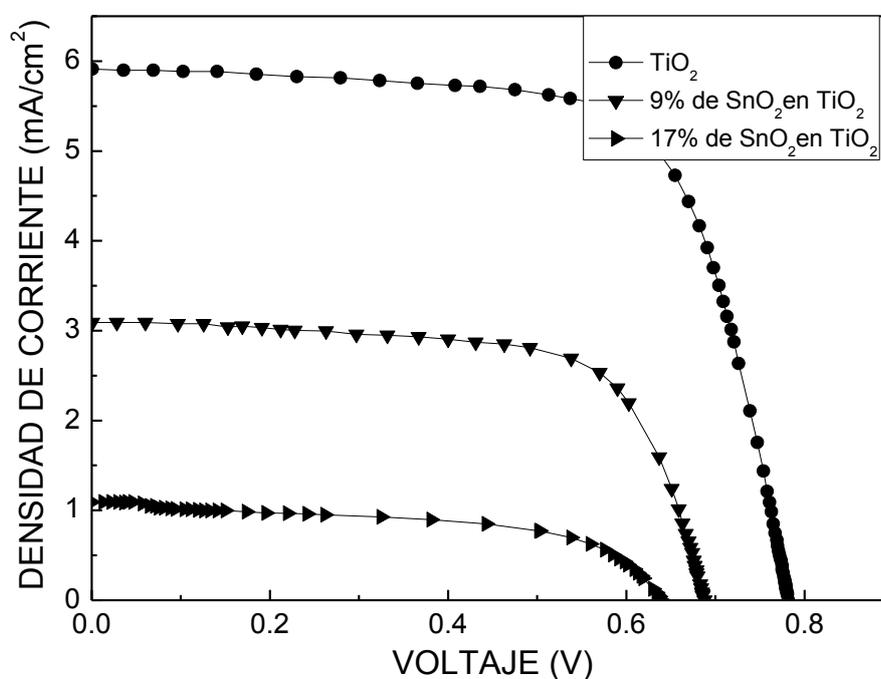
**Figura 32** Curva característica I-V con pasta de 17% de SnO<sub>2</sub> en polvo de TiO<sub>2</sub> sobre sustrato con *blocking layer* de 50nm, 70nm y 100nm

La Tabla 3 presenta en detalle los datos de las celdas graficadas en la Figura 32, se puede observar claramente que el espesor idóneo para el *blocking layer* sigue siendo de 50nm, y que la mayor presencia de  $\text{SnO}_2$  en el recubrimiento mesoporoso genera una disminución notoria en la corriente de corto circuito.

**Tabla 3** Parámetros de las celdas solares construidas con una pasta de 17% de  $\text{SnO}_2$  en polvo de  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato con *blocking layer* de diferentes espesores (50nm, 70nm, y 100nm)

PASTA	Número de pasadas	Voc (V)	Isc (mA)	ff	$\eta$ (%)
16,6% de	5	0,644	0,245	0,67	0,42
$\text{SnO}_2$ en	7	0,637	0,236	0,65	0,39
$\text{TiO}_2$	10	0,643	0,222	0,69	0,39

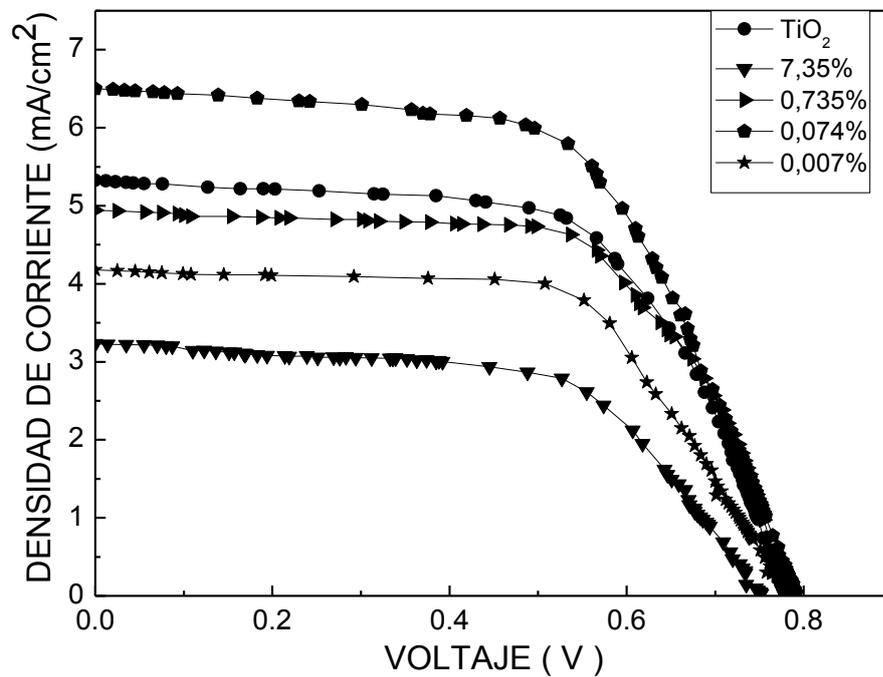
La Figura 33 muestra las celdas fabricadas con *blocking layers* de un espesor de 50nm, y para concentraciones de  $\text{SnO}_2$  iguales a 0, 9 y 17%. Se puede observar claramente que para el rango de las concentraciones  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ , las eficiencias de las celdas solares disminuye, donde se observa claramente que este efecto posee una contribución de la corriente de corto circuito y del voltaje de circuito abierto.



**Figura 33** Curvas características I-V para celdas construidas con electrodos de trabajo con *blocking layer* y diferentes concentraciones de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ . La potencia fue de  $1000\text{W}/\text{m}^2$

### B) Celdas con electrodo a partir de una alícuota $\text{SnO}_2$ y polvo de $\text{TiO}_2$

Otra forma de incorporar el  $\text{SnO}_2$  en los recubrimientos mesoporosos se realizó empleando suspensiones alcohólicas de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  de diferentes concentraciones, para ello se hicieron diluciones sucesivas de (1/10), obteniendo así concentraciones de 0,735%, 0,074% y 0,007% de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  incorporados a la pasta de  $\text{TiO}_2$ . Con cada una de estas mezclas se prepararon electrodos y armaron celdas para su evaluación. La Figura 34 muestra los resultados obtenidos para las celdas solares fabricadas con las concentraciones indicadas.



**Figura 34.** Caracterización  $I - V$  para celdas solares sensibilizadas basadas en  $\text{TiO}_2$  modificado con diferentes cantidades de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . La potencia de irradiación fue de  $1000 \text{ W/m}^2$ .

De las curvas claramente se observa que la concentración óptima de  $\text{SnO}_2$  se presentó a 0,074%. La Tabla 4 muestra los parámetros característicos de cada una de estas celdas.

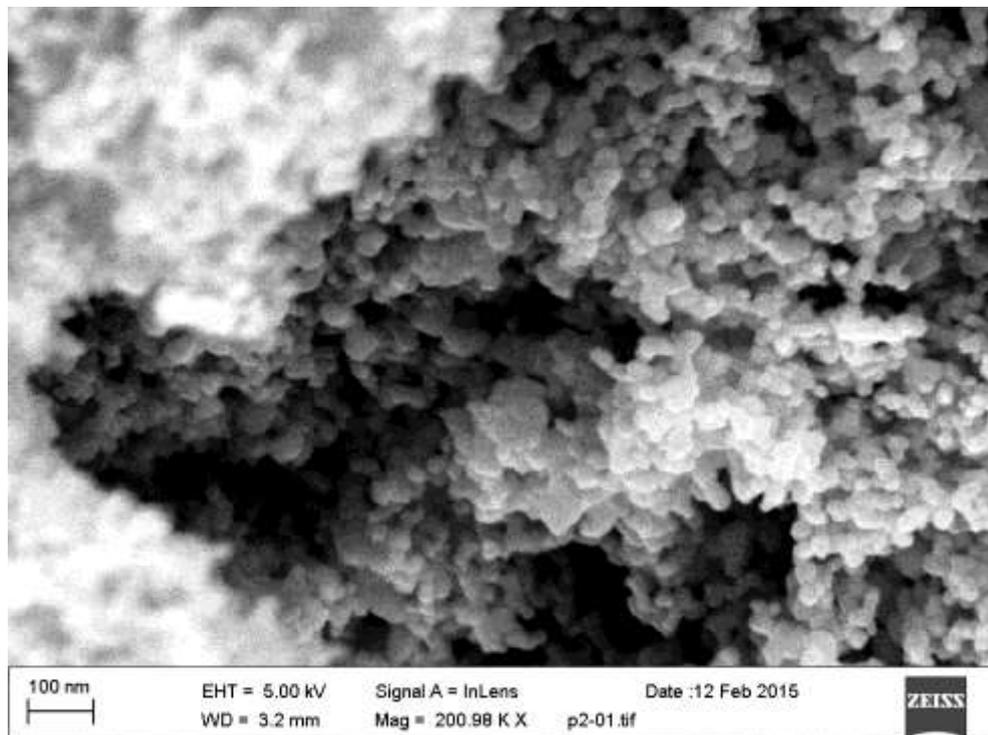
**Tabla 4** Parámetros de las celdas solares construidas con pastas de  $\text{TiO}_2$  modificado con diferentes cantidades de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$

PASTA	Voc (V)	Isc (mA)	ff	$\eta$ (%)
$\text{TiO}_2$	0,779	1,298	0,64	2,60
7,35%de $\text{SnO}_2$ en $\text{TiO}_2$	0,752	0,780	0,62	1,47
0,735%de $\text{SnO}_2$ en $\text{TiO}_2$	0,780	1,206	0,66	2,51
0,074%de $\text{SnO}_2$ en $\text{TiO}_2$	0,791	1,574	0,62	3,09
0,007%de $\text{SnO}_2$ en $\text{TiO}_2$	0,783	1,017	0,65	2,09

### 4.3 Caracterización de los electrodos de $TiO_2/SnO_2$

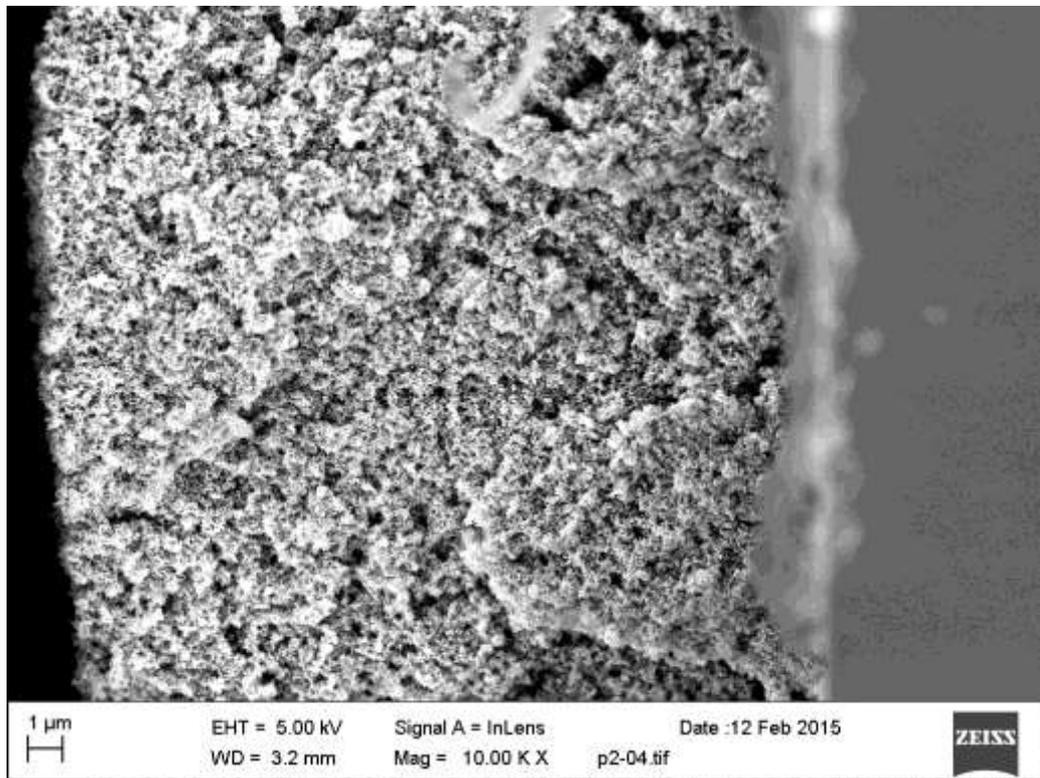
Luego de preparados los electrodos de trabajo a base de óxido de titanio modificado con óxido de estaño ( $SnO_2/TiO_2$ ), se procedió a analizarlos por de SEM y FTIR. Los resultados presentados a continuación corresponden a la concentración más óptima  $SnO_2/TiO_2$  cuando no se trabajó con *blocking layer*.

La Figura 35 el análisis SEM de la pasta de  $SnO_2/TiO_2$  preparada por el método (B) a una concentración de  $SnO_2$  igual 0,074%. En la imagen no es posible reconocer las partículas de que provienen de uno u otro semiconductor, dado que la concentración del  $SnO_2$  se encuentra en muy pequeña concentración y su morfología es similar a la del  $TiO_2$ . Además se identifica claramente la naturaleza mesoporosa del recubrimiento.



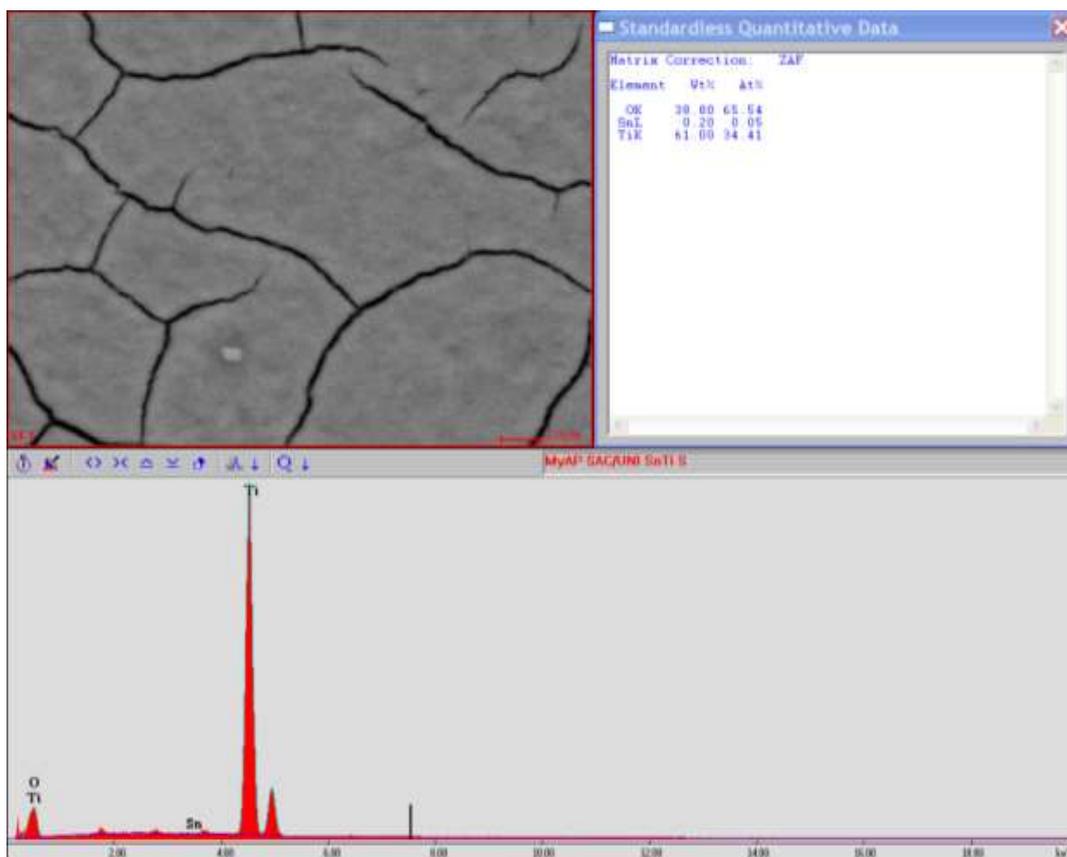
**Figura 35** Micrografía SEM de un electrodo de trabajo  $SnO_2/TiO_2$  a una concentración de 0,074%.

La Figura 36 muestra la micrografía del corte transversal del electrodo con pasta de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  (0,074%) donde se observa que el espesor del recubrimiento mesoporoso es de aproximadamente 13  $\mu\text{m}$ . Entre el recubrimiento mesoporoso y el vidrio se observa un recubrimiento delgado que corresponde a la superficie conductora transparente.



**Figura 36** Micrografía SEM de un corte transversal de electrodo de trabajo  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ .

La Figura 37 muestra el análisis EDS del recubrimiento mesoporoso de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ , de concentración 0,074% en peso, se puede observar, en el recuadro superior derecho, se aprecia la morfología superficial donde ven grietas en el recubrimiento mesoporoso, que a simple vista no es posible reconocer. En el análisis cualitativo se identificó la presencia de *Ti* y *Sn*, además de *O*, lo que estaría indicando la presencia de óxidos de cada uno de los metales indicados.

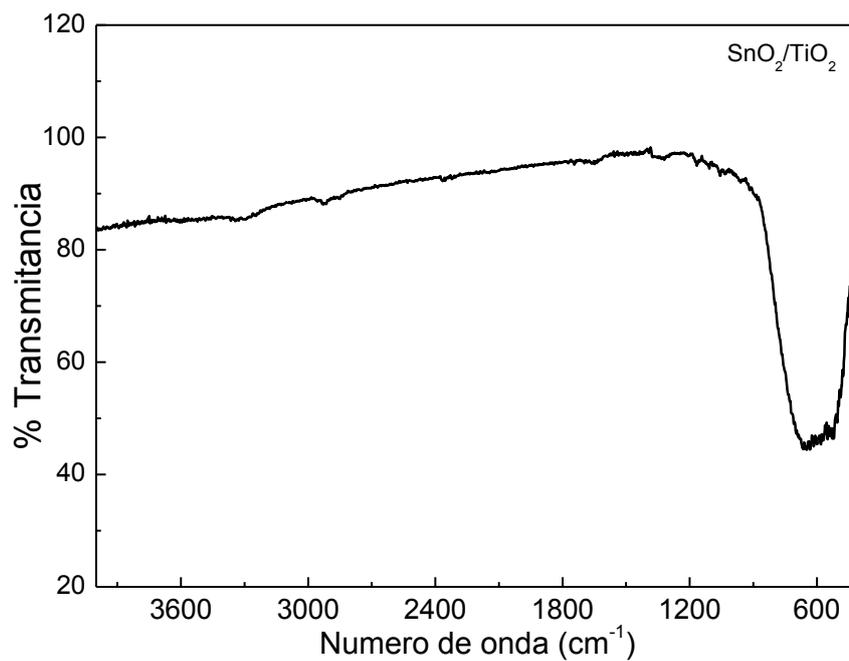


**Figura 37.** Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X del electrodo de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ .

Para los análisis de FT-IR del material mesoporoso, el recubrimiento luego de sinterizado se desprendió y luego se preparó una pastilla con KBr.

La figura 38 muestra el espectro FT-IR del polvo de  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ . A las partículas de  $\text{Ti-O-Ti}$  se les vincula con la banda entre  $500 - 436\text{cm}^{-1}$  una de las bandas frecuente vinculadas a  $\text{Ti-O-Ti}$  [66].

En este caso ocurre una superposición de bandas en este análisis FT-IR debido a que las bandas características de  $500\text{ cm}^{-1}$  y  $560\text{ cm}^{-1}$  del  $\text{SnO}_2$  también se muestran en el mismo rango.



**Figura 38.** Espectro infrarrojo del TiO<sub>2</sub> modificado con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

En el espectro FT-IR del polvo SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> casi no se observa bandas correspondientes al enlace O-H, esto debido al tratamiento térmico al que se somete la pasta en el electrodo (450°C) y el secado previo al análisis (80°C).

## Capítulo 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se ha comprobado una manera accesible y económica de poder sintetizar nanopartículas de SnO<sub>2</sub> utilizando el método sol-gel asistido por ultrasonido caracterizándolo por métodos conocidos como es DRX, FT-IR, Dispersión de la luz, SEM, EDS.

Estas nanopartículas presentaron dominios cristalinos de 1,4 nm para las muestras sintetizadas a 90°C y 4,3 nm para las obtenidas a 450°C, según la información obtenida por DRX. Se puede observar que las vibraciones dentro del rango entre 500 cm<sup>-1</sup> y 560 cm<sup>-1</sup> además en 1400 cm<sup>-1</sup> están presentes, las cuales favorecerían la interacción del semiconductor con el colorante sensibilizador.

Se ha visto su aplicación de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas en celdas solares sensibilizadas, con una película bloqueadora de TiO<sub>2</sub> (blocking layer) de aproximadamente 50 nm (5 pasadas) para mejorar el contacto entre el óxido semiconductor y la superficie conductora y la mejor modificando la pasta del electrodo SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en pequeñas proporciones 0,074%, mejora la eficiencia de la celda en 14% por encima de la celda obtenida sin SnO<sub>2</sub>.

Con las nanopartículas SnO<sub>2</sub> sintetizadas por el método de sol-gel asistido por ultrasonido, entre las recomendaciones y trabajos futuros que se puedan desprender de este trabajo se tienen:

Realizar caracterizaciones eléctricas y mecánicas, que permitan conocer mejor las propiedades del material obtenido, que mejoren su aplicación en celdas solares o como material semiconductor tipo *n* visualizar su aplicación en recubrimientos y otro tipo de sensores o transductores.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. A. Montenegro Hernández, N.M.C., J. E. Rodríguez Páez., *Uso métodos químicos para sintetizar nanopartículas de SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, 2008. **44**: p. 43-51.
2. A.Y. El-Etre, S.M.R., *Characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin film fabricated by electrodeposition method for dye-sensitized solar cell application*. Applied Surface Science 2010. **256**: p. 6601–6606.
3. Firooz, A.A., A.R. Mahjoub, and A.A. Khodadadi, *Preparation of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods by using a hydrothermal method at low temperature*. Mater. Lett., 2008. **62**: p. 1789–1792.
4. Administration, U.S.E.I. *INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2016*. 2016; Available from: <http://www.eia.gov/outlooks/ieo/world.cfm>.
5. Hagfeldt, A., et al., *Chapter ID-1 - Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells*, in *Solar Cells (Second Edition)*, A.M.C. Markvart, Editor 2013, Elsevier. p. 385-441.
6. Energetica, D.G.d.E., *PLAN ENERGETICO NACIONAL 2014 - 2025*. 2014.
7. Osinergmin. *CENTRAL MAJES SOLAR 20T*. 2016; Available from: [https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro\\_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.1.pdf](https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.1.pdf).
8. Osinergmin. *CENTRAL SOLAR REPARTICIÓN 20T*. 2016; 98]. Available from: [https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro\\_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.2.pdf](https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.2.pdf).
9. Osinergmin. *CENTRAL TACNA SOLAR*. 2016; Available from: [https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro\\_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.3.pdf](https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.3.pdf).
10. Osinergmin. *CENTRAL PANAMERICANA SOLAR*. 2016; Available from: [https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro\\_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.4.pdf](https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.4.pdf).
11. Osinergmin. *CENTRAL SOLAR MOQUEGUA FV*. 2016; Available from: [https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro\\_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.5.pdf](https://www.osinergmin.gob.pe/seccion/centro_documental/electricidad/Documentos/PROYECTOS%20GFE/Acorde%C3%B3n/Generaci%C3%B3n/1.6.5.pdf).
12. Moquegua, G.r.d. *Gerencia Regional de Energía y Minas*. 2017; Available from: <http://www.diremmoq.gob.pe/web13/index.php/asuntos-ambientales-energeticos/estudios-en-evaluacion/estudios-ambientales-electricidad.html>.
13. M. Pagliaro, G.P., R. Ciriminna, ed. *Flexible Solar Cell* Verlag GmbH & Co. KGaA, ed. WILEY-VCH2008, 2008: Germany.
14. Neetu Rawal, A.G.V., Honey Sharma, Blessy Baby Mathew, *Dye Sensitized Solar Cells: The Emerging Technology*. Energy and Power Engineering Science, 2015. **2**: p. 46-52.
15. Brian O'Regan, M.G., *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films*. NATURE CHEMISTRY, 1991. **353**: p. 737-740.
16. Chou, C.-S., et al., *Preparation of TiO<sub>2</sub>/dye composite particles and their applications in dye-sensitized solar cell*. Powder Technology, 2008. **187**(2): p. 181-189.
17. Hicks, W. *Claims for solar cell efficiency put to test at NREL*. Phys.org, 2016.
18. Arai, T., et al., *Performance improvement of a tin(II) dioxide-modified electrode for the dye-sensitized solar cell by the addition of zinc(II) oxide and niobium(V) oxide*. Inorganica Chimica Acta, 2013. **395**(0): p. 19-23.
19. Chou, C.-S., et al., *Chemical reactions in TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> hybrid electrodes and their impacts to power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2015. **76**(0): p. 1-9.
20. Dittrich, T., A. Belaidi, and A. Ennaoui, *Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(6): p. 1527-1536.

21. R. J. Candal, S.A.B., M. A. Blesa, *SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA*. Red CYTED VIII-G, 2001.
22. Kouhnavard, M., et al., *A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **37**(0): p. 397-407.
23. Hwang, K.-J., et al., *Analysis of adsorption properties of N719 dye molecules on nanoporous TiO<sub>2</sub> surface for dye-sensitized solar cell*. Applied Surface Science, 2010. **256**(17): p. 5428-5433.
24. Md. K. Nazeeruddin, S.M.Z., R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, and M. Grätzel *Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania*. Inorganica Chemical, 1999. **38**: p. 6298-6305.
25. Ryan, M., *PGM HIGHLIGHTS: Progress in Ruthenium Complexes for Dye Sensitised Solar Cells*. Platinum Metals Rev, 2009. **53**: p. 216-218.
26. Grätzel, M., *Dye sensitized solar cells*. Photochemistry and Photobiology, 2003. **4**: p. 145-153.
27. Jihuai Wu, Z.L., Sanchun Hao, Pingjiang Li, Jianming Lin, and L.F. Miaoliang Huang, and Yunfang Huang, *Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells*. Appl. Chem, 2008. **80**: p. 2241-2258.
28. Gorlov M., K.L., *Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells*. NCBI, 2008. **28**: p. 2655-2666.
29. Y, W., *Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells 2009. **93**: p. 1167-1175.
30. Xiaoming Fang, T.M., Guoqing Guan, Morito Akiyama, Tetsya Kida, Eiichi Abe, *Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **570**: p. 257 - 263.
31. Mahmoud A.M. Al-Alwani, A.B.M., Norasikin A. Ludin, Amir H. Kadhum, Kamaruzzaman Sopian, *Dye-sensitised solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterisation, synthesis materials and natural photosensitisers*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **65**: p. 183-213.
32. Yuan-Hsiang Yu, I.-J.T., Yu-Chien Hsu, Wei-Chih Huang, Chun-Jyun Shih, Chih-Hung Tsa, *Covalent bond-grafted soluble poly(o-methoxyaniline)-graphene oxide composite materials fabricated as counter electrodes of dye-sensitised solar cells*. Organic Electronics, 2017. **42**: p. 209-220.
33. Tobin, L.L., et al., *Characterising dye-sensitised solar cells*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2011. **122**(14): p. 1225-1230.
34. C. J. Aguilar, Y.H.O., J. E. Rodríguez-Páez, *OBTECCIÓN DE ÓXIDO DE ESTAÑO EN EL SISTEMA SnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS*. Rev. LatinAm. Metal. Mat, 2013. **33**: p. 100-107.
35. C. E. Ararat-Ibarguen, A.M., J. E. Rodríguez-Páez J. Urresta Aragón, *EFEECTO DE LA NATURALEZA DEL PRECURSOR SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS NANOPARTICULAS DE SnO<sub>2</sub> SINTETIZADAS*. Quim. Nova, 2007. **30**: p. 1578-1583.
36. Körösi, L., et al., *Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O*. COLLOID SURFACE, 2005. **268**: p. 147-154.
37. Madzlan, A., et al., *Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method*. Mater. Lett., 2013. **91**: p. 31-34.
38. Madzlan, A., et al., *Structure of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method*. Mater. Lett., 2012. **74**: p. 62-64.

39. Ki Chang Song, Y.K., *Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method*. Mater. Lett., 2000. **42**(5): p. 283-289.
40. Gaiduk, p.i., et al., *Structural and sensing properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis from a SnCl<sub>2</sub> precursor*. Appl. Phys., 2008. **91**: p. 667–670.
41. Thanasanvorakun, S., et al., *Characterization of SnO<sub>2</sub> nanowires synthesized from SnO by carbothermal reduction process*. CERAM INT, 2008. **34**: p. 1127–1130.
42. Pusawale, S.N., P.R. Deshmukh, and C.D. Lokhande, *Chemical synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films for supercapacitor application*. Applied Surface Science, 2011. **257**(22): p. 9498-9502.
43. Z. Chena, Y.T., Sh. Lia, H. Zhenga, W. Zhanga, *Electrodeposition of arborous structure nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and application in flexible dye-sensitized solar cells*. Alloys and Compounds, 2012. **515**: p. 57-62.
44. S. Mosadegh Sedghi, Y.M., A. Khodadadi, O. Alizadeh Sahraei, M. Vesali Naseh,, *Sonochemically Prepared SnO<sub>2</sub> Quantum Dots as a Selective and Low Temperature CO Sensor*. Chemical and Biomolecular Engineering, 2009. **2**: p. 69-73.
45. Nandini, D., et al., *Sonochemically prepared tin-dioxide based composition for methane sensor*. Mater. Lett., 2006. **60**: p. 991-994.
46. I. Angurell;N. Casamitjana; A, C.I.D.N.L.D.M.-T.E.N.M.P.-G.M.P.G.R., *TECNICAS Y OPERACIONES AVANZADAS EN EL LABORATORIO QUIMICO GIDOLQUIM*, 2008.
47. JEFFREY R. WALKER, D.L.B., *APPLICATION OF RIETVELD REFINEMENT TECHNIQUES TO A DISORDERED lib Mg-CHAMOSITE* Clays and Clay Minerals, 1992. **40**: p. 319-32.
48. Pascual, C.M., *CRISTALOGRAFÍA y MINERALOGÍA*, OCW, Editor 2010: Universidad de Oviedo España
49. CULLITY, B.D., *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*, ed. I. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY1956, United States of America.
50. Thornton, S.T.a.R., Andrew,. *Modern Physics for Scientists and Engineers*,. HyperPhysics site 1993.
51. Martel, A., et al., *X-ray study of tin oxide films obtained by reactive DC sputtering from a metallic tin target in pure oxygen plasma*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(8): p. 4659-4665.
52. Prandel, L.V., et al., *Mineralogical analysis of clays in hardsetting soil horizons, by X-ray fluorescence and X-ray diffraction using Rietveld method*. Radiation Physics and Chemistry, 2014. **95**(0): p. 65-68.
53. Moreira, M.L., et al., *Crystal phase analysis of SnO<sub>2</sub>-based varistor ceramic using the Rietveld method*. Materials Characterization, 2006. **57**(3): p. 193-198.
54. Sahay, P.P., et al., *AC transport properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> semiconductor*. Ceramics International, 2012. **38**(2): p. 1281-1286.
55. J. Renau-Piqueras, M.F., *Principios básicos del Microscopio electrónico de barrido*, 2009, Universidad de Valencia.
56. A. Requena, J.Z., *Espectroscopía*2004.
57. D. A. McQuarrie, J.D.S., *Physical chemistry. A Molecular approach*1997.
58. Atkins, P., *Physical Chemistry*. 6th ed1999.
59. *Industries Analysis of Virus Particles in Media by Dynamic Light Scattering*. Brookhaven Instruments · Corporation, 2017.
60. Øgøndal, L., *Light Scattering:a brief introduction*, 2013: University of Copenhagen.
61. Fite, F.J.C., *Caracterización del tamaño de los sistemas dispersos* BOL. INTEXTTEL, 1992. **101**: p. 49-59.
62. YOLDAS\*, B.E., *Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters* Mater. science, 1986. **21**: p. 1087- 1092.

63. R. Nazario, W.S., E. Palacios, M. Quintanaa, *EVALUACIÓN DE CAPAS DE BLOQUEO EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE ÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO*. Rev Soc Quím Perú, 2015. **81**: p. 109-121.
64. Kontos, A.I., et al., *Nanostructured TiO<sub>2</sub> films for DSSCs prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **196**(1-3): p. 243-248.
65. D.We, Y.S., M. Li, W. Liu, S. Gao, L. Jia, C. Han, B. Cui, *Synthesis and Characterization of Single-Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanowires*. Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 1-6.
66. Yoon, K.H., et al., *Photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel process*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **95**(1): p. 79-83.

## **ANEXOS**

## Caracterización de celdas solares económicas basados en nanopartículas sensibilizadas de TiO<sub>2</sub>

Alcides López<sup>1,2,\*</sup>, Mónica Gómez<sup>2</sup>, José Solís<sup>1,2</sup>, Clemente Luyo<sup>2</sup>, Alex Naupa<sup>2</sup>,  
Vanessa Martínez<sup>2</sup>, María Galicia<sup>2</sup>, Víctor Cahuana<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210 Lima 25, Perú

### Resumen

Celdas solares depositadas sobre sustratos conductores de SnO<sub>2</sub>:F y electrodo de trabajo de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado P25 y pasta comercial Dyesol fueron sensibilizadas con cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bistetrabutil amonio, (N719), el contraelectrodo fue de SnO<sub>2</sub>:F platinizado y un electrolito constituido por el par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. La caracterización morfológica, cristalina y molecular fueron hechos mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido, difracción de electrones, difracción de rayos X y FTIR. El recubrimiento está constituido básicamente por anatasa y en menor proporción por rutilo, con espesor del orden de micrómetros, tamaño de grano promedio de 40 nm. Para la caracterización de la respuesta corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas se ha diseñado y construido un sistema simulador de radiación solar, con fuente luminosa de 250W, cámara oscura, banco óptico, filtro IR y analizador espectral.

**Palabras clave:** TiO<sub>2</sub>, Fotovoltaico, Nanopartículas, Celda sensibilizada

### Abstract

Solar cells deposited on SnO<sub>2</sub>:F conductive substrates and TiO<sub>2</sub> working as electrode of nanostructured P25 and commercial Dyesol, were sensitized with cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bistetrabutil ammonia, (N719), the counter electrode was of SnO<sub>2</sub>:F platinized and an electrolyte constituted by the I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> redox couple. Morphological characterizations, crystalline and molecular were made by Transmission and Scanning Electron Microscopy, Electron Diffraction, X-ray Diffraction and FTIR. The coating consists basically of anatase and rutile in smaller proportion, thickness was on the order of micrometers, average grain size of 40 nm. For the characterization of the current-voltage response of sensitized cells was designed and constructed a solar radiation simulator with a 250W light source, dark camera, an optical bench, IR filter and spectrum analyzer.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, Photovoltaic, Nanoparticles, Sensitized cell

### 1. Introducción

A partir del año 1954 se establece formalmente la fotoelectroquímica como fruto de los estudios efectuados por Brattain y Garrett [1] y a mediados de 1980 se inicia en la Universidad de Lausanne el estudio de la sensibilización de electrodos para procesos de fotoconversión eléctrica. En el año 1991 se publica por primera vez en la revista Nature una eficiencia solar de 7,1 % para celdas a base de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que pueden ser elaboradas con muy bajo costo y se presenta promisoriamente como una alternativa a explorar para aplicaciones fotovoltaicas [2]. Actualmente, estas celdas han alcanzado valores de un 12 % de

eficiencia, lo que cabe destacar es que ya se encuentran disponibles en el mercado por medio de empresas como Solaronix [3].

Estas celdas están constituidas básicamente por: *Semiconductor* de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado con bandas prohibidas de 3,0 y 3,2 eV (rutilo y anatasa respectivamente) [4, 5]. Las celdas utilizan un colorante que produce la conversión cuántica y determina la capacidad del sistema para capturar fotones; en la actualidad los más empleados son complejos de Ru (II) [6]. El *Electrolito* regenera el colorante y consiste en una solución que contiene un par redox I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> [7]. El *Contraelectrodo* es generalmente un vidrio

\* Correspondencia autor: alopez@ipen.gob.pe

cubierto de una película conductora de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (FTO) o  $\text{SnO}_2\text{:In}$  (ITO), adicionalmente en esta capa conductora se depositan conglomerados de Pt metálico. El circuito se cierra cuando los electrones que salen para una resistencia externa conectada a la celda, llegan al contraelectrodo y reducen el sistema redox del electrolito.

## 2. Procedimiento experimental

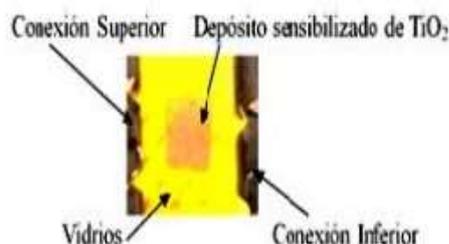
### 2.1 Preparación de los recubrimientos de $\text{TiO}_2$ como electrodo de trabajo

Las películas gruesas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se prepararon con P25-Degussa, depositándolas mediante los métodos de Screen printing y del Dr. Blading [8], mezclando 2,6 g de P25 con 10 ml de etanol y homogenizado por ultrasonido durante 30 minutos. La película se preparó sobre sustratos de FTO, una vez seca fue sometida a un tratamiento térmico a  $450^\circ$  durante 45 minutos. Se obtuvo un espesor del orden de 20 micrómetros. Como contraelectrodos se utilizaron sustratos conductores de ITO soportados en vidrio que adicionalmente fueron modificados con la presencia de pequeños conglomerados metálicos de Pt. Este proceso de activación se realizó mediante una pequeña adición de una solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en la superficie del ITO para luego ser sometido a un tratamiento térmico a  $350^\circ\text{C}$  durante 15 min. El electrolito utilizado fue el par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  que fue preparado con una concentración de yodo 0,5 mM,  $\text{LiI}$  2,5 mM y 4-ter-butilfenol 2,25 mM en metoxipropionitrilo.

El armado de las celdas se consiguió formando la estructura laminar (tipo sándwich) del electrodo de trabajo (el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ ) unido al contraelectrodo (recubrimiento de ITO-Pt) manteniendo el electrolito entre ellos por capilaridad. Para realizar las medidas corriente-voltaje de las celdas, los extremos libres de ambos electrodos fueron cubiertos con una pasta conductora de Pt.

Una imagen de las celdas solares construidas en este proyecto de investigación se observa en la Figura 1, donde se puede apreciar el cuadrado de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  sensibilizado de color rojizo al centro de los vidrios, a los lados

están los terminales de conexión para su posterior evaluación de su rendimiento fotovoltaico.



**Figura 1.** Celda solar sensibilizada para las pruebas de rendimiento fotoeléctrico.

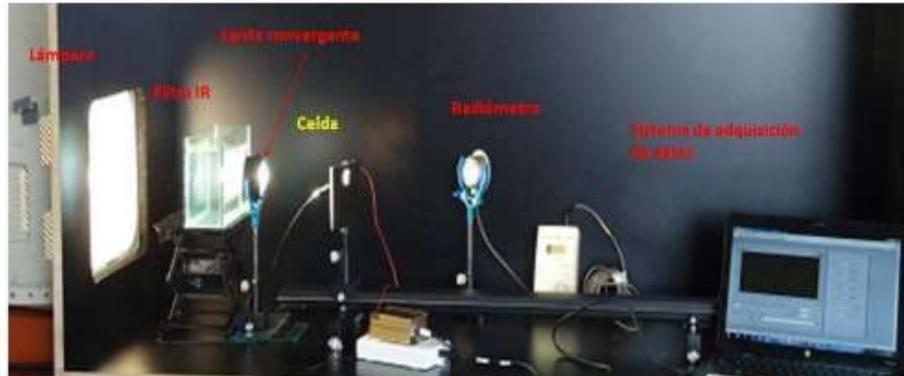
### 2.2 Caracterización de la eficiencia de las celdas solares

Para la caracterización de la eficiencia de las celdas solares se diseñó y construyó un simulador de radiación solar para registrar las medidas eléctricas de corriente-voltaje, constituido por un foco dicróico de 250 W, un banco óptico y una cubeta con agua (filtro de la radiación IR). La Figura 2, muestra una fotografía del montaje del banco óptico empleado.

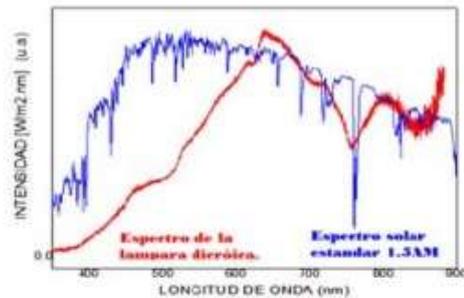
Para la medición de la intensidad se utiliza un radiómetro solar marca HANNEY, la celda se conecta en serie con un potenciómetro para modificar el valor de la resistencia externa. La respuesta corriente-voltaje se registra en una hoja de cálculo para ser graficada posteriormente.

El sistema empleado ha sido diseñado para la caracterización de celdas de áreas no mayores a  $2 \text{ cm}^2$ . El espectro de esta lámpara así como el espectro solar se obtuvo usando el espectrofotómetro USB4000 de Ocean Optics. La Figura 3 muestra las irradiancias espectrales entre 350 y 900 nm para el espectro del Sol y de la lámpara dicróica empleada como fuente de iluminación para la evaluación corriente-voltaje de las celdas.

En la Figura 3 se puede observar que el rango de emisión de la lámpara dicróica presenta un máximo en el rango de infrarrojo cercano, mientras que en el espectro solar se presenta alrededor de 500 nm.

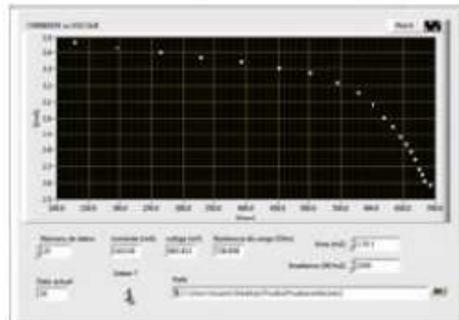


**Figura 2.** Simulador solar usado para la caracterización del comportamiento corriente-voltaje de las celdas solares sensibilizadas.



**Figura 3.** Espectros solar y de la lámpara dicróica a  $1000\text{W/m}^2$ .

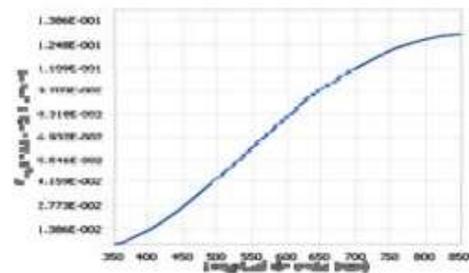
Los datos de corriente y voltaje se registran por medio de un sistema automatizado para la adquisición de datos construido especialmente para este objetivo. La Figura 4 muestra la pantalla de presentación del programa empleado.



**Figura 4.** Monitor mostrando los resultados de la medición de la eficiencia de las celdas solares.

Se muestra la curva del flujo radiométrico donde se observa que el máximo de flujo radiante de la lámpara se encuentra en el rango infrarrojo, tal como se debe esperar

para una lámpara incandescente. Dicho flujo radiométrico puede apreciarse en la Figura 5.

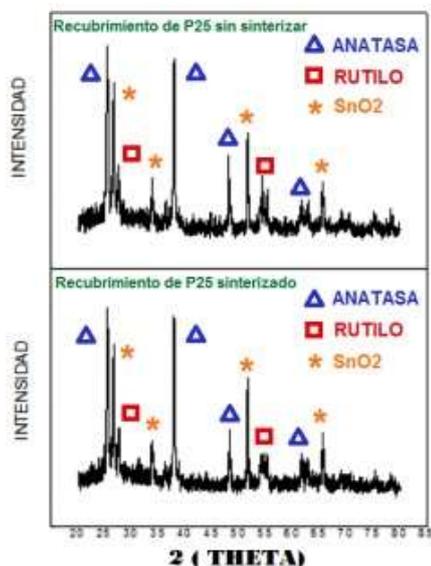


**Figura 5.** Flujo radiométrico de la lámpara incandescente empleada en las medidas corriente-voltaje.

### 2.3 Caracterización cristalina de las películas de $\text{TiO}_2$

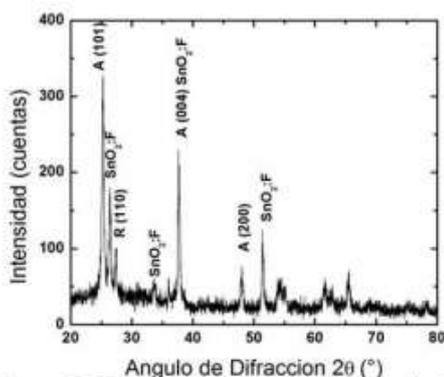
Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  - P25 usados para la preparación de la película del fotoelectrodo antes y después del tratamiento térmico a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  se muestran en las Figuras 6 y 7.

Se aprecian los picos característicos de la anatasa y rutilo, también se observan picos de dióxido de estaño correspondientes al sustrato conductor. Por medio del programa Topas Academic se obtuvo los tamaños promedio de granos de la anatasa y rutilo de 32 y 50 nm respectivamente para el recubrimiento sin sinterizar, donde el porcentaje anatasa-rutilo fue de 81.5 % y 18.5 % respectivamente.



**Figura 6.** Difractogramas de rayos X para películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas en sustrato conductor (a) sin sinterización (b) sinterizado.

Para las películas con tratamiento térmico los tamaños promedio de los granos de las fases anatasa y rutilo son de 32 y 54 nm respectivamente con relación porcentual de 81 % y 19 % respectivamente.

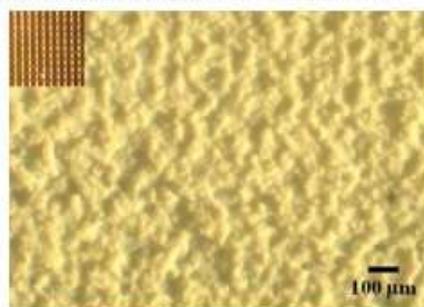


**Figura 7.** Difracción de rayos X de una película de dióxido de titanio P25, depositado sobre FTO. Anatasa (A) y rutilo (R). Los picos adicionales corresponden al  $\text{SnO}_2\text{:F}$ .

#### 2.4 Caracterización morfológica por microscopías de luz, electrónica de transmisión y barrido de las películas de $\text{TiO}_2$ .

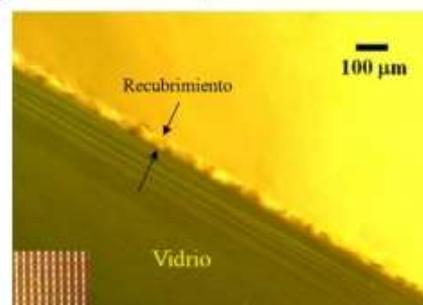
El estudio de la morfología a bajas ampliaciones ha sido llevado a cabo con un microscopio de luz con iluminación rasante,

técnica que nos permite resaltar por el contraste de sombras e iluminaciones la superficie, en este caso de la superficie del recubrimiento de la pasta de  $\text{TiO}_2$ , los resultados han servido para estimar la calidad del recubrimiento especialmente en el control de la población de grietas, aglomerados y texturas, permitiéndonos medir el espesor de dichos recubrimientos a partir de una fractura del sistema vidrio-recubrimiento, esta técnica tiene la gran ventaja de ser muy sencilla y accesible, pues solo requiere de un microscopio de luz, iluminación externa rasante de intensidad controlada y una cámara fotográfica digital. Los resultados de estos análisis se aprecian en la Figura 8.



**Figura 8.** Micrografía de luz de la superficie del  $\text{TiO}_2$  aplicado por la técnica de screen printing, se muestra red y barra de calibración.

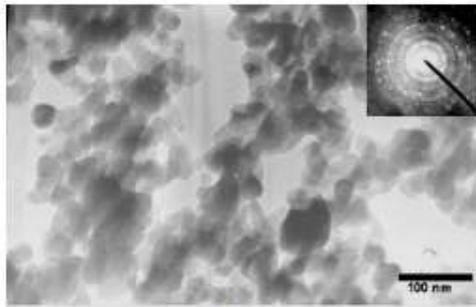
Una alternativa fácil y económica para la medición del espesor es la microscopía de luz que nos permite hacerlo con rapidez. En la Figura 9 se aprecia la micrografía de una fractura donde se puede medir el espesor del recubrimiento soportado por el vidrio, en esta prueba preliminar resultó ser de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .



**Figura 9.** Micrografía de luz de una fractura del sistema vidrio-recubrimiento, se aprecia red y barra de calibración y el recubrimiento entre flechas.

La morfología y la caracterización de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  P25 se ha

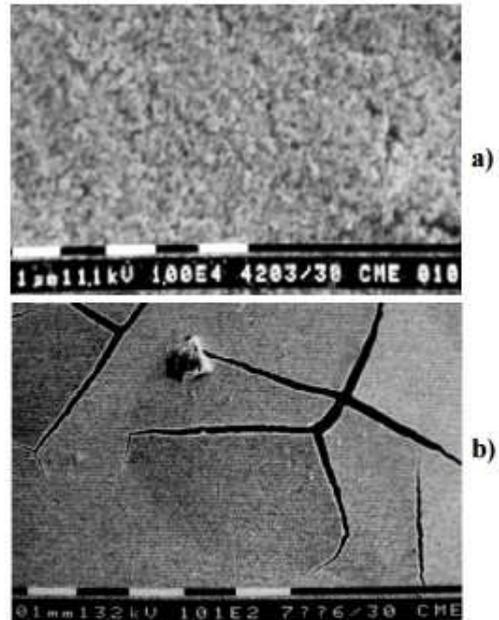
realizado por medio de la microscopía electrónica de transmisión empleando un TEM Philips EM 400 operando a 80 kV y su correspondiente difracción electrónica, los resultados gráficos se pueden apreciar en la Figura 10. La morfología superficial de las películas de óxido de titanio fue estudiada con mayor resolución y se hizo por microscopía electrónica de barrido, empleando el microscopio Philips 505 operado a 15 kV.



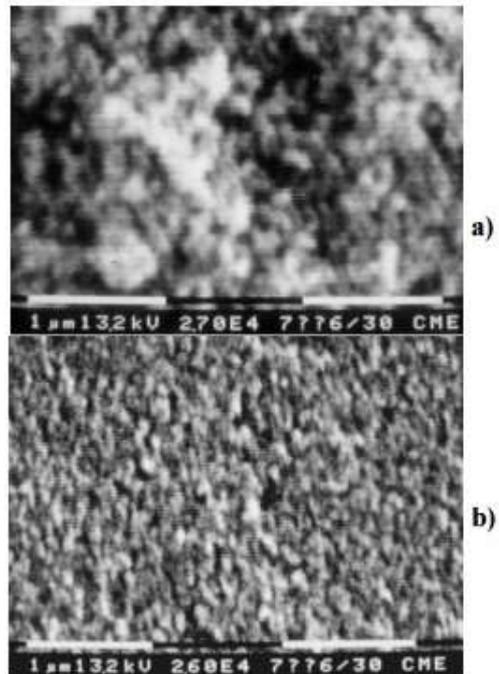
**Figura 10.** Micrografía TEM de nanopartículas de óxido de titanio. En la esquina se muestra el patrón de difracción electrónica de las nanopartículas.

La Figura 11 muestra las micrografías de las películas depositadas empleando una pasta a base de P25 y pasta Dyesol, pero con mayor resolución que las obtenidas por microscopía de luz, estas micrografías corresponden a un mayor detalle que las obtenidas en la Figura 8. Como se puede observar se presentan micro grietas superficiales en ambos recubrimientos, la película obtenida de pasta a base de P25 muestra mayor número de rajaduras que están en el orden de micrómetros; mientras en la película obtenida de pasta comercial Dyesol se observa menor presencia de rajaduras, pero de mucho mayor tamaño (decenas de micrómetros).

La Figura 12 muestra las ampliaciones de la Figura 11, en ella claramente se puede apreciar que la muestra obtenida a partir de la pasta de P25 presenta conglomerados de mayor tamaño observándose notorias irregularidades superficiales.



**Figura 11.** Micrografías SEM de películas de  $\text{TiO}_2$  depositado sobre  $\text{SnO}_2:\text{F}$  para (a) pasta a base de P25 y (b) pasta Dyesol.



**Figura 12.** Micrografías SEM de películas de  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  para (a.) pasta a base de P25 y (b.) pasta comercial (Dyesol). M 27000X.

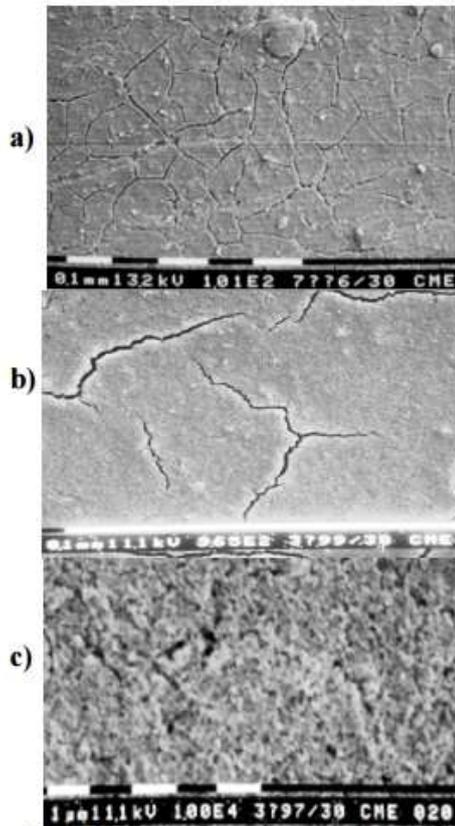


Figura 13. a): Fracturas presentes en la superficie b y c): superficies de las películas de  $\text{TiO}_2$  antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 13 muestra micrografías de barrido de la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$  antes y después del tratamiento térmico, después del tratamiento térmico se observa una superficie más homogénea con relación a la presencia de cavidades entre los conglomerados cristalinos, lo que podría entenderse luego del proceso de sinterizado. En la parte superior de la micrografía se muestra claramente fracturas superficiales del recubrimiento semiconductor. La presencia de estos defectos favorecería procesos de recombinación y falta de conductividad que para este caso resultan no deseados en el sistema.

La Figura 14 muestra micrografías SEM de secciones transversales de los recubrimientos de películas de  $\text{TiO}_2$  constituidas por (a) una y (b) dos capas, dichos recubrimientos fueron realizados mediante el sistema screen printing, se puede ver que el recubrimiento de una capa tiene un espesor entre 5 y 7 micras, mientras la película de dos capas tiene un espesor de  $\sim 20 \mu\text{m}$ .

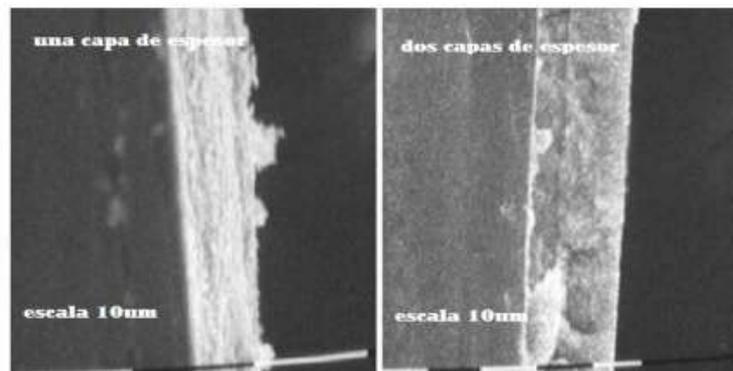


Figura 14. Micrografías SEM de los espesores de las películas de  $\text{TiO}_2$  de una y dos capas de depósito.

### 2.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de las películas de $\text{TiO}_2$

La Figura 15 muestra el espectro de

absorción en la región infrarroja de un recubrimiento de dióxido de titanio antes y después del proceso de sensibilización. Claramente se pueden identificar grupos

funcionales asociados al colorante en la película sensibilizada, tal como se puede

apreciar en dicha figura.

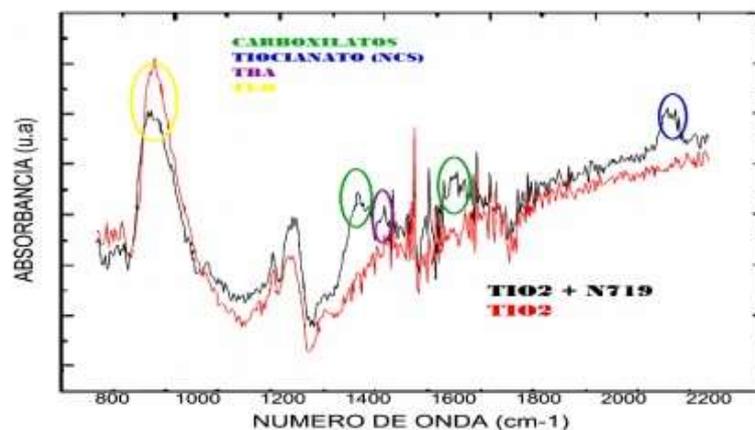


Figura 15. Espectro de absorción FTIR de la película de  $\text{TiO}_2$  sin colorear y coloreada.

## 2.6 Caracterización corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas de $\text{TiO}_2$

Para efectuar las mediciones de la respuesta fotoeléctrica de las celdas solares se tomó como referencia el diagrama mostrado en la Figura 16, que muestra los componentes de las distintas capas con que cuenta la celda.

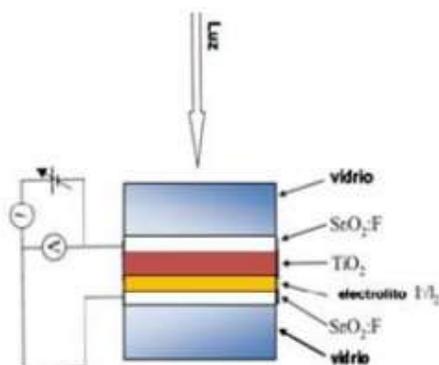


Figura 16. Representación del circuito para la medida de las características corriente-voltaje de las celdas solares sensibilizadas a base de óxido de titanio nanoporoso.

## 2.7. Influencia de la intensidad de iluminación sobre la respuesta corriente-voltaje de la celda

Se estudió la variación de la eficiencia de las celdas con respecto a la intensidad de la iluminación que recibe utilizando distintas intensidades de iluminación, esto se consiguió alejando o acercando la fuente de

luz a la celda en evaluación. Una mejor respuesta se consiguió con la intensidad estándar de  $1000 \text{ W/m}^2$  tal como se aprecia en la Figura 17.

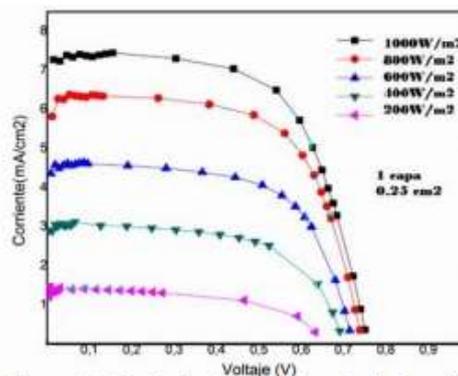
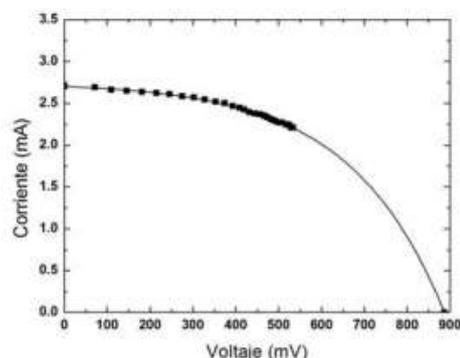


Figura 17. Variación de la eficiencia de la celda de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la intensidad de la luz.

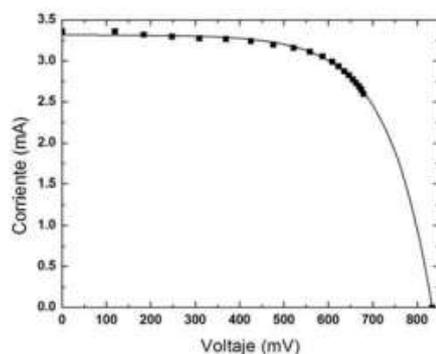
La Figura 18 muestra la evaluación corriente-voltaje de una celda solar ensamblada empleando como electrodo de trabajo una película de óxido de titanio P25. Como se observa, el voltaje de circuito abierto alcanza un valor máximo de 880 mV y la corriente de corto circuito un valor de 2.7 mA.

Por otro lado, la Figura 19 muestra la curva característica corriente-voltaje para una celda ensamblada usando un electrodo de trabajo depositado empleando la pasta comercial Dyesol.



**Figura 18.** Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en una pasta preparada a base de nanopartículas de óxido de titanio comercial P25.

Se puede observar que el voltaje de circuito abierto muestra un valor aproximado de 830 mV y la corriente de corto circuito está aproximadamente en 3.26 mA.



**Figura 19.** Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en pasta comercial de óxido de titanio Dyesol.

### 3. Discusión de resultados

Se obtuvieron recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  de espesor definido sobre vidrios conductores, la caracterización cristalina de estas películas fue realizada mediante difracción de rayos X y de electrones, se comprobó la presencia de la anatasa y rutilo, así como las transformaciones de fase durante el tratamiento térmico y con tamaños de grano que se encuentran entre 30 y 50 nm respectivamente.

La morfología de los recubrimientos fue analizada por microscopía de luz, electrónica de transmisión y de barrido, donde se pueden observar las modificaciones que se presentan

en las películas antes y después del tratamiento térmico.

Las características corriente-voltaje de las celdas dio como resultado que para una celda con P25 el voltaje de circuito abierto alcanza un valor máximo de 880 mV y la corriente de corto circuito un valor de 2.7 mA y para la pasta Dyesol, 830 mV y la corriente de corto circuito es de aproximadamente 3.26 mA.

Los logros alcanzados hasta ahora son solo el punto de partida, ya que los materiales, dispositivos, la experiencia adquiridas por los investigadores y estudiantes servirán para continuar con proyectos mayores hasta alcanzar un completo dominio de la construcción de celdas solares sensibilizadas amigables con el medio ambiente y aportando soluciones a problemas energéticos.

### 4. Agradecimientos

Al CONCYTEC por la subvención del Proyecto PROCYT : 341-2011 CONCYTEC OAJ.

### 5. Bibliografía

- [1]. Brattain WH, Garrett CGB. Bell Syst. Tech. J. 34: 129 (1955)
- [2]. O'Regan B, Grätzel M. Nature 353,737 (1991).
- [3]. SOLARONIX SA. [homepage de Internet]. Disponible en: <http://www.solaronix.com/>
- [4]. Gomez Mónica. Photoelectrochemical and physical properties of sputter deposited titanium oxide electrodes—A new option for dye-sensitized nanocrystalline solar cells.[Tesis Ph.D.]. Lima, Perú: Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias; 2001.
- [5]. Fahmi A, Minot C. Phys. Rev. B 47: 11717(1993).
- [6]. Dyesol Limited (ASX: DYE) [homepage de Internet]. Disponible en: <http://www.dyesol.com/>
- [7]. Xia J, Yanagida S. Solar Energy 85, 12:3143 (2011).
- [8]. Miguel Angel Martin Barreales Miguel. Sensores de estado sólido para gases contaminantes integrados en un sistema de redes neuronales. [Tesis Ph.D.]. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid; 2000.

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA DE DIOXIDO DE ESTAÑO NANOESTRUCTURADO OBTENIDO POR ULTRASONIDO

Victor D. Cahuana<sup>a</sup>, José L. Solís<sup>a</sup>, Mónica M. Gómez<sup>\*a</sup>

### RESUMEN

El dióxido de estaño nanoestructurado es sintetizado empleando el método sonoquímico a partir de las mezclas de soluciones acuosas de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El material obtenido fue estudiado estructuralmente por difracción rayos X obteniéndose la fase tetragonal con cristales de tamaño entre 1,4nm y 4,2nm. La caracterización morfológica se realizó mediante microscopia electrónica de barrido, observándose la formación y aglomeración de dominios tipo escamas de perfil definido, además para obtener información que permita conocer más sobre los mecanismos de formación de las partículas de óxido, se realizó el análisis por IR de los polvos obtenidos.

Palabras clave:  $\text{SnO}_2$ , nanoestructuras, ultrasonido.

## SYNTHESIS AND STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED TIN DIOXIDE OBTAINED THROUGH ULTRASOUND

### ABSTRACT

Nanostructure tin dioxide was synthesized through sonochemical method using aqueous solutions of  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Obtained material was structural studied by X ray diffraction and the tetragonal phase was observed with a grain size between 1,4 nm and 4,2 nm. Morphological characterization was performen using scanning electron microscopy with the formation and agglomeration of scales domains of defined profile being observed, in addition to obtaining information that allows to know more about the mechanisms of formation of the oxide particles, IR analysis of the obtained powders

Key words:  $\text{SnO}_2$ , nanostructures, ultrasound.

### INTRODUCCIÓN

El  $\text{SnO}_2$  es un material semiconductor de gran interés debido a sus propiedades ópticas y eléctricas. Específicamente en 1962 se reportó propiedades muy interesantes como sensor de gas en películas delgadas. Esta aplicación también ha sido bastante explorada como nanoestructuras dado que presenta una excelente estabilidad, gran sensibilidad y requiere temperaturas relativamente bajas de operación. Además también se han estudiado heteroestructuras nanocristalinas con otros óxidos tales como el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{WO}_3$ . Además en los últimos años, luego de la publicación de Grätzel en 1991 en la que se presenta una celda sensibilizada de bajo costo a base de  $\text{TiO}_2$ , el  $\text{SnO}_2$  también viene siendo estudiado para evaluar su comportamiento actuando como compuesto con óxidos nanoporosos tales como el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$ . Diversos medios químicos se han explorado para la síntesis del  $\text{SnO}_2$  en forma nanocristalina, tales como la ruta sol-gel,

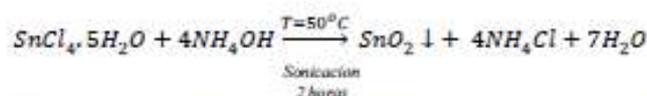
la reducción carbotermal, la reacción asistida con microondas, métodos hidrotérmicos y de sales fundidas, el rociado pirolítico de flama y la técnica sonoquímica. De todos estos, específicamente la técnica sonoquímica es de gran interés porque es económicamente viable y versátil. Incluso se ha reportado la síntesis de SnO<sub>2</sub> puro a temperatura ambiente empleando esta técnica.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Síntesis del dióxido de estaño nanoestructurado*

Un volumen de 50 ml de una solución acuosa 0.15 M de SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O fue sometida a agitación ultrasónica empleando en el equipo a un potencia de 75W, frecuencia 40Khz durante unos minutos para lograr homogenizar el sistema. Luego se agrega gradualmente gota a gota una solución acuosa de NH<sub>4</sub>.OH al 25% hasta alcanzar un pH de 9. La temperatura de trabajo es de 55°C. En esta condición se mantiene el sistema en sonicación durante dos horas durante las cuales se observa como el sistema se torna cada vez más lechoso indicando la formación del óxido de estaño. Al cabo de este tiempo se procede a separar el sólido sintetizado del líquido sobrenadante mediante centrifugación. Se efectuaron hasta 5 lavadas para hasta obtener un pH constante en líquido sobrenadante que se eliminaba.

La reacción química que explica esta síntesis debe ser:



Para la síntesis de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> se utilizó el sonicador ultrasónico marca Branson Modelo MT 1510 (42kHz, 75 W) y el proceso de centrifugación se realizó con una ultra centrifuga ( eppendorf AG centrifuge 5810R)

El sólido separado es secado a una temperatura de 80°C y 450°C durante 5 horas

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

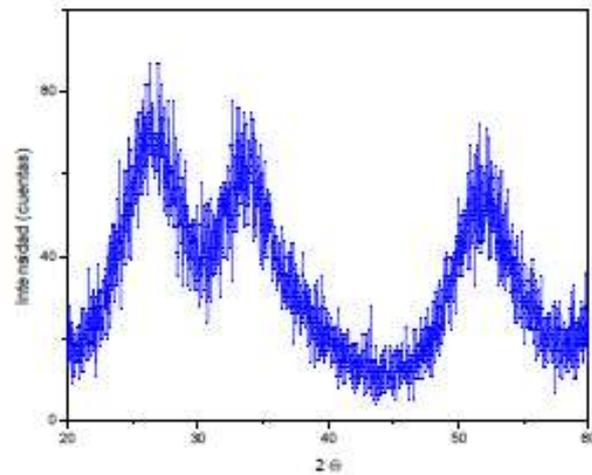
### *Caracterización estructural y morfológica del SnO<sub>2</sub>*

La caracterización estructural y morfológica de las nanopartículas se desarrollo mediante difracción de Rayos-X y microscopia electrónica de barrido (MEB) respectivamente.

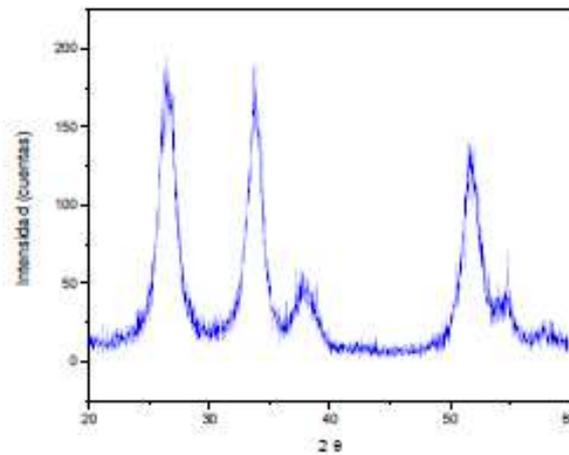
#### **Difracción de rayos X**

La caracterización estructural de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> se realizó por DRX empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de CuKα (λ = 0,15045 nm) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de 3°/min. La figura 1 muestra los patrones de difracción obtenidos para las nanopartículas sintetizadas ...

Para el análisis de los difractogramas se utilizó el programa TOPAS-Academic<sup>14</sup> que provee una aproximación general de la convolución y refinamiento de los datos con una variedad de perfiles numéricos, sin la necesidad de una convolución analítica. Esto se logra con funciones que representan, la fuente de rayos X, la aberración del difractómetro (diámetro del goniómetro, si usa monocromador, rejillas, etc.), así como la contribución de la muestra (tamaño del cristalito y microdeformación). Este método es conocido como aproximación por parámetros fundamentales (APF).



Difractograma de Rx de cristales con tratamiento térmico a 80°C



Difractograma de Rx de cristales con tratamiento térmico a 450°C

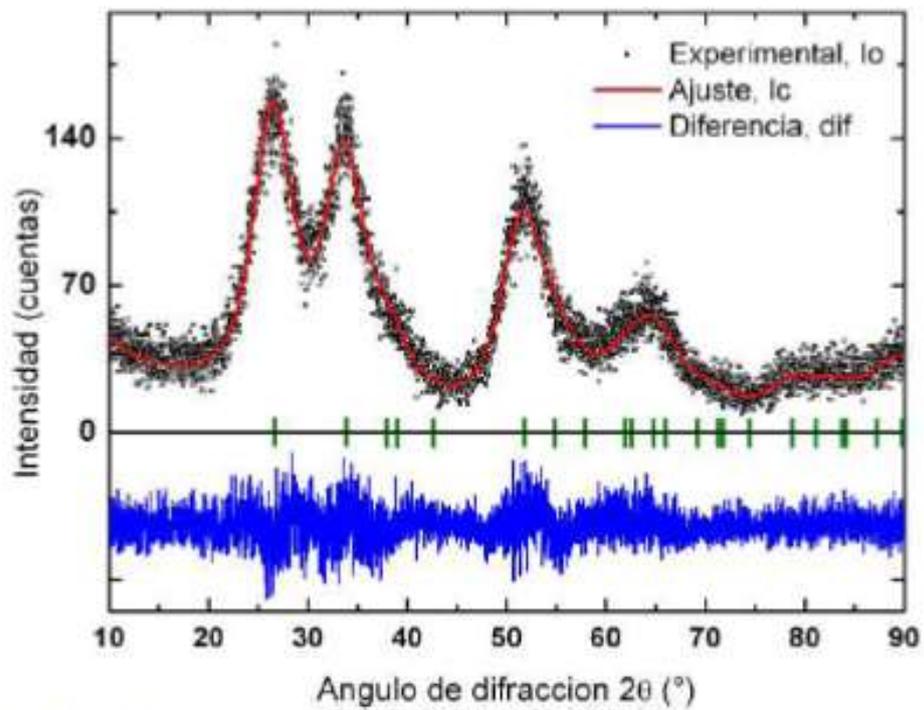
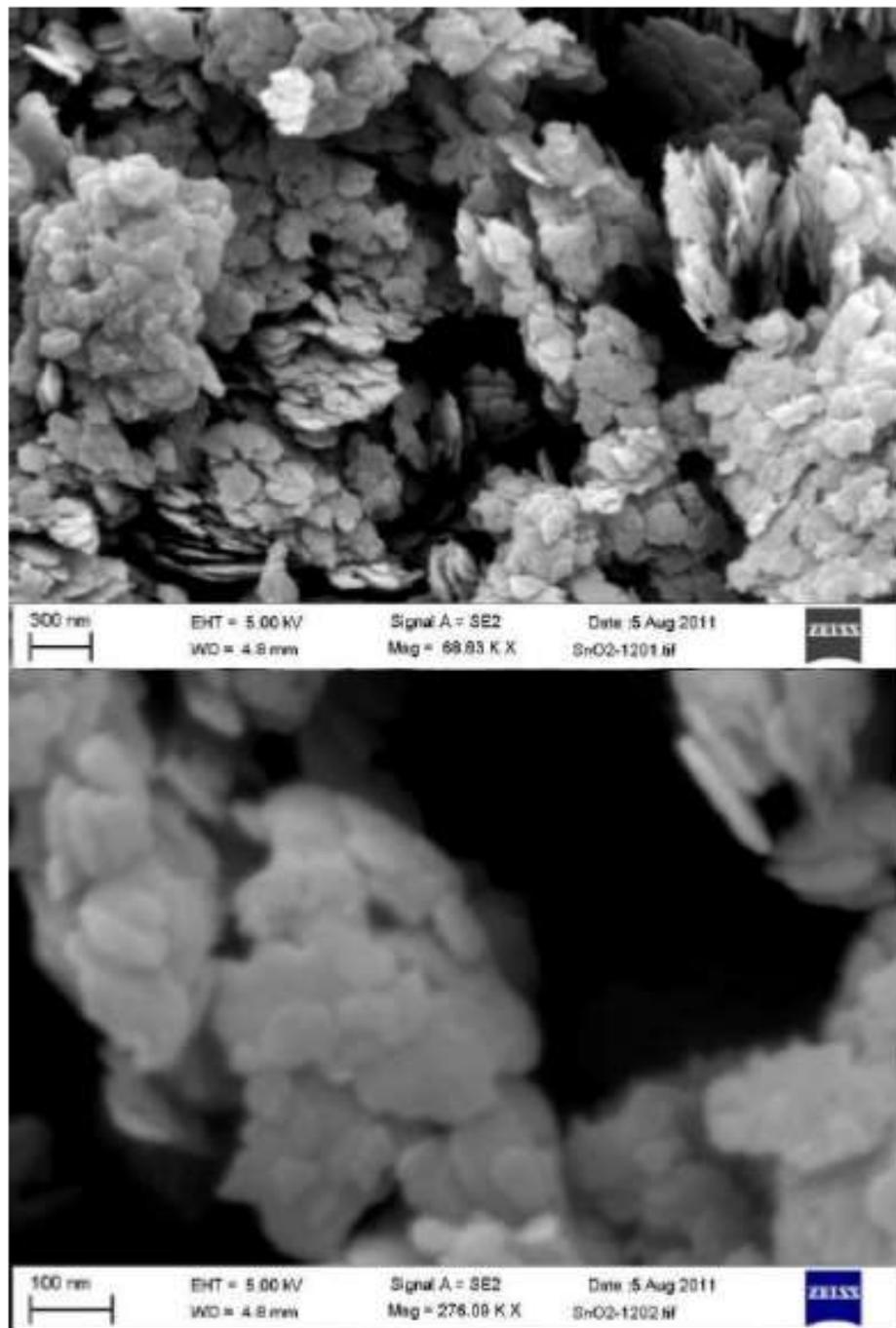


Figura 1. Difractograma de rayos X de nanoparticulas de  $SnO_2$ .

En el presente trabajo todos los difractogramas pudieron ajustarse satisfactoriamente al difractograma del  $SnO_2$  en polvo

#### Microscopia Electrónica de Barrido

Para el análisis morfológico de los nanopolvos de  $ZnO_2$  se utilizó microscopia electrónica de barrido usando un microscopio electrónico marca Jeol JSM-6300 operado con una aceleración de electrones de 5 kV.



La figura 2 muestra las imágenes para las partículas de SnO<sub>2</sub> obtenidas por la técnica sonoquímica, básicamente se observan aglomeraciones de cristálitos

## CONCLUSIONES

El dióxido de estaño fue sintetizado empleando la ruta sonoquímica que es una técnica económicamente viable y versátil.

El análisis del difractograma de Difracción de rayos X corroboran la formación de cristales de SnO<sub>2</sub> además del tamaño de material nanoestructurado del tamaño de ...nm.

## AGRADECIMIENTO

Agradezco a la Universidad Nacional de Moquegua por el permiso otorgado para los estudios de maestría.

Abradesco a mis asesores Prof Dra Mónica Gómez , Prof Dr José Solís de la Universidad Nacional de Ingeniería por su orientación y facilidades que me brinda en el laboratorio y los análisis realizados en el presente trabajo.

El presente trabajo fue desarrollado bajo el auspicio del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnología del Perú (CONCYTEC) y del Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Mosadegh Sedghi, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, O. Alizadeh Sahraei, and M. Vesali Naseh "Sonochemically Prepared SnO<sub>2</sub> Quantum Dots as a Selective and Low Temperature CO Sensor" *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering* 2:2 pp 69-73 2009
- [2] Nandini Das, Asim K. Halder, Jalaluddin Mondal A. Sen, H.S. Maiti "Sonochemically prepared tin-dioxide based composition for methane sensor" *Materials Letters* 60 (2006) 991-994

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SnO<sub>2</sub> PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS A BASE DE TiO<sub>2</sub>

Victor Damián Cahuana Quispe<sup>1,2</sup> - vdcahuanaq@hotmail.com

Mónica Marcela Gómez León<sup>1</sup> - mgomez@uni.edu.pe

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210-Rimac, Lima, Perú

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Moquegua, C1 Ancash s/n, Moquegua, Perú

1 Energía solar y aplicaciones fototérmicas y fotovoltaicas.

### RESUMEN

Las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> fueron sintetizadas empleando una solución acuo-alcohólica 0.075M de SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, con adición de solución amoniacal, por medio de la ruta sol-gel asistido de irradiación ultrasónica. La estructura cristalina de las nanopartículas fue analizada por difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Mientras que la distribución del tamaño dinámico de las partículas agregadas y no agregadas se determinó por dispersión dinámica de luz. Las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> fueron agregadas en muy pequeñas proporciones (0.0735-0.0074% p/p) con nanopartículas de óxido de titanio comercial, para fabricar electrodos de trabajo de celdas solares sensibilizadas. Se observó que cuando la relación de concentraciones de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> fue de 0.0735% p/p se obtuvieron eficiencias de 2.88% que representa un valor mayor en 14% por encima de la celda obtenida sin SnO<sub>2</sub>.

*Palabras clave:* Energía solar, Celdas solares sensibilizadas, síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub>

### 1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de óxidos metálicos semiconductores tienen un gran potencial en aplicaciones industriales debido a sus propiedades de tamaños y formas (nanoesferas, nanobarras, nanotubos, su forma de aglomeración y hasta combinación de este tipo de óxidos). La fabricación de estas partículas frecuentemente incluye ciertos pasos y consideraciones, como son: las condiciones de temperatura, pH, tiempo, además de ambientes y materiales limpios ya que pueden ser influenciados por la presencia de contaminantes y alterar la obtención del producto final deseado. Los nanocristales de SnO<sub>2</sub> son semiconductores tipo n con un gran banda gap de energía (3.6 eV) y por sus propiedades únicas: eléctricas, ópticas, electroquímicas y alta estabilidad química [1], es usado en la construcción de sensores de gas, en procesos de fotocatalisis, en membranas de nanofiltración, espejos calientes, cubiertas de vidrios, vidrios electrocrómicos y celdas solares sensibilizadas por colorantes [1, 2].

El óxido de estaño, conocido también como casiterita, presenta una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo con parámetros de red  $a = 4.737 \text{ \AA}$  y  $c = 3.186 \text{ \AA}$ . La densidad de este sólido tiene un valor de  $6.95 \text{ g cm}^{-3}$  y su punto de fusión de  $1630^\circ\text{C}$  [3]. Las propiedades de las películas preparadas con SnO<sub>2</sub> son dependientes del método de preparación, ya que sus propiedades físicas y químicas de estos se modifica de acuerdo al proceso de síntesis [1]. Entre las diferentes técnicas de sintetizado destacan sol-gel [4, 5], spray pirolisis [6], magnetron sputtering, precursor polimérico con precipitación controlada [3], electro-crecimiento [7] y sonicación. La técnica sonoquímica es considerada la más barata, simple y una de los métodos alternativos para la preparación de estas partículas, el efecto químico del ultrasonido es por el fenómeno de cavitación, que es la explosión e implosión del colapso de burbujas de medio líquido, en estas zonas, la cavitación puede producir una temperatura de alrededor de 5000 K y una presión de 1800 kPa, cual facilita la ocurrencia de la reacción química [8].

Las celdas solares sensibilizadas por colorante, Dye-sensitized solar cell (DSSCs), actualmente, son de interés en investigación como un tipo de celdas de la siguiente generación en celdas solares debido a su bajo costo y simple procedimiento de fabricación [9]. El record de estas celdas solares alcanza una eficiencia certificada de 11.1% y las mediciones de su durabilidad y estabilidad alcanzan los 10 años [10]. El mecanismo de configuración y funcionamiento de DSSCs es muy diferente a las celdas solares de semiconductores convencionales. El electrodo de trabajo de DSSCs es típicamente una película mesoporosa de un óxido semiconductor depositado sobre un vidrio conductor, el cual se sensibiliza con colorantes [11].

El óxido semiconductor transfiere electrones excitados del colorante hacia el vidrio conductor. Varios de los óxidos metálicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  son usados como electrodos de película coloreada y transporte de carga, el material más usado es el  $\text{TiO}_2$  debido a su separación y transporte de carga resultado de un número de factores como a) la fácil preparación de sus nanopartículas. b) su banda de energía se alinea a colorantes orgánicos e inorgánicos y c) su estabilidad [12, 13]. Como material alternativo está el  $\text{SnO}_2$  por su estabilidad y su alta conductividad eléctrica [7]. Y demás características: i) alta movilidad de electrones ( $100\text{-}200\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) es decir una alta difusión en el transporte de electrones fotoinducidos en comparación con el  $\text{TiO}_2$  y ii) la gran banda de energía gap (3.6 eV), el cual crea pocos huecos de oxidación en la banda de valencia [12].

En la búsqueda de mejorar la eficiencia en las celdas solares sensibilizadas a través de la generación de electrones excitados, o lo que también significa generar un electrón excitado por fotón incidente. Son los Quantum Dots en celdas solares sensibilizadas cual han prestado principal atención en este campo, cuya única característica es que son capaces de realizar multigeneración de electrones y presenta algunas propiedades ópticas[12, 14, 15].

En el presente trabajo se trata de modificar la composición de la pasta de  $\text{TiO}_2$  del electrodo de trabajo agregándole proporciones mínimas de  $\text{SnO}_2$  a fin de mejorar la eficiencia de la celda solar.

## 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

### 2.1 Síntesis de las nanopartículas de $\text{SnO}_2$

La preparación de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  se realiza aplicando el método de sol-gel asistida por ultrasonido, a partir de 100ml de una solución acuo-alcohólica 0.075M, de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich,PM), con 10 ml de solución diluida de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) en agua destilada (1:1), el cual se agrega gota a gota sobre la solución de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bajo constante agitación magnética y a temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , hasta alcanzar un  $\text{pH} = 9$  que debe permanecer constante. A fin de completar la reacción de formación de las partículas de  $\text{SnO}_2$  se somete a agitación por ultrasonido por 2 horas a temperatura de  $55^\circ\text{C}$  el precipitado formado producto de la reacción se lava y separa por centrifugación con solución de agua destilada y etanol. Finalmente el precipitado obtenido se suspende en 50 ml de etanol para su análisis, caracterización y fabricación de celdas sensibilizadas de  $\text{TiO}_2$  modificadas con  $\text{SnO}_2$  sintetizado. La concentración aparente de la solución suspendida es de 2.8%

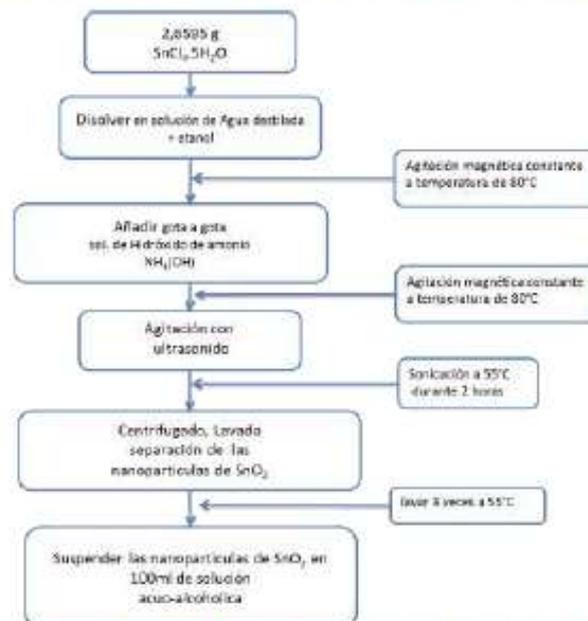


Figura 1. Esquema del proceso de síntesis de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ .

## 2.2 Caracterización de las partículas de SnO<sub>2</sub>

El polvo obtenido se analizó por difracción de rayos X (DrX) y por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), para ello se realiza previamente una preparación de la muestra cogiendo una alícuota de la solución en suspensión y llevándolo a secado a temperatura de 95°C y 450°C a fin de obtener polvo, homogenizándolo con ayuda de un mortero.

La fig. 2 muestra los patrones de difracción de rayos X del polvo de SnO<sub>2</sub> sintetizado, donde estos picos del difractograma en  $2\theta$  a (26.5°), (33.8°), (37.8°), (51.7°), (54.6°), (61.8°), (64.7°) y (66.0°) que corresponden a los siguientes planos de difracción (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112), y (301) respectivamente [11], corresponden la estructura tetragonal de rutilo policristalino de SnO<sub>2</sub>.

En el difractograma de la fig. 2 obtenida para las muestras analizadas se muestra algunos picos de reflexión, para la muestra secada a 95 °C, tenemos claramente tres pico de reflexión y luego estos aumentan notoriamente para la muestra secada a 450°C, incluso estos picos se adelgazan indicando el aumento del tamaño de los dominios cristalinos, este comportamiento ya se ha observado anteriormente en otros trabajos de investigación, donde incluso para obtener una mejor definición de los picos de reflexión se suele secar la muestra a temperatura de 600°C y gracias a la micrografía aplicada sobre esta muestra se observan partículas aglomeradas (chúster de cristalitas primarios) [11].

Para el análisis de los difractogramas se utilizó el programa TOPAS-Academic que provee una aproximación general de la convolución y refinamiento de los datos con una variedad de perfiles numéricos, sin la necesidad de una convolución analítica. Esto se logra con funciones que representan, la fuente de rayos X, la aberración del difractor (diámetro del goniómetro, si usa monocromador, rejillas, etc.), así como la contribución de la muestra (tamaño del cristalito y microdeformación). Este método es conocido como aproximación por parámetros fundamentales (APF).

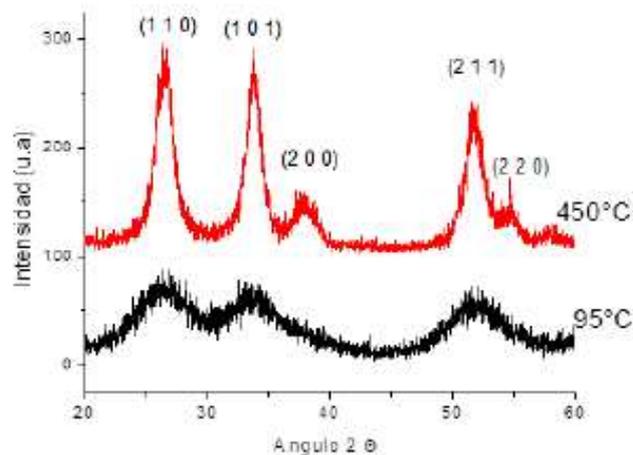


Figura 2. Difractogramas de rayos X de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas.

Para el análisis de los difractogramas se utilizó el programa TOPAS-Academic que provee una aproximación general de la convolución y refinamiento de los datos con una variedad de perfiles numéricos, sin la necesidad de una convolución analítica. Esto se logra con funciones que representan, la fuente de rayos X, la aberración del difractor (diámetro del goniómetro, si usa monocromador, rejillas, etc.), así como la contribución de la muestra (tamaño del cristalito y microdeformación). Este método es conocido como aproximación por parámetros fundamentales (APF). Obteniéndose nanocristales del orden de 2 a 8 nm.

Para su análisis en dispersión de luz dinámica de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> (LIGHT SCATERING) se realiza la preparación cogiendo una alícuota de 1 ml de la solución suspendida y esta a su vez es diluida hasta obtener una solución bastante transparente para su análisis.

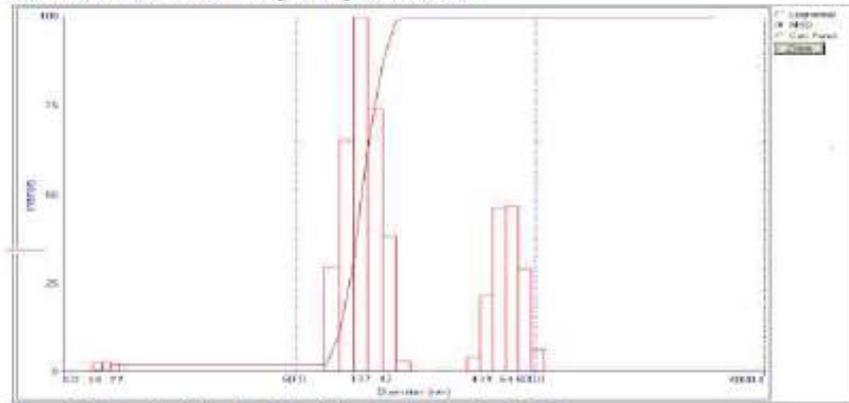


Figura 3. Dispersión de luz dinámica de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

Del análisis del equipo de Light Scattering de la representación gráfica mostrada en la fig. 3, se confirma la aglomeración de las partículas sintetizadas ya que la gráfica muestra la existencia de tres poblaciones o grupos de aglomeración.

De la fig. 3 se observa que se han formado tres diferentes aglomeraciones de partículas de 18.77 nm, 137.42 nm y 439.64 nm, podemos considerar que las partículas más grandes se deben a aglomeraciones de las más pequeñas.

Para su caracterización en espectroscopia infrarroja (FTIR), se realiza la preparación de pastillas, para ello preparamos una solución al 0.2% de polvo sintetizado de SnO<sub>2</sub> en de KBr previamente secado a 80°C.

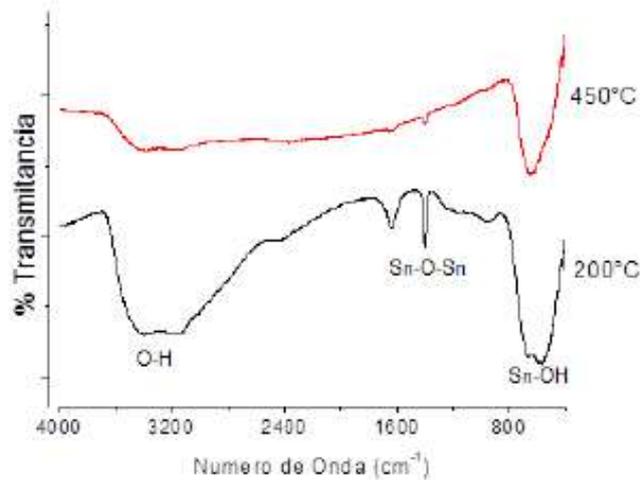


Figura 4. Espectro infrarrojo para diferentes temperaturas de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

La banda de absorción principal y característica para el SnO<sub>2</sub> en el infrarrojo está ubicada entre 600 cm<sup>-1</sup> y 630 cm<sup>-1</sup> y se le asigna a la vibración del grupo funcional O-Sn-O y a vibraciones Sn-O. Las bandas que se encuentran dentro del rango entre 500 cm<sup>-1</sup> y 560 cm<sup>-1</sup>, se asignan a vibraciones Sn-O y Sn-O terminal. Las vibraciones ubicadas entre 900 cm<sup>-1</sup> y 1100 cm<sup>-1</sup> y la banda entre los 3000cm<sup>-1</sup> y 3500 cm<sup>-1</sup> están relacionadas a vibraciones O-H de oxígeno terminal en el enlace Sn-OH y/o se deben a agua absorbida en el óxido. Además en este compuesto se encuentran sobre tonos pertenecientes a segundas vibraciones del Sn-O-Sn entre 1430 cm<sup>-1</sup> y 1530 cm<sup>-1</sup>. [16]

### 3. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Para la fabricación del electrodo de la celda solar, se pesa 0.5 g de polvo de TiO<sub>2</sub> (P25) y sobre este se le agrega 2 ml de solución de SnO<sub>2</sub> suspendida, en un principio se considera diferentes diluciones de la solución suspendida y luego se le lleva a agitación magnética constante por 1 hora hasta obtener una mezcla homogénea pastosa, en caso necesario se puede complementar dicha homogenización con agitación ultrasónica colocándolo el recipiente en el sonicador.

Para la deposición de la película sobre el sustrato conductor previamente se debe lavar y aislar con cinta mágica los sustratos dejando libre la zona donde se va a depositar la película, para luego por el método de doctor Blade [17] esparcir la pasta homogenizada sobre el sustrato tratando de formar una película delgada homogénea, inmediatamente se va a producir la evaporación del solvente lo cual debe ser controlado sumergiéndolo en una capsula de manera que este secado no sea muy rápido.

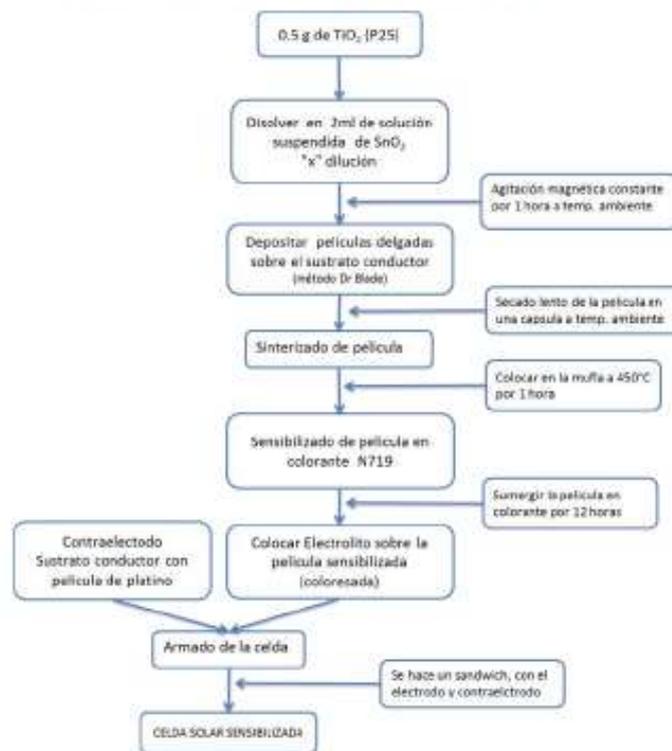


Figura 5. Esquema de fabricación de la película de TiO<sub>2</sub> modificado con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

Una vez seca la película, a este se le lleva a sinterización llevándolo a una atmósfera a temperatura de 450°C por una hora, luego se realiza el sensibilizado (coloreado) de la película sumergiéndola en una solución 0.05 M de colorante orgánico para celdas solares en base a rutenio N 719.

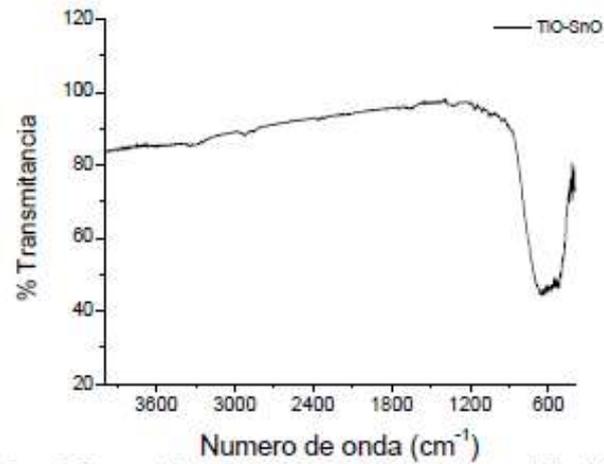


Figura 6. Espectro infrarrojo del TiO<sub>2</sub> modificado con nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

La fig. 6 muestra el espectro FT-IR del polvo de TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> preparado para la fabricación del electrodo de la celda solar. A las partículas de Ti-O-Ti se les vincula con la banda entre 500 - 436cm<sup>-1</sup> una de las bandas frecuente vinculadas a Ti-O-Ti [18]

En este caso ocurre una superposición de bandas en este análisis FT-IR debido a que las bandas características del SnO<sub>2</sub> también se muestran en el mismo rango.

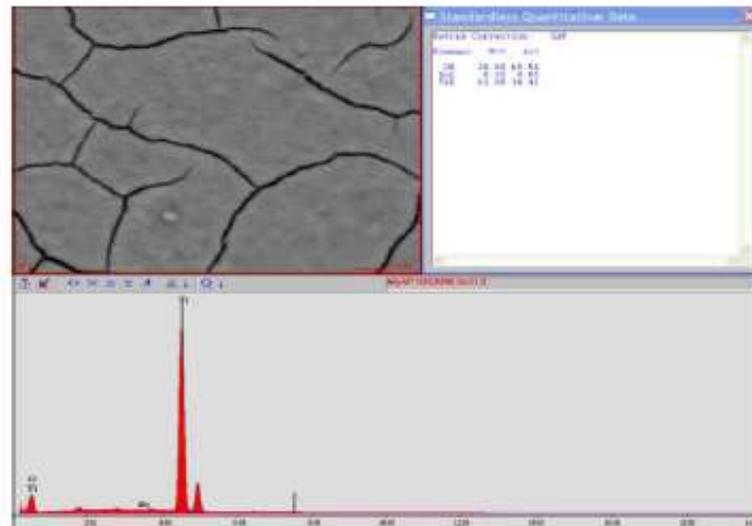


Figura 7. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X del electrodo de trabajo.

La fig. 7 muestra la microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos x del electrodo de trabajo el cual ha sido preparado con polvo de  $\text{TiO}_2$  (P25) donde se utilizó como solvente para la preparación de la pasta, solución de  $\text{SnO}_2$  sintetizado diluido, de esta manera estamos agregando solo pequeñas proporciones de  $\text{SnO}_2$  al  $\text{TiO}_2$  (0.0735%).

En la micrografía se observa la presencia de grietas que está en el orden de  $1 \mu\text{m}$ , se ha observado que esta influyen en la eficiencia de la celda pero también pueden ser disminuidas teniendo mejor práctica en la preparación de la pasta y la aplicación de método de doctor Blade, cabe resaltar en este análisis según la matriz de corrección del equipo este muestra la presencia de Sn en la pasta en un 0.05% sobre la zona analizada.

#### 4. DATOS DE LAS CELDAS SOLARES

El armado de las celdas solares sensibilizadas se realiza preparando previamente el contraelectrodo, que consiste en depositar una película de platino son un segundo vidrio conductor, se toma un sustrato conductor limpio y sobre este se deposita pasta transparente de platino, una vez impregnado sobre la superficie del sustrato conductor se lo lleva a mufla para su sinterización a  $300^\circ\text{C}$  por 30 minutos obteniendo así un distribución uniforme de los nanochusters de platino de alta actividad catalítica para la reducción electroquímica del electrolito  $\text{I}_3^-$  a  $\text{I}^-$  el contraelectrodo de la celda solar, listo para el armado y evaluación de la celda, que se realiza en una cámara con luz halógena a  $1000\text{W/m}^2$  de potencia de irradiación

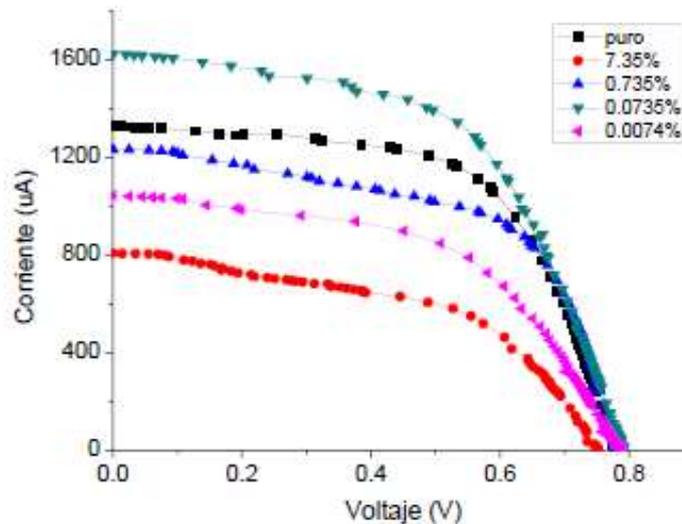


Figura 8. Caracterización corriente-voltaje para celdas solares sensibilizadas basadas en  $\text{TiO}_2$  modificado con diferentes cantidades de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . La potencia de irradiación fue de  $1000\text{W/m}^2$ .

Cuando la modificación de la pasta de  $\text{TiO}_2$  para la preparación de los electrodos es con altas concentración de contenido de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  su eficiencia se ve disminuida a 1.74 mientras cuando la modificación de la pasta se hace con la misma solución suspendida pero más diluida, es decir a concentración de 0.0735%, sus eficiencias se ven incrementadas hasta un 2.88.

**Tabla 1** Resultados de la eficiencia de las celdas solares y la dependencia de la cantidad de nanopartículas en el electrodo de trabajo.

Electrodo compos.	Vca (V)	Icc (uA)	Eff (%)	ff
TiO <sub>2</sub> puro	0.779	1320	2.52	0.63
TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> 7.35%	0.794	752	1.22	0.57
TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> 0.735%	0.78	1210	2.26	0.55
TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> 0.0735%	0.791	1609	2.88	0.64
TiO <sub>2</sub> + SnO <sub>2</sub> 0.0074%	0.783	1030	1.74	0.62

## 5. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

Se ha comprobado una manera accesible y económica de poder sintetizar nanopartículas de SnO<sub>2</sub> utilizando el método sol-gel asistido por ultrasonido caracterizándolo por métodos conocidos como es DRX, FT-IR, Dispersión de la luz, SEM. Estas nanopartículas presentaron dominios cristalinos de ...para las muestras sintetizadas a 95°C y ...para las obtenidas a 450°C, según la información obtenida por DRX. Se puede observar que las vibraciones dentro del rango entre 500  $cm^{-1}$  y 560  $cm^{-1}$  además en 1400  $cm^{-1}$  están presentes, las cuales favorecerían la interacción del semiconductor con el colorante sensibilizador.

Se ha visto su aplicación de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizadas en celdas solares sensibilizadas en base a TiO<sub>2</sub>, modificando la pasta del electrodo TiO<sub>2</sub> - SnO<sub>2</sub> en pequeñas proporciones ~0.0735%, mejora la eficiencia de la celda en 14% por encima de la celda obtenida sin SnO<sub>2</sub>.

## 6. REFERENCIAS

1. Sakhare, R.D., et al., *Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films: Structural, morphological, electrical transport and optical studies*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. 563(0): p. 300-306.
2. Firooz, A.A., A.R. Mahjoub, and A.A. Khodadadi, *Preparation of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods by using a hydrothermal method at low temperature*. Mater. Lett., 2008. 62: p. 1789-1792.
3. C. J. Aguilar, Y.H.O., J. E. Rodríguez-Páez, *OBTECCIÓN DE ÓXIDO DE ESTAÑO EN EL SISTEMA SnCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS*. Rev. LatinAm. Metal. Mat, 2013. 33: p. 100-107.
4. Körösi, L., et al., *Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on SnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O*. COLLOID SURFACE, 2005. 268: p. 147-154.
5. Madzlan, A., et al., *Size-controlled synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method*. Mater. Lett., 2013. 91: p. 31-34.
6. Gaiduk, p.i., et al., *Structural and sensing properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis from a SnCl<sub>2</sub> precursor*. Appl. Phys., 2008. 91: p. 667-670.
7. Z. Chena, Y.T., Sh. Lia, H. Zhenga, W. Zhanga, *Electrodeposition of arborous structure nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and application in flexible dye-sensitized solar cells*. Alloys and Compounds, 2012. 515: p. 57-62.
8. Nandini, D., et al., *Sonochemically prepared tin-dioxide based composition for methane sensor*. Mater. Lett., 2006. 60: p. 991-994.
9. Kouhnavard, M., et al., *A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. 37(0): p. 397-407.

10. BOSCHLOO, G.H., A., *Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells*. ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 2009. **42**: p. 1819-1826.
11. Sahay, P.P., et al., *AC transport properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> semiconductor*. Ceramics International, 2012. **38**(2): p. 1281-1286.
12. Pang, A., et al., *Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of TiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> core-shell microspheres*. Nano Energy, 2014. **5**(0): p. 82-90.
13. Pang, H., et al., *Functionalization of SnO<sub>2</sub> Photoanode through Mg-Doping and TiO<sub>2</sub>-Coating to Synergically Boost Dye-Sensitized Solar Cell Performance*. ACS Appl. Mater., 2012. **4**: p. 6261-6265.
14. Seo, H., et al., *The reduction of charge recombination and performance enhancement by the surface modification of Si quantum dot-sensitized solar cell*. Electrochimica Acta, 2013. **87**(0): p. 213-217.
15. Chou, C.-S., et al., *Chemical reactions in TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub> Hybrid electrodes and their impacts to power conversion efficiency of dye-sensitized solar Cells*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, (0).
16. D.Wei, Y.S., M. Li, W. Liu, S. Gao, L. Jia, C. Han, B. Cui, *Synthesis and Characterization of Single-Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanowires*. Nanomaterials, 2013. **2013**: p. 1-6.
17. Kontos, A.I., et al., *Nanostructured TiO<sub>2</sub> films for DSSCs prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques*. Journal of Materials Processing Technology, 2008. **196**(1-3): p. 243-248.
18. Yoon, K.H., et al., *Photocatalytic behavior of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel process*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **95**(1): p. 79-83.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SnO<sub>2</sub> NANOPARTICLES FOR SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON TiO<sub>2</sub>

**Abstract.** SnO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using an aqueous-alcoholic solution of SnCl<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O by means of sol-gel route assisted with ultrasonic irradiation. The crystal structure of the nanoparticles was analyzed by X-ray diffraction and infrared spectroscopy, while the size distribution was determined by dynamic light scattering. SnO<sub>2</sub> nanoparticles were mixed in very small proportions with commercial TiO<sub>2</sub> nanoparticles in order to manufacture working-electrodes of dye sensitized solar cells. It was noted that when the concentration ratio of SnO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> nanoparticles was 0.0735% p/p were obtained efficiencies of 2.67% even higher than the value of 2.49% obtained for a cell without SnO<sub>2</sub>.

**Key words:** Solar Energy, Dye-sensitized solar cells, synthesis of nanoparticles of SnO<sub>2</sub>