



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA.

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE PARÁMETROS NO LINEALES
EN CELDAS FOTOVOLTAICAS ORGÁNICAS.

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
JUAN CARLOS GALLEGOS MENDOZA

TUTOR PRINCIPAL
DR. DOMIGO RANGEL MIRANDA
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA.

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR.
DR. JOSÉ ROGELIO RODRÍGUEZ TALAVERA.
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA.
DR. JORGE ADALBERTO HUERTA RUELAS.
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA.

JURIQUILLA, QUERÉTARO. MAYO 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatorias.

A mi madre que ha sido un gran pilar de apoyo en mi vida.

A mi esposa e hija que son mi gran fuente de inspiración a seguir adelante.

A mis hermanos que quiero mucho.

A mi pueblo, San José Iturbide, Guanajuato, en especial a mi vecindario Nicolás Campa que me vio crecer.

Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que es y será mi gran alma máter.

Al CFATA por darme las facilidades de trabajar ampliamente en el centro.

Al laboratorio de Instrumentación y Desarrollo donde realicé gran parte del trabajo experimental y mediciones.

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales por permitirme estudiar mi proyecto de maestría.

Al comité tutor: Dr. Domingo Rangel Miranda, Dr. José Rogelio Rodríguez Talavera y Dr. Jorge Adalberto Huerta Ruelas, por sus sabias instrucciones y comentarios continuamente.

A los sinodales por sus atinados comentarios que permitieron influenciar este trabajo de investigación.

A la Dra. Susana Vargas Muñoz por el apoyo en la síntesis de los materiales y la extracción de los pigmentos orgánicos para la construcción de las DSSC.

A la Mtra. Alicia del Real López por su apoyo en la obtención de imágenes SEM.

Al Cinvestav unidad Querétaro por su apoyo en la medición de espesores en películas de dióxido de titanio anatasa.

Al Conacyt por otorgarme la beca.

Al Instituto de Investigación en Materiales por acogerme como su alumno.

Índice general

1	Introducción	13
1.1	Estado del arte.	13
2	Marco teórico	23
2.0.1	Fotoelectrodo.	23
2.0.2	Electrolito.	34
2.0.3	Contraelectrodo.	38
2.0.4	Funcionamiento de una DSSC.	38
2.0.5	Técnicas de caracterización.	49
3	Desarrollo experimental.	67
3.1	Objetivos.	67
3.2	Trabajo experimental.	68
3.2.1	Construcción de una DSSC tipo tándem.	68
3.3	Mediciones eléctricas en una DSSC.	80
3.3.1	Prueba de respuesta a pulso de luz (1 segundo oscuridad- 8 segundos luz-1 segundo oscuridad y 1 segundo oscuridad- 2 segundos luz-7oscuridad).	80
3.3.2	Prueba de polarización de una DSSC. Curvas I-V.	83
3.3.3	Potencia suministrada por la celda fotovoltaica a una carga resistiva	84
3.3.4	Prueba de espectroscopia de impedancia electroquími- ca.	85

4	Resultados y discusión.	91
4.1	Pruebas en DSSC con pigmento orgánico: β – <i>caroteno</i>	91
4.1.1	Pruebas de pulsos de luz.	91
4.1.2	Prueba de potencia.	94
4.2	Pruebas en DSSC con pigmento orgánico: <i>Ácido Carmínico</i>	95
4.2.1	Pruebas de pulsos de luz.	95
4.2.2	Prueba de potencia	98
4.3	Pruebas en DSSC con pigmento orgánico: <i>Bixa – Orellana</i>	99
4.3.1	Pruebas de pulsos de luz.	99
4.3.2	Prueba de potencia.	102
4.4	Pruebas en DSSC con pigmento: <i>Ácido Carmínico + β – caroteno</i>	103
4.4.1	Pruebas de pulsos de luz.	103
4.4.2	Prueba de potencia.	106
4.4.3	Prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en las distintas DSSC.	107
4.5	Discusión de resultados.	118
4.6	Prueba de variación de espesores en película de TiO_2	119
4.7	Prueba de variación adsorción de tiempo del pigmento en película TiO_2	123
4.8	Discusión de resultados.	128
5	Conclusión.	133
6	Apéndices	135
6.1	Apéndice 1	135
6.2	Apéndice 2	136

Índice de figuras

1.1	Circuito equivalente de una DSSC bajo iluminación (a) y en oscuridad (b) [21]	19
1.2	Diagramas de Nyquist obtenidos mediante diferentes voltajes de polarización [21].	21
2.1	Principales orbitales moleculares y su principales transiciones en la capa de valencia.	24
2.2	Esquema de la energía molecular de una molécula en a) en estado básico y b) estado excitado.	26
2.3	Estructura química β - <i>caroteno</i>	27
2.4	Espectro UV-Vis del Pigmento β -caroteno.	27
2.5	A: estructura química de carotenoide cis-norbixin, B: estructura química de carotenoide cis-bixin.	28
2.6	Espectro UV-Vis del pigmento Bixa Orellana.	29
2.7	Estructura química de ácido carmínico.	30
2.8	Espectro UV-Vis del pigmento ácido carmínico.	30
2.9	Imagen SEM obtenida por el microscopio de barrido de una película de TiO_2 . Elaborada por el autor.	31
2.10	Sistema cristalino tetragonal centrado.	32
2.11	Posición de las bandas de energía para un semiconductor tipo n con respecto al nivel de vacío.	33
2.12	Esquema general de una DSSC.	34
2.13	Energías de los electrones de un sistema redox usando el vacío como una referencia.	36

2.14	Funciones de distribución correspondientes a los estados de- socupados D_{ox} y estados ocupados D_{red} [24].	37
2.15	Esquema sobre la principal operación de una DSSC [24].	40
2.16	Aumento del nivel de Fermi en la DSSC bajo iluminación co- rresponde a un cambio en la densidad de electrones en la ban- da de conducción por varios ordenes de magnitud.	44
2.17	La función de densidad de estados trampa, $g(E_t)$	46
2.18	Concentración de electrones en película porosa en condiciones de frontera reflexivas 1, y de absorción 2.	49
2.19	Curva I-V de una celda solar ordinaria.	50
2.20	Circuito equivalente de una celda solar ordinaria.	52
2.21	Modelo de cadena de partículas para la película de TiO_2 en una DSSC [1].	53
2.22	Esquema microscópico del modelo de línea de transmisión en la interfaz de un poro en TiO_2 (geometría cilíndrica) y elec- trolito [32].	57
2.23	Variación local del potencial y la corriente AC en una línea de transmisión.	59
2.24	Modelo de línea de transmisión para la impedancia de elec- trodo poroso.	60
2.25	Modelo de línea de transmisión para la impedancia de elec- trodo poroso. sustitución de capacitores por CPE.	62
2.26	Diagrama de la impedancia en el plano complejo para una frecuencia dada.	63
2.27	Diagrama de Nyquist para un circuito de una resistencia R en serie y un capacitor C.	64
2.28	Diagrama de Nyquist para un circuito de una resistencia R_{sol} en serie a un circuito formado por una resistencia R y un capacitor C en paralelo.	65
2.29	Diagrama de Bode para el mismo circuito para el que se han obtenido anteriormente el diagrama de Nyquist.	66
2.30	Diagrama de Bode ángulo de fase ϕ vs $\log_{10}(f)$ para el mismo circuito.	66

3.1	Construcción de marco de cintas adhesivas.	70
3.2	Extendido de solución de TiO_2 + acido acético para la formación de la película uniforme mediante técnica de Dr. Blade. . .	71
3.3	Extendido de solución de TiO_2 + acido acético para la formación de la película uniforme mediante técnica de Dr. Blade . .	72
3.4	Pigmento Cis-bixin-Norbixin.	74
3.5	Pigmento Acido Carmínico	75
3.6	Figure 6.Pigmento -caroteno.	76
3.7	. Deposito de película de carboncillo mediante técnica de Dr. Blade.	78
3.8	Película de carboncillo vegetal depositada en ITO	79
3.9	Películas de TiO_2 sensibilizadas de los tres pigmentos obtenidos.	80
3.10	Construcción de DSSC tipo tándem.	81
3.11	Montaje del dispositivo experimental para la prueba de pulsos.	82
3.16	Circuito para realizar barrido de carga en prueba de potencia.	85
3.17	Montaje del dispositivo experimental para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica.	87
3.12	Ventana del programa Lab-View Foto-respuesta por medio de la cuál se pueden ajustar los tiempos de los pulso aplicados. .	88
3.13	Montaje del dispositivo experimental para medir el voltaje de circuito abierto V_{OC} y la corriente de corto circuito I_{SC} en una DSSC.	89
3.14	Montaje del dispositivo experimental para medir el voltaje de circuito abierto V_{OC} y la corriente de corto circuito I_{SC} en una DSSC.	89
3.15	Software del Source-meter 2400 de la marca KEITHLEY. . . .	90
4.1	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1. .	92
4.2	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7. .	93
4.3	Aproximación de curva exponencial que decae, a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.	94
4.4	Curva P-V, barrido de carga de $8k\Omega$ - $60k\Omega$	95

4.5	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1.	96
4.6	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7.	97
4.7	Aproximación de curva exponencial que decae a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.	98
4.8	Curva P-V, barrido de carga de $8k\Omega$ - $60k\Omega$	99
4.9	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1.	100
4.10	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7.	101
4.11	Aproximación de curva exponencial que decae a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.	102
4.12	Curva P-V, barrido de carga de $0.1k\Omega$ - $9k\Omega$	103
4.13	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1	104
4.14	Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7.	105
4.15	Aproximación de curva exponencial que decae a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.	106
4.16	Curva P-V, barrido de carga de $0.1k\Omega$ - $10k\Omega$	107
4.17	Diagrama de Nyqvist para una DSSC elaborada con β -caroteno.	108
4.18	Diagrama de Nyqvist para una DSSC elaborada con Ácido Carmínico..	109
4.19	Diagrama de Nyqvist para una DSSC elaborada con Bixa Orellana.	110
4.20	Diagrama de Nyqvist para una DSSC elaborada con Ácido Carmínico + β -caroteno.	111
4.21	Diagrama de Bode $Abs(Z) - Log_{10}(f)$, DSSC beta caroteno.	111
4.22	Diagrama de Bode $Abs(Z) - Log_{10}(f)$, DSSC ácido Carmínico.	112
4.23	Diagrama de Bode $Abs(Z) - Log_{10}(f)$, DSSC-Bixa Orellana.	112
4.24	Diagrama de Bode $Abs(Z) - Log_{10}(f)$, DSSC-Ácido carmínico + β - caroteno..	113
4.25	Diagrama de Bode $Theta - Log_{10}(f)$	113
4.26	Diagrama de Bode $Theta - Log_{10}(f)$, DSSC-Ácido Carmínico.	114
4.27	Diagrama de Bode $Theta - Log_{10}(f)$, DSSC-Bixa Orellana.	114

4.28 Diagrama de Bode $\theta - \log_{10}(f)$, DSSC-Ácido carmínico + β -caroteno. 115

4.29 Circuito equivalente de una DSSC con pigmento $\beta - caroteno$. 116

4.31 Circuito equivalente de una DSSC con pigmento de Bixa Orellana. 116

4.30 Circuito equivalente de una DSSC con pigmento de ácido carmínico. 117

4.33 Espesores de película de TiO_2 - Densidad superficial de portadores, curva de color negro. Además, aproximación a de datos experimentales a curva gaussiana curva de color rojo. 119

4.34 Resistencia de solución contra espesor de película de TiO_2 . . . 120

4.35 Resistencia de transferencia de carga R_{ct} contra espesor de película de TiO_2 121

4.36 Capacitancia de doble capa C_{dl} contra espesor de película de TiO_2 122

4.37 Densidad de portadores contra tiempo de adsorción de pigmento en película de TiO_2 124

4.38 Prueba de pulso de luz 1-8-1 a DSSC-ácido carmínico típica. . 126

4.39 Diagrama de Nyquist para DSSC-ácido carmínico típica. . . . 127

4.40 Curvas I-V en oscuridad y con iluminación de una DSSC-ácido carmínico típica. 128

4.32 Circuito equivalente de una DSSC con pigmento de Ácido Carmínico + β - Caroteno. 131

Capítulo 1

Introducción

1.1 Estado del arte.

Debido a la gran demanda en el consumo de energía para satisfacer adecuadamente las necesidades básicas para el desarrollo de la humanidad, ha surgido un gran deseo por el desarrollo de energías renovables o energías verdes. Además, existe una preocupación que nos engloba como sociedad, donde se ha acentuado recientemente debido a la desastrosa contaminación ambiental, causada por los derrames de petróleo frecuentes y las aterradoras consecuencias climáticas del efecto invernadero, causado por el consumo de combustibles fósiles. Ya que la energía percibida del sol por parte de la tierra, es aproximadamente de $3 \times 10^{24} \frac{J}{Año}$ cerca de 10^4 veces mas de lo que la humanidad consume actualmente; lo que significa que si se cubre el 0.1% de la superficie terrestre con celdas solares con una eficiencia del 10% sería suficiente para satisfacer nuestras necesidades actuales [1] [2].

En la Universidad Autónoma de Yucatán; se han elaborado celdas solares orgánicas a partir de un pigmento extraído de una planta de nombre científico Bixa Orellana (achiote). Dichas celdas prometen ser un dispositivo de bajo costo de producción para la conversión de energía solar en energía eléctrica. Las celdas solares sensibilizadas por pigmento DSSC (Dye-sensitized Solar Cell por sus iniciales en inglés), se basan en una película de material de algún óxido de metal nanoestructurado y mesoporoso, sensibilizada a la luz

visible por un colorante molecular adsorbido [3].

El colorante molecular es un compuesto esencial de las DSSC en el cuál se han logrado mejoras en los últimos 15 años, adaptando las propiedades optoelectrónicas del colorante. Hoy en día algunos de los colorantes más exitosos se basan en compuestos de rutenio bipyridilo, los cuáles están caracterizados por su gran coeficiente de absorción en la parte visible del espectro del sol [1]. La máxima eficiencia reportada es de 11.1% para celdas pequeñas. Sin embargo los compuestos basados en rutenio, son relativamente caros a comparación de pigmentos orgánicos con características similares y un elevado coeficiente absorción; se han reportado eficiencias de aproximadamente 9% en las DSSC construidas a partir pigmentos orgánicos.

Existe una gran variedad de pigmentos en la naturaleza que pueden funcionar como sensibilizador en las DSSC. En distintos trabajos [4, 1, 5] se han probado distintos pigmentos naturales extraídos de arroz negro, pimienta, flor de erydrina variegata, rosa xanthina, plantas asiáticas de nombre científico: Cordyline fruticosa, Hylocerus polyrhiza. Hasta ahora se han dado a la tarea de investigar una gran variedad de pigmentos orgánicos. En la referencia [6] por ejemplo se han empleado pigmentos provenientes de frutos o plantas conocidas, tales como hojas de limón, flores de bugambilia naranja y roja entre otros. Para este caso, la eficiencia más alta reportada fue en la DSSC elaborada con hojas de limón, presentó una densidad de corriente de corto circuito de $1.08 \frac{mA}{cm^2}$, un voltaje de circuito abierto de 0.592V, una eficiencia de 0.036% y un factor de llenado (FF) de 0.10.

Para la elaboración de una DSSC empleando como sensibilizador colorantes orgánicos es necesario extraer el pigmento que contiene las principales moléculas sensibles a la luz. En [7] se puede encontrar una técnica basada en procesos mecánicos de bajo costo para la extracción del principal carotenoides bixin que se encuentra en las semillas de Bixa Orellana (achiote). Dicho método está basado principalmente en el desgaste de partículas e impacto; en éste se emplean equipos simples como un molino de boyas o una cama de chorros (ball mill o spouted bed en inglés). En el caso de [7], se trabajó ampliamente con una cama de chorros ya que puede ser un proceso de mayor control, además se realizó la extracción de bixin agregando un tubo de aspi-

ración a la cama de chorros para canalizar el aire de la región de la boquilla, aumentando tanto la velocidad del aire como las partículas de esta región. Dado que la región de vertido es la región donde se produce la extracción más alta debido a la mayor velocidad de las partículas, un aumento de la velocidad en esta región causada por la presencia del tubo de aspiración puede mejorar la extracción mecánica de bixin partir de Semillas de Bixa Orellana.

También existen técnicas de extracción química en combinación con otros factores físicos como la temperatura. En [5] se realiza la extracción de colorantes que contienen clorofila betanina y betaxandin de las plantas *Cordyline fruticosa* y *Hylocerus polyrhiza*. El proceso se lleva a cabo mediante solventes como metanol y agua para tratar de conservar una alta absorbancia de los colorantes. También en [3] se emplea una técnica química para la extracción de colorante de semillas de Bixa Orellana (achiote), para obtener norbixin y bixin uno de los principales carotenoides del colorante. El proceso es por medio de una saponificación; se añadieron 10 g de semillas de Bixa Orellana (achiote) a un matraz con 200 ml de NaOH acuoso 0.1 M y se sonificaron durante 30 min, después de filtrado se ajustó el pH a 2 con HCl .27 M, después el colorante es analizado mediante pruebas espectroscópicas.

Mediante un estudio realizado por Grätzel y colaboradores [1, 8, 9] en las DSSC, se ha establecido que: en el corazón de la celda podemos encontrar una película óxido mesoporosa semiconductor sensible por algún colorante, que se pone en contacto con un electrolito redox o un conductor de huecos orgánico. El material elegido en este caso es dióxido de titanio fase anatasa (TiO_2), aunque existen trabajos [3, 1] en los cuales se han empleado otros óxidos tales como ZnO o bien Nb_2O_5 . Al excitar los electrones del colorante sensibilizador depositado sobre una película de titanio anatasa TiO_2 , estos son inyectados en la banda de conducción del óxido. Ya que la absorción de la luz en una monocapa de colorante es débil, debido a que el área ocupada por una molécula es mucho mayor que su sección transversal óptica para la captura de la luz, se emplea una película porosa de TiO_2 anatasa para incrementar la absorción de luz mediante un incremento del área de la sección transversal óptica de las moléculas del pigmento. Cuando la luz penetra en la película semiconductor fotosensibilizada, atraviesa cientos de monocapas

de colorante adsorbidas. La estructura mesoporosa cumple así una función similar a las vesículas de la tilacoides en las hojas verdes, que se apilan con el fin de mejorar la recolección de la luz por clorofila [10]. Por otro lado, las principales características de un colorante que se ven reflejadas en las DSSC son: i) Espectro de absorción y ii) la capacidad de anclarse a la superficie de TiO_2 nanocristalino. Los colorantes con mayor eficiencia empleados presentan sus principales picos de absorbancia en el espectro visible y ultravioleta cercano; en algunos el infrarrojo también está presente, aunque perjudica en la eficiencia de en las DSSC, ya que evapora el electrolito regenerador de enlaces en el colorante. Otra principal característica de la titanía anata es que es un material semiconductor con un banda prohibida de 3.1 eV aproximadamente [11].

También existen trabajos donde se ha intentado modelar la distribución del potencial eléctrico en los electrodos nanoporosos semiconductores de TiO_2 unido al óxido transparente conductor, en su etapa oscura [12]. Se considera la comparación de una película totalmente plana, y después que dicha película está compuesta de moléculas esféricas dispuestas en un plano. Es mediante la ecuación de Poisson, las condiciones de agotamiento en la interfaz, las condiciones de frontera y algunas sugerencias geométricas de la disposición de la película que se modela la distribución del potencial eléctrico. Bajo ciertas condiciones se obtiene la distribución del potencial y así mismo a partir de éste el campo eléctrico responsable del movimiento de los portadores. Es en [12] donde también se modela una cadena de nanopartículas con una columna anclada al óxido transparente conductor. A partir de este modelo se obtiene una distribución de potencial eléctrico en la interfaz TiO_2 –óxido conductor y se compara con los modelos anteriores; concluyendo que la forma o geometría de la película afecta la distribución de potencial en la zona de agotamiento. Existen trabajos donde se han empleado distintas formas de nanopartículas para así lograr modificar la distribución de potencial en la zona de agotamiento [10, 13]. Cabe mencionar que el voltaje de circuito abierto está relacionado con la distribución de potencial en la zona de agotamiento; sin embargo en otros trabajos recientes se ha valorado la importancia del voltaje de circuito abierto en una DSSC es factor primordial

para aumentar la eficiencia de estas [14], ya que aumentando éste, se reduce la zona de agotamiento, es decir, la zona de aceptor-donador, lo cual implica una disminución en la recombinación de portadores.

Una vez que se inyectan electrones en la banda de conducción, según Grätzel [1], si se considera un coeficiente de difusión de $10^{-4} \frac{cm^2}{s}$, se puede derivar que el tiempo requerido para cruzar una película de TiO_2 de $10\mu m$ es de 10 ms. Por lo tanto, además de soportar el sensibilizador, la película de TiO_2 cumple la función de recolectar y conducir la carga.

Para establecer contacto óhmico, una película de titanía anatasa (TiO_2) se deposita sobre algún óxido conductor transparente (TCO por sus iniciales en inglés) mediante alguna técnica de depósito de películas en la que se pueda controlar el espesor. Por ejemplo en [15, 16, 17] se ha empleado la técnica del Doctor Blade¹, mientras que en [13] se utiliza la técnica de spin coating. Adicionalmente se realiza un recocido aproximadamente a 500 °C durante una hora para asegurar contacto entre nanopartículas y así obtener un carácter semiconductor de la película de TiO_2 . En las celdas de Grätzel se han empleado como TCO dióxido de estaño con flúor (FTO) y óxido de indio dopado con estaño (ITO) [1].

Una vez que el pigmento sensibilizador en las DSSC inyecta sus electrones en la banda de conducción del TiO_2 , se ve degradado en un estado oxidado debido a la pérdida de sus electrones. Para regenerar el pigmento se agrega un electrolito formando una interfaz TiO_2 *sensibilizado/electrolito*, que brinda electrones en los estados vacantes del pigmento. La mayoría de los electrolitos regeneradores empleados se basan en un par redox I^-/I_3^- . Gómez [3], emplea un electrolito compuesto por 0,1 M de LiI , 0,6M DMPH(0,6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide), 0,05 M de I_2 y 0,5 M de TBP (tributilfosfato) en metoxipropionitrilo. En [15] se emplea un electrolito compuesto a base de Iodo, Yoduro de potasio y acetonitrilo. En [10] se emplea un electrolito conformado por Yoduro de Litio 1M (LiI), Yodo 0,1M (I₂), 4-terc-butilpiridina 0,5M (TBP) y yoduro 0,6M 1,2-Dimetil-3-propilimidazolio

¹La técnica de Dr. Blade es una técnica de rotograbado en la cuál se elimina los excesos del material mediante una agitador de vidrio o algún otro objeto de perfil recto, el espesor de la película se establece mediante un margen de cintas adhesivas.

(DMPII) en acetonitrilo. Existen reportes del empleo de materiales sólidos en lugar del electrolito en estado líquido, como un conductor orgánico de huecos, por ejemplo MEO-Spiro-TAD. Y también se reporta el empleo de un electrolito de polímero en gel [18].

En la regeneración ideal del pigmento, del par óxido-redox I^+/I_3^- se brindan electrones a través de iones I^- que se transforman en iones I_3^- , estos son reducidos en el contraelectrodo de Pt transformándolos nuevamente en iones I^- listos para regenerar pigmento, cumpliendo así un ciclo. De acuerdo con Bisquer en [9], el electrolito juega un papel fundamental en las DSSC, ya que además de regenerar el pigmento, favorece al transporte de huecos a través de una capa de electrolito próxima a la superficie de una nanopartículas de TiO_2 . Se habla de una regeneración ideal, ya que también existe un proceso principal en el electrolito que perjudica la eficiencia en las DSSC: aunque los portadores electrones y huecos iónicos se encuentren siempre en fases distintas, sólido y líquido, ambas especies se encuentran siempre muy cerca de la superficie interna (interfase óxido/líquido) debido al tamaño de la nanopartículas y nanoporos, esto conlleva a que los electrones en tránsito puedan reaccionar con los I_3^- antes de que éstos alcancen el contraelectrodo.

Como se ha mencionado, aunque existen una gran variedad de pigmentos orgánicos, se ha insistido en el empleo de complejos de Ru con diferentes grados protonación para aumentar la eficiencia en las celdas. En [8] se han empleado como pigmento distintos complejos de Ru. Para dicho estudio se han elaborado curvas de algunos complejos para investigar su eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente (IPCE) en función de la longitud de onda λ . En dicho artículo se estudia como el grado de protonación para cada pigmento empleado puede modificar la corriente corto circuito y voltaje de circuito abierto. Se reportan resultados que favorecen el empleo del pigmento N719 el cuál tiene la capacidad de brindar 2 protones a diferencia del pigmento N1-3 que brinda 4 protones y del pigmento N3-3 que presenta cero protones para donar respectivamente. Los parámetros característicos de una celda elaborada a partir del pigmento sensibilizador N719 son: $I_{sc} = 17.73mA$, $V_{oc} = 846mV$, $FF = 0.75$ y una eficiencia $\eta = 11.18\%$.

Para el estudio de los parámetros característicos de una celda ordinaria

se han elaborado algunos modelos a partir de los cuáles se obtienen curvas I-V para la caracterización. Por ejemplo en [19] se modela la celda de silicio monocristalino mediante un circuito equivalente compuesto de dispositivos electrónicos (resistencias, capacitores, diodos, fuente de corriente, etc.) que representan parámetros que caracterizan algún proceso al cuál esta sujeta la celda en funcionamiento. Es mediante la construcción de curvas I-V que se realiza el estudio de esta celda.

En analogía con las celdas ordinarias construidas a partir de silicio cristalino, se ha desarrollado estudios similares para la comprensión del funcionamiento de las DSSC. En [20], Bisquer propone un circuito equivalente de una DSSC mediante una línea de transmisión de portadores. Se deduce la forma y componentes del circuito realizando un estudio de espectroscopia de impedancia. Existen otros trabajos como en la referencia [21] que se ha tomado como modelo una cadena infinita de nanoparticulas de óxido, y se considera un circuito equivalente de corriente alterna o dinámico como el de la Figura 1.1.

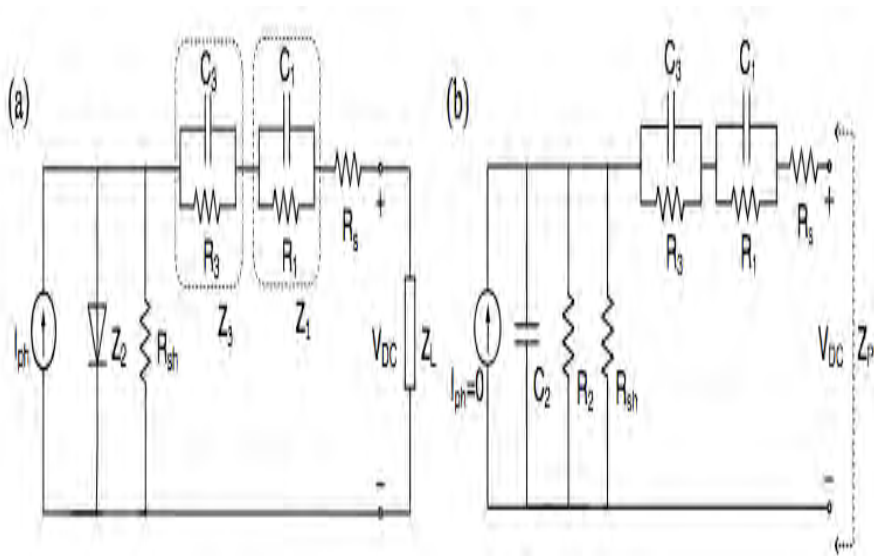


Figura 1.1: Circuito equivalente de una DSSC bajo iluminación (a) y en oscuridad (b) [21]

En este caso R_1 y C_1 son elementos de impedancia Z_1 que modelan la reacción redox en un contraelectrodo que en este caso es platino. Z_2 representa la impedancia debido al diodo, teniendo en cuenta la transferencia de electrones en las interfaces TiO_2 -colorante- electrolito. R_3 y C_3 son elementos de impedancia Z_3 relacionados con el transporte de portadores de iones dentro del electrolito. R_{sh} la resistencia de deriva (shunt) modela la transferencia de electrones traseros a través de las uniones TiO_2 -colorante- electrolito. Y por último la resistencia de lamina o por cuadro R_s del sustrato u óxido transparente conductor (ITO, TCO, etc.) En dicho trabajo se han realizado barridos de frecuencia (ω) de .01 Hz a 200 KHz. Bajo potenciales de 0.2, 0.3, y 0.4 V. Por otro lado se propone una solución teórica para la impedancia fotovoltaica Z_{PV} que consta de un componente resistivo y uno reactivo en serie en forma de $R_{PV} + jX_{PV}$.

Para cada valor de V y señal ω la impedancia fotovoltaica puede expresarse mediante la ecuación 1.1:

$$Z_{PV} = \begin{matrix} R_{PV}(V, \omega) \\ + \\ jX_{PV}(V, \omega) \end{matrix} = \left\{ \begin{matrix} R_s + \\ + \frac{R_1}{\omega(C_1 R_1)^2 + 1} \\ + \frac{[R_{sh} + R_2(V)] R_{sh} R_2(V)}{(\omega R_{sh} R_2(V) \{C_2(V, \omega)\})^2 + [R_{sh} + R_2(V)]^2} \\ + \frac{R_3}{(\omega C_3 R_3)^2 + 1} \\ - j \frac{\omega \{R_{sh} R_2(V)\}^2 \{C_2(V, \omega)\}}{[\omega R_{sh} R_2(V) \{C_2(V, \omega)\}]^2 + [R_{sh} + R_2(V)]^2} \\ - j \frac{\omega C_1 R_1^2}{(\omega C_1 R_1)^2 + 1} \\ - j \frac{\omega C_3 R_3^2}{(\omega C_3 R_3)^2 + 1} \end{matrix} \right. \quad (1.1)$$

La espectroscopia de impedancia consiste básicamente en introducir una señal ($I(\omega)$ o $V(\omega)$) en la DSSC y observar la señal de salida para un barrido adecuado de frecuencias y diferencias de voltaje [22]. En [16] se realizó un estudio de espectroscopia de impedancia en una DSSC elaborada con mediante una unión $ITO/TiO_2/Dye/PCBM : P3HT$. Se realizaron barridos de voltaje de -3 V a 3 V y barridos de frecuencia de 5kHz a 1MHz, encontrando comportamientos capacitivos positivos a menos de 100kHz y un rango de

voltaje (-3 , 0.96 V), a 100 kHz se presente un comportamiento capacitivo negativo después de .096 V. Se concluye que la frecuencia umbral para la transición es de 100 kHz y es debido a la inyección de electrones desde el electrodo frontal ITO a la película de TiO_2 . W. A. Farooq y colaboradores realizaron un estudio en celdas de punto cuántico (QDs), en las cuáles se identifica la transición de capacitancia positiva a negativa [17]. Los QDs se generaron mediante CdSe depositado en TiO_2 en las celdas empleadas y se empleo un electrolito basado en un par redox I^-/I_3^- . La espectroscopia de impedancia se realizó mediante un barrido de frecuencias de 5kHz a 5MHz; en el barrido se presentó una frecuencia crítica de 500 kHz, que es a partir de la cual se obtienen valores negativos de la capacitancia. El comportamiento negativo de la capacitancia es atribuido; como en el caso anterior, a la inyección de electrones del TCO en la película de TiO_2 .

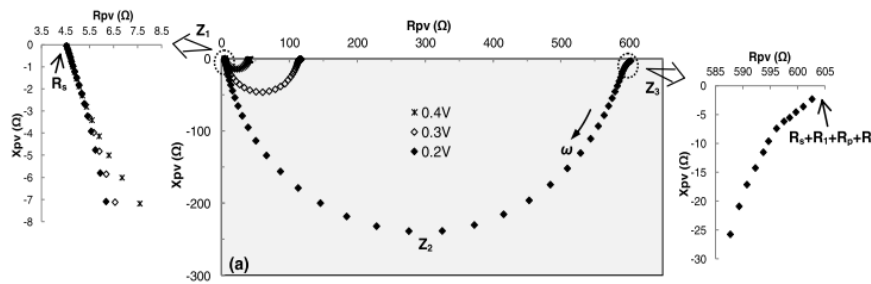


Figura 1.2: Diagramas de Nyquist obtenidos mediante diferentes voltajes de polarización [21].

Capítulo 2

Marco teórico

2.0.1 Foelectrodo.

Un electrodo es un conductor eléctrico utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito, por ejemplo un semiconductor, un electrolito, el vacío (en una válvula termoiónica), un gas (en una lámpara de neón), etc. Para fines prácticos, un fotoelectrodo es un electrodo que además genera portadores al incidir la luz sobre el. En una DSSC, los componentes básicos de un fotoelectrodo son un factor clave para una buena eficiencia en el funcionamiento del dispositivo.

Pigmentos.

En [9, 1] menciona el principal funcionamiento de las DSSC, el cuál se basa principalmente, en la capacidad de las moléculas de un pigmento para absorber la luz visible y parte del espectro UV para generar portadores de carga e inyectarlos en la banda de conducción del óxido semiconductor. Como se sabe a partir de estudios realizados, las transiciones en la banda de valencia de compuestos orgánicos se asocia a la absorción de energía en las regiones Ultravioleta y Visible. Los electrones involucrados en las transiciones electrónicas, corresponde a los que están mas débilmente amarrados al conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula; los estados de dichos electrones pueden ser representados por una combinación lineal de orbitales atómicos

en la capa de valencia [23]. Por otro lado, las transiciones electrónicas que involucran a los electrones de las capas internas se presentan en la región de los rayos X del espectro electromagnético. Es por ello que para este estudio sólo se interesará en transiciones en la capa de valencia.

En la figura 2.1 se representan esquemáticamente la distribución energética de los orbitales moleculares de enlace y antienlace que se dan principalmente en la capa de valencia, principalmente en compuestos orgánicos en el espectro UV-Vis.

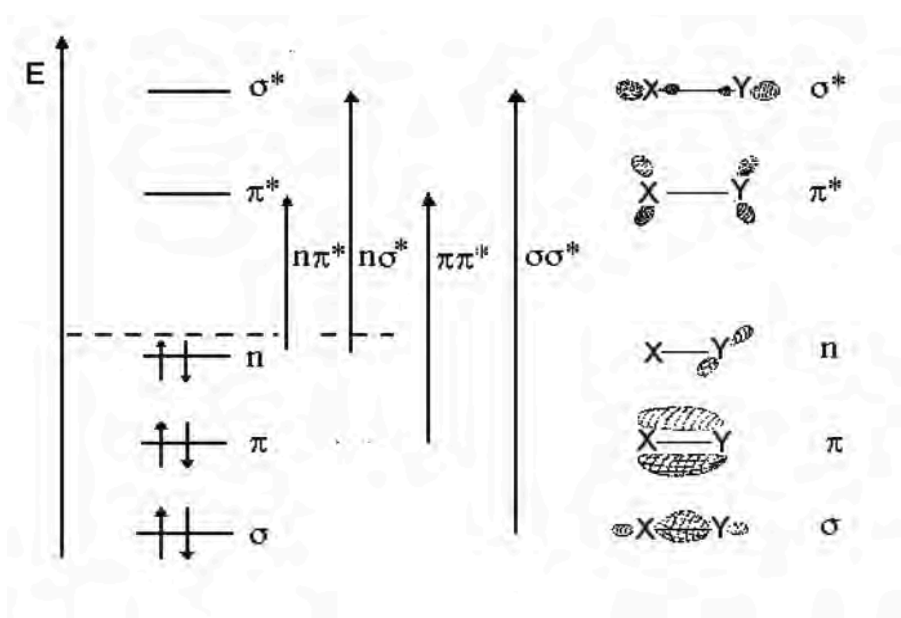


Figura 2.1: Principales orbitales moleculares y su principales transiciones en la capa de valencia.

Como se puede observar, también se esquematizan las principales transiciones en la capa de valencia entre los principales orbitales moleculares. Dichas transiciones se dan de la siguiente manera [24]:

- Transiciones $\sigma\sigma^*$, en general son de alta energía y se presentan en todos los compuestos orgánicos.
- Transiciones $\sigma\pi^*$ y $\pi\sigma^*$ Se presentan en compuestos insaturados, son

transiciones de baja energía en el UV lejano. No resultan de gran interés.

- Transiciones $n\sigma^*$. Se presentan en compuestos de heteroátomos (O, N, S, etc). Se encuentran en la región cercana a 200 nm.
- Transiciones $\pi\pi^*$. Se presentan en compuestos insaturados. Puede aparecer en UV de vacío y UV cercano si está presente insaturación conjugada.
- Transiciones $n\pi^*$ se presentan en compuestos de heteroátomos e insaturados, se presentan en el UV cercano.

De acuerdo con [25], un pigmento apropiado para emplearse en una DSSC debe cumplir ciertas características: fuerte absorción en el UV, visible e infrarrojo cercano, buena solubilidad en solventes orgánicos (para facilitar la deposición de soluciones stock en pocas horas o menos), presencia de ligandos de anclaje adecuados en la periferia de su estructura molecular, tales como -COOH (que promueve una interacción efectiva del pigmento con la superficie del óxido semiconductor y por lo tanto el acoplamiento de los niveles de donante aceptor), adecuada disposición del HOMO (orbital molecular ocupado de más energía) y LUMO (orbital no ocupado de mas baja energía) de la molécula de pigmento (para permitir la inyección cuantitativa de las cargas desde los estados excitados electrónicamente); buena estabilidad térmica y una buena estabilidad química (para mantener su identidad química sobre los repetitivos ciclos oxidación- reducción).

Ya que en cada pigmento puede existir una gran cantidad de estados excitados, estos pueden ser asociados cualitativamente con la energía de los orbitales moleculares figura 2.2. La reducción de una molécula de pigmento, S, ocurre cuando un electrón se transfiere de un donador de electrones a nivel desocupado de la molécula de pigmento S, obteniendo así un potencial de reducción dado por el nivel de Fermi $E_F^0(S^-/S)$. La oxidación de una molécula de pigmento, S, ocurre cuando un electrón que ocupa un nivel mas bajo que el de la molécula aceptor se transfiere de la primera a esta última. En este caso el potencial de oxidación estará dado por el nivel de Fermi

$E_F^0(S/S^+)$. La diferencia entre estos dos potenciales redox, ΔE^* , se puede tomar simplemente como la diferencia entre los estados HOMO y LUMO de una molécula.

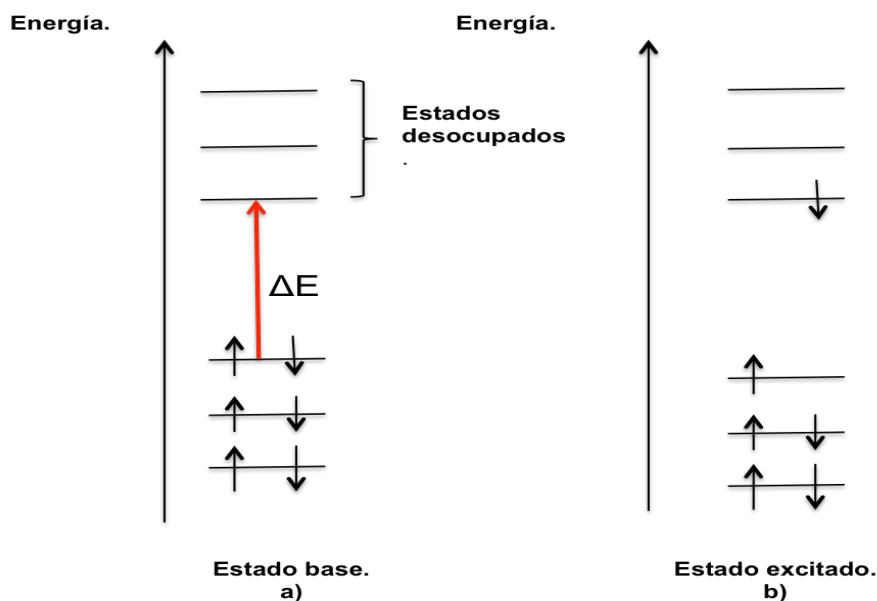


Figura 2.2: Esquema de la energía molecular de una molécula en a) en estado básico y b) estado excitado.

En la naturaleza se pueden encontrar muchos colorantes orgánicos de estructuras poliénicas con grupos insaturados conjugados que pueden dar origen a transiciones donde estén involucrados orbitales π y π^* . Ya que dichos orbitales presentan una deslocalización (el dominio geométrico de orbitales π y π^* de los electrones involucrados en los enlaces covalentes, está fuera de la geometría que describen los átomos que conforman una molécula, es decir, los electrones apantallan algunas regiones de la molécula.), los electrones involucrados en tal apantallamiento pueden ser excitados con mayor facilidad y ser aprovechados. Para este trabajo se estudian colorantes orgánicos altamente fotosensibles como β - *caroteno* (provitamina A), que se encuentra en la zanahoria principalmente, figura 2.3.

El β - *caroteno* es un tipo de pigmento presente en las plantas. Es lo

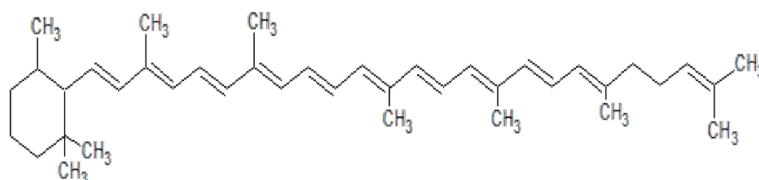


Figura 2.3: Estructura química β – *caroteno*.

que otorga a la fruta y verduras amarillas y naranjas su intenso color. Su alta sensibilidad a la luz es debido a la número de dobles enlaces alternos que presenta en la cadena de hidrocarburos, dichos enlaces son de tipo π . Estudios de espectroscopia de UV- Vis muestran la región espectral donde hay mayor absorción por parte del β – *caroteno* figura 2. 4.

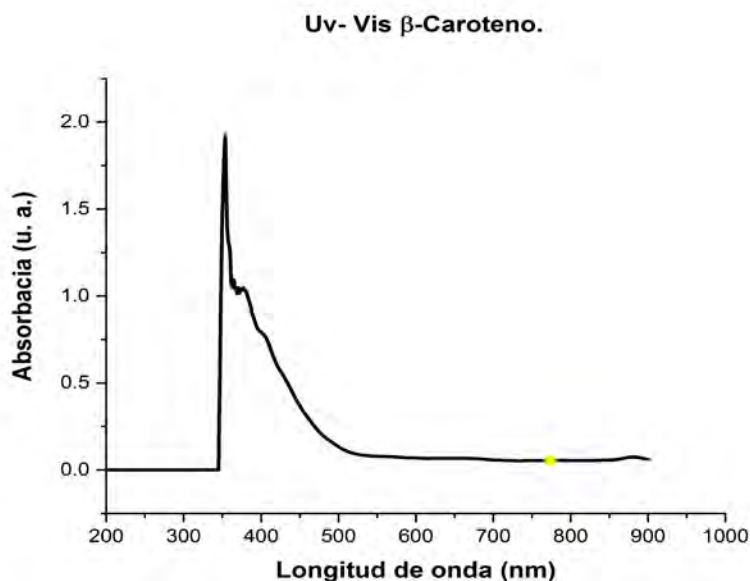


Figura 2.4: Espectro UV-Vis del Pigmento β –*caroteno*.

Otros, son *cis*-norbixin y *cis*-bixin que fueron empleados por Gómez [3] como principales sensibilizador en DSSC. Los carotenos *cis*-norbixin y *cis*-bixin que se emplearon en este caso para el estudio de parámetros en DSSCs, se obtienen de una planta de nombre científico *Bixa Orellana* o *achiote* co-

mo es conocido en Yucatán , México; es un arbusto originario del continente Americano que contienen un fruto rojo que puede tener hasta aproximadamente 50 semillas por fruto. A partir de dichas semillas se obtiene un extracto rojo oscuro, el cuál es empleado en la industria textil y extensamente en la comida como saborizante y principalmente como colorante. Esto es debido a que el pericarpio de las semillas contiene una alta concentración de carotenoides, siendo un 80% de la concentración carotenoides cis-bixin y un 20% de trans-bixin y cis-norbixin; las estructuras químicas se muestran en la figura 2.5.

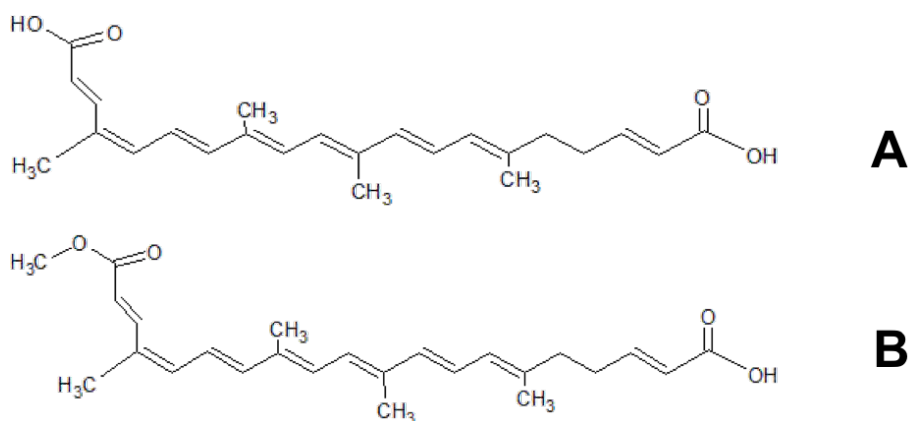


Figura 2.5: A: estructura química de carotenoide cis-norbixin, B: estructura química de carotenoide cis-bixin.

Cis-bixin es insoluble en agua y consiste en una cadena de enlaces conjugados dobles alternantes, con un grupo ácido carboxílico en un extremo de la cadena y un grupo éster metílico en el otro. Cis-norbixin es un carotenoide soluble en agua con una sola diferencia, la presencia de un resto ácido carboxílico en la posición del grupo metílico en el cis-bixin.

Su alta sensibilidad a la luz es debido a que presenta una larga cadena de hidrocarburos con dobles enlaces alternados, dichos enlaces son de tipo π . Estudios de espectroscopia de UV-Vis muestran la región espectral donde hay mayor absorción por parte de cada uno de los carotenos figura 2.6.

Otro pigmento empleado y que es altamente sensible a la luz, es el ácido carmínico que se extrae a partir de la gran cochinilla del nopal o *Dactylopius*

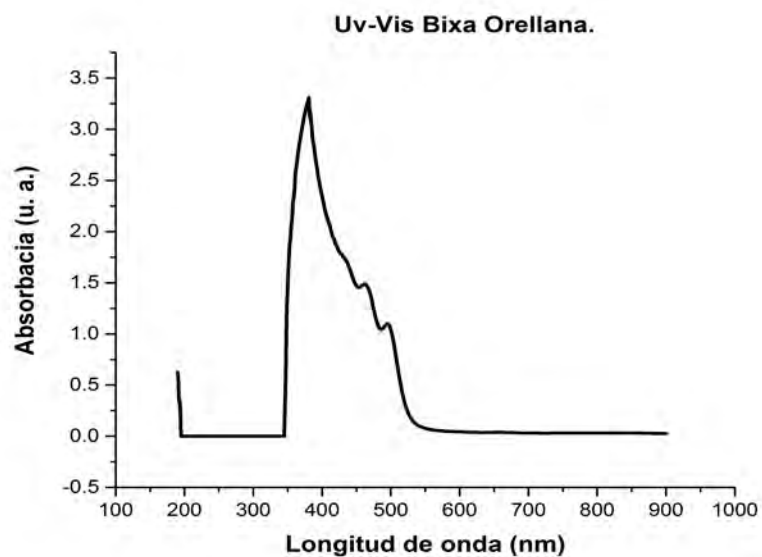


Figura 2.6: Espectro UV-Vis del pigmento Bixa Orellana.

coccus u otros insectos. Su alta sensibilidad a la luz es debido a los aromáticos que presenta, dichos aromáticos presentan una resonancia de enlaces tipo π figura 2.7.

Estudios de espectroscopía de UV-Vis muestran la región espectral donde hay mayor absorción por parte de dicho pigmento figura 2.8.

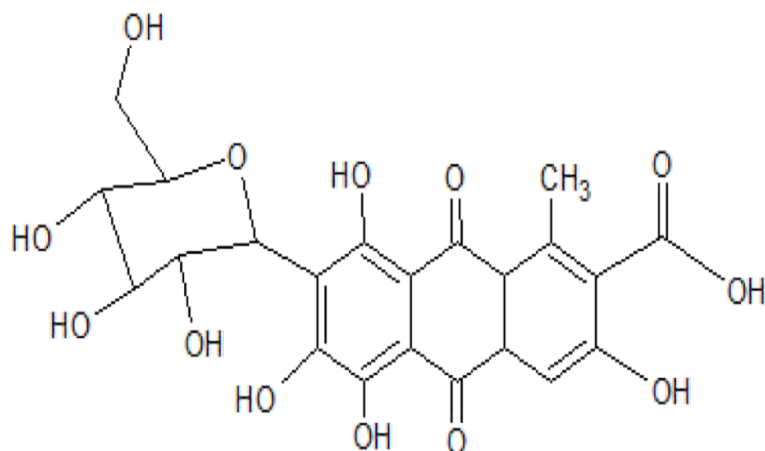


Figura 2.7: Estructura química de ácido carmínico.

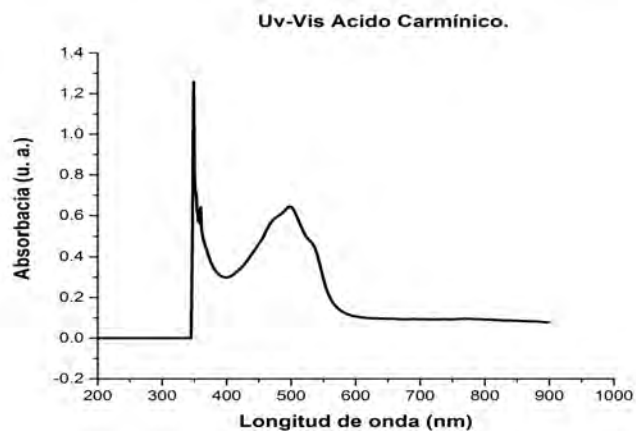


Figura 2.8: Espectro UV-Vis del pigmento ácido carmínico.

Óxido Conductor Transparente (TCO).

EL substrato que se emplea para depositar la película de TiO_2 es un vidrio que está cubierto con una película de óxido conductor transparente (TCO). Generalmente se emplean con mayor frecuencia los siguientes:

óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y óxido de zinc dopado.

Película de TiO_2 .

Para poder coleccionar los electrones generados por la interacción de las moléculas del pigmento con la luz solar, se emplea una película de material mesoporoso semiconductor de espesor entre 2 a 15 μm , el cual puede ser: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , etc. En [3] Gómez y colaboradores han empleado ambos materiales (TiO_2 y ZnO), habiendo obtenido una mayor eficiencia con el empleo de películas de TiO_2 anatasa figura 2.9.

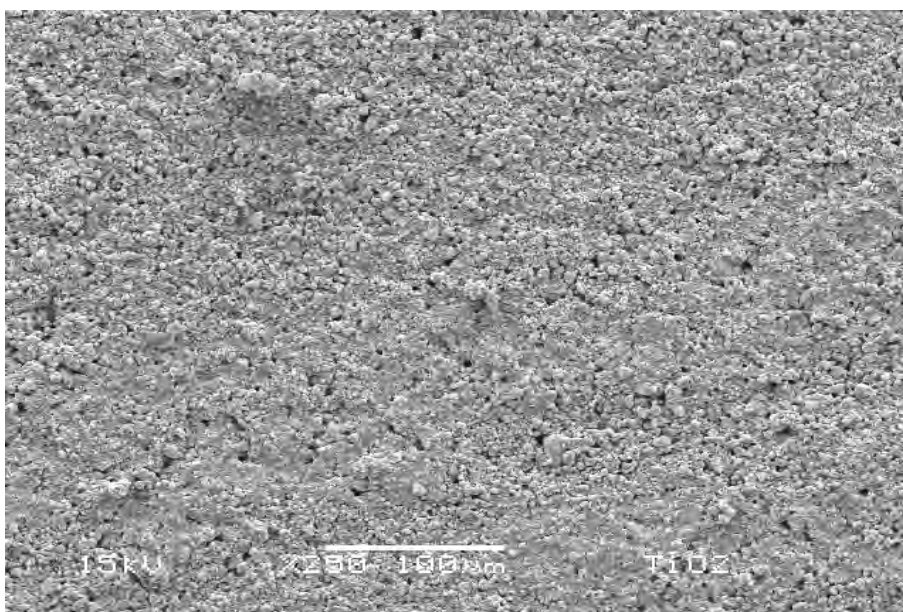


Figura 2.9: Imagen SEM obtenida por el microscopio de barrido de una película de TiO_2 . Elaborada por el autor.

La titania fase anatasa es una de las cinco formas minerales del óxido de titanio (IV). El dióxido de titanio, a diferencia de la fase brookita y rutilo, la fase anatasa se comporta como un material semiconductor con una banda prohibida de 3.2 eV aproximadamente [25]. Como es sabido la titania anatasa cristaliza en el sistema tetragonal como se muestra en la figura 2.10. La película es depositada en el TCO mediante la técnica del Doctor Blade (ver capítulo 1) y posteriormente sometida a un tratamiento térmico de una temperatura de aproximadamente $350^{\circ}C$ con el fin de obtener contacto

electrónico entre las partículas de toda la película entre si y el soporte, es decir, el tamaño de partícula es controlado por medio de la temperatura de sinterizado.

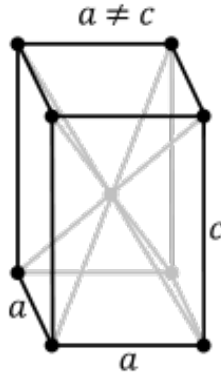


Figura 2.10: Sistema cristalino tetragonal centrado.

Experimentos realizados con anterioridad demuestran que a una temperatura de sinterizado de 200°C se obtiene una película nanocristalina transparente con una presencia del 100% de estructura anatasa y una distribución de tamaño de partícula de 15 nm. Por otro lado se observado que al aumentar la temperatura a 250°C se obtiene una película blanca y una distribución de tamaño de partícula >100 nm y una presencia escasa de la estructura rutilo [26]. Por lo tanto, mediante la sinterización se obtiene una estructura similar a una esponja y la película coloidal es porosa desde las capas exteriores hasta el contacto con el TCO. Los poros que se encuentran entre las partículas coloidales están interconectados y están listos para ser llenados por electrolito y dar lugar a la interfase TiO_2 /electrolito. El factor de rugosidad de la película se define como la razón entre el área real de la película y el área proyectada. Para películas convencionales de TiO_2 , donde se ha estimado su espesor en $10\mu\text{m}$ el factor de rugosidad es de 1000 [26]. Esto implica que el área efectiva que puede ser sensibilizada a la luz, aumenta hasta 1000 veces en comparación con una película de monocapa. En la naturaleza se observa un caso similar para mejorar la absorción de luz, al apilar las membranas tilacoides que contiene clorofila del cloroplasto para formar las estructuras

rugosas.

Por otro lado, cabe resaltar que en semiconductores tipo n no-degenerados, que el nivel de Fermi en equilibrio esta dado por:

$$E_F = E_c + k_B T \ln \left(\frac{n_c}{N_c} \right) \quad (2.1)$$

Donde E_c es la energía en la banda de conducción de los electrones, N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción. Con respecto al vacío, E_c esta dada por la afinidad electrónica E_A , como se muestra en la figura 2.11. La energía de ionización, E_I , en la misma figura 2.11 determina la posición de la banda de valencia E_V , mientras que la distancia entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi en equilibrio es la función de trabajo, ϕ . La función de trabajo ϕ también es empleada con muy buena aproximación como el potencial de banda plana V_{fb} . Como la banda de energía prohibida de la TiO_2 anatasa es de aproximadamente 3.2 eV, su espectro de absorción del estado fundamental en UV-Vis se presenta aproximadamente en 385 nm.

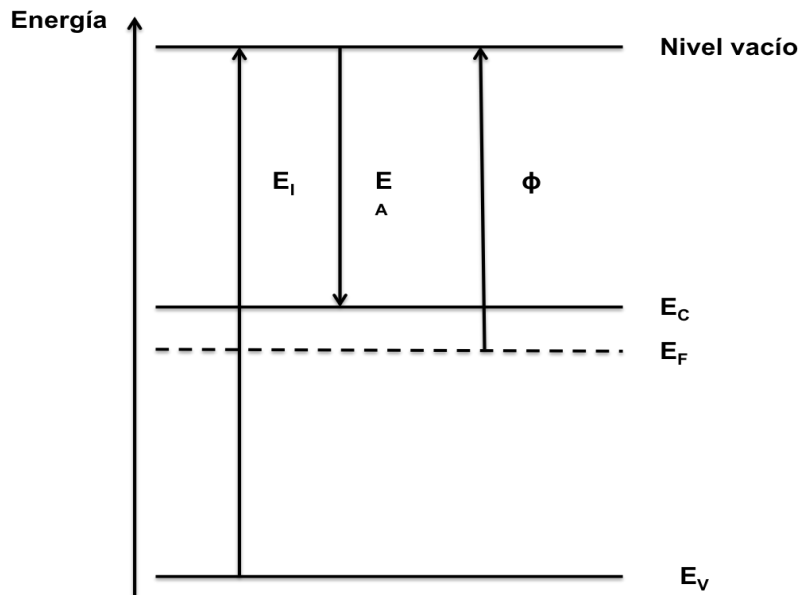


Figura 2.11: Posición de las bandas de energía para un semiconductor tipo n con respecto al nivel de vacío.

2.0.2 Electrolito.

Un electrolito es una sustancia que contiene iones libres y estos hacen que se comporte como un conductor eléctrico. Generalmente, un electrolito para una DSSC consiste en un par redox y diversos aditivos. Un par redox típicamente empleado como un mediador eficiente de electrones es yoduro/triyoduro. Éste se encuentra ensanwichado entre un electrodo de trabajo y un contraelectrodo como se muestra en la figura 2.12. La función principal del electrolito es reducir los cationes de pigmento (S^+) después de la inyección de electrones y llevar la carga hacia un lado y hacia el otro entre los electrodos (electrodo de trabajo y contraelectrodo). De acuerdo a los estados físicos en que se encuentren, los electrolitos se puede catalogar en tres tipos: electrolito líquido, electrolito en estado cuasi-sólido y electrolito en estado sólido. Comúnmente los más empleados son los electrolitos en estado líquido. Los electrolitos en estado líquido pueden subdividirse a su vez en electrolitos a base de disolventes orgánicos y electrolitos a base de líquidos iónicos de acuerdo al solvente empleado [25].

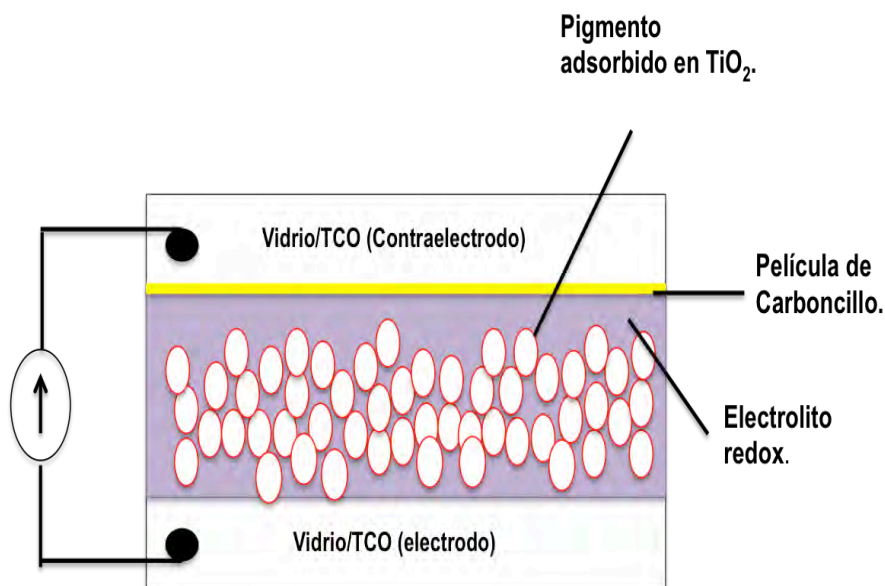


Figura 2.12: Esquema general de una DSSC.

De acuerdo con lo establecido, los electrolitos a base de disolventes orgánicos que se emplean, pueden generar alteraciones en el potencial de banda plana V_{fb} de una DSSC con electrodo de semiconductor de óxido de metal tal como TiO_2 [25]. Esto es debido al equilibrio que hay en la adsorción - desorción de protones de los solventes próticos dispuesto en la interfaz electrodo - solución electrolítica. Por lo tanto, generalmente se busca que los solventes orgánicos en electrolitos empleados en una DSSC sean polares apróticos, debido a su estabilidad electroquímica y su gran solubilidad para los mediadores redox. Considerando dichas limitaciones, solventes de nitrilo, tales como acetonitrilo, 3-metoxipropionitrilo, valerónitrilo, etc. son empleados con mayor frecuencia como disolventes.

Por otro lado, también se emplean compuestos capaces de proveer cationes, tales como: LiI, NaI, KI, RbI, o CsI. El empleo de cationes influye principalmente en el valor de circuito abierto V_{OC} en una DSSC, el rendimiento de inyección de electrones, la velocidad de regeneración del pigmento, así como la eficiencia fotovoltaica del dispositivo. Dichos parámetros se ven fuertemente afectados debido a un cambio energético interfacial en la película de TiO_2 sensibilizada: esto es provocado por que al momento de ser iluminada la película nanoporosa sensibilizada de TiO_2 , los electrones inyectados se acumulan en la banda de conducción del TiO_2 y los cationes presentes (en este caso Li^+) en el electrolito son adsorbidos o intercalados en la película de TiO_2 para la compensación de carga. Debido a esta adsorción de cationes el potencial de banda plana V_{fb} del TiO_2 se mueve positivamente, y la caída de potencial depende del tamaño y densidad de carga de los cationes empleados. Debido al movimiento positivo del potencial de banda plana del TiO_2 la fuerza motriz de la inyección de carga de las moléculas de pigmento en la película de TiO_2 aumenta [25].

El potencial electroquímico de electrones, o nivel de Fermi para un par redox esta dado por la ecuación de Nernst:

$$F_{F_{redox}} = E_{F_{redox}}^0 + k_B T \ln \left(\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \quad (2.2)$$

Donde C_{ox} y C_{red} son las concentraciones de especies reductoras y oxida-

bles respectivamente y $E_{F,red}^0$ es la energía del par redox o bien el potencial químico μ . Para una descripción energética adecuada de un electrolito, también es necesario describir la energía de los estados ocupados y desocupados por electrones. Las energías electrónicas del sistema redox se presentan en la figura 2.13, las cuales se basan en modelo descrito por Gerischer [27].

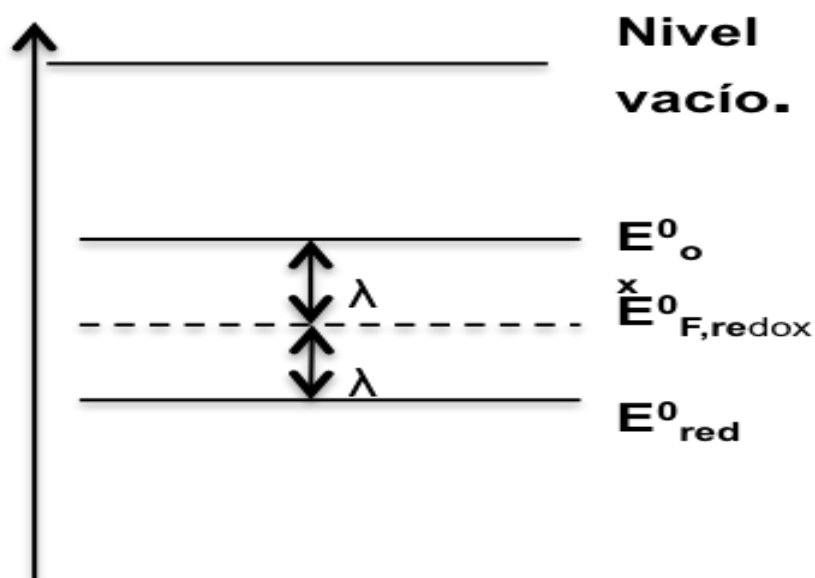


Figura 2.13: Energías de los electrones de un sistema redox usando el vacío como una referencia.

En esta escala de energías, E_{red}^0 corresponde a la energía de los estados ocupados y E_{ox}^0 de los desocupados. Ambas energías difieren del nivel de Fermi $E_{F,redox}^0$, por la llamada energía de reorganización, λ . La energía de reorganización, es la involucrada en el proceso de relajación de la capa de solvatación alrededor de las especies reductoras, seguida por la transferencia de un electrón a un nivel vacío. Para el proceso reversible se asume que es la misma energía λ . Como se observa en la figura 2.13, los estados electrónicos de un sistema redox, no son estados discretos de energía; en cambio se distribuyen bajo cierto rango de energías debido a fluctuaciones en la capa de solvatación alrededor de las moléculas, por lo que la distribución de estados

energéticos se da alrededor de los valores E_{red}^0 y E_{ox}^0 .

En la figura 2.14, D_{red} es la densidad de estados ocupados, y D_{ox} es la densidad de estados desocupados. Asumiendo una oscilación armónica en la capa de solvatación, las curvas de distribución, D_{red} y D_{ox} son descritas por una función Gaussiana.

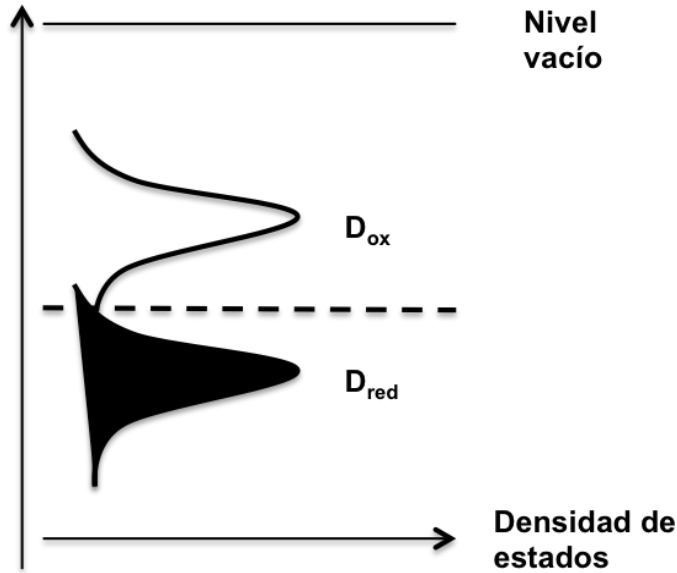


Figura 2.14: Funciones de distribución correspondientes a los estados desocupados D_{ox} y estados ocupados D_{red} [24].

$$\begin{aligned} D_{red} &= D_{red}^0 \exp\left(\frac{(E - E_{f,redox}^0 - \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right) \\ D_{ox} &= D_{ox}^0 \exp\left(\frac{(E - E_{f,redox}^0 - \lambda)^2}{4k_B T \lambda}\right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Donde D_{red}^0 y D_{ox}^0 son factores de normalización, tales que: $\int_{-\infty}^{\infty} D(E) dE = 1$. La mitad del ancho de distribución está dado por:

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = 0.53 \lambda^{\frac{1}{2}} eV \quad (2.4)$$

En la figura 2.14 se observa que los anchos en las funciones de distribución

de la energía de reorganización λ , la cual a su vez está relacionada con las concentraciones, en este caso $C_{red} = C_{ox}$.

Aunque existe una variedad muy amplia de pares redox, [28], el más empleado comúnmente es el par redox I^-/I^{-3} . Su principal desventaja es que presentan una alta sensibilidad a la luz, lo cuál puede resultar perjudicial para el funcionamiento del dispositivo [25], ya que también puede funcionar como un filtro de luz.

2.0.3 Contraelectrodo.

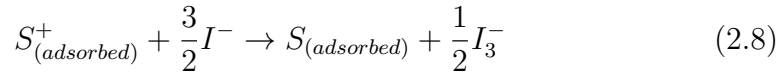
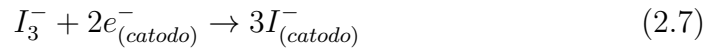
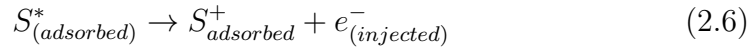
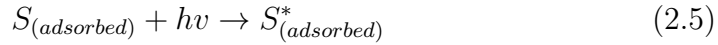
La principal función de contraelectrodo es como catalizador, transfiere los electrones generados en el electrodo por medio de un circuito externo, y que sirven para reducir los iones del electrolito que han servido para la reducción de las moléculas de pigmento, este se encuentra en contacto en todo instante con el electrolito. También sirve para llevar la fotocorriente sobre la anchura de la DSSC [29]. Por lo tanto, la principal característica de un material empleado en un contraelectrodo es que debe ser un buen conductor y debe exhibir una baja sobretensión para la reducción de la pareja redox. Comúnmente los contraelectrodos más empleados son los de platino, pero debido a su excesivo costo se ha optado por emplear materiales más económicos como el grafito o carbón vegetal en polvo.

2.0.4 Funcionamiento de una DSSC.

Como se muestra en la figura 2.12, el electrodo y contraelectrodo son dispuestos en forma de sandwich con una cantidad suficiente de electrolito dispuesto en medio de estos. Debido a la forma en que esta construida la DSSC surgen dos interfaces de interés: $TiO_2/pigmento/Electrolito$ y $Carboncillo/Electrolito$. También pueden existir interfaces TCO/electrolito tanto en electrodo como en contraelectrodo, dichas interfaces se forman en las regiones donde no se logró depositar TiO_2 o carboncillo respectivamente; lo que implica una interfaz TCO/electrolito.

Una vez que se ha construido la DSSC, comenzará a funcionar una vez que

se hace incidir la luz sobre las partículas de TiO_2 sensibilizadas. En [8] se encuentra la secuencia de los principales pasos que siguen los electrones en una DSSC en funcionamiento adecuado: generación de electrones en el pigmento, inyección de electrones en la película de TiO_2 , reducción del electrolito en el contraelectrodo, reducción de las moléculas de pigmento ionizadas.



La ecuación 2.5 modela como una molécula básica constitutiva del pigmento adquiere un estado excitado al absorber un fotón caracterizado por su frecuencia ν . Después de ser excitada la molécula de pigmento, inyecta un electrón en la banda de conducción del semiconductor, adquiriendo la molécula un estado oxidado S^+ , ecuación 2.6. El electrón inyectado fluye a través de la red semiconductor para llegar al contacto posterior y luego a través de un circuito externo, al contraelectrodo de carboncillo vegetal para reducir al mediador redox, ecuación 2.7. Finalmente el electrolito esta nuevamente listo para regenerar al pigmento completando un ciclo.

Por otro lado ya que existe la formación de interfaces TCO/electrolito en el electrodo, el electrolito puede ser regenerado por electrones que ya han sido inyectados en la banda de conducción, lo que provoca un cambio en flujo de electrones neto en el electrodo principal. Este proceso que se lleva acabo en el electrolito y que afecta la eficiencia en las DSSC se modela mediante la siguiente reacción:



Otro principal proceso que se lleva a cabo en una DSSC es la reducción de moléculas de pigmento por una vía alterna. En la ecuación 2.10 muestra como el pigmento en lugar de regenerarse mediante electrones provenientes del electrolito, se regenera mediante electrones que se encuentran en el TiO_2 , lo que perjudica gradualmente a la eficiencia de la celda. En la figura 2.15 se puede apreciar un esquema del principal funcionamiento de una DSSC de Grätzel.

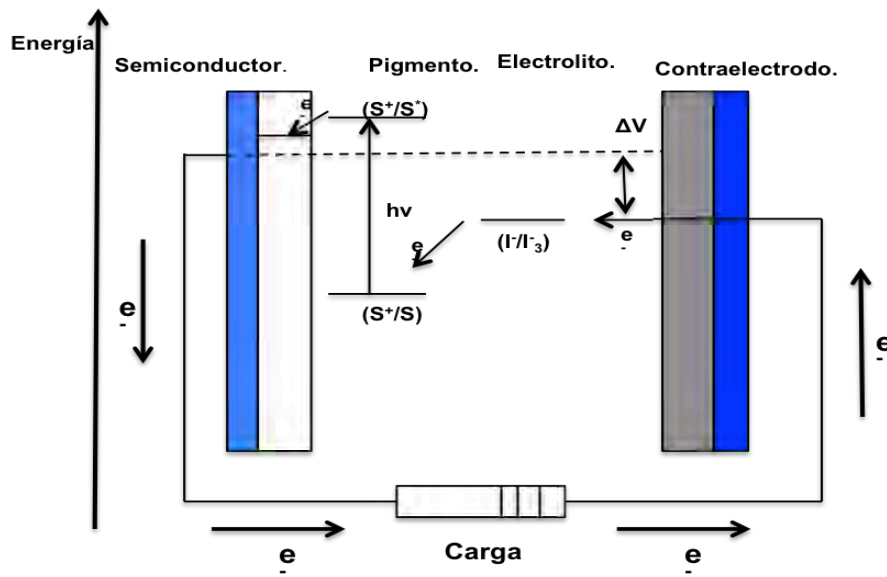
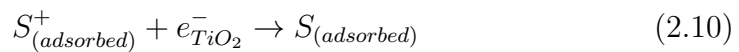


Figura 2.15: Esquema sobre la principal operación de una DSSC [24].

En resumen, un funcionamiento adecuado de una DSSC consta principalmente de la fotogeneración de electrones en las moléculas de pigmento adsorbidas en las moléculas de TiO_2 anatasa, una vez que se han excitado las moléculas de pigmento, los electrones responsables del estado excitado son llevados a la banda de conducción de titania anatasa. Después las moléculas de pigmento son regeneradas por medio del electrolito y éste a su

vez en el contraelectrodo de carboncillo. De acuerdo a los principios físicos debe existir cierta correlación en los estados energéticos en la TiO_2 anatasa como la energía de Fermi E_f , banda gap E_{gap} , banda de conducción E_c con el potencial químico μ_{redox} del par redox en el electrolito; ya que los principales procesos de transferencia de portadores de carga suceden en la interface $TiO_2/pigmento/electrolito$. Para tal motivo, en [25], presenta un estudio sobre la transferencia de portadores en DSSC que emplean como medio de transporte de huecos un par redox I_3^-/I^- . Se establece que bajo iluminación y a circuito abierto, la velocidad de inyección de electrones en el óxido mesoporoso debe ser balanceada por la velocidad neta de transferencia de electrones a los iones I_3^- en la solución y a las moléculas de pigmento oxidadas (por simplicidad se asume que el segundo proceso es despreciable debido a la eficiencia de regeneración de las moléculas de pigmento por I^-). En principio, la transferencia de electrones a iones I_3^- puede ocurrir en la interface entre el óxido nanocristalino y el electrolito o en áreas del ánodo que no quedaron recubiertas con el óxido mesoporoso y están expuestas directamente al electrolito. En ausencia de la transferencia de electrones vía el sustrato del ánodo a iones I_3^- o en las moléculas de pigmento oxidadas al semiconductor mesoporoso, la densidad media de electrones en estado estacionario bajo iluminación a circuito abierto esta determinada por la condición:

$$\frac{dn}{dt} = v_{inj} - v_{br} = 0 \quad (2.11)$$

Aquí v_{inj} y v_{br} son la velocidad global del volumen de la inyección de electrones y la velocidad con la que los electrones realizaron la reacción en sentido opuesto con iones I_3^- , respectivamente. Esto implica que las velocidades de inyección de electrones y de electrones que reaccionan en sentido contrario son constantes en toda la película de TiO_2 . Por un lado la velocidad global de inyección de electrones ($cm^{-3}s^{-1}$) depende de η_{lh} , de la fracción del flujo incidente de fotones (I_0) que son absorbidos por la película mesoporosa sensibilizada y de espesor d , y de la eficiencia de inyección (fracción de electrones fotogenerados que lograron ser inyectados en la banda de conducción de óxido semiconductor) η_{inj} .

$$v_{inj.} = \frac{\eta_h \eta_{inj} I_0}{d} \quad (2.12)$$

Por otro lado, la velocidad de la reacción:



Depende de las concentraciones de los reactantes y de la velocidad constante de transferencia de electrones. Ya que la reacción 2.13 no es un paso elemental, el orden de la reacción con respecto a los reactantes no se define fácilmente a priori. En principio la reacción 2.13 puede ocurrir medio de una ruta de dos posibles. El primer paso elemental es la captura de electrones por I_3^- o I_2^- en equilibrio con I_3^- para formar un ion radical yodo:



Después, existen dos segundos pasos posibles que involucran al ion I_2^- :



Si el primer paso 2.14, es determinante de la velocidad, la reacción será de primer orden en electrones y concentraciones de I_3^- , $v_n = v_{I_3^-} = 1$. Si por otro lado la reacción 2.15 es determinante de la velocidad junto con la reacción 2.14 cerca del equilibrio, el orden de la reacción será $v_n = 2$ y $v_{I_3^-} = 1$; para la reacción en la concentración tanto de electrones como de iones I_3^- . Finalmente si la reacción 2.16 es determinante de la velocidad de reacción, ambos v_n y $v_{I_3^-}$ adquieren el valor de 2.

Bajo el tratamiento que se realiza mediante las ecuaciones anteriores, 2.14-2.16, se establece una velocidad constante de transferencia de electrones a los iones I_3^- y I_2^- . El problema con esta aproximación es que los electrones pueden ser transferido de la banda de conducción (electrones libres) o de estados superficiales localizados en la banda prohibida de energía del óxido. Ya

que se encuentran en niveles que energéticamente son distintos, la velocidad constante para la transferencia de electrones para estos dos tipos de estados no será la misma. Con el fin de obtener un modelo simplificado y capaz de ser probado, la transferencia de electrones vía estados superficiales es despreciado, es decir, solo se tomara en cuenta la transferencia de electrones desde la banda de conducción en reacción en sentido opuesto al deseado. Además se considera que las órdenes de reacción con respecto a los electrones y los iones triyoduro se tomarán como uno: $v_n = v_{I_3^-} = 1$. Bajo ciertas condiciones y adicionalmente la condición de estado estacionario expresado por la ecuación 2.11, implica que en el estado estacionario, la densidad de electrones libres a circuito abierto y bajo iluminación, es una función lineal de la intensidad de la luz [25]:

$$n_c = \frac{\eta_{lh}\eta_{inj}I_0}{k_{br}[I_3^-]d} = \frac{\eta_{lh}\eta_{inj}I_0\tau_0}{d} \quad (2.17)$$

Donde $\tau_0 = \frac{1}{k_{br}[I_3^-]}$ es el tiempo de vida de los portadores en la banda de conducción determinada por la reacción en sentido opuesto con los iones I_3^- .

Medir directamente la densidad electrónica en la banda de conducción resulta difícil. Es por eso que la medida indirecta mas importante de la densidad electrónica en la banda de conducción es el voltaje de circuito abierto V_{oc} . En oscuridad, los electrones en el óxido están en equilibrio con el sistema redox I_3^-/I^- , el cuál se caracteriza por su energía Fermi redox, $E_{F,redox}$. Así, la densidad electrónica en la banda de conducción del oxido en equilibrio esta definida por la diferencia entre la la energía Fermi redox y la energía de la banda de conducción E_c , la cuál es del orden de 1 eV. Si se considera que los electrones se comportan idealmente y sus estados son no-degenerados, la densidad electrónica en equilibrio, $n_{c,eq}$, esta dada por el limite de Boltzmann en la distribución de Fermi-Dirac:

$$n_{c,eq} = N_c \exp\left(\frac{E_c - E_{F,redox}}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

Donde N_c es la densidad de estados en la banda de conducción. Cuando la DSSC es iluminada, los electrones en el óxido mesoporoso dejan de estar en

equilibrio con el sistema redox. Bajo la condición de estados no degenerados, n_c la densidad de electrones libres en la banda de conducción del óxido define el nivel electrónico de quasi-Fermi, ${}_n E_F$.

$$n_c = \exp\left(\frac{E_c - {}_n E_F}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

El voltaje de circuito abierto desarrollado por la DSSC corresponde al cambio en el nivel de Fermi en el óxido bajo iluminación como se muestra en la figura 2.16:

$$qU_{foto.} = {}_n E_F - E_{F,redox} = k_B T \ln\left(\frac{n_c}{n_{c,eq}}\right) \quad (2.20)$$

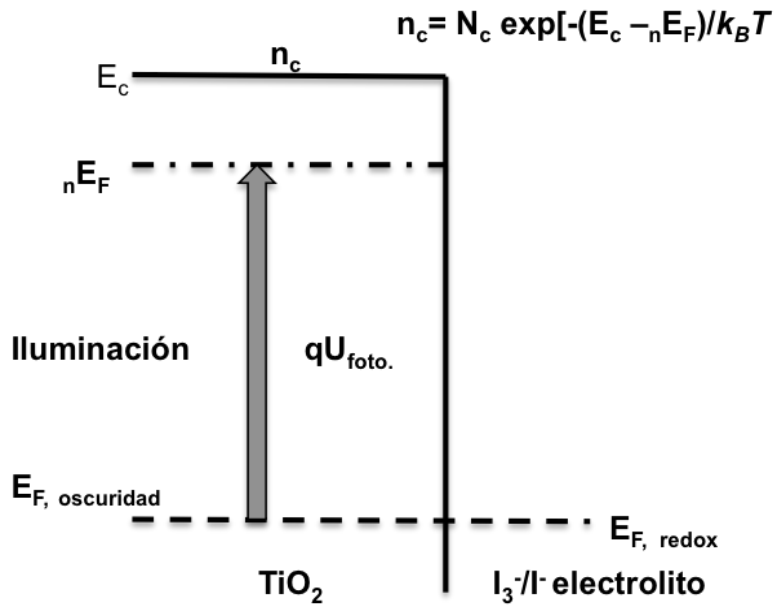


Figura 2.16: Aumento del nivel de Fermi en la DSSC bajo iluminación corresponde a un cambio en la densidad de electrones en la banda de conducción por varios ordenes de magnitud.

Bajo estudios realizados en las DSSC ha quedado claro que la densidad electrónica presente en los dispositivos, a circuito abierto y bajo iluminación,

es tres a cuatro ordenes de magnitud más elevado por lo planteado anteriormente. Los electrones adicionales parecen estar atrapados en niveles de energía localizados en la banda prohibida del óxido. En [25], se propone que dichas trampas de electrones podrían ser debido a defectos en la región de la superficie del óxido mesoporoso, o debido a trampas colombinas originadas por la interacción de electrones con cationes provenientes del electrolito. En [25], se muestra la distribución de energética de los estados de trampa:

$$g [E_t] = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp \left[-\frac{E_c - E_t}{k_B T_0} \right] \quad (2.21)$$

Donde N_t es la densidad total de trampas (típicamente $10^{19} - 10^{20} cm^{-3}$), T_0 es una temperatura característica normalmente mayor a la temperatura ambiente ($T_0 = 600 - 1500 K$). Esto significa que la densidad de trampas electrónica incrementa más lentamente que la densidad electrónica en la banda de conducción cuando el nivel de Fermi se mueve hacia arriba. Asumiendo que los electrones son intercambiados entre los niveles trampa y la banda de conducción, los estados trampa ocupados quedan determinados por la función de distribución Fermi-Dirac. Si el sistema es iluminado cuando permanece en circuito abierto o si el voltaje de polarización directa se incrementa en la oscuridad, el movimiento del nivel cuasi-Fermi electrónico hacia arriba, aumenta la densidad de electrones atrapados por una cantidad Δn_t dada por:

$$\Delta n_t = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}^{luz}(E) g(E) dE - \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD}^{osc.}(E) g(E) dE \quad (2.22)$$

Donde las funciones f_{FD}^{luz} y $f_{FD}^{osc.}$ son las funciones de Fermi-Dirac:

$$\begin{aligned} f_{FD}^{luz} &= \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{E_c - E_{f,redox}}{k_B T} \right]} \\ f_{FD}^{osc.} &= \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{E_c - n E_F}{k_B T} \right]} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Como una aproximación, las dos funciones de Fermi-Dirac pueden ser sustituidas por una función escalón, que sucede cuando $T = 0 K$, resultando así

una expresión más simple:

$$\Delta n_t = \int_{E_{F,redox}}^{E_{F,redox} + nE_F - E_{F,redox}} g(E) dE \quad (2.24)$$

El cambio en las trampas ocupadas Δn_t , se ilustra en la figura 2.17, representado por el área entre la energía Fermi en equilibrio y la energía quasi-Fermi, nE_F .

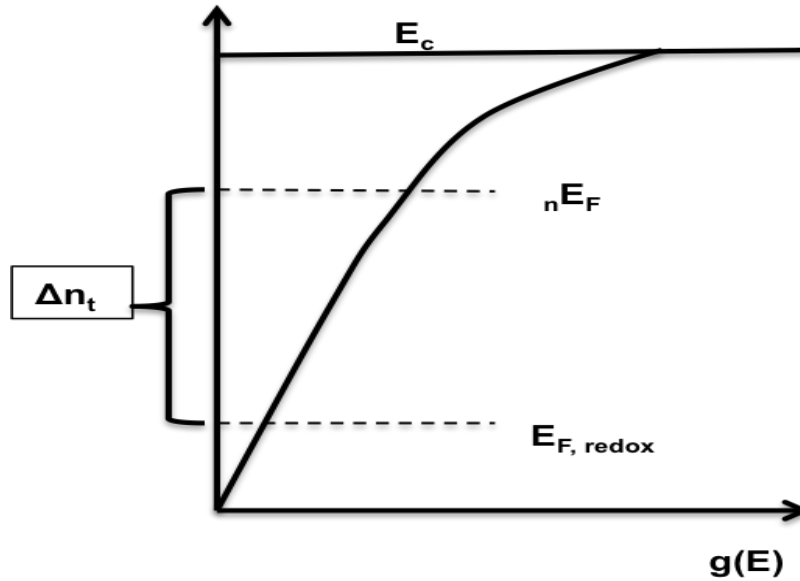


Figura 2.17: La función de densidad de estados trampa, $g(E_t)$.

Trasporte de electrones en una DSSC.

Para comenzar, se establece que el principal medio de transporte es electrónico es difusivo [30] y que además, existen recombinaciones electrónicas en los distintos compuestos químicos presentes en un electrodo elaborado con un algún óxido mesoporoso. La teoría de difusión se basa principalmente en dos ecuaciones que modelan la fenomenología; la ecuación de continuidad y la ecuación constitutiva. La ecuación de continuidad es una ley fundamental

de conservación que relaciona la variación temporal de la densidad numérica, n , con la corriente de partícula macroscópica, J [20]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.25)$$

La ecuación constitutiva no es más que una ecuación fenomenológica (ley de Fick) relacionando al flujo, J , con el gradiente de concentración, n , a través del coeficiente de difusión, D :

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2.26)$$

Combinando las 2.25 y la ecuación 2.26 obtenemos la ecuación fenomenológica de difusión o segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.27)$$

Si se considera existen recombinaciones electrónicas, lo cual provoca una disminución de los electrones en difusión a una velocidad de $k(n-n_0)$, donde k es una constante y n_0 es la concentración electrónica en equilibrio, la ecuación de conservación estará dada por:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} - k(n - n_0) \quad (2.28)$$

Si se asume que el flujo de las especies que reaccionan está dado también por la ecuación 2.26, la ecuación de difusión adopta la forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - k(n - n_0) \quad (2.29)$$

Que es la ecuación de difusión-recombinación usada para la descripción de la difusión de especies iónicas acoplada a una reacción homogénea en sistemas electroquímicos. Para tales fines la ecuación 2.29 se puede escribir en términos del tiempo de vida de los electrones.

$$\tau_n = k^{-1} \quad (2.30)$$

En estado estacionario, el exceso de concentración de electrones en el modelo de difusión-recombinación es determinado por la ecuación:

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{n - n_0}{L_n^2} = 0 \quad (2.31)$$

Donde se ha definido un nuevo parámetro de longitud de difusión $L_n = (D\tau_n)^{\frac{1}{2}}$, en términos del tiempo de vida del electrón. Por otro lado, las condiciones de frontera que complementan la ecuación 2.31 están definidas por las condiciones eléctricas del electrodo, que pueden ser: en corto circuito o condiciones a la frontera de absorción en $x=L$, o en circuito abierto o condiciones a la frontera reflexivas en $x=L$.

En la figura 2.18 se muestra la distribución de la concentración de electrones una vez que han sido inyectados entre el contacto de la red semiconductora porosa y el substrato conductor ($x = 0$), los electrones se difunden y se recombinan en el volumen de la película ($0 < x < L$), si el transporte de los electrones es bloqueado en el otro extremo de la película ($x = L$), donde la condición $J = 0$ permanece, o bien, se establece la condición de frontera reflexiva o de circuito abierto, curva 1:

$$\frac{\partial n}{\partial x} = 0 \quad \text{si } x = L \quad (2.32)$$

Por otra parte, la corriente i en la frontera electrodo/substrato esta dada por:

$$i = -qAD \frac{\partial n}{\partial x} \quad \text{si } x = 0 \quad (2.33)$$

Donde q es la carga elemental y A es el área del electrodo. En un sistema de nanoporos permeado con un electrolito redox, el valor de equilibrio, n_0 , es determinado por el equilibrio de intercambio de electrones en la interfaz óxido/electrolito y el exceso de electrones es bombeado en la película por el sobrepotencial E dando lugar a la concentración superficial electrónica de la interfaz en $x = 0$, en general se puede escribir que [9]:

$$n = n_s = n_0 f(E) \quad \text{si } x = 0 \quad (2.34)$$

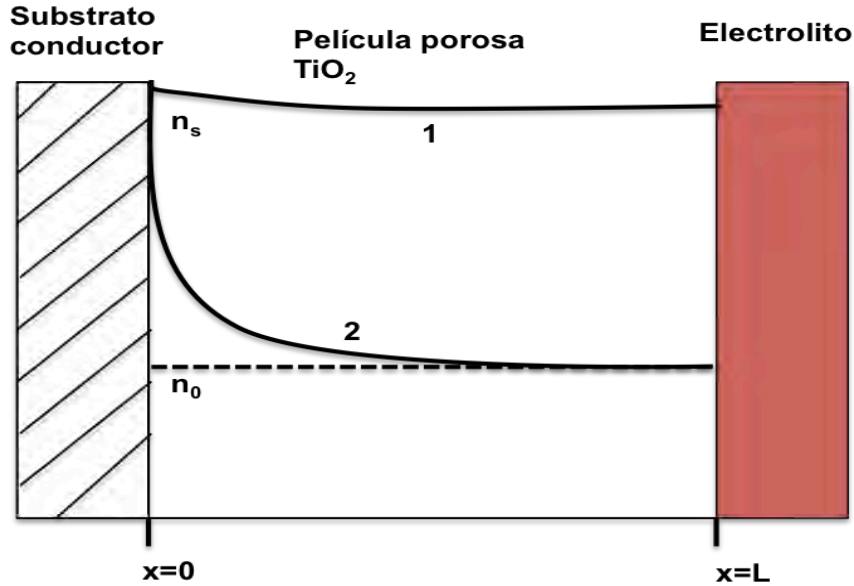


Figura 2.18: Concentración de electrones en película porosa en condiciones de frontera reflexivas 1, y de absorción 2.

Donde n_s es la concentración electrónica en la interfaz substrato/óxido y $f(E)$ esta descrita por la estadística de Boltzmann o expresión de Nernst:

$$f(E) = \exp\left(\frac{qE}{k_B T}\right) \quad (2.35)$$

De las ecuaciones 2.31, 2.33 y 2.35 se obtiene que la distribución electrónica en estado estacionario esta dada por:

$$\bar{n} = n_0 + n_0 [f(\bar{E}) - 1] \left[\cosh\left(\frac{x}{L_n}\right) - \coth\left(\frac{L}{L_n}\right) \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right) \right] \quad (2.36)$$

2.0.5 Técnicas de caracterización.

Para poder estudiar la eficiencia y funcionamiento de las DSSC es necesario contar con modelos de circuitos equivalentes, y determinar los principales parámetros que caracterizan a una celda, tales como: Voltaje de circuito abier-

to V_{oc} , Intensidad de corto circuito I_{sc} , punto de máxima potencia PMP , Potencia máxima Wp , Voltaje máximo, V_{max} , Intensidad de corriente máxima I_{max} , eficiencia η , factor de llenado FF . En [31] se puede encontrar técnicas para el estudio de dichos parámetros en celdas ordinarias, además propone un circuito equivalente para una celda solar de silicio cristalino. Es a partir de la generación de curvas I-V mediante el KEITHLEY MODEL 4200-SCS que se pueden estudiar parámetros como la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje de circuito abierto V_{oc} , V_{max} y I_{max} , y a partir de estos parámetros se puede encontrar otros parámetros característicos. En la figura 2.19 se puede apreciar una curva I-V de una celda solar ordinaria:

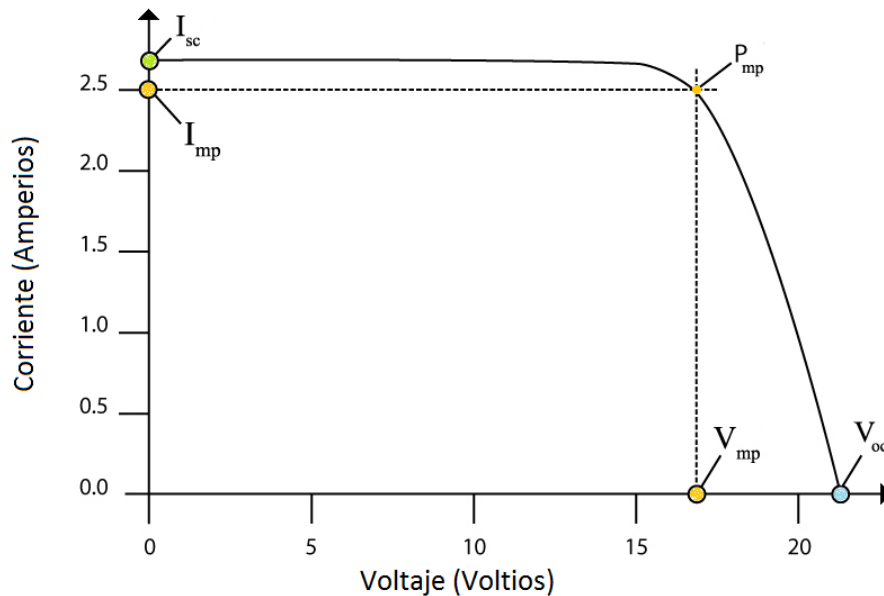


Figura 2.19: Curva I-V de una celda solar ordinaria.

Como se puede apreciar, la potencia máxima está representada por el punto en la curva de coordenadas (V_{max}, I_{max}) que se ubica en el codo de la curva. Y algebraicamente se expresa mediante la ecuación 2.37. También se puede identificar en la curva I-V los valores de los parámetros: I_{sc} que es cuando $V = 0$, y V_{oc} que es cuando $I = 0$. Una vez encontrados los parámetros mencionados anteriormente, se puede hacer la evaluación de FF (factor de llenado) que

esta dado por la ecuación 2.38, dicho parámetro evalúa cuanto difiere una celda real de una celda ideal. Como último para evaluar la eficiencia de una celda η , es a partir de una medición de la potencia total que recibe la celda por parte de la luz y la potencia máxima que puede brindar en forma de energía eléctrica; la eficiencia de una celda solar en general se puede calcular mediante la ecuación 2.39.

$$P_{max} = I_{max}V_{max} \quad (2.37)$$

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (2.38)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.39)$$

En la figura 2.20 se puede observar un circuito equivalente de una celda solar ordinaria, el circuito cuenta con un diodo; que representa la unión tipo n-p con la cuál cuentan las celdas. También está presente un fuente de corriente; que representa los portadores generados por la luz. Como elementos eléctricos del circuito también se cuenta con dos resistencias: r_s (resistencia en serie) que representa la oposición del flujo de portadores carga a través de contactos, pérdidas óhmicas en la superficie frontal de la celda, concentración de impurezas y la profundidad de unión. La resistencia en serie r_s es un parámetro importante porque reduce tanto la corriente de cortocircuito I_{sc} de la célula como su potencia máxima. Idealmente la resistencia en serie debe ser igual a cero $r_s = 0$.

La resistencia r_{sh} o resistencia shunt (deriva) se encuentra en paralelo a la fuente de corriente y al diodo. La resistencia r_{sh} representa la pérdida de portadores en la superficie de la unión n-p. Idealmente la resistencia r_{sh} debe ser muy grande, es decir, $r_{sh} = \infty$.

Para determinar la resistencia r_s se obtienen dos o más curvas I-V a diferentes intensidades, se identifican los puntos de máxima potencia de cada una de las curvas I-V obtenidas, a partir de estos se construye una recta y se determina su pendiente; el inverso de esta será el valor de la resistencia r_s .

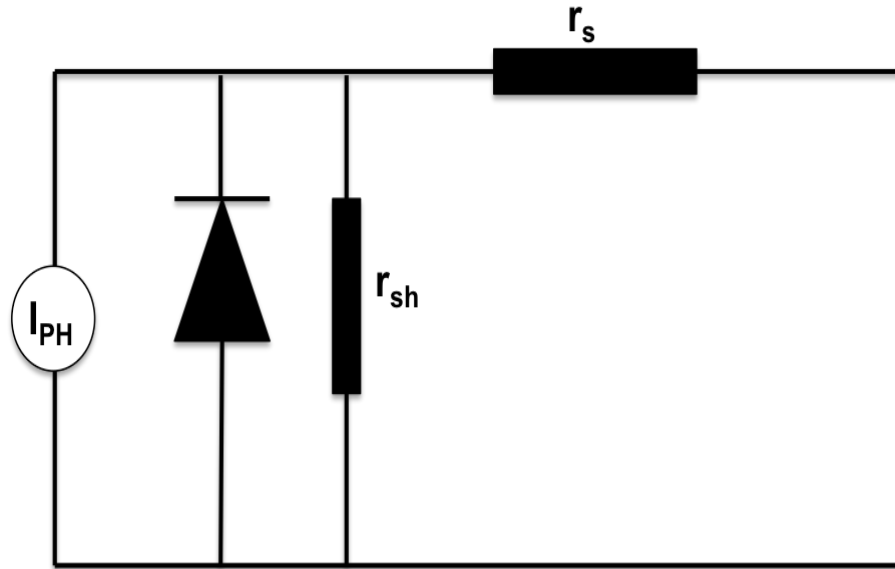


Figura 2.20: Circuito equivalente de una celda solar ordinaria.

$$r_s = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (2.40)$$

La determinación de la resistencia shunt r_{sh} se lleva a cabo mediante una curva *semilog* (I) – $V_{inversa}$. Se realiza mediante un barrido de voltaje en polarización inversa, partiendo desde $V=0$ hasta el valor máximo que soporte la celda antes de su ruptura. La resistencia r_{sh} se calcula como la pendiente de la zona lineal de la curva mencionada.

$$r_{sh} = \frac{\Delta V_{inversa}}{\Delta I} \quad (2.41)$$

Hasta ahora se ha mencionado un criterio que se ha empleado para evaluar los parámetros que caracterizan un modelo de una celda ordinaria. En [1] menciona un modelo para una DSSC construida mediante película de TiO_2 . Se toma la película mesoscópica, como una cadena de nanopartículas de óxido dopada con portadores que provienen de las moléculas constitutivas del algún colorante sensibilizador; dicha cadena se toma como una línea

de transmisión infinita. Para fines prácticos Bisquer [20] propone un circuito equivalente en el que cada molécula se trata como un elemento resistivo acoplado al electrolito a través de la interfaz. Dicha interfaz se modela por un capacitor (C) conectado en paralelo con la resistencia (r_{ct}) para la transferencia de electrones interfacial. La r_s en este caso representa la resistencia de los portadores a propagarse a través de la película de TiO_2 . Los puntos rojos son cationes del electrolito Figura 2.21.

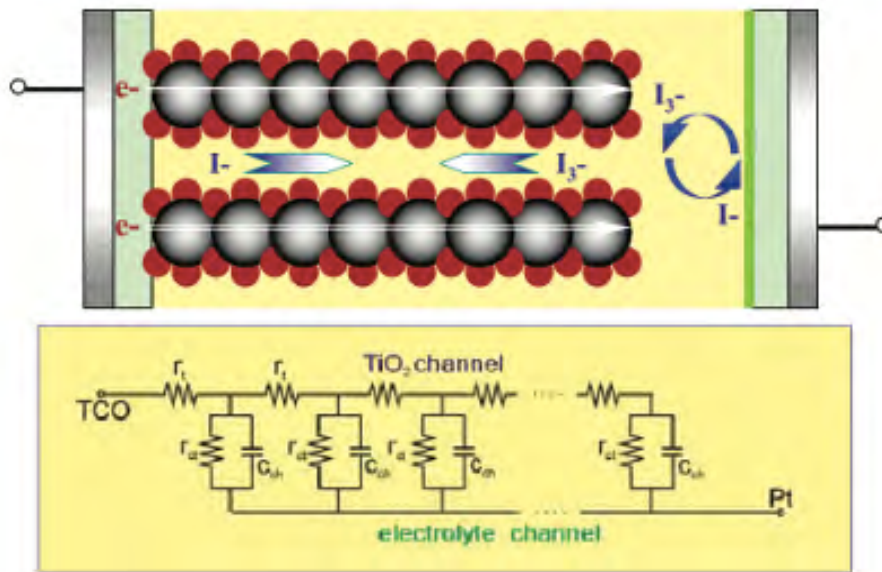


Figura 2.21: Modelo de cadena de partículas para la película de TiO_2 en una DSSC [1].

Derivación de modelos de impedancia.

De acuerdo con lo establecido anteriormente para el estado estacionario de la concentración de electrones, \bar{n} , y si se impone una pequeña amplitud de señal oscilatoria de voltaje, denotada por un tilde, la concentración electrónica oscilará de igual manera: $n = \bar{n} + \tilde{n}$ y $J = \bar{J} + \tilde{J}$. Las ecuaciones de difusión-recombinación 2.26 y 2.28 quedan establecidas entonces de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} &= -\frac{\partial \tilde{J}}{\partial x} - k\tilde{n} \\ \tilde{J} &= -D\frac{\partial \tilde{n}}{\partial x}\end{aligned}\tag{2.42}$$

Ahora con el fin de simplificar las ecuaciones y obtener a cambio las cantidades moduladas en AC (en la frecuencia ω), se aplica la transformada de Laplace $\mathcal{L}[\tilde{n}] = C(s)$ y $\mathcal{L}[\tilde{J}] = j(s)$ donde $s = i\omega$ es la variable de Laplace y $\omega = 2\pi f$, la frecuencia angular. Las transformadas dan las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}(s + k)C &= -\frac{\partial j}{\partial x} \\ j &= -D\frac{\partial C}{\partial x}\end{aligned}\tag{2.43}$$

Dando lugar así a la nueva ecuación de difusión-recombinación:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{1}{(\lambda(s))^2} C = 0\tag{2.44}$$

Donde se ha definido un nuevo parámetro de longitud de difusión en términos de la frecuencia característica de difusión en una película delgada $\omega_d = \frac{D}{L^2}$ como:

$$\lambda(s) = \left(\frac{\omega_d}{s + k} \right)^{\frac{1}{2}} L\tag{2.45}$$

De acuerdo con J. Bisquert en [9], en el límite de inyección ($x = 0$), figura 1.19), tanto el potencial AC como la corriente pueden estar relacionados con la concentración oscilante. La modulación de la concentración por el voltaje externo viene dada por:

$$\tilde{E} = \frac{d\bar{E}}{d\tilde{n}} \tilde{n} \quad \text{si } x = 0\tag{2.46}$$

y usando la ecuación 2.34,

$$\tilde{E} = \frac{1}{n_0 f'(E)} \tilde{n} \quad \text{si } x = 0\tag{2.47}$$

Y por medio de la ecuación 2.33 se obtienen que corriente AC se expresa como:

$$\tilde{i} = -qAD \frac{\partial \tilde{n}}{\partial x} \quad \text{si } x = 0 \quad (2.48)$$

por medio de la definición de impedancia, [32]:

$$Z(s) = \frac{U(s)}{I(s)} \quad (2.49)$$

donde:

$$U(s) = \mathcal{L} [\tilde{E}] \quad (2.50)$$

$$I(s) = \mathcal{L} [\tilde{i}]$$

Usando al ecuaciones 2.47 y 2.48 se obtiene que la impedancia esta dada por:

$$Z(s) = R_W \frac{D}{L} \frac{C(s)}{j(s)} \quad \text{si } x = 0 \quad (2.51)$$

Que resolviendo la ecuación 2.44 se obtiene una expresión con condiciones a la frontera de circuito abierto para la impedancia:

$$Z = \left(\frac{R_w R_k}{1 + i \frac{\omega}{\omega_k}} \right)^{\frac{1}{2}} \coth \left[\left(\frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + i \frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.52)$$

y con condiciones de corto circuito:

$$Z = \left(\frac{R_w R_k}{1 + i \frac{\omega}{\omega_k}} \right)^{\frac{1}{2}} \tanh \left[\left(\frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + i \frac{\omega_k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.53)$$

donde se ha definido $\omega_k = k$ la velocidad de reacción y una resistencia de difusión:

$$R_W = \frac{L}{qADn_0 f'(\bar{E})} \quad (2.54)$$

o bien si se tiene en cuenta que:

$$f'(E) = \frac{q}{k_B T} f(E) \quad (2.55)$$

se puede reescribir la definición de resistencia de difusión:

$$R_W = \frac{k_B T L}{q^2 A D n_s} = \frac{L}{A \sigma_s} \quad (2.56)$$

Donde es la conductividad de la frontera. Además, se puede definir la capacitancia de difusión o capacitancia de la banda de conducción como:

$$C_f = \frac{1}{R_W \omega_d} \quad (2.57)$$

También se puede obtener una definición de resistencia de corriente directa DC, tomando en cuenta la expresión para estado estacionario de los electrones 2.36 y la definición para corriente en el estado estacionario en $x = 0$, 2.33, se tiene que la corriente DC esta dada por:

$$\bar{i} = \frac{q A D n_o}{L_n} [f(\bar{E}) - 1] \tanh(L/L_n) \quad (2.58)$$

y por lo tanto la resistencia DC, estará dada por $\frac{d\bar{E}}{d\bar{i}} = R_{DC}$:

$$R_{DC} = \frac{L_n \coth\left(\frac{L}{L_n}\right)}{L} R_W \quad (2.59)$$

en condiciones a la frontera de circuito abierto, mientras que condiciones a la frontera de corto circuito se tiene que:

$$R_{DC} = \frac{L_n \tanh\left(\frac{L}{L_n}\right)}{L} R_W \quad (2.60)$$

Por último, la resistencia R_k esta asociada a las perdidas introducidas en el sistema debido a las reacciones homogéneas o procesos de recombinación:

$$R_k = \frac{\omega_d}{\omega_k} R_W \quad (2.61)$$

Como se puede apreciar en el desarrollo del modelo de difusión-recombinación, el proceso de transporte de carga en una película delgada de TiO_2 en contacto con un substrato conductor en un extremo $x = 0$ y en el otro extremo $x = L$, en contacto con un electrolito de cierta conductividad conocida $\sigma_{elect.}$; tiene asociada una impedancia que depende de ciertos parámetros de construcción del electrodo (espesor L y área A de la película delgada de TiO_2), así como concentraciones de productos reactantes (concentración de especies Red-Ox) y por supuesto de la frecuencia ω de una pequeña señal de entrada. Dado que tiene una función de impedancia asociada es posible asociar también un circuito equivalente según [32], al proceso de transporte de carga en el electrodo en condiciones circuito abierto (OC) o corto circuito (SC). En [33] J. Bisquert y colaboradores proponen el modelo de una línea de transmisión asociada al transporte de carga a través de dos fases y de la interfaz entre estas mismas, figura 2.22.

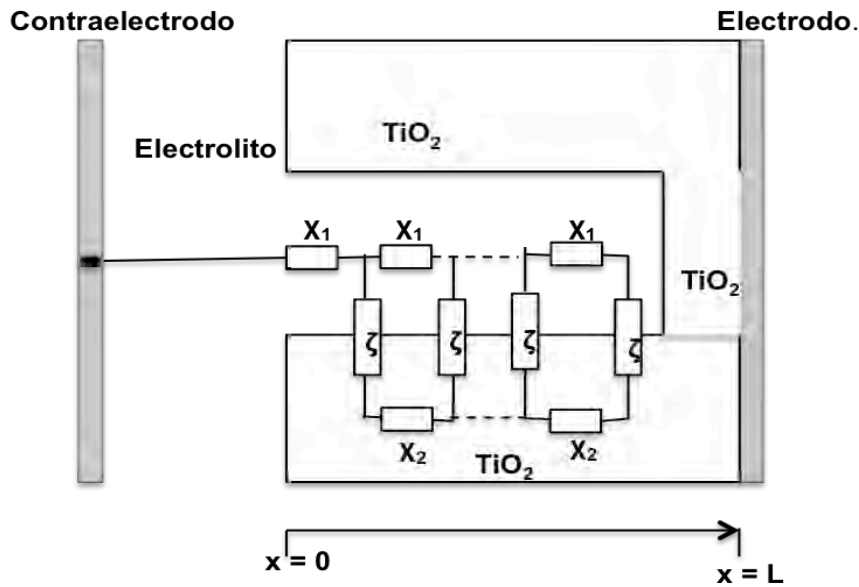


Figura 2.22: Esquema microscópico del modelo de línea de transmisión en la interfaz de un poro en TiO_2 (geometría cilíndrica) y electrolito [32].

Como se puede ver en la figura 2.22, el circuito equivalente que describe las características esenciales del transporte eléctrico a lo largo de cada fase y del intercambio de carga a través de interfaz ¹[34]. Entonces la carga puede fluir a lo largo de cada medio, las corrientes resultantes de AC se denominarán como \tilde{i}_1 y \tilde{i}_2 (denotando que el camino 1 es el electrolito y el camino 2 el óxido semiconductor), dichas corrientes fluyen en dirección x del esquema de la figura 2.22, es decir, ambas corrientes son paralelas a la interfaz como se muestra en al figura 2.23. Además la corriente puede fluir en la dirección a la interfaz debido a las reacciones electroquímicas y/o carga capacitiva. Por lo tanto se establece la constricción $\tilde{i}_T = \tilde{i}_1 + \tilde{i}_2$, la corriente total es independiente de la posición. De acuerdo con esa descripción de distribución de corriente eléctrica, el circuito equivalente se bifurca en cada punto de cada medio en un elemento que continúa en el mismo medio, χ_1 o χ_2 , y otro elemento ζ , que cruza la interfaz. Los elementos χ_1 y χ_2 describen una caída óhmica local en cada punto de los canales, de transporte que depende principalmente de las propiedades conductoras del material, mientras que el elemento ζ el intercambio de carga eléctrica en la interfase debido a las corrientes farádicas y la polarización en la superficie de los poros. Por lo tanto las cantidades χ_1 y χ_2 son impedancias por unidad (Ωm^{-1}) correspondiente a toda el área A, mientras que ζ es impedancia longitud (Ωm).

¹Este modelo supone que la contribución dominante a la corriente es impulsada por el campo eléctrico en lugar de difusiva. Ahora la estructura porosa da lugar a la propagación de la corriente eléctrica en varias direcciones.

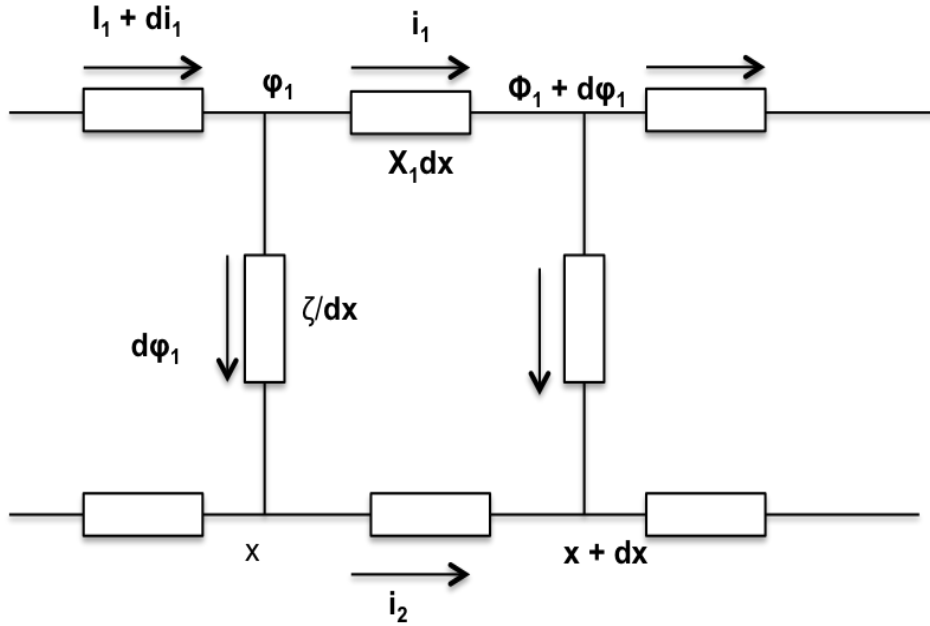


Figura 2.23: Variación local del potencial y la corriente AC en una línea de transmisión.

Observando el circuito desarrollado en la figura 2.23 y aplicando la teoría clásica de electrodos porosos (el transporte en la fase más resistiva es impulsado por el gradiente del potencial eléctrico $\tilde{\phi}_{k=1,2}$) se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{\partial \tilde{\phi}_k}{\partial x} = -\chi_k \tilde{i}_k \quad k = 1, 2. \quad (2.62)$$

Que es la simple aplicación de la ley de Ohm en ambos canales. Como se discute con detalle en [35], esto corresponde a seleccionar el término de deriva en el potencial electroquímico. Por otro lado, ζ determina el flujo de corriente eléctrica en la pared de un poro inundado, que es impulsado por diferencia de potencial entre las dos fases $\phi_2 - \phi_1$ por lo que se asume que:

$$\frac{\partial \tilde{i}_1}{\partial x} = \frac{1}{\zeta} (\phi_2 - \phi_1) \quad (2.63)$$

Bajo la suposición de que la mayoría de las partículas están interconec-

tadas entre si (esto se logra bajo ciertas temperaturas de incineración de la película de TiO_2 [26, 11]) en [12] se indica que existe una caída de potencial la interfaz substrato/ TiO_2 lo que podría representar la resistencia χ_2 y asociado a $d\phi_2 \approx 0$ en condiciones de iluminación. Para el caso de un poro inundado de electrolito exhibe una resistencia $\chi_1 = r_1$ que depende de la conductividad del electrolito $\sigma_{elect.}$. Para el caso de la cantidad ζ , su valor se establece por medio del tipo de fenómenos que se deseen considerar en la interfaz, con el fin de empatar con la idea formulada por el modelo anterior, por lo que se propone un modelo donde se llevan reacciones interfaciales por medio de una resistencia a la transferencia de carga en paralelo a una capacitancia c_3 figura 2.24.

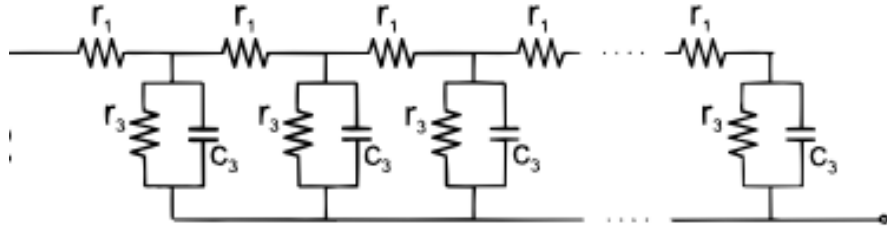


Figura 2.24: Modelo de línea de transmisión para la impedancia de electrodos porosos.

Por lo que la impedancia ζ esta dada por:

$$\zeta = \frac{r_3}{1 + ir_3c_3\omega} \quad (2.64)$$

Donde cada parámetro resistivo que determinado por:

$$\begin{aligned} R_1 &= Lr_1 \\ C_3 &= Lc_3 \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$R_3 = r_3/L$$

entre otros parámetros interesantes se encuentra la frecuencia relacionada

con la finitud del tamaño de la película:

$$\omega_L = \frac{1}{L^2 r_1 c_3} \quad (2.66)$$

y la frecuencia asociada a los procesos de reacciones en la interfaz:

$$\omega_3 = \frac{1}{R_3 C_3} = \frac{1}{r_3 c_3} \quad (2.67)$$

Considerando que la impedancia esta definida de la siguiente manera, más la condición a la frontera:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{\tilde{\phi}(0)}{\tilde{i}_1(0)} && \text{Impedancia.} \\ \tilde{i}_1(L) &= 0 && C.F. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Se puede encontrar por medio de las ecuaciones 2.62 y 2.63 que la impedancia esta dada por:

$$Z = \left(\frac{R_1 R_3}{1 + i \frac{\omega}{\omega_3}} \right) \coth \left[\left(\frac{\omega_3}{\omega_L} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_3} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.69)$$

Que corresponde precisamente a la impedancia descrita por la ecuación 2.52, que es la impedancia en condiciones SC. Además $\omega_k = \omega_3$ y $\omega_L = \omega_d$. Mediante dicha argumentación, queda demostrado que es posible asociar uno o varios circuitos equivalente a sistema de difusión-recombinación. Pueden ser varios circuitos que intenten representar el sistema, la variación entre cada uno de ellos reside en la complejidad de se desee manejar o los procesos que se deseen tomar en cuenta en el sistema [36, 37]. En [33] Bisquert, lleva un poco mas allá el problema, realizando un circuito equivalente más detallado al agregar elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitores de ordinarios figura 2.25:

$$Z = \frac{1}{Q} (i\omega)^{-\beta} \quad 0 < \beta < 1 \quad (2.70)$$

donde Q tiene unidades de $F s^{n-1}$.

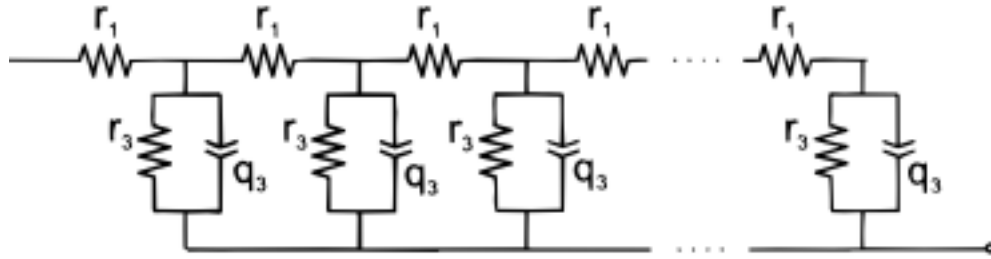


Figura 2.25: Modelo de línea de transmisión para la impedancia de electrodos porosos. sustitución de capacitores por CPE.

Por lo tanto si se considera el electrodo de una DSSC como un sistema de difusión -recombinación, tendrá un circuito asociado que responderá de una manera característica a un barrido de señales, es decir, es posible aplicar la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a dicho sistema. En el procedimiento experimental más comúnmente empleado, se aplica una señal pequeña de voltaje (V) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias (ω). Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial- tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina «espectro de impedancias» [36].

Por ejemplo, si se toma en cuenta una señal de voltaje $V(t)$ a través de un resistor R y capacitor C en serie la caída de potencial a través de ellos será según la notación de fasores:

$$V = V_R + V_c = I (R - j\chi_C) \quad (2.71)$$

donde $\chi_c = 1/\omega C$ y $j = \sqrt{-1}$. O bien se puede escribir que:

$$V = IZ \quad (2.72)$$

donde $Z = (R - j\chi_C)$ es la impedancia y su ángulo de fase esta dado por:

$$\tan \phi = \frac{\chi_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.73)$$

Lo descrito se puede apreciar en la figura 2.26. En la técnica de EIS se llevan acabo distintos diagramas que brindan información sobre los distintos componentes de los circuitos equivalentes. Un diagrama comúnmente empleado es el diagrama de Nyqvist, el cuál consiste en graficar menos la parte imaginaria de la impedancia contra la parte real $-Im(Z(\omega))$ vs $Re(Z(\omega))$ para distintas frecuencias.

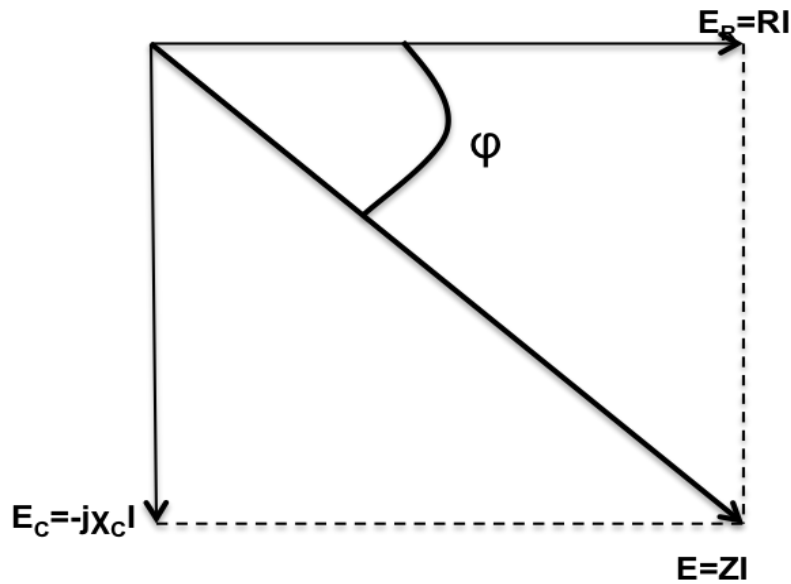


Figura 2.26: Diagrama de la impedancia en el plano complejo para una frecuencia dada.

Por ejemplo el diagrama de Nyqvist de un circuito que consta de una resistencia $R = 100.3124\Omega$ y un capacitor $C = 19.9\mu F$ en serie está dado en la figura 2.27. El diagrama se ha obtenido por medio de un barrido de frecuencia de 30000 Hz a 0.9 Hz y una amplitud de señal de 7mV, y se empleó el equipo ACM instruments GillAC 1144.

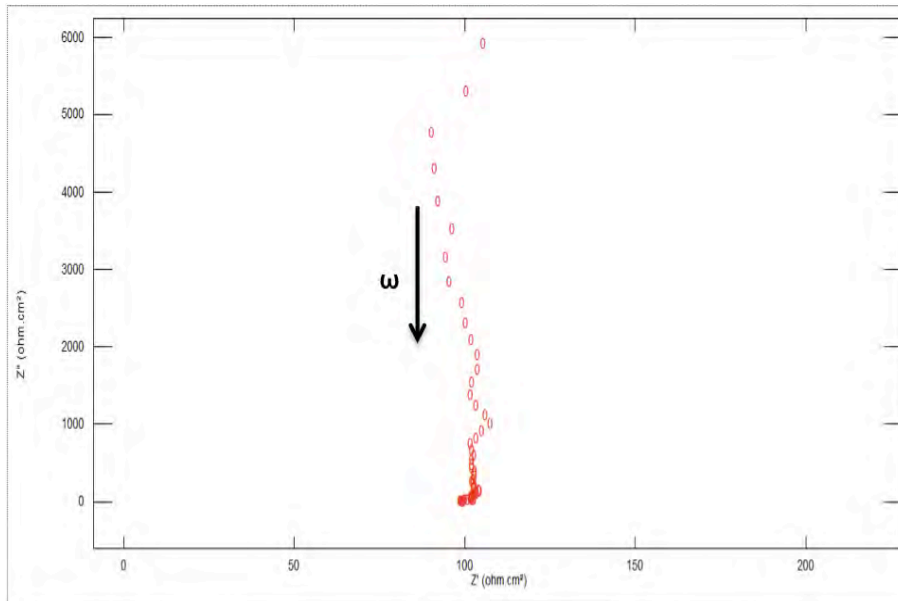


Figura 2.27: Diagrama de Nyquist para un circuito de una resistencia R en serie y un capacitor C .

Ahora en la figura 2.28 se observa un diagrama de Nyquist de un circuito un poco más complejo, una resistencia $R_{sol} = 100.31\Omega$ en serie a un circuito que consta de una resistencia $R = 10\Omega$ que está en paralelo a un capacitor $C = 9.9\mu F$ y se ha realizado un barrido de frecuencias de $30000Hz$ a $0.5Hz$.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son figura 2.29 2.30:

- Logaritmo base 10 del modulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Angulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia.

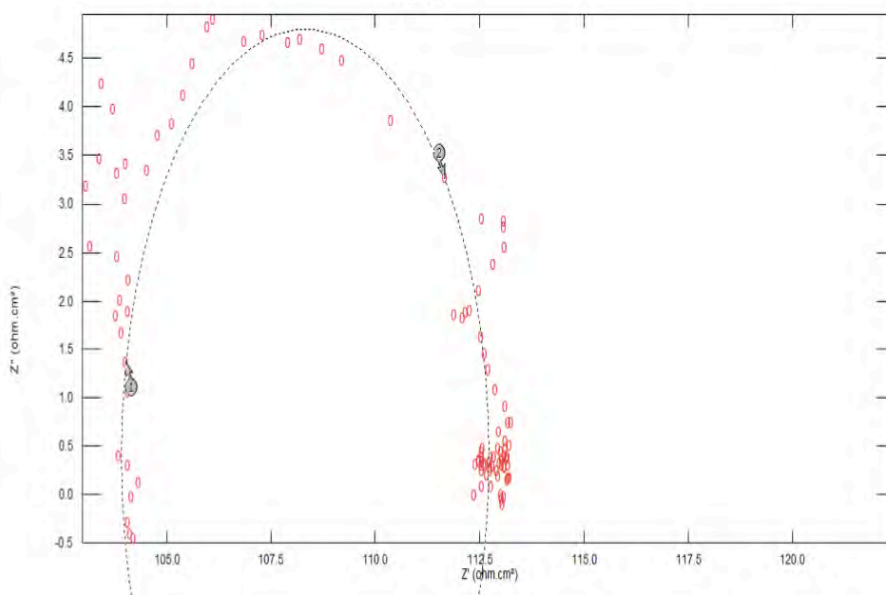


Figura 2.28: Diagrama de Nyquist para un circuito de una resistencia R_{sol} en serie a un circuito formado por una resistencia R y un capacitor C en paralelo.

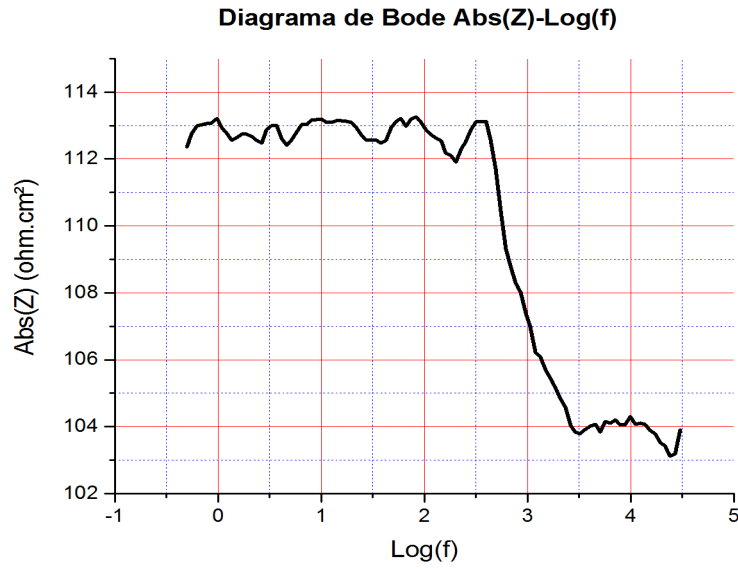


Figura 2.29: Diagrama de Bode para el mismo circuito para el que se han obtenido anteriormente el diagrama de Nyqvist.

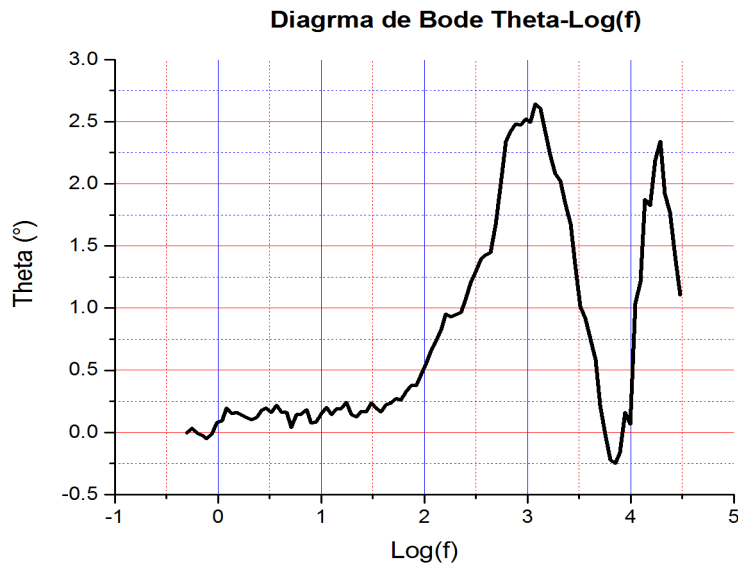


Figura 2.30: Diagrama de Bode ángulo de fase ϕ vs $\log_{10}(f)$ para el mismo circuito.

Capítulo 3

Desarrollo experimental.

3.1 Objetivos.

- Construir varias DSSC mediante diferentes pigmento orgánicos y determinar el pigmento de mayor eficiencia.
- Elaborar una DSSC a partir de dos pigmentos (agregados por separado). Analizar la DSSC mediante las técnicas mencionadas para obtener sus parámetros característicos.
- Realizar pruebas de espectroscopía de impedancia en las diferentes DSSC elaboradas; obtener diagramas de Nyqvist y Bode. Esto con el fin de obtener parámetros de la parte real e imaginaria de la impedancia y admitancia (Resistencias, Capacitancias) que sirven para obtener un modelo de circuito eléctrico equivalente de una DSSC.
- Realizar variaciones en algunos parámetros físicos: construcción de diferentes DSSC de película de TiO_2 de diferentes grosores y con el pigmento de mayor eficiencia, obtener una curva de: espesor de película contra el total de portadores generados mediante un pulso de luz (1 segundo oscuridad-8 segundos de luz-1 segundo de oscuridad) incidente sobre las diferentes DSSC (curva $L - n_e$). Así como la construcción de diferentes DSSC variando el tiempo de adsorción del pigmento, obte-

ner una curva de: tiempo de adsorción del pigmento contra la cantidad total de portadores generados mediante un pulso de luz 1-8-1 incidente sobre las DSSC ($n_e - t_{ads.}$).

- Determinar la relación no-lineal entre los parámetros físicos de una DSSC y los parámetros eléctricos.

3.2 Trabajo experimental.

3.2.1 Construcción de una DSSC tipo tándem.

Una DSSC tipo tándem es básicamente una celda solar de capa delgada formada por disposiciones en sándwich de dos electrodos de óxidos transparentes conductores (TCO). En una DSSC se distingue un electrodo del otro (contraelectrodo) por los procesos que se llevan a cabo en cada uno y que sirven para el funcionamiento adecuado de la DSSC.

Electrodo.

El electrodo consta principalmente de una película delgada ($10\mu m - 70\mu m$) depositada en un TCO. Dicha película puede ser de distintos tipos de óxidos semiconductores como TiO_2 anatasa ZnO, etc. Para este trabajo se ha empleado TiO_2 anatasa nanoestructurado. Para hacer sensible a la luz dicha película de TiO_2 anatasa es impregnada con algún pigmento altamente sensible a la luz y buena adherencia a las moléculas de Ti (IV). En este caso se han empleado pigmentos orgánicos como Acido Carmínico extraído de la grana cochinilla o *Dactylopius coccus*, -caroteno sintético adquirido en Sigma-Aldrich y Cis-bixin y Norbixin carotenoides extraídos de las semillas de una planta de nombre científico Bixa Orellana, comúnmente conocida en México como Achiote. Otro elemento empleado en la construcción de un electrodo es un electrolito, que consta básicamente de un par redox $3I^-/I_3^-$ que funciona como regenerador del pigmento y conductor de iones o cargas (huecos, y electrones).

Contraelectrodo.

El contraelectrodo consta principalmente de una película delgada de algún material altamente portador de electrones, metales como platino, plata, oro, etc. Esto con el fin de reducir los iones de I^{-3} en iones I^{-} y poder ser reutilizados en la regeneración del pigmento una vez más. Para este trabajo se ha empleado una película delgada de carbón vegetal tamizado a $74\mu m$.

Depósito de Película de TiO_2 en TCO.**Material.**

- TiO_2 anatasa Sigma Aldrich al 97.7 % y un tamaño de partícula $< 25nm$.
- ITO (vidrio con película transparente conductora o TCO). Sigma Aldrich (70 -100) Ω /
- Acido acético glacial al 99.90 %
- Cinta adhesiva de $10\mu m$ a $18\mu m$.
- Agitador de vidrio.
- Vaso precipitado de 10 ml.
- Vaso precipitado de 50 ml.
- Pipeta 2 ± 0.02 ml
- Sonificador BRANSON 2570.
- Parrilla para calentar OVAN rango ($0^{\circ}C-300^{\circ}C$)
- Báscula sartorius BL 210S.

Preparación de TCO ITO.

La técnica empleada para depositar la película de TiO_2 es la técnica de Dr. Blade. Después de identificar la superficie conductora del ITO, la técnica consiste en realizar un pequeño marco en un ITO con ayuda de una cinta adhesiva tal y como se muestra en la figura 3.1.



Figura 3.1: Construcción de marco de cintas adhesivas.

En la figura 3.1 se observa que la cinta colocada en las partes más largas del ITO, se adhieren una franja mas angosta que la cinta en colocada en el lado más corto del ITO, esto debido a que las primeras sólo servirán para establecer el espesor de la película y la última servirá para establecer el espesor de la película y además para dejar una área adecuada del ITO descubierta y establecer contacto eléctrico.

Preparación de solución para el deposito de la película de TiO_2 .

Mediante la báscula se pesan 0.2 g de TiO_2 anatasa en un vaso precipitado de 50 ml. Después, por medio de la pipeta agregar 0.6ml de ácido acético

glacial al vaso de 50 ml que contiene la titania fase anatasa. Agitar con el agitador de vidrio hasta obtener una mezcla uniforme. Después se pone a sonificar alrededor de 5 min. Una vez obtenida la solución deberá ser vertida al interior del marco creado con cinta adhesiva en la superficie conductora del ITO, figura 3.2.

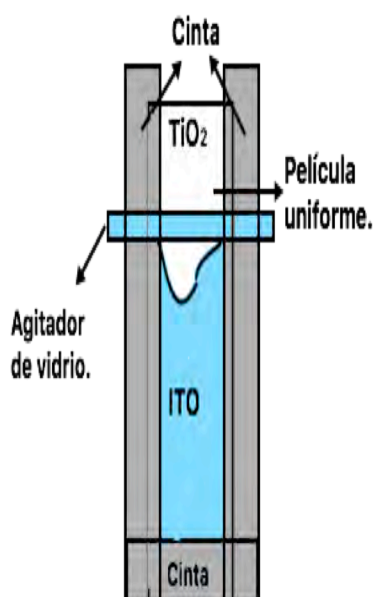


Figura 3.2: Extendido de solución de TiO_2 + ácido acético para la formación de la película uniforme mediante técnica de Dr. Blade.

Enseguida se hace pasar un agitador de vidrio encima de todo el marco de cinta adhesiva para remover el excedente de la solución de TiO_2 y así obtener una película uniforme, figura 3.3. Después de depositar la película en la parte conductora del ITO se realiza un tratamiento térmico a $350^\circ C$ durante 30 min, para asegurar un contacto entre las moléculas de TiO_2 . Una vez que la película se incinera y enfría estará lista para ser impregnada por algún pigmento y ser sensibilizada a la luz.

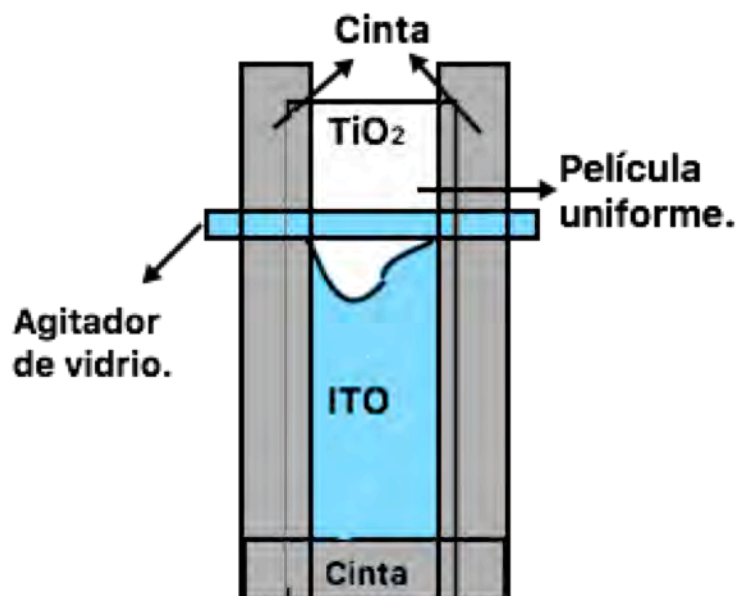


Figura 3.3: Extendido de solución de TiO_2 + ácido acético para la formación de la película uniforme mediante técnica de Dr. Blade

Extracción de pigmentos.

Para la sensibilización de las películas de TiO_2 se han obtenido tres diferentes pigmentos que se aplican 24h antes de realizar mediciones.

Extracción Cis-bixin y Norbixin.

Material.

- Semillas de Bixa Orellana (Achiote.)
- Mortero
- Báscula sartorius BL 210S.
- Acetil acetona. Sigma Aldrich 99%.
- Vaso precipitado de 50 ml.

- Barra magnética de agitación.
- Parrilla de agitación OVAN.
- Sonificador BRANSON 2510.
- Embudo de vidrio.
- Probeta de 10 ±0.1 ml
- Papel filtro Whatman calibre 1.

Preparación.

Moler semillas de Bixa Orellana en mortero para obtener 1.3 g de polvo de semilla y depositarlo en vaso precipitado de 50 ml. Después, agregar 6 ml de acetil acetona Sigma Aldrich 99%, agitar en parrilla de agitación mediante barra magnética de agitación durante 10 min. Después sonicar la solución durante 5 minutos para después filtrar con ayuda del embudo de vidrio, un cono de papel filtro Whatman calibre 1 y una probeta.

Extracción de pigmento Ácido Carmínico.

Material.

- Grana cochinilla seca.
- Alumbre al 90 %.
- Ácido cítrico al 95% (grado alimenticio).
- Acetil acetona Sigma Aldrich 99%
- Barra magnética agitadora
- Parrilla para calentar y agitar.
- Báscula sartorius BL 210S.
- Papel filtro comercial.

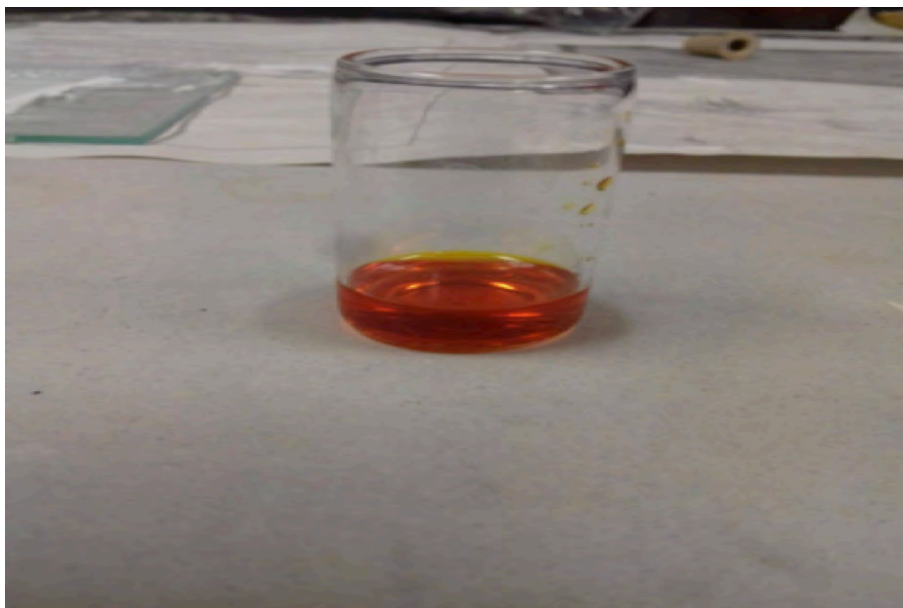


Figura 3.4: Pigmento Cis-bixin-Norbixin.

- 2 Vasos precipitados de 50 ml.
- 1 vaso de 10 ml.
- Pipeta 2 ml.
- Embudo de vidrio.
- Probeta de 10 ± 0.1 ml.

Preparación.

Moler grana cochinilla en mortero para obtener 0.5 gr de polvo de grana cochinilla y depositarla en vaso precipitado de 50 ml. Hidratar el polvo de grana cochinilla con 8 ml de agua destilada durante 24h. Pesar 0.25 g de alumbre al 90 % y depositar en vaso precipitado de 50 ml, después pesar .035 g de ácido cítrico a 95 % y depositarlo en el vaso precipitado de 50 ml. Calentar 20 ml de acetil acetona Sigma Aldrich 99 %. Agregar 4ml de acetil acetona al Alumbre y ácido cítrico en el vaso de 50 ml; el resto del

acetil acetona (16 ml) caliente se agrega a la solución de grana cochinilla hidratada. Calentar y agitar en parrilla hasta obtener anillo de vapor en vaso precipitado. Después se filtra por medio del embudo de vidrio, el papel filtro y la probeta. Nuevamente se vuelve a calentar hasta hervir y por último se afora a 20 ml en algún recipiente opaco para proteger el color.



Figura 3.5: Pigmento Acido Carmínico

Extracción de pigmento β -caroteno.

Material.

- β -caroteno Sigma Aldrich 93 %.
- Báscula sartorius BL 210S.
- Vaso precipitado 50 ml.
- Barra magnética agitadora .
- Parrilla para calentar y agitar.
- Alumbre al 90%.
- Ácido Cítrico al 95%.
- Acetil acetona Sigma Aldrich 99%.

Preparación.

Pesar 0.01 g de β -caroteno y depositarlo en vaso precipitado de 50 ml. Agregar 0.005 g alumbre, después agregar 0.009 g de ácido cítrico. Adicionar 10 ml de acetil acetona Sigma Aldrich para después calentar y agitar hasta obtener mezcla transparente.



Figura 3.6: Figure 6. Pigmento β -caroteno.

Síntesis del electrolito.**Material.**

- 2 vasos precipitados de 50 ml.
- Probeta de 10 ± 0.1 ml
- Báscula sartorius BL 210S.
- Barra magnética agitadora.

- Parrilla para agitar.
- 3-Metoxypionitrilo Sigma Aldrich 98 %.
- Acetonitrilo, anhídrido Sigma Aldrich al 99.8 %.
- Ioduro Sigma Aldrich 99.99%
- Ioduro de Litio Sigma Aldrich al 99.9 %.

Preparación.

Pesar 0.128g de Ioduro (I₂) Sigma Aldrich y depositarlo en el vaso precipitado de 50 ml, agregar 10 ml de acetonitrilo Sigma Aldrich y agitar durante 15 min. Después, en otro vaso de 50 ml pesar 0.15 g de Ioduro de litio y agregar 0.5 ml de 3-metoxypionitrilo sigma Aldrich, agregar ésta última solución a la solución obtenida anteriormente y agitar durante 9 min. Guardar en vaso cubierto con papel aluminio.

Depósito de película de carboncillo vegetal.

Material.

- Carbón vegetal.
- Tamiz 74 μ m.
- ITO (vidrio con película transparente conductora o TCO). Sigma Aldrich (70 -100) Ω /
- Cinta adhesiva diurex.
- Etanol grado analítico JT-BAKER.
- Agitador de vidrio.
- Mortero.
- Vaso precipitado de 10 ml.

Preparación.

Se emplea la misma técnica usada para depositar la película de TiO_2 , la técnica de Dr. Blade. Se realiza un marco alrededor un ITO en su lado conductor con ayuda de la cinta adhesiva. Figura 3.7.

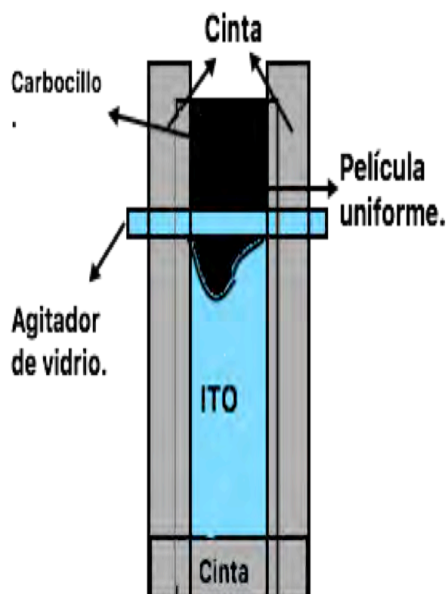


Figura 3.7: . Deposito de película de carbocillo mediante técnica de Dr. Blade.

Pesar 0.15 g de carbocillo vegetal molido y tamizado a 74 m , depositarlo en vaso precipitado de 10 ml y agregar 0.4 g de alcohol etílico, después, agitar con agitador de vidrio hasta obtener una mezcla uniforme que estará lista para depositarse al interior del marco hecho con cinta adhesiva en la parte conductora del ITO.

Como último, después de depositar la película, se realiza un pequeño margen con una cinta adhesiva Tuck 110 de aproximadamente $193 \pm 2.5 \mu\text{m}$. Esto con el fin de mantener una distancia constante entre el electrodo y contraelectrodo.

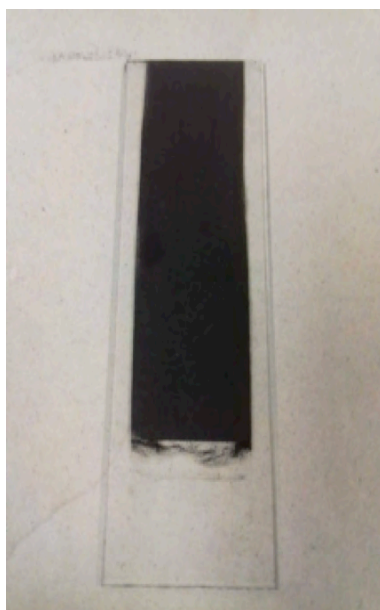


Figura 3.8: Película de carboncillo vegetal depositada en ITO

Construcción de la DSSC.

Una vez que se ha logrado obtener cada uno de los componentes de la celda se procede al armado de ésta. Primero se obtienen las películas de TiO_2 sensibilizadas por algún pigmento, figura 3.9, se agrega aproximadamente 0.4ml de electrolito de conductividad $8.88 \pm 0.13 \text{ mS}$ en la película (electrodo), se procede a colocar el contraelectrodo encima del electrodo de tal manera que queden desfasadas en su dirección mas larga y se fijan con unas pinzas sujeta papeles, figura 3.10.

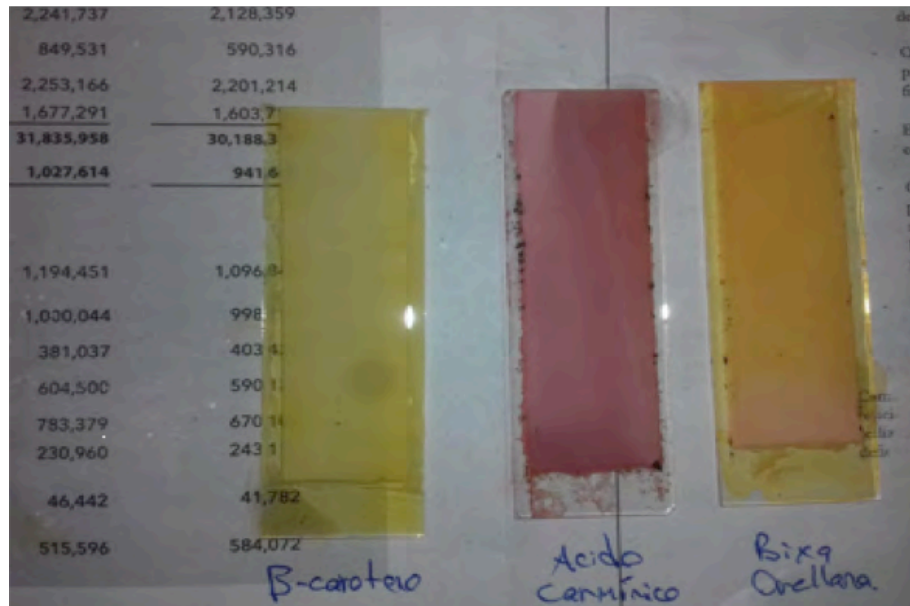


Figura 3.9: Películas de TiO_2 sensibilizadas de los tres pigmentos obtenidos.

3.3 Mediciones eléctricas en una DSSC.

3.3.1 Prueba de respuesta a pulso de luz (1 segundo oscuridad- 8 segundos luz-1 segundo oscuridad y 1 segundo oscuridad- 2 segundos luz-7oscuridad).

Material.

- Cámara oscura.
- Foco de alógeno.
- Filtro hot-mirror.
- Fuente de voltaje 12 V Agilent U8D31A.
- Switch SUN HOLD RAS-1210.
- Par de cables banana-caimán.



Figura 3.10: Construcción de DSSC tipo tándem.

- Par de cables banana-banana.
- Programa de lab-View Foto-respuesta.

El program de Lab-View Foto-respuesta, consta de una interfaz de tarjeta de International Instruments para controlar el prendido y apagado de la fuente luminosa por medio de un switch SUN HOLD RAS-1210, que trabaja 12 V en DC, y de la tarjeta de interfaz para la recolección de datos mediante el Source-meter 2400 de la marca KEITHLEY. Es mediante la ventana del programa Lab-View Foto-respuesta que se puede controlar los tiempos de oscuridad y de luz en los pulsos que se harán incidir sobre las DSSC.

Para llevar a cabo la prueba de los pulsos de luz primero se conecta por medio del par de cables banana-banana el switch SUN HOLD RAS-1210 a los bornes de la fuente voltaje de 12 V. Después, con el fin de extraer las mediciones en las DSSC, se conecta los cables banana-caimán por medio de la banana al Source-meter 2400 de la marca KEITHLEY, para después sujetar con los caimanes el electrodo con el positivo y contraelectrodo con

en el negativo, figura 3.11. Por último se ajusta el soporte de las DSSC de manera que quede a 7 cm del foco, esto con el fin de obtener una potencia de entrada de $47mW/cm^2$.

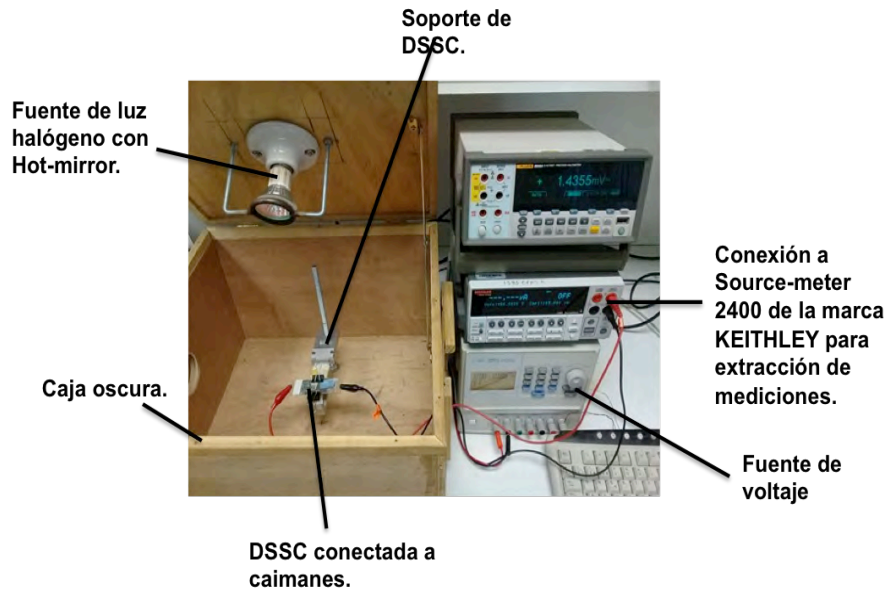


Figura 3.11: Montaje del dispositivo experimental para la prueba de pulsos.

Una vez conectados todos los equipos la DSSC estará lista para aplicarle el pulso de luz 1-8-1, entonces, se establecen los tiempos por medio de la ventana del programa Lab-View Foto-respuesta, figura 3.12 y se puede dar comienzo en la prueba por medio del botón iniciar; durante la prueba se encendió en color verde el LED digital. Después de que a transcurrido el pulso oprimir el botón de ver reporte, enseguida se muestra un archivo excel que contiene la tabla de datos medidos en la DSSC bajo la aplicación de un pulso, ya sea pulso 1-8-1 o 1-7-2.

3.3.2 Prueba de polarización de una DSSC. Curvas I-V.

Material.

- Cámara oscura.
- Lámpara de halógeno.
- Filtro hot-mirror.
- Switch SUN HOLD RAS-1210.
- Fuente de voltaje 12 V Agilent USD31A
- Par de cables banana-caimán.
- Par de cables banana-banana.
- Source-meter 2400 de la marca KEITHLEY.
- Multímetro FLUKE 8846-A 6-1/2 PRECISION MULTIMETER.

Primero con ayuda de los cables banana-banana se conecta la fuente de 12 V al switch SUN HOLD RAS-1210, esto con el fin de obtener una curva I-V en luz y una curva I-V en oscuridad. Antes de realizar la polarización, se coloca la DSSC en el soporte a la misma altura de 7cm, después, mediante un par de cables banana-caimán se conecta al multímetro FLUKE 8846-A 6-1/2 PRECISION MULTIMETER, y se mide el voltaje de circuito abierto V_{OC} y la corriente de corto circuito I_{SC} de la DSSC bajo condiciones de luz y oscuridad, figura 3.13.

Para realizar la prueba de polarización y obtener una curva I-V de una DSSC en oscuridad y en luz, se implementa el software Lab-Tracer 2.0 del Source-meter 2400 de la marca KEITHLEY figura 3.15. Es mediante los mismos cables que se conecta al Source-meter 2400 de la marca KEITHLEY a la DSSC para realizar la polarización, figura 3.14.

Una vez que se conectó adecuadamente la DSSC para la prueba, en la ventana del software, se fijan el rango del barrido de voltaje que se va realizar

en -1 a 1, por seguridad del equipo el compliance en 0.5 A, el número de muestras en 200, tipo de barrido en rampa y retardo de barrido en 100 ms.

3.3.3 Potencia suministrada por la celda fotovoltaica a una carga resistiva

Material.

- Cámara oscura.
- Foco de alógeno.
- Filtro hot-mirror.
- Fuente de voltaje 12 V Agilent U8D31A
- Switch SUN HOLD RAS-1210
- Multímetro FLUKE 8846-A 6-1/2 PRECISION MULTIMETER.
- Multímetro FLUKE
- Conjunto de resistencias de $100k\Omega - 1M\Omega$ (de 100 en 100 k).
- Conjunto de resistencias de $10k\Omega - 100k\Omega$ (de 10 en 10 k).
- Conjunto de resistencias de $1k\Omega - 10k\Omega$ (de 1 en 1 k).
- Conjunto de resistencias de $100\Omega - 1k\Omega$ de (100 en 100 Ohm).
- Par de cables banana-caimán.
- Par de cables banana-banana.
- Par de cables caimán-caimán.

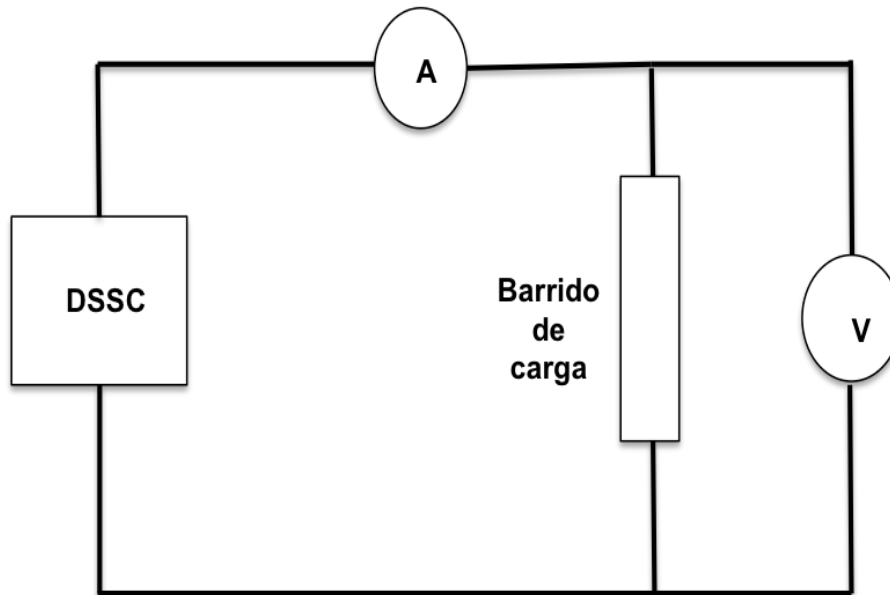


Figura 3.16: Circuito para realizar barrido de carga en prueba de potencia.

Primero se conecta al foco de alógeno al Switch SUN HOLD RAS-1210 y éste a su vez a la fuente de 12 V por medio de los cables banana-banana.

Primero se armó el circuito que se muestra en la figura 3.16, con el Multímetro FLUKE 8846-A 6-1/2 PRECISION MULTIMETER conectado en paralelo al DSSC y a la carga. El multímetro FLUKE se conecta en serie a la DSSC y a la carga. Una vez logrado el circuito se realiza un barrido de carga comenzando por las resistencias de $1M\Omega - 100k\Omega$ y así sucesivamente (de mayor a menor). Para cada carga se toma lectura de la corriente y el voltaje que entrega la DSSC, por último se manipulan los datos para obtener una curva P-V. La prueba se realiza todo el tiempo con la celda iluminada.

3.3.4 Prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Material.

- Potenciostato ACM Instruments GillAC.

- Cables BNC-caimán de potencióstato.
- Cables banana-caimán.
- Cámara oscura.
- Software de Potencióstato ACM Instruments GillAC.
- Foco de alógeno.
- Filtro hot-mirror.
- Fuente de voltaje 12 V Agilent U8D31A.
- Switch SUN HOLD RAS-1210

Inicialmente se conecta al foco de alógeno al Switch SUN HOLD RAS-1210 y éste a su vez a la fuente de 12 V por medio de los cables banana-banana.

Después se coloca la DSSC en el soporte de celdas a una distancia de 7 cm de la fuente de luz. Por medio de los cables banana-caimán se conecta la DSSC al Potencióstato ACM Instruments GillAC. Para realizar la conexión se sujeta la banana del positivo con el caimán de los cables VNC-caimán, señalado con el electrodo de trabajo 1, la otra banana (negativo) se sujeta con los caimán señalados con el electrodo de referencia y el caimán señalado con electrodo auxiliar, figura 3.18. El caimán señalado con el electrodo de trabajo 2, se mantiene sin tocar ningún material conductor. La prueba se realiza en luz y oscuridad.

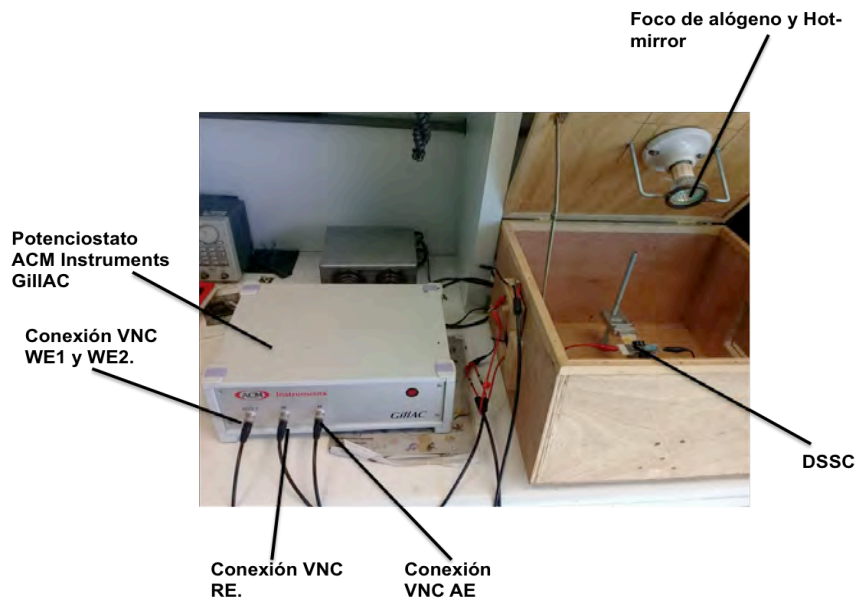


Figura 3.17: Montaje del dispositivo experimental para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica.

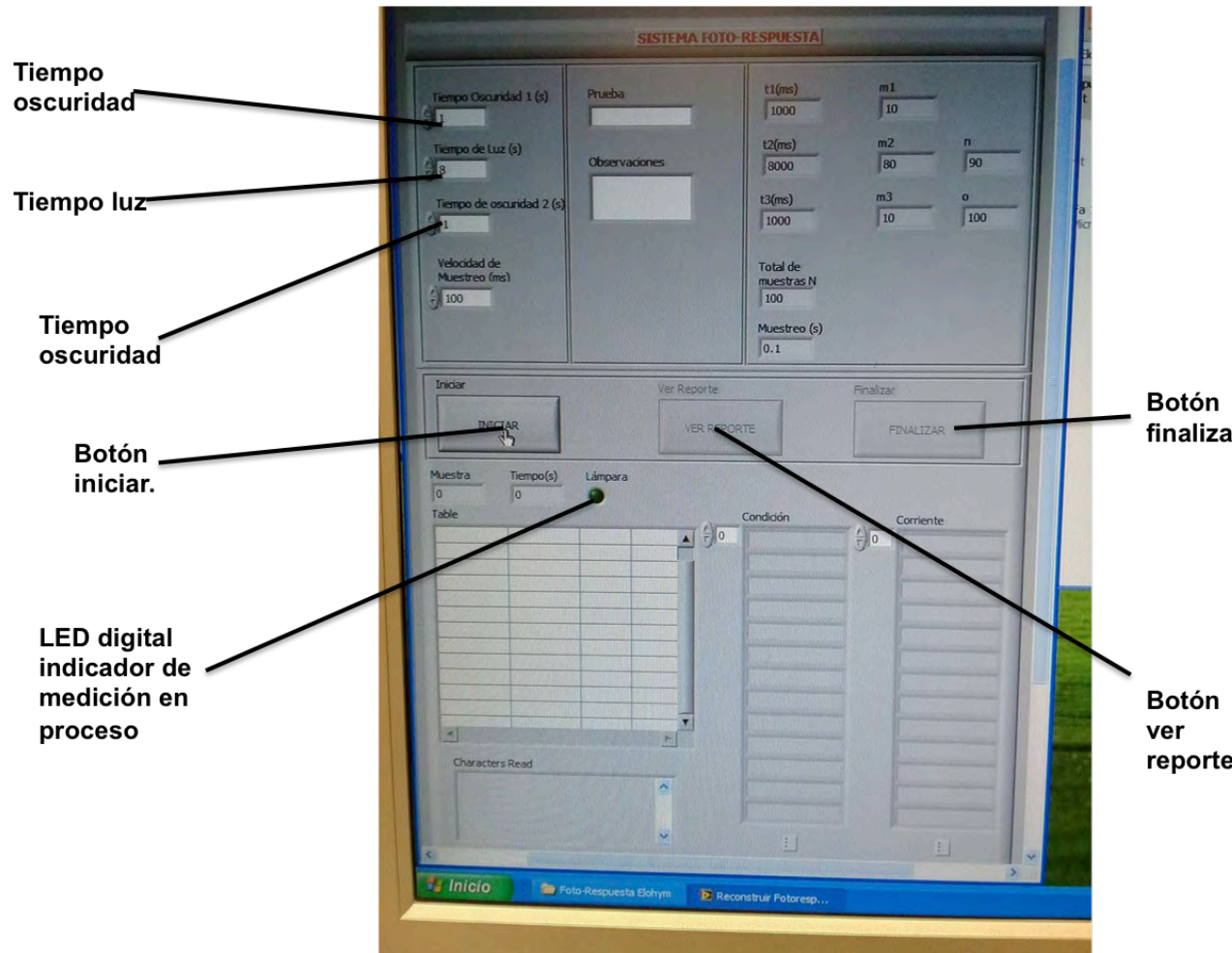


Figura 3.12: Ventana del programa Lab-View Foto-respuesta por medio de la cuál se pueden ajustar los tiempos de los pulso aplicados.

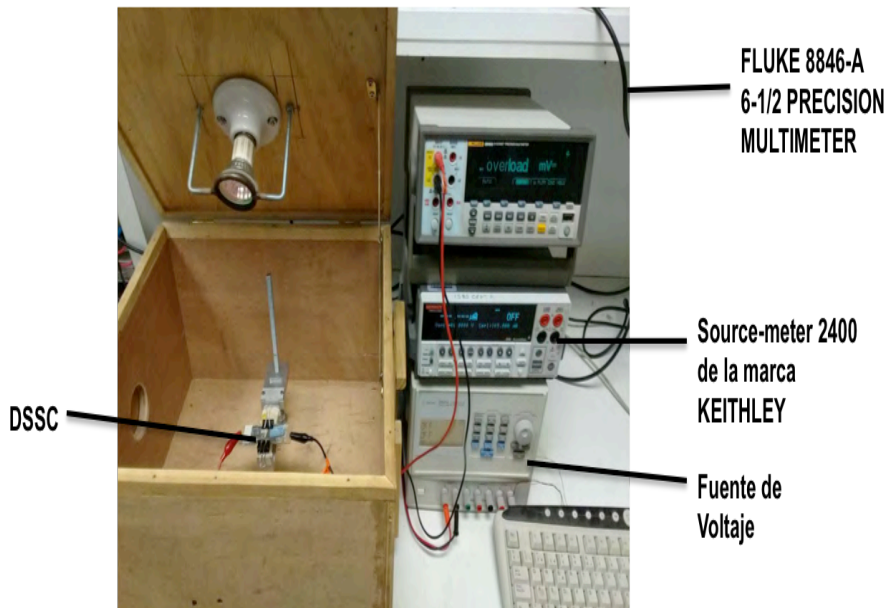


Figura 3.13: Montaje del dispositivo experimental para medir el voltaje de circuito abierto V_{OC} y la corriente de corto circuito I_{SC} en una DSSC.

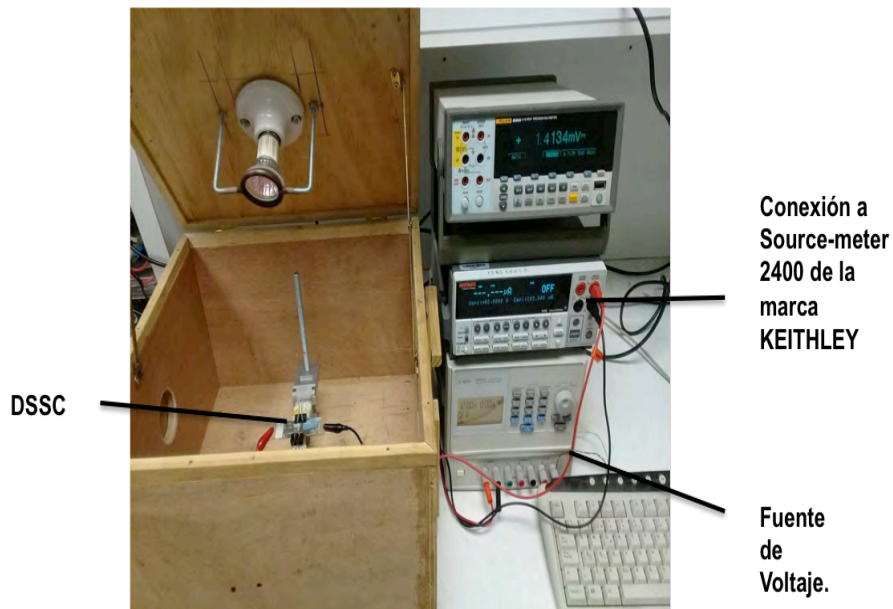


Figura 3.14: Montaje del dispositivo experimental para medir el voltaje de circuito abierto V_{OC} y la corriente de corto circuito I_{SC} en una DSSC.

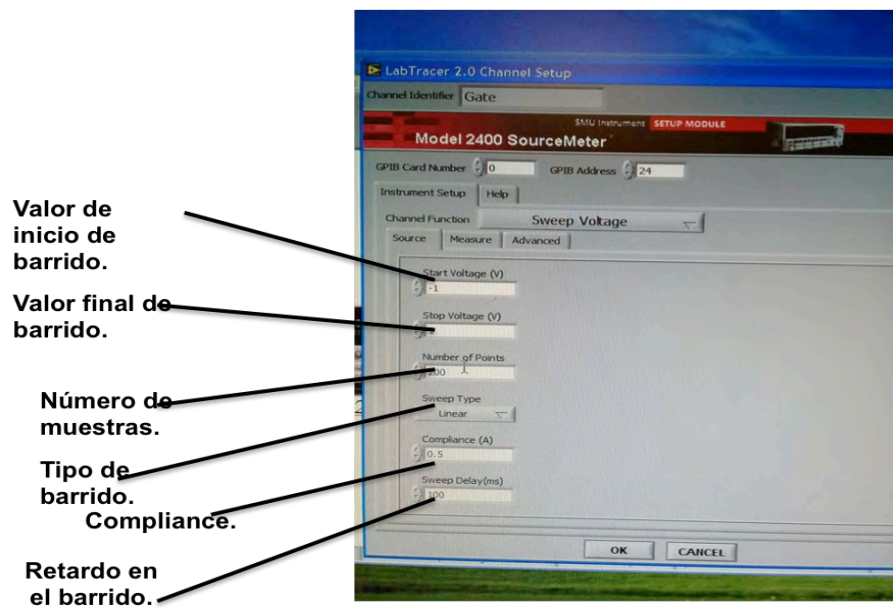


Figura 3.15: Software del Source-meter 2400 de la marca KEITHLEY.

Capítulo 4

Resultados y discusión.

4.1 Pruebas en DSSC con pigmento orgánico: *β – caroteno.*

4.1.1 Pruebas de pulsos de luz.

Se empleó prueba de pulsos de luz :1 segundo oscuridad-8 segundos luz-1 segundo oscuridad y 1 segundo oscuridad- 2 segundo luz- 7 segundos oscuridad. Mediante dicha prueba se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en los gráficos de la figuras 4.1 y 4.2.

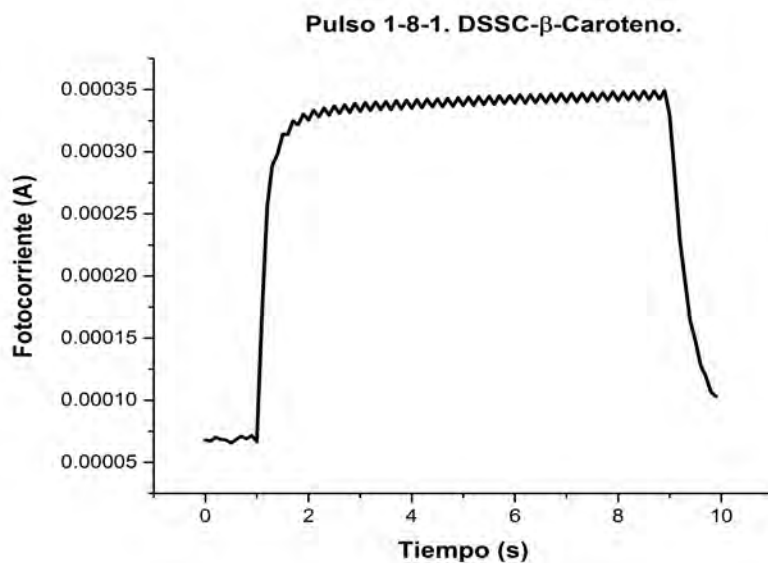


Figura 4.1: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1.

En la figura 4.1 se puede apreciar la fotocorriente generada por parte de la DSSC al ser expuesta a un pulso de luz 1-8-1. Aproximadamente la máxima corriente registrada es de $I_{max} = 3.38 \times 10^{-4} A$. Analizando la fotocorriente generada al ser expuesta la DSSC a un pulso 1-2-7 de luz, se puede obtener una muy buena aproximación del tiempo de vida de los portadores, gráfico de la figura 4.2:

4.1. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO ORGÁNICO: β -CAROTENO.93

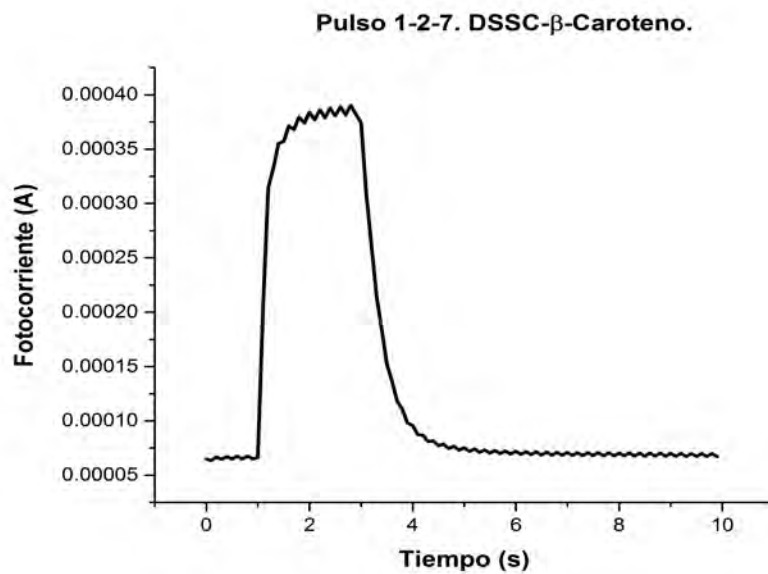


Figura 4.2: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7.

En el gráfico 4.2 se aprecia una descarga al entrar a la última etapa de 7 segundos de oscuridad la DSSC. En el gráfico 4.3 se aprecia una curva que se ha aproximado a los datos experimentales. Se ha aproximado una exponencial que decae con cierta constante de tiempo característica.

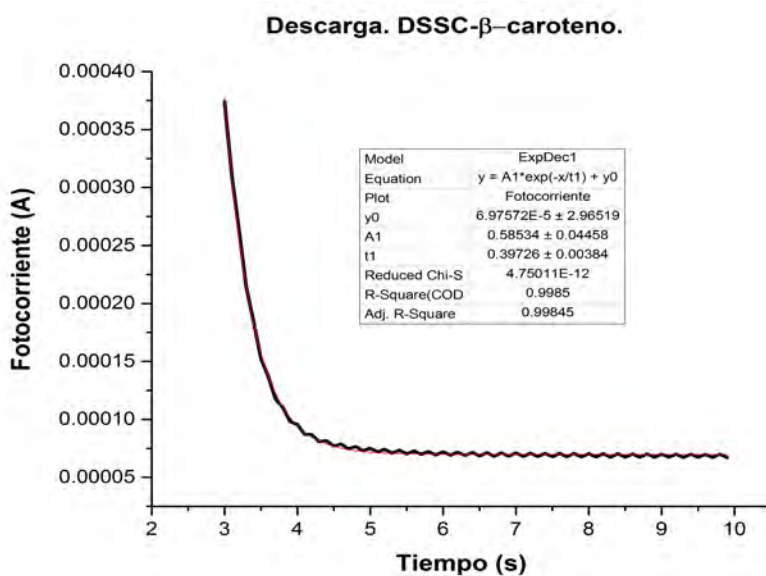


Figura 4.3: Aproximación de curva exponencial que decae, a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.

Con buena aproximación se puede establecer que el tiempo de vida de los portadores es: $\tau = 0.39726 \pm 0.00384s$.

4.1.2 Prueba de potencia.

Se realizó la prueba de potencia realizando un barrido de carga, esto con el fin de analizar el funcionamiento de la DSSC- β -caroteno y así como conocer la máxima potencia que puede brindar, figura 4.4.

4.2. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO ORGÁNICO: ÁCIDO CARMÍNICO.95

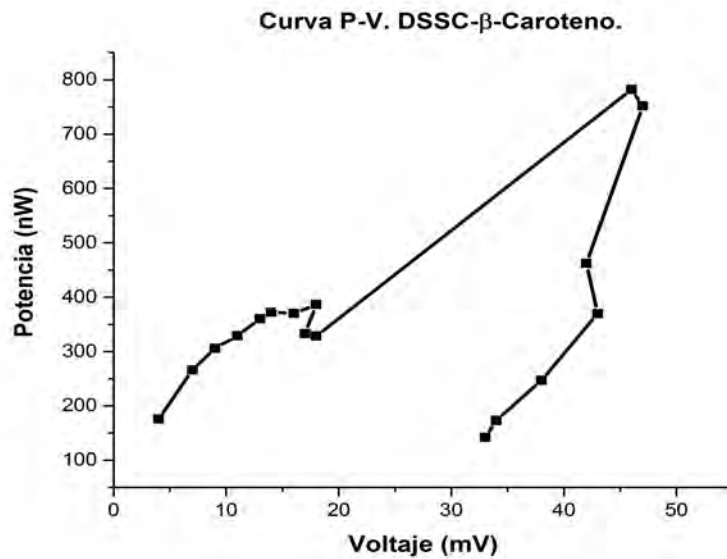


Figura 4.4: Curva P-V, barrido de carga de $8k\Omega$ - $60k\Omega$

De esta manera se determina que la eficiencia de la DSSC esta dada por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = 0.0001\%$$

4.2 Pruebas en DSSC con pigmento orgánico: *Ácido Carmínico.*

4.2.1 Pruebas de pulsos de luz.

Se empleó prueba de pulsos de luz (1 segundo oscuridad-8 segundos luz- 1 segundo oscuridad) y (1 segundo oscuridad- 2 segundo luz- 7 segundos oscuridad). Mediante dicha prueba se obtienen los siguientes resultados que se analizan en los gráficos de la figuras 4.9 y 4.10.

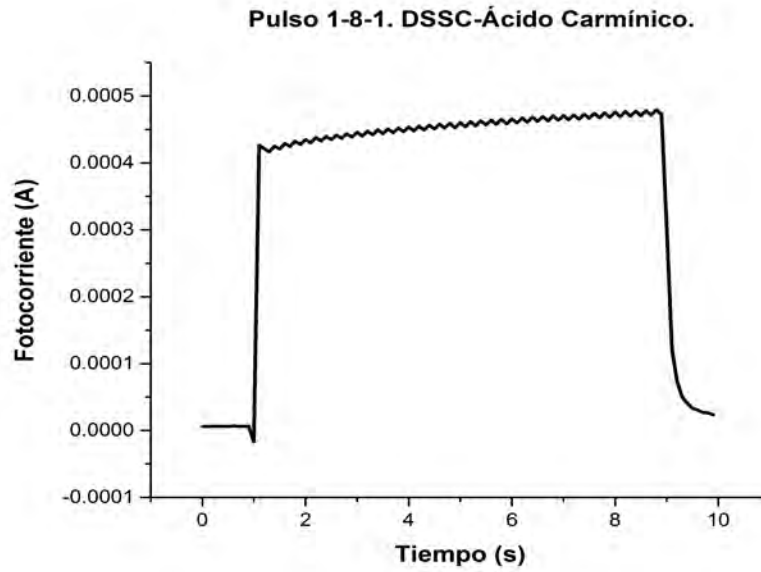


Figura 4.5: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1.

En la figura 4.5 se puede apreciar la fotocorriente generada por parte de la DSSC al ser expuesta a un pulso de luz 1-8-1. Aproximadamente la máxima corriente registrada es de $I_{max} = 4.79 \times 10^{-4} A$. Analizando la fotocorriente generada al ser expuesta la DSSC a un pulso 1-2-7 de luz, se puede obtener una muy buena aproximación del tiempo de vida de los portadores, gráfico de la figura 4.10:

4.2. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO ORGÁNICO: ÁCIDO CARMÍNICO.97

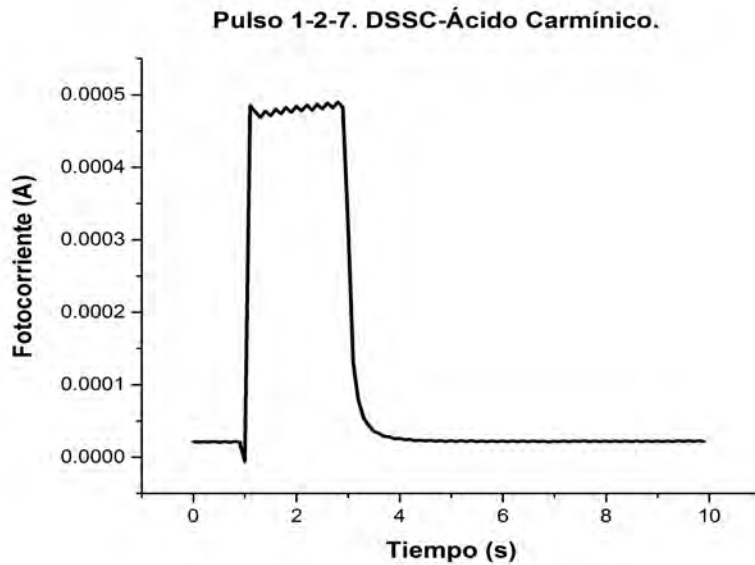


Figura 4.6: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7.

En el gráfico 4.10 se aprecia una descarga al entrar a la última etapa de 7 segundos de oscuridad la DSSC. En el gráfico 4.11 se aprecia una curva que se ha aproximado a los datos experimentales. Se ha aproximado una exponencial que decae con cierta constante de tiempo característica.

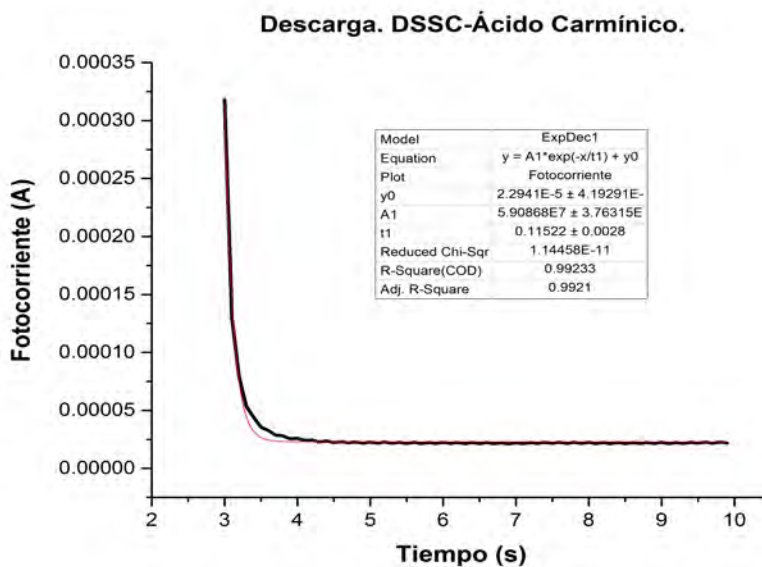


Figura 4.7: Aproximación de curva exponencial que decae a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.

Con buena aproximación se puede establecer que el tiempo de vida de los portadores es: $\tau = 0.11522 \pm 0.0028s$.

4.2.2 Prueba de potencia

Se realizó la prueba de potencia realizando un barrido de carga, esto con el fin de analizar el funcionamiento de la DSSC- Ácido Carmínico y así como conocer la máxima potencia que puede brindar.

De esta manera se determina que la eficiencia de la DSSC está dada por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = 0.0003\%.$$

4.3. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO ORGÁNICO: BIXA-ORELLANA.99

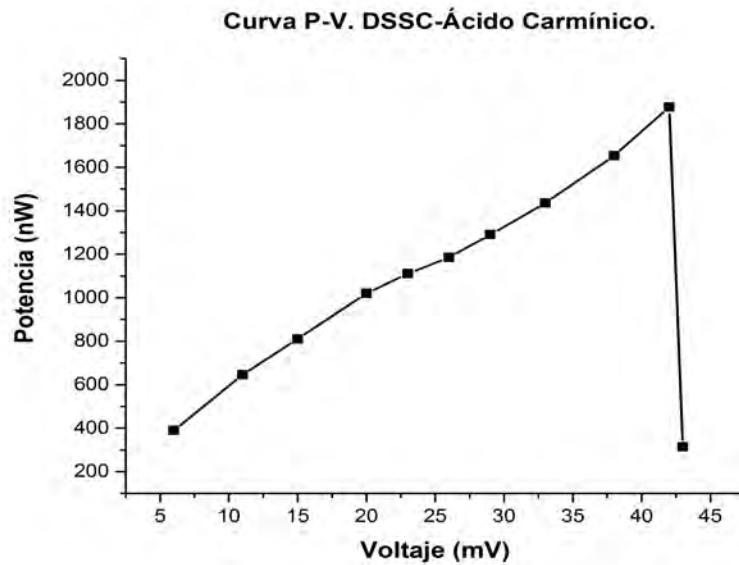


Figura 4.8: Curva P-V, barrido de carga de $8k\Omega$ - $60k\Omega$

4.3 Pruebas en DSSC con pigmento orgánico: *Bixa – Orellana.*

4.3.1 Pruebas de pulsos de luz.

Se empleó prueba de pulsos de luz (1 segundo oscuridad-8 segundos luz- 1 segundo oscuridad) y (1 segundo oscuridad- 2 segundo luz- 7 segundos oscuridad). Mediante dicha prueba se obtiene los siguientes resultados que se analizan en los gráficos de la figuras 4.17 y 4.18.

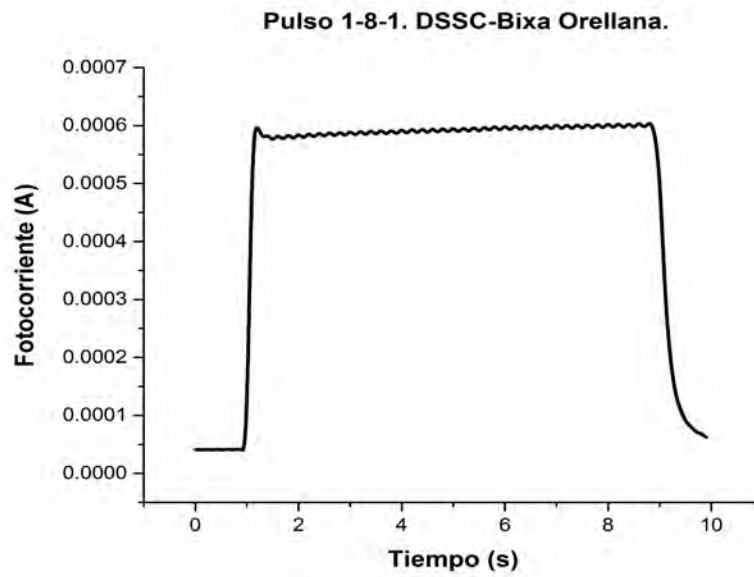


Figura 4.9: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1.

En la figura 4.17 se puede apreciar la fotocorriente generada por parte de la DSSC al ser expuesta a un pulso de luz 1-8-1. Aproximadamente la corriente máxima registrada es de $I_{max} = 6.08 \times 10^{-4} A$. Analizando la fotocorriente generada al ser expuesta la DSSC a un pulso 1-2-7 de luz, se puede obtener una muy buena aproximación del tiempo de vida de los portadores, gráfico de la figura 4.18:

4.3. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO ORGÁNICO: BIXA-ORELLANA.101

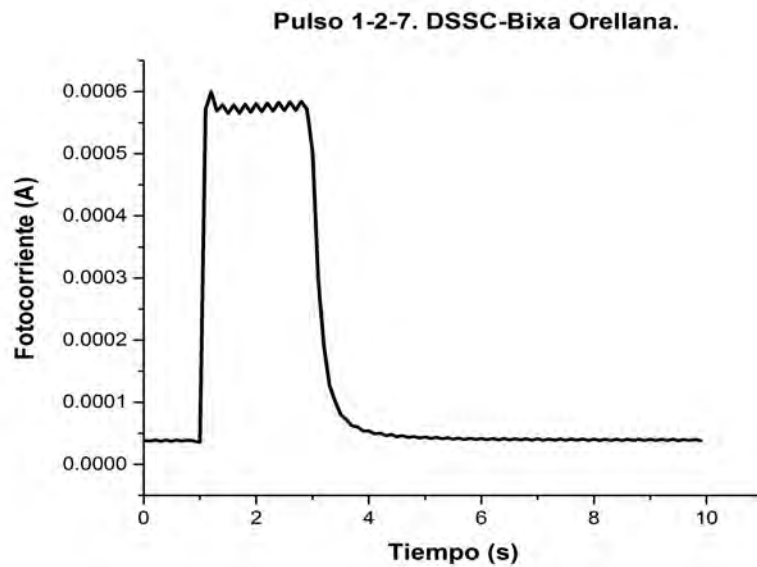


Figura 4.10: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7.

En el gráfico 4.18 se aprecia una descarga al entrar a la última etapa de 7 segundos de oscuridad la DSSC. En el gráfico 4.19 se aprecia una curva que se ha aproximado a los datos experimentales. Se ha aproximado una exponencial que decae con cierta constante de tiempo característica.

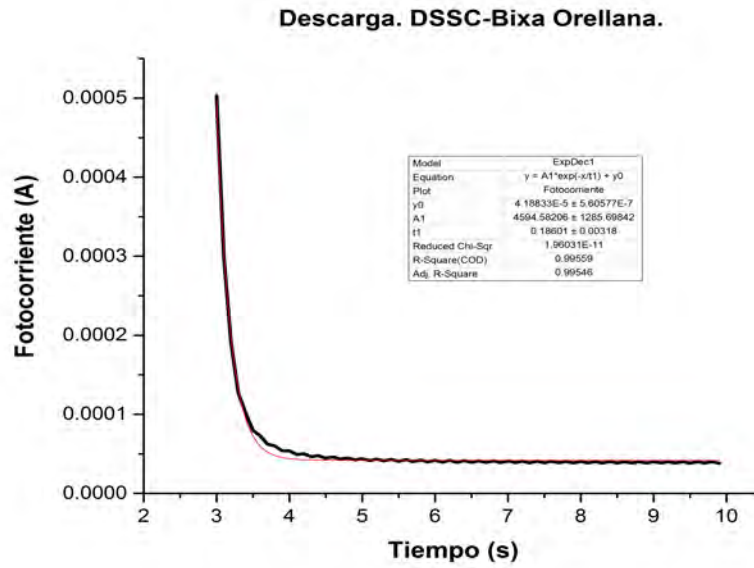


Figura 4.11: Aproximación de curva exponencial que decae a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.

Con buena aproximación se puede establecer que el tiempo de vida de los portadores es: $\tau = 0.18601 \pm 0.00318s$.

4.3.2 Prueba de potencia.

Se realizó la prueba de potencia realizando un barrido de carga, esto con el fin de analizar el funcionamiento de la DSSC y así como conocer su la máxima potencia que puede brindar.

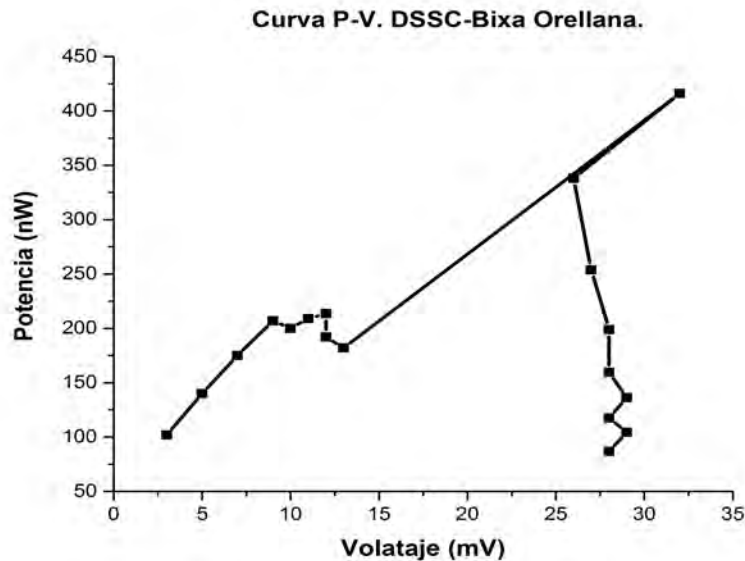


Figura 4.12: Curva P-V, barrido de carga de $0.1k\Omega$ - $9k\Omega$

De esta manera se determina que la eficiencia de la DSSC esta dada por:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = 0.00005\%.$$

4.4 Pruebas en DSSC con pigmento: *Ácido Carmínico* + β - *caroteno*.

4.4.1 Pruebas de pulsos de luz.

Se empleó prueba de pulsos de luz (1 segundo oscuridad-8 segundos luz- 1 segundo oscuridad) y (1 segundo oscuridad- 2 segundo luz- 7 segundos oscuridad). Mediante dicha prueba se obtiene los siguientes resultados que se analizan en los gráficos de las figuras 4.25 y 4.26.

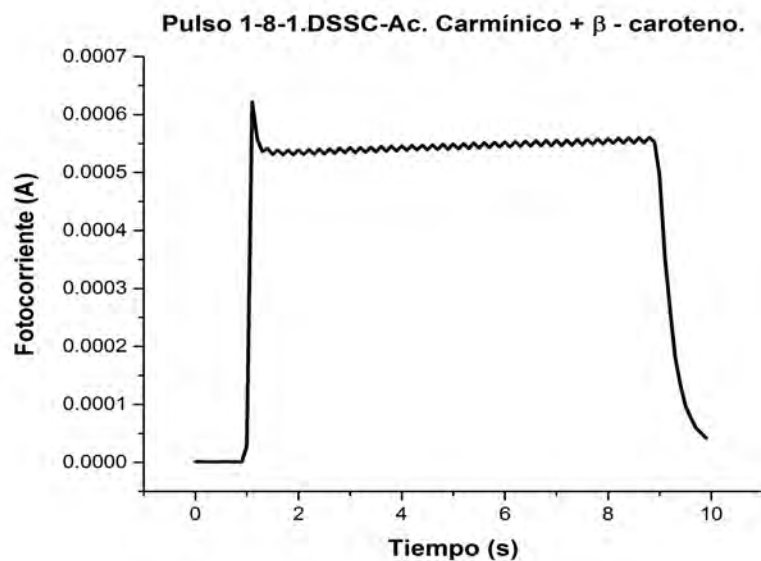


Figura 4.13: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-8-1

En la figura 4.25 se puede apreciar la fotocorriente generada por parte de la DSSC al ser expuesta a un pulso de luz 1-8-1. Aproximadamente la corriente máxima registrada es de $I_{max} = 6.08 \times 10^{-4} A$. Analizando la fotocorriente generada al ser expuesta la DSSC a un pulso 1-2-7 de luz, se puede obtener una muy buena aproximación del tiempo de vida de los portadores, gráfico de la figura 4.26:

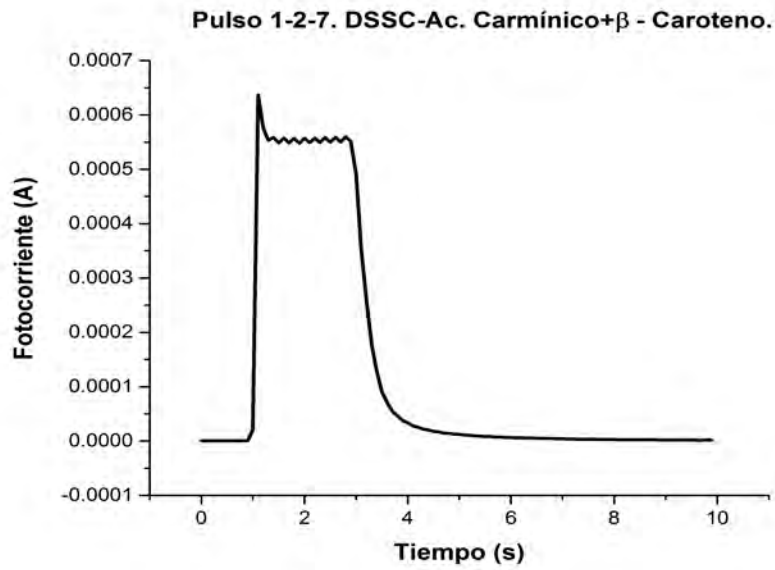


Figura 4.14: Medición de fotocorriente generada en un pulso de luz 1-2-7.

En el gráfico de la figura 4.26 se aprecia una descarga al entrar a la última etapa de 7 segundos de oscuridad la DSSC. En el gráfico 4.27 se aprecia una curva que se aproxima a los datos experimentales. Se ha aproximado una exponencial que decae con cierta constante de tiempo característica.

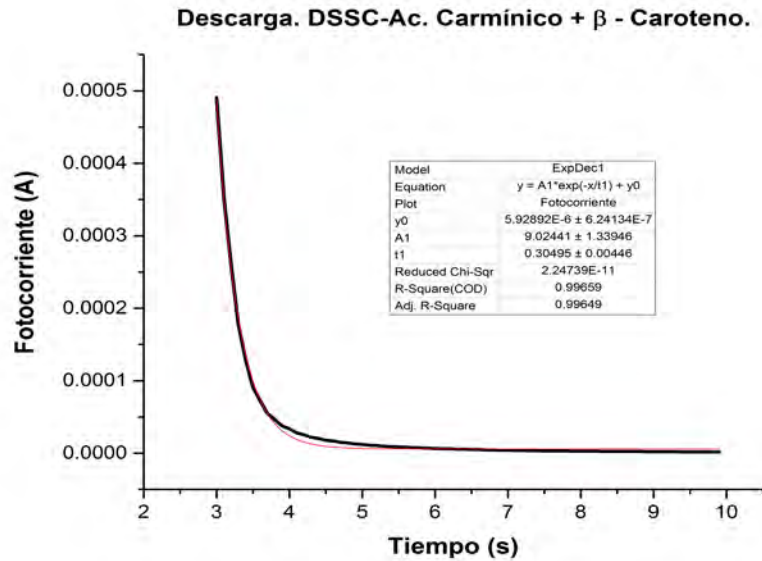


Figura 4.15: Aproximación de curva exponencial que decae a datos experimentales. La línea negra representa los datos experimentales y la línea roja la curva exponencial.

Con buena aproximación se puede establecer que el tiempo de vida de los portadores es: $\tau = 0.304951 \pm 0.00446s$.

4.4.2 Prueba de potencia.

Se realizó la prueba de potencia realizando un barrido de carga, esto con el fin de analizar el funcionamiento de la DSSC y así como conocer su la máxima potencia que puede brindar.

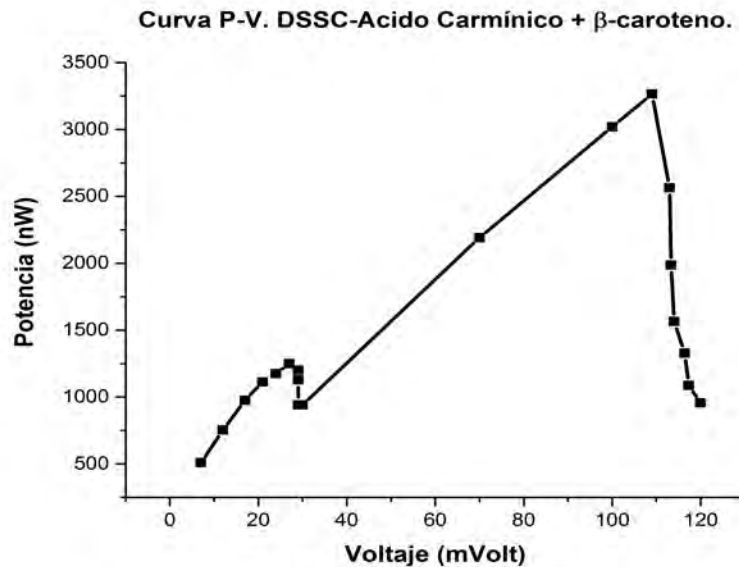


Figura 4.16: Curva P-V, barrido de carga de $0.1k\Omega$ - $10k\Omega$

De esta manera se determina que la eficiencia de la DSSC esta dada por:
 $\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = 0.0054\%$.

4.4.3 Prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en las distintas DSSC.

Se ha empleado la prueba EIS en cada una de las DSSC elaborada con los distintos pigmentos. El barrido de frecuencia se ha tomado 30000 Hz a 0.01 Hz y una amplitud de 5 mV. Mediante dicha prueba se obtienen los siguientes resultados que se pueden analizar mediante los diagramas de Bode, de Nyquist y un circuito equivalente figuras 4.17- 4.32:

Diagramas de Nyquist.

A partir de los diagramas de Nyquist se pueden extraer las resistencias R_{ct} y $R_{sol.}$, a partir de la intersección del semicírculo aproximado a los datos experimentales, con el eje real (horizontal) del diagrama figuras 4.17-4.20.

Diagramas de Bode: $Abs(Z) - \log_{10}(f)$.

Por medio de los diagramas de Bode se puede apreciar de mejor manera la tendencia de los parámetros que describen el circuito equivalente, en sistemas estables resulta más fácil obtener las resistencias del circuito equivalente a partir del diagrama de Bode $Abs(Z) - \log_{10}(f)$, esto observando el valor asintótico al cual tiende el valor absoluto de la impedancia; para bajas frecuencias se obtiene el valor: $R_{sol} + R_{ct}$, y para altas frecuencias el valor de: R_{sol} [36] figuras 4.21-4.24.

Diagramas de Bode: $Theta - \log_{10}(f)$.

Al observar y analizar los diagramas de Bode $:Theta - Log(f)$, que se muestra en la figura 4.8 se puede obtener el valor de la capacitancia de doble capa: $c_{dl} = \frac{1}{R_{ct}2\pi f_{max}}$, donde f_{max} es la frecuencia para la cuál se obtiene un máximo en el ángulo de desfase y por lo tanto el valor máximo de la capacitancia figuras 4.25-4.28

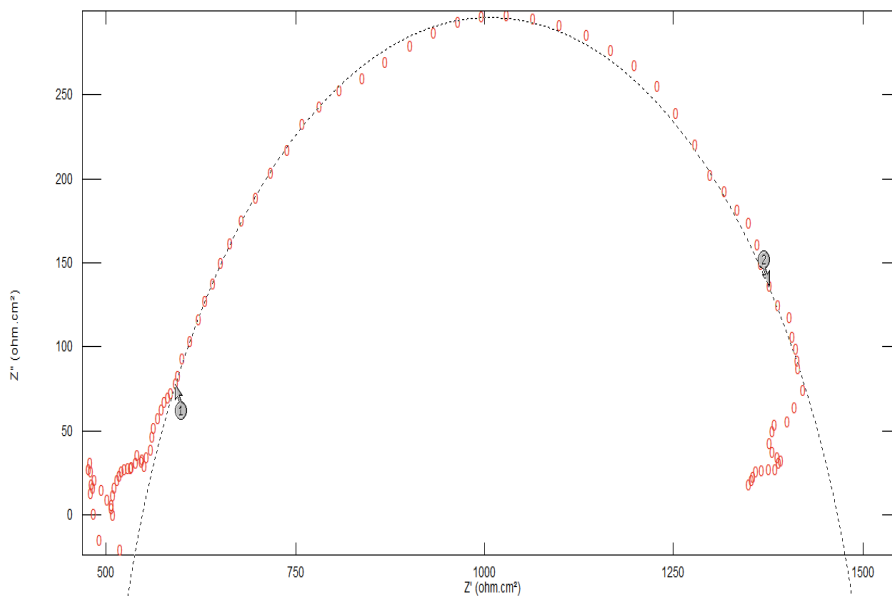


Figura 4.17: Diagrama de Nyquist para una DSSC elaborada con β - caroteno.

4.4. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO: *ÁCIDO CARMÍNICO*+ β -*CAROTENO*. 109

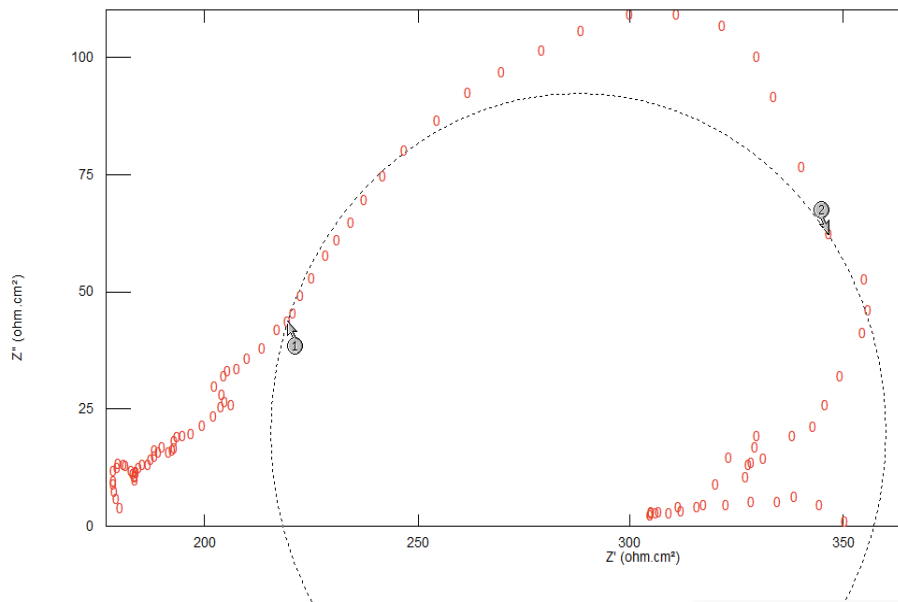


Figura 4.18: Diagrama de Nyqvist para una DSSC elaborada con *Ácido Carmínico*..

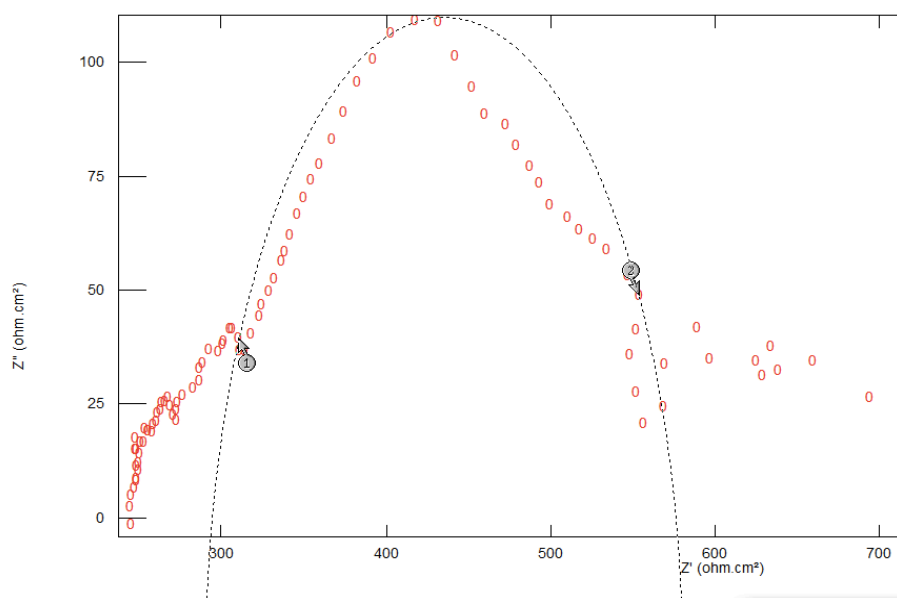


Figura 4.19: Diagrama de Nyquist para una DSSC elaborada con Bixa Orellana.

4.4. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO: $\text{ÁCIDO CARMÍNICO} + \beta\text{-CAROTENO}$. 111

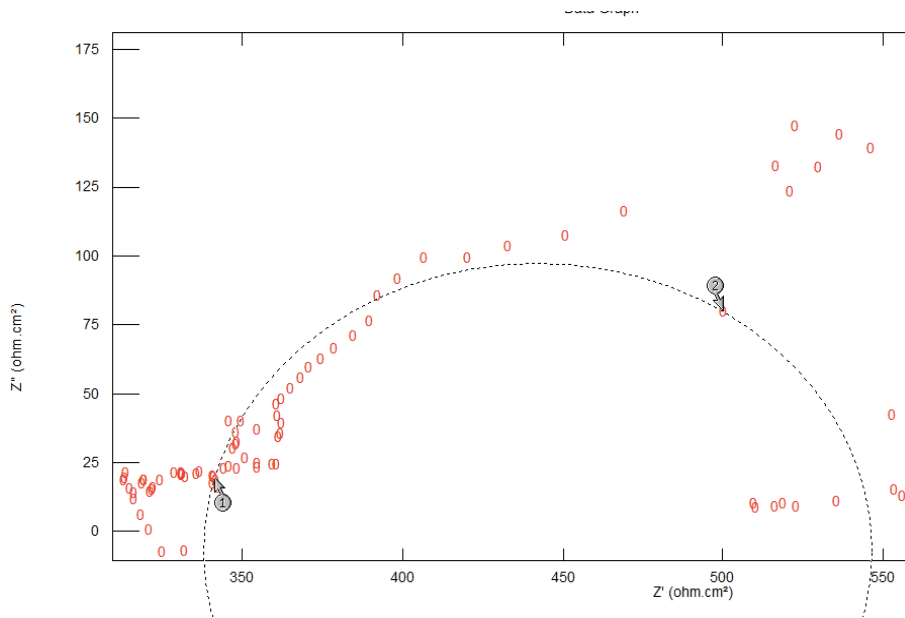


Figura 4.20: Diagrama de Nyquist para una DSSC elaborada con $\text{Ácido Carmínico} + \beta\text{-caroteno}$.

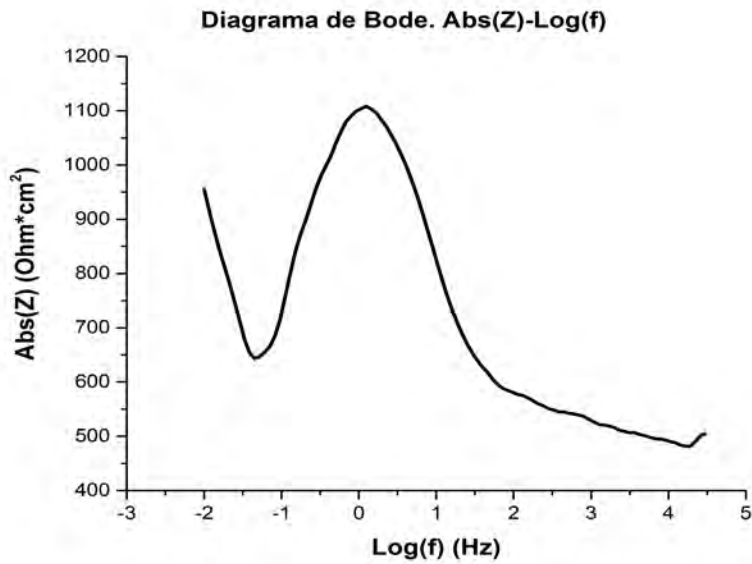


Figura 4.21: Diagrama de Bode $\text{Abs}(Z) - \text{Log}_{10}(f)$, DSSC beta caroteno.

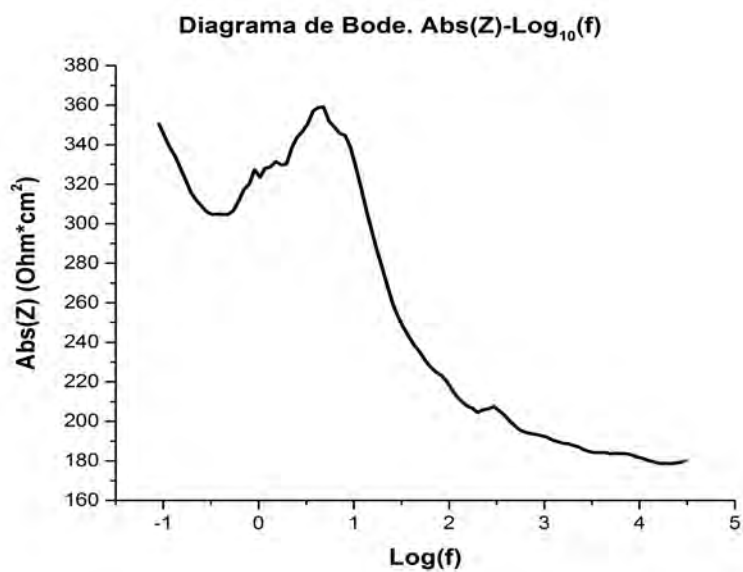


Figura 4.22: Diagrama de Bode $Abs(Z) - Log_{10}(f)$, DSSC ácido Carmínico.

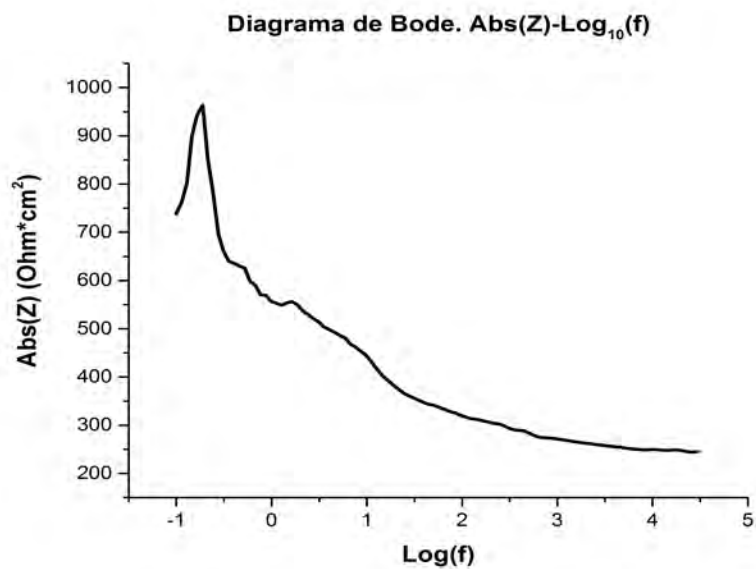


Figura 4.23: Diagrama de Bode $Abs(Z) - Log_{10}(f)$, DSSC-Bixa Orellana.

4.4. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO: $\text{ÁCIDO CARMÍNICO} + \beta\text{-CAROTENO}$. 113

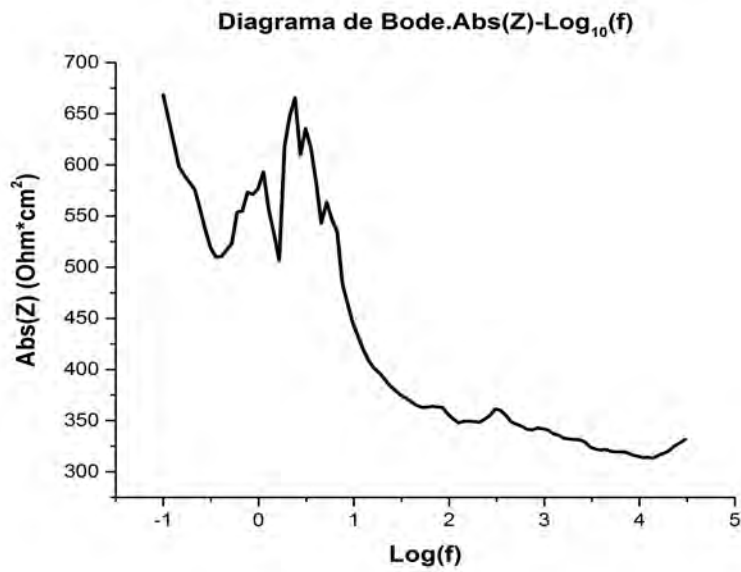


Figura 4.24: Diagrama de Bode $Abs(Z) - Log_{10}(f)$, DSSC-Ácido carmínico + β - caroteno..

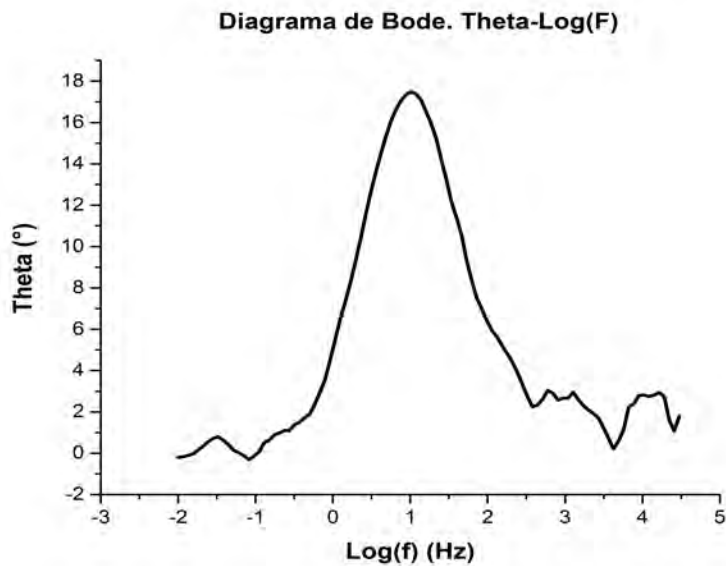


Figura 4.25: Diagrama de Bode $Theta - Log_{10}(f)$

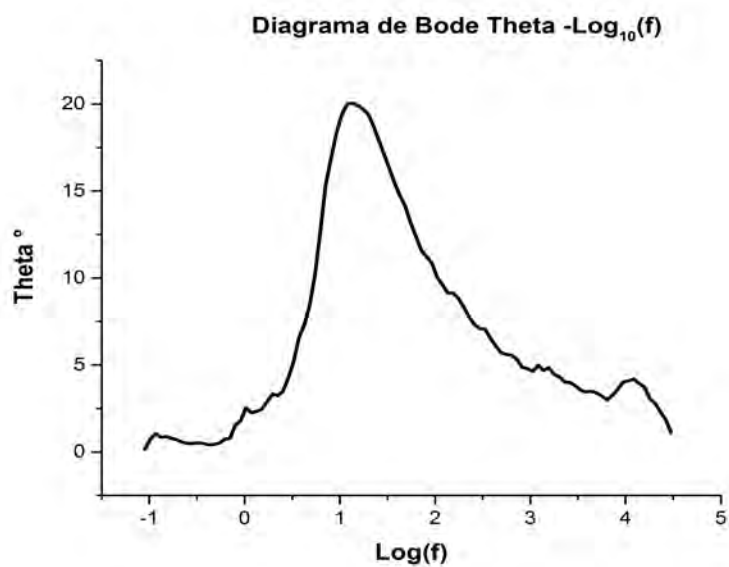


Figura 4.26: Diagrama de Bode $Theta - \text{Log}_{10}(f)$, DSSC-Ácido Carmínico.

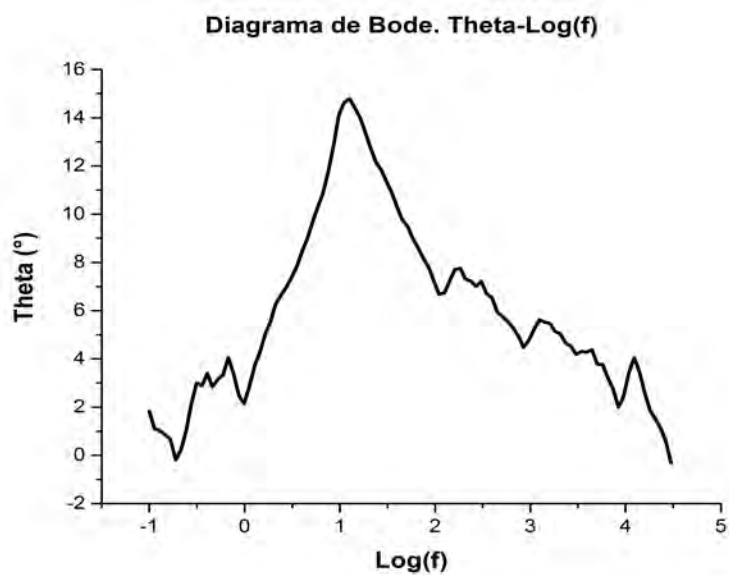


Figura 4.27: Diagrama de Bode $Theta - \text{Log}_{10}(f)$, DSSC-Bixa Orellana.

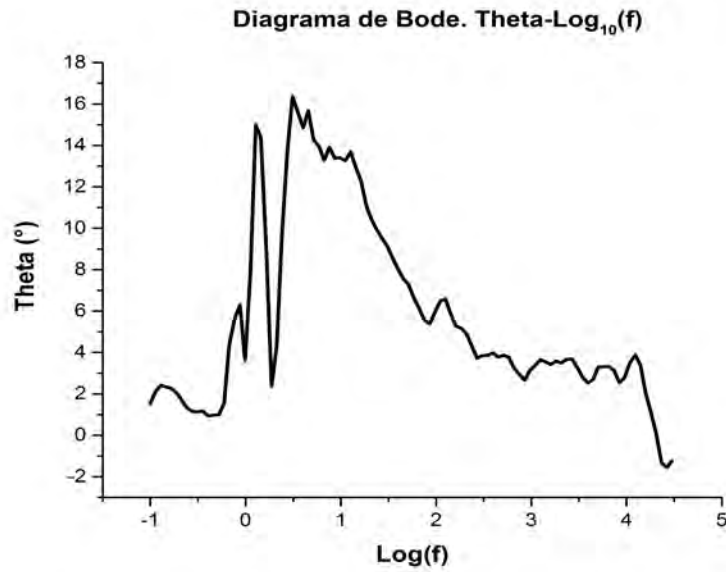


Figura 4.28: Diagrama de Bode $Theta - Log_{10}(f)$, DSSC-Ácido carmínico + β -caroteno.

Circuitos equivalentes para las diferentes DSSC.

Circuitos equivalentes que se obtienen mediante el equipo potencióstato ACIM modelo 230-c. Para el estudio las DSSC, se encuentran bajo iluminación.

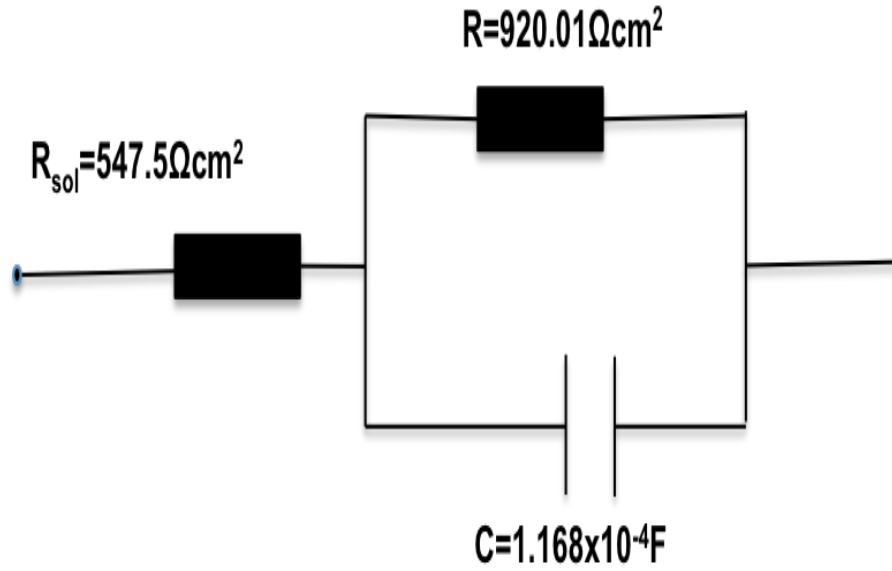


Figura 4.29: Circuito equivalente de una DSSC con pigmento β - caroteno.

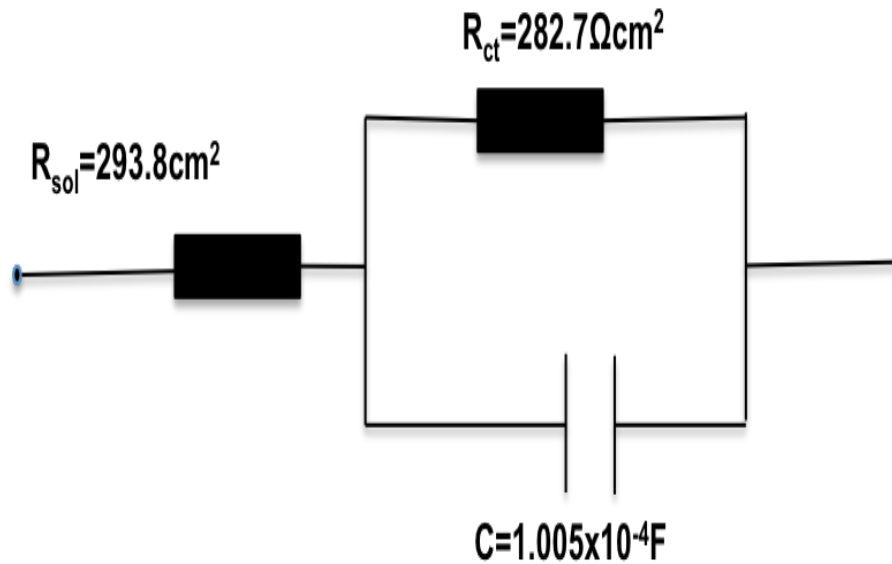


Figura 4.31: Circuito equivalente de una DSSC con pigmento de Bixa Orellana.

4.4. PRUEBAS EN DSSC CON PIGMENTO: ÁCIDO CARMÍNICO+ β -CAROTENO. 117

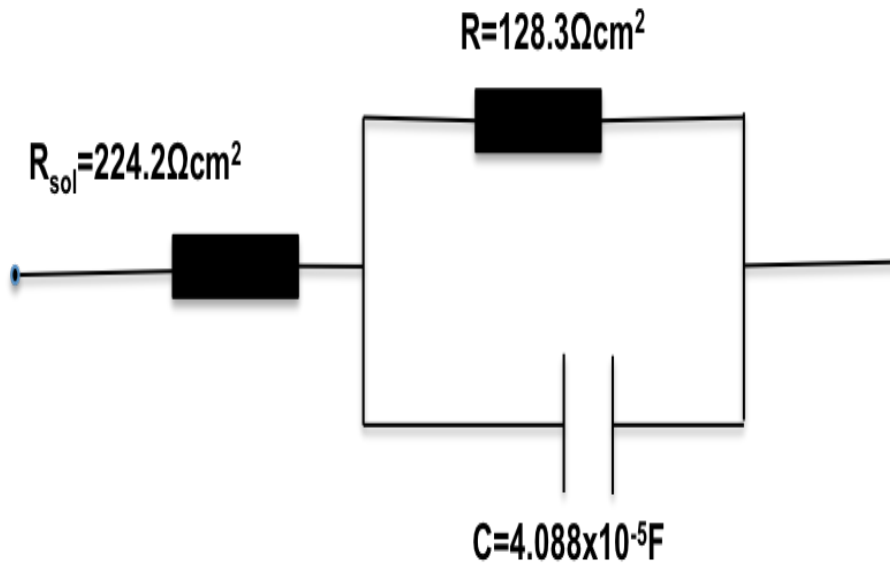


Figura 4.30: Circuito equivalente de una DSSC con pigmento de ácido carmínico.

Pigmento	ff	V_{OC} (Volt)	I_{SC} (mA)	η %	Parámetros eléctricos	τ (s)
β -Caroteno	0.039	0.123	0.162	0.0001	$R_{sol.} = 547.5 \Omega \text{cm}^2$ $R_{ct} = 920.01 \Omega \text{cm}^2$ $C_{dl} = 1.168 \times 10^{-4} \text{F}$	$0.39726 \pm 0.00384 \text{s}$
Ácido Carmínico	0.033	0.160	0.350	0.0003	$R_{sol.} = 224.2 \Omega \text{cm}^2$ $R_{ct} = 128.3 \Omega \text{cm}^2$ $C_{dl} = 4.088 \times 10^{-5} \text{F}$	$0.11522 \pm 0.0028 \text{s}$
Bixa Orellana	0.002	0.372	0.443	0.00005	$R_{sol.} = 293.8 \Omega \text{cm}^2$ $R_{ct} = 282.7 \Omega \text{cm}^2$ $C_{dl} = 1.005 \times 10^{-5} \text{F}$	$0.18601 \pm 0.00318 \text{s}$
Ácido Carmínico + β - Caroteno	0.024	0.370	0.365	0.0054	$R_{sol.} = 337.9 \Omega \text{cm}^2$ $R_{ct} = 208.9 \Omega \text{cm}^2$ $C_{dl} = 2.617 \times 10^{-4} \text{F}$	$0.304951 \pm 0.00446 \text{s}$

Cuadro 4.1: Parámetros para diferentes DSSC construidas con diferentes pigmentos.

4.5 Discusión de resultados.

Como se puede observar en la tabla de resultados, la DSSC que resultó ser más eficiente es la DSSC con la combinación de pigmento, además, presentó uno de los mayores tiempos de vida en portadores. En la DSSC-Ácido Carmínico + β -caroteno se dejó adsorber 24 h el pigmento de ácido carmínico, y una vez cumplido dicho tiempo de adsorción se aplicó el pigmento de β -caroteno, en seguida se agregó el electrolito y la DSSC fue puesta a prueba. Por otro lado, aunque la máxima fotocorriente expedida por la DSSC-Bixa Orellana fue mayor que para otras DSSC, resultó ser la de menor eficiencia, lo cual implica que gran parte de la corriente expedida por las DSSC- Bixa Orellana no es útil, o bien, la corriente es consumida por algunas de las resistencias internas que conforman al sistema de la DSSC. La segunda DSSC que resultó ser mas eficiente fue en la que se empleó el pigmento ácido carmínico únicamente, en dicha DSSC se observa que presenta la mayor estabilidad en funcionamiento, ya que como se observa en el diagrama de Nyquist, el circuito equivalente que se le aproxima, describe con muy buena aproximación el comportamiento del sistema, salvo por una impedancia de Warburg¹ que se podría agregar para una mejor aproximación. La Impedancia de Warburg es un tipo de elemento de fase constante (CPE) asociada más que nada a una transferencia de masa en reacciones electroquímicas [37][38]. Sin embargo, en la DSSC-Ácido Carmínico + β -caroteno se observa en el diagrama de Nyquist que muchos son los puntos (datos) que quedan muy apartados de la circunferencia que describe un circuito equivalente de un sistema electroquímico estable. Por último, en la DSSC- β -caroteno, aunque se observa una gran estabilidad en el diagrama de Nyquist y el tiempo de vida mas largo en los portadores, la eficiencia es menor que la DSSC-ácido carmínico. Por tales razones se optó por el modelo de la DSSC-ácido carmínico para realizar una prueba de variación de espesores en la película de TiO_2 . También se trabajó con la variación en el tiempo de adsorción del pigmento de ácido carmínico en el mismo modelo de DSSC.

¹En electroquímica la impedancia de Warburg describe la transferencia de masa o iones mucho más grandes que los portadores convencionales; electrones.

4.6 Prueba de variación de espesores en película de TiO_2 .

La prueba de variación del parámetro físico como el espesor en la película de TiO_2 consistió en realizar 6 DSSC-ácido carmínico (celdas) variando el espesor de la película de TiO_2 . En las DSSC se realiza la prueba del pulso de luz 1-8-1 y por medio del software Mathematica se interpola la curva que se obtiene al medir la fotocorriente generada en el tiempo de 8 segundos de luz del pulso 1-8-1; para así obtener la cantidad de carga superficial. Con los datos obtenidos de tal prueba se obtiene un curva de densidad de portadores superficial vs espesor de película TiO_2 , figura 4.33.

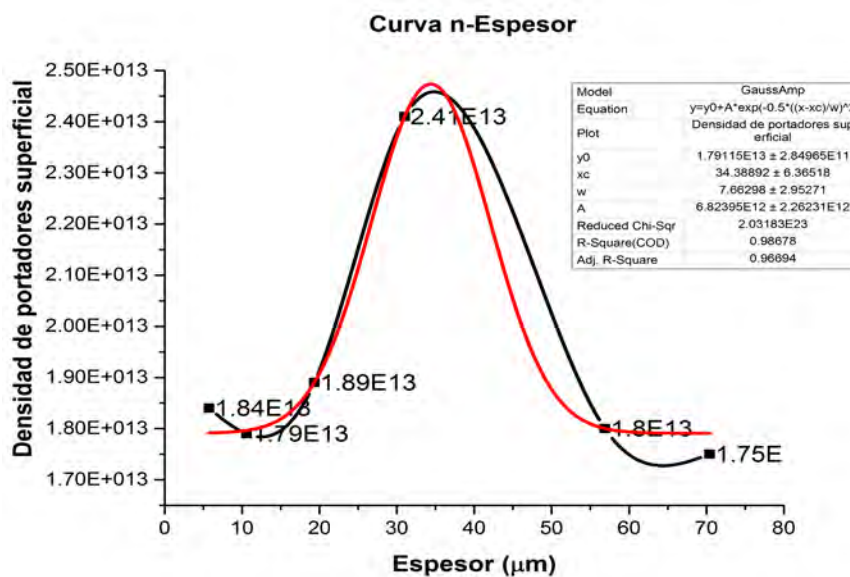


Figura 4.33: Espesores de película de TiO_2 - Densidad superficial de portadores, curva de color negro. Además, aproximación a de datos experimentales a curva gaussiana curva de color rojo.

Para obtener más información acerca del comportamiento como un sistema eléctrico de las DSSC- ácido carmínico con diferentes espesores en la película de TiO_2 , se realizó la prueba EIS en cada una de las DSSC, obte-

niendo los siguientes valores para cada uno de su parámetros eléctricos:

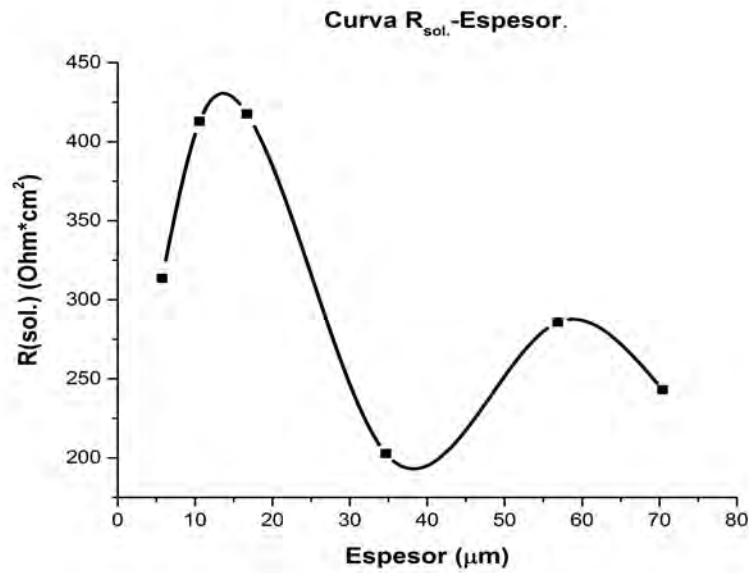


Figura 4.34: Resistencia de solución contra espesor de película de TiO_2 .

En la curva de resistencia de solución R_{Sol} contra espesor de película de TiO_2 de la figura 4.34, se observa varios puntos críticos (máximos y mínimos), lo cuál indica que pueden existir ciertos espesores de película en los que la resistencia de solución R_{sol} es máxima: alrededor de $16 \mu m$; o en su defecto, mínima; alrededor de $35 \mu m$. También se observa que existe otro máximo local de suma importancia alrededor de $60 \mu m$.

4.6. PRUEBA DE VARIACIÓN DE ESPESORES EN PELÍCULA DE TiO_2 .121

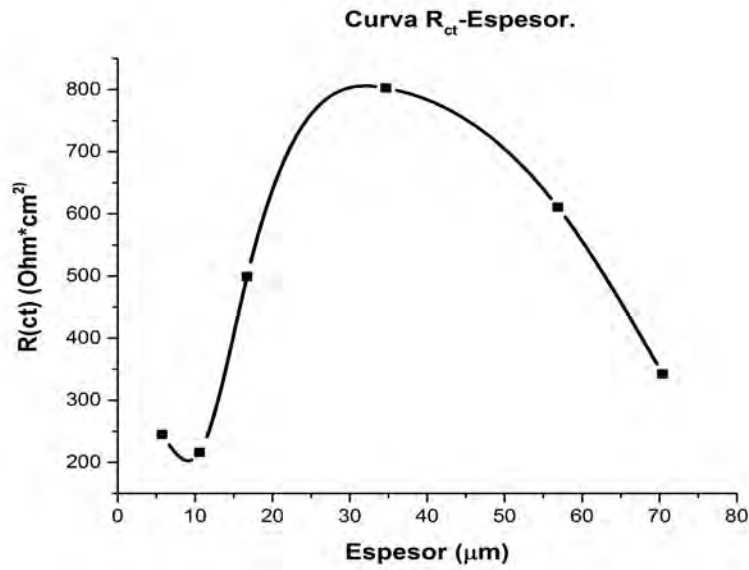


Figura 4.35: Resistencia de transferencia de carga R_{ct} contra espesor de película de TiO_2 .

En la curva de la resistencia de transferencia de carga R_{ct} contra espesor de película de TiO_2 figura 4.35, se observa que existe un máximo alrededor de 30 μm y que a su vez también se localiza otro punto crítico (mínimo) alrededor de 9 μm .

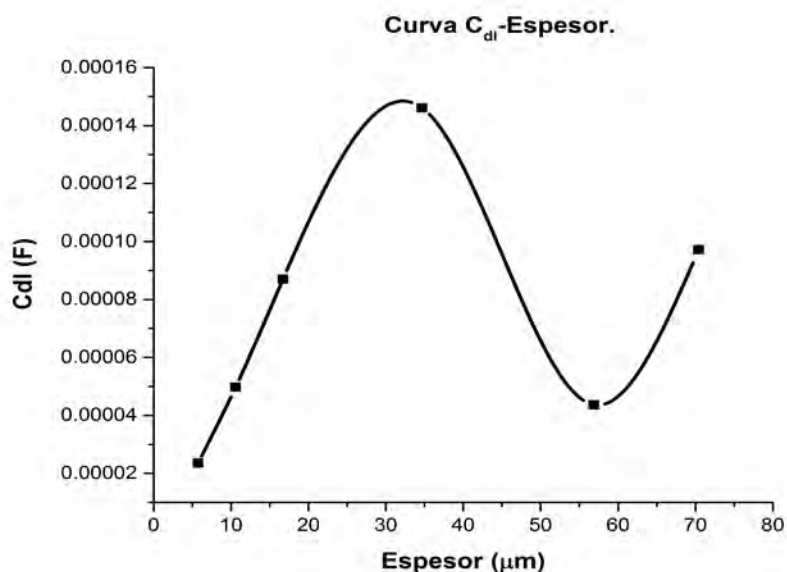


Figura 4.36: Capacitancia de doble capa C_{dl} contra espesor de película de TiO_2 .

Como se puede observa en cuadro 4.2, existe un valor máximo en la capacitancia de doble capa C_{dl} alrededor del valor de $32 \mu m$ de espesor de la película de TiO_2 . También se observa un mínimo en la capacitancia alrededor del valor de $56 \mu m$ de espesor de película.

Como se puede observa de los gráficos en la figuras anteriores existen valores óptimos para cada parámetro eléctrico según sea el espesor de la película de TiO_2 , y por consecuente se observa un comportamiento no-lineal de parámetros eléctricos con respecto a un parámetro físico: espesor de película de titanía L.

En el siguiente cuadro se resumen los valores que adoptan los parámetros eléctricos de acuerdo al espesor de película de TiO_2 .

4.7. PRUEBA DE VARIACIÓN ADSORCIÓN DE TIEMPO DEL PIGMENTO EN PELÍCULA TiO_2 .

Espesor DSSC (μm)	Densidad de portadores superficial en pulso 1-8-1 (mm^{-2})	Parámetros eléctricos.
5.75	1.84E+13	$R_{sol} = 313.5\Omega cm^2$ $R_{ct} = 244.8\Omega cm^2$ $C_{dl} = 2.361 \times 10^{-5} F$
10.6	1.79E+13	$R_{sol} = 412.8\Omega cm^2$ $R_{ct} = 215.9\Omega cm^2$ $C_{dl} = 4.978 \times 10^{-5} F$
16.72	1.89E+13	$R_{sol} = 417.5\Omega cm^2$ $R_{ct} = 199.0\Omega cm^2$ $C_{dl} = 8.704 \times 10^{-5} F$
34.66	2.41E+13	$R_{sol} = 202.8\Omega cm^2$ $R_{ct} = 802.6\Omega cm^2$ $C_{dl} = 1.461E - 4F$
56.88	1.80E+13	$R_{sol} = 285.8\Omega cm^2$ $R_{ct} = 610.7\Omega cm^2$ $C_{dl} = 4.364 \times 10^{-5} F$
70.4	1.75E+13	$R_{sol} = 243.3\Omega cm^2$ $R_{ct} = 342.4\Omega cm^2$ $C_{dl} = 9.717 \times 10^{-5} F$

Cuadro 4.2: Parámetros eléctricos para las distintas DSSC de distinto espesor en película TiO_2 .

4.7 Prueba de variación adsorción de tiempo del pigmento en película TiO_2 .

La prueba de variación de tiempo de adsorción del pigmento consistió en realizar 6 DSSC-ácido carmínico, variando en cada una de ella el tiempo en que se adsorber el pigmento en la película de TiO_2 . En las DSSC se realiza la prueba de pulso de luz 1-8-1 y por medio del software Mathematica se interpola la curva que se obtiene al medir la fotocorriente generada en el tiempo de 8 segundos de luz del pulso 1-8-1; para así obtener la cantidad de carga superficial. Con los datos obtenidos de tal prueba se obtiene un curva

de densidad de portadores superficial vs tiempo de adsorción de pigmento en película de TiO_2 , figura 4.37.

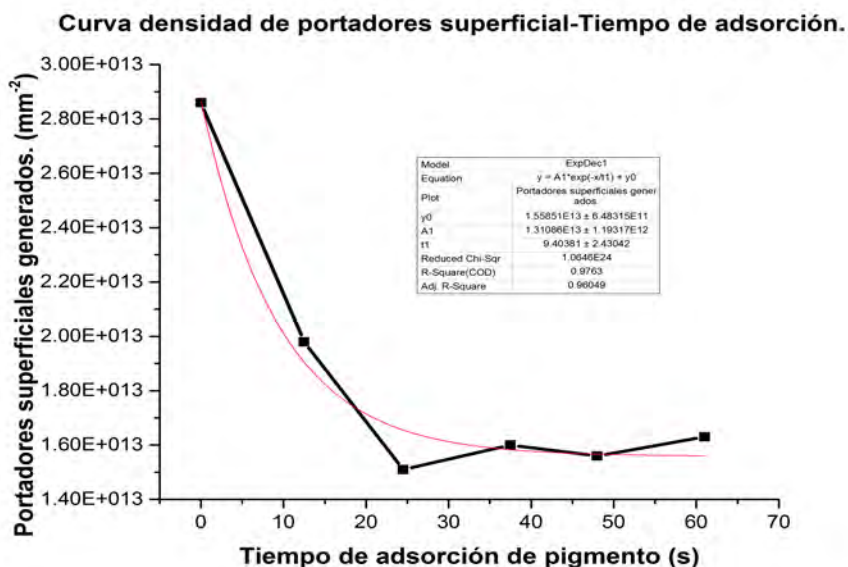


Figura 4.37: Densidad de portadores contra tiempo de adsorción de pigmento en película de TiO_2 .

En la gráfica de la figura 4.37 se puede apreciar como varía la generación de portadores con respecto al tiempo que se deja el pigmento adsorber en la película de TiO_2 . Se observa que a partir 24.5 h de adsorción la generación de portadores permanece casi igual, esto podría deberse a que, en las DSSC que se deja adsorber menor cantidad de tiempo el pigmento aún hay restos del disolvente empleado en el pigmento (acetil acetona) y podría influir en la generación de portadores. Esto podría ser que después de 24.5 h aproximadamente de adsorción del pigmento se estabiliza y las moléculas de pigmento que no lograron ser adsorbidas se deterioran junto con el disolvente.

En el cuadro 4.3 se pueden apreciar los valores de los parámetros eléctricos que describen el funcionamiento de cada DSSC según el tiempo de adsorción que se haya dejado el pigmento.

4.7. PRUEBA DE VARIACIÓN ADSORCIÓN DE TIEMPO DEL PIGMENTO EN PELÍCULA TiO_2 .

Tiempo de adsorción. (h)	Densidad superficial de portadores. (mm^{-2})	Parámetros eléctricos.
0	2.86E+13	$R_{sol} = 248.2\Omega cm^2$ $R_{ct} = 209.3\Omega cm^2$ $C_{dl} = 4.487x10^{-5}F$
12.5	1.98E+13	$R_{sol} = 410.2\Omega cm^2$ $R_{ct} = 264.2\Omega cm^2$ $C_{dl} = 9.329x10^{-5}F$
24.5	1.51E+13	$R_{sol} = 261.5\Omega cm^2$ $R_{ct} = 120\Omega cm^2$ $C_{dl} = 1.705x10^{-5}F$
37.5	1.60E+13	$R_{sol} = 204.7\Omega cm^2$ $R_{ct} = 161.3\Omega cm^2$ $C_{dl} = 5.865x10^{-5}F$
48	1.56E+13	$R_{sol} = 394\Omega cm^2$ $R_{ct} = 239.9\Omega cm^2$ $C_{dl} = 7.45x10^{-5}F$
61	1.63E+13	$R_{sol} = 471\Omega cm^2$ $R_{ct} = 191.1\Omega cm^2$ $C_{dl} = 7.411x10^{-5}F$

Cuadro 4.3: Parámetros eléctricos de DSSC con diferente tiempos de adsorción de pigmento en película de TiO_2 .

Observando el cuadro 4.3 de los parámetros eléctricos se puede notar que R_{sol} es mayor en el caso de la DSSC en la que se dejó adsorber el pigmento 61 h, y menor para el caso en que se deja adsorber 37.5 h. Para el caso de la resistencia R_{ct} se puede apreciar que mayor en caso en que se deja adsorber 12.5 h el pigmento y es menor para el caso en que se se deja adsorber el pigmento 24.5 h. Por otro lado la DSSC en la que se dejó adsorber el pigmento 12.5 h presenta la mayor capacitancia de doble capa, mientras que en la que se dejó adsorber el pigmento 24.5 h presenta la menor capacitancia.

De acuerdo a los resultados obtenidos podría ser que una DSSC sensibilizada con pigmento de ácido carmínico típica sea de un espesor cercano a las $34.66 \mu m$ en la película de TiO_2 . Y que el tiempo de adsorción del pigmento

sea de aproximadamente 24.5 h. En seguida se muestran los resultados de realizar la pruebas mencionadas anteriormente a un DSSC-ácido carmínico típica.

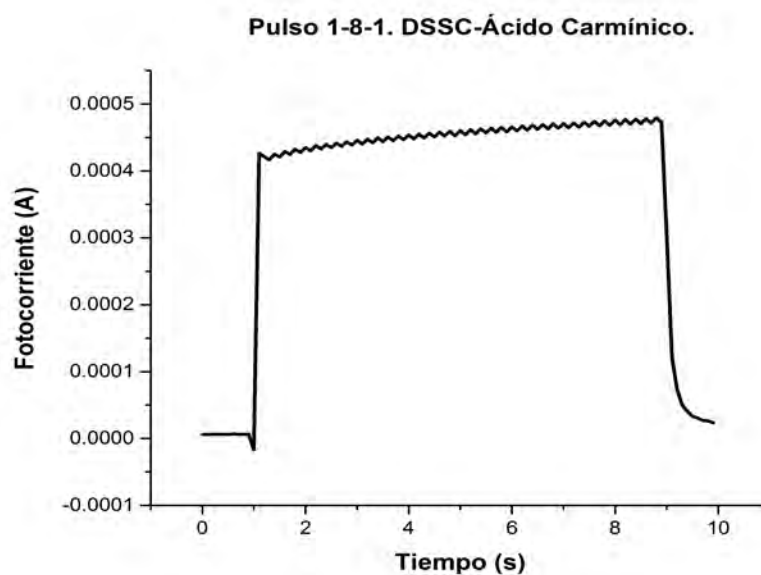


Figura 4.38: Prueba de pulso de luz 1-8-1 a DSSC-ácido carmínico típica.

4.7. PRUEBA DE VARIACIÓN ADSORCIÓN DE TIEMPO DEL PIGMENTO EN PELÍCULA TiO_2 .

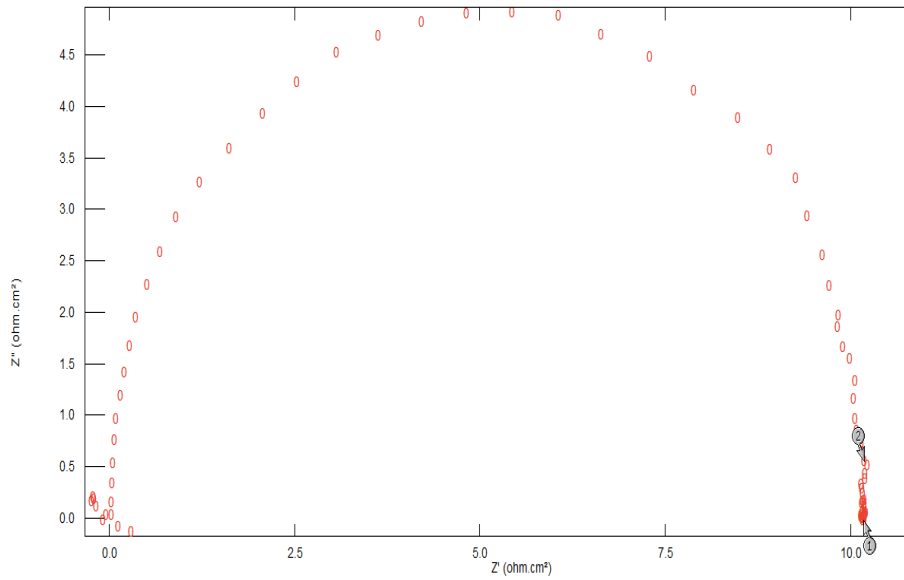


Figura 4.39: Diagrama de Nyquist para DSSC-ácido carmínico típica.

De acuerdo con el diagrama de Nyquist se obtiene que $R_{sol} = 261.5\Omega cm^2$, y que $R_{ct} = 120\Omega cm^2$ y por último que $C_{dl} = 1.705 \times 10^{-5} F$. También se realizaron curvas de polarización (I-V) en la DSSC-ácido carmínico típica:

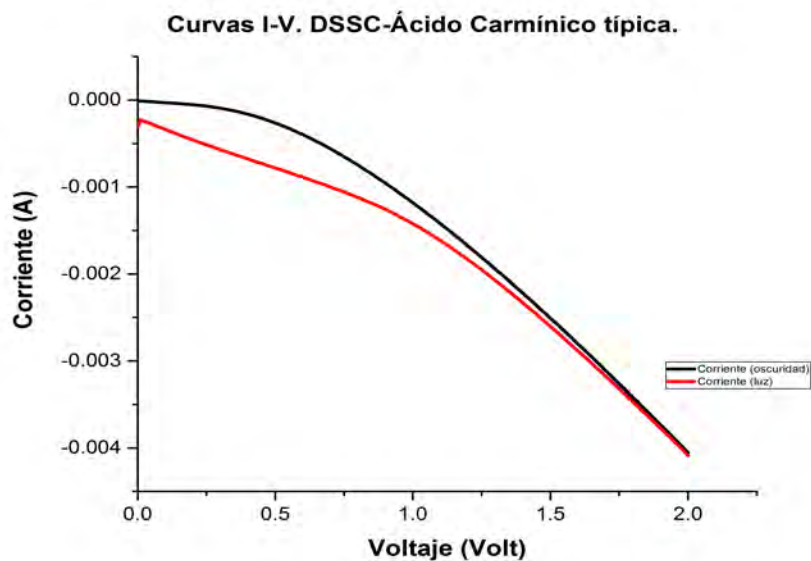


Figura 4.40: Curvas I-V en oscuridad y con iluminación de una DSSC-ácido carmínico típica.

4.8 Discusión de resultados.

Retomando la ecuación 2.44 planteada por J. Bisquert y colaboradores en [9]:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left(\frac{s+k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} C = 0 \quad (4.1)$$

Donde $\omega_d = \frac{D}{L^2}$ es la frecuencia característica de difusión en una película finita. Dicha ecuación modela la concentración de electrones en una película de TiO_2 y de espesor L , la cual corresponde al tiempo, t , para que una partícula que ha sido inyectada en $x = 0$ difunda una distancia de L [9]. En el apéndice 1 se muestra la solución de ecuación; una solución adecuada que se obtiene para la concentración de electrones está dada por la siguiente expresión:

$$C(x, s) = \beta_2 \exp\left(-\frac{x}{\lambda(s)}\right) + A \cosh\left(\frac{x}{L_n}\right) + B \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right) + n_0 \frac{\omega_d L^2}{s + k} \quad (4.2)$$

De acuerdo con lo establecido en el apéndice, al realizar la transformada inversa de Laplace a la función $C(x, s)$ los últimos tres términos tienden a cero cuando $t \gg \frac{1}{k}$ (por ejemplo los pulsos de luz 1-8-1 aplicados en las DSSC estudiadas, presentan 8 segundos iluminación lo que se traduce en 8 segundos de desequilibrio en el sistema electroquímico de la DSSC); por lo tanto se obtiene como modelo la variación de la densidad electrónica de la DSSC bajo iluminación, la siguiente función que depende del tiempo y la posición x :

$$\tilde{n}(x, t) = \beta \frac{x * \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt} - kt\right)}{2\sqrt{D\pi t^3}} \quad (4.3)$$

Donde β es una constante experimental por determinar. De acuerdo con los estudios realizados en diferentes espesores L de película de TiO_2 ; la pequeña variación en la densidad electrónica en cada espesor de película de TiO_2 , es decir $\tilde{n}(x = L, t)$, puede ser estudiada mediante una aproximación del modelo establecido anteriormente para \tilde{n} (Apéndice 2):

$$\tilde{n}(x = L, t) = \frac{\beta}{\sqrt{2D\pi t^3}} \exp\left(\frac{-L^2}{4Dt} - kt\right) \quad (4.4)$$

Por lo que se puede asumir que la variación de la densidad de portadores con respecto a $\tilde{n}(L)$ es de tipo gaussiana. Como se puede apreciar en la figura 4.33 la aproximación de los datos obtenidos experimentalmente al modelo, establece ciertos valores para los parámetros del modelo, cuadro 4.4:

Parámetro	Valor	incertidumbre
β	$7.8322 \times 10^{14} m^{-1}$	$\pm 4.12819 \times 10^{13} m^{-1}$
D	$4.75693 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{s}$	$\pm 1.56489 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{s}$

Cuadro 4.4: Parámetros obtenidos mediante aproximación de datos experimentales.

Mediante una inspección de la ecuación del modelo anteriormente establecido para \tilde{n} se puede asumir que la dependencia con respecto a $\exp\left(-\frac{L^2}{4Dt}\right)$ tiende cero cuando $t \rightarrow \infty$ por lo tanto se puede asumir que para tiempos suficientemente grandes el modelo asumido para \tilde{n} podría ser descrito por la siguiente expresión :

$$\tilde{n} = \frac{\beta}{\sqrt{2D\pi t^3}} \exp(-kt) \quad (4.5)$$

Ya que una función exponencial, $\exp(-kt)$ decae mas rápido que una hipérbola $\frac{1}{\sqrt{t^3}}$, se puede realizar una estimación del parámetro k aproximando los datos obtenidos experimentalmente para distintos tiempos de adsorción del pigmento, figura 4.37. Por lo que se obtiene un valor estimado para el parámetro $k = 0.10633 \pm 0.02658s^{-1}$. El ajuste que se realiza es para t suficientemente grande, del orden de horas; tal y como se realiza la variación del tiempo de adsorción del pigmento en la película de TiO_2 . El poco ajuste que se observa en la parte donde t es pequeño es debido a que la dependencia con respecto a la exponencial $e^{\frac{L^2}{4Dt}}$ se hace más notoria al igual que la dependencia $\frac{1}{\sqrt{t^3}}$.

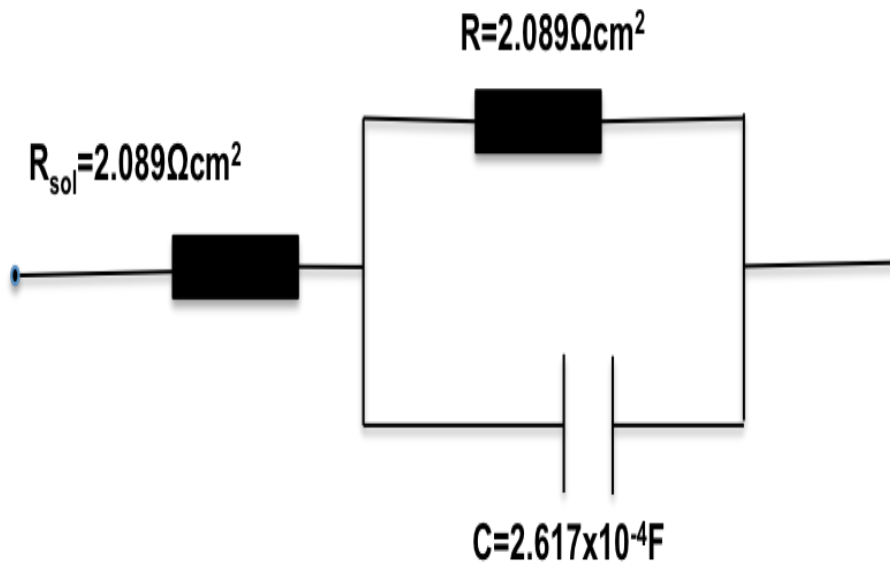


Figura 4.32: Circuito equivalente de una DSSC con pigmento de Ácido Carmínico + β - Caroteno.

Capítulo 5

Conclusión.

Se observó que el pigmento de mayor efectividad es el pigmento ácido carmínico, y una adsorción optima de dicho pigmento es a las 24h. También se determinó que existe un espesor optimo en la película de TiO_2 de $L = 34.66 \pm 3.5\mu m$. El espesor óptimo podría ser debido a que las frecuencias de difusión ω_d y de reacción $\omega_k = k$ dependen tanto del espesor L de la película como del coeficiente de difusión D, y ambas deben de conservar una relación para llevar acabo el funcionamiento el sistema:

$$\begin{aligned}\omega_d &= \frac{D}{L^2} \\ \omega_k = k &= \frac{D}{L_n^2} \\ &\iff \\ \frac{\omega_k}{\omega_d} &= \frac{L^2}{L_n^2}\end{aligned}\tag{5.1}$$

Ya que cada molécula de cada pigmento está adherido en los poros del material mesoporoso, y además, las formas en las moléculas son distintas, dichos parámetros afecta al coeficiente de difusión D, por lo que el espesor óptimo podría variar con cada tipo de pigmento empleado. Para el caso en que se empleó el pigmento de ácido carmínico y bajo la técnica mencionada anteriormente, se determinó que el coeficiente de difusión $D = 4.75693 \times 10^{-4} \pm 0.56489 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{s}$. De aquí la importancia de parámetros no-lineales, ya que pueden existir valores óptimos para algunos de ellos, tal y como el espesor de película de TiO_2 o el tiempo de adsorción a partir del cuál el

pigmento presenta su mayor estabilidad en la película de TiO_2 .

Por otro lado, tal y como se expresa en [39], la estabilidad de un pigmento adsorbido en una película de TiO_2 está relacionada con la cantidad de grupos hidróxido, carboxilo o fosfonato en la molécula de pigmento, ya que por medio de estos grupos es como se ancla cada molécula del pigmento a las moléculas de TiO_2 . Esto podría implicar que el disolvente empleado en los pigmentos, tal como la acetil acetona, afecta en el funcionamiento de la DSSC; esto podría reflejarse en el tiempo óptimo de la adsorción del pigmento en la película de TiO_2 , debido a que el disolvente podría bloquear el anclaje de las moléculas del pigmento en la titania, obteniendo así una mayor acción electroquímica, quitando estabilidad al sistema, lo que se refleja en una menor vida de la DSSC. Esto podría ser explicación de la estabilidad electroquímica que se aprecia en el diagrama de Nyquist de las DSSC-ácido carmínico en la cuál se dejó adsorber 24 h. Además, ya que la molécula de acetil acetona es polar, podría ser la causa de que exista un mayor fotocorriente generada en una DSSC en la que se ha dejado adsorber el pigmento un tiempo cercano 0 h, figura 4.37. Dicho excedente de corriente podría ser debido a una corriente electroquímica o iones originados a partir del disolvente acetil acetona.

Debido a que los parámetros eléctricos están en función del espesor de la película de TiO_2 , se puede esperar que en una DSSC podrían existir parámetros eléctricos óptimos para los cuáles la generación de fotocorriente es máxima; para este modelo empleado en este caso: R_{sol} : resistencia de solución, que representa la resistencia al transporte de los portadores en el electrolito más la resistencia en los contactos y conexiones en la DSSC, R_{ct} : resistencia de transferencia de carga, que representa la transferencia de portadores neta en la interfaz $TiO_2^{sensibilizado}/electrolito$, y por último, C_{dl} : capacitancia de doble capa, que es la formada por iones Li^+ y los iones provenientes de los disolventes empleados en el electrolito, para este caso, acetonitrilo y metoxipropionitrilo, en la interfaz $TiO_2^{sensibilizado}/electrolito$.

Capítulo 6

Apéndices

6.1 Apéndice 1

Dada la ecuación diferencial:

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \tilde{n}}{\partial x^2} - k \tilde{n} \quad (6.1)$$

que al realizar la transformada de Laplace se obtiene [40]:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left(\frac{s+k}{\omega_d} \right)^{\frac{1}{2}} C = 0 \quad (6.2)$$

Donde $\mathcal{L}(\tilde{n}) = C$ y $s = j\omega$, $j = \sqrt{-1}$. Ya que es un problema de condiciones iniciales [41], es decir, $\tilde{n}(x, t=0) = \tilde{n}(x)$, la solución general estará dada por una solución particular y una homogénea:

$$C(x, s) = \beta_2 \exp\left(-\frac{x}{\lambda(s)}\right) + A \cosh\left(\frac{x}{L_n}\right) + B \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right) + n_0 \frac{\omega_d L^2}{s+k} \quad (6.3)$$

Donde:

$$A = \frac{n_0(f(\bar{E})-1)}{\frac{1}{L_n^2} - \left(\frac{s+k}{\omega_d}\right) \frac{1}{L^2}}$$

$$B = \frac{n_0(1-f(\bar{E}))}{\frac{1}{L_n^2} - \left(\frac{s+k}{\omega_d}\right) \frac{1}{L^2}}$$
(6.4)

Donde $\bar{E} = V_{OC}^{Osc.}$ es el voltaje de circuito abierto en oscuridad. Por lo tanto la solución general en la variable $\tilde{n}(x, t)$ esta dada por:

$$\tilde{n}(x, t) = \beta \frac{x * \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt} - kt\right)}{2\sqrt{D\pi t^3}} + (n_0(f(\bar{E}) - 1)) \omega_d L^2 \left(e^{-\left(k - \frac{\omega_d L^2}{L_n^2}\right)t} \right) \cosh\left(\frac{x}{L_n}\right)$$

$$+ n_0 \omega_d L^2 (1 - f(\bar{E})) \left(e^{-\left(k - \frac{\omega_d L^2}{L_n^2}\right)t} \right) \sinh\left(\frac{x}{L_n}\right)$$

$$- n_0 \omega_d L^2 (e^{-kt})$$
(6.5)

Bajo la condición de que los electrones se difunden una longitud mayor al espesor L de la película de TiO_2 , es decir $L < L_n$ la diferencia de $k - \frac{\omega_d L^2}{L_n^2}$ se puede suponer que es siempre positiva; ya que como se observado [25], $1/k$ puede llegar a ser del orden de femtosegundos, lo cuál implica que $k > \omega_d$. Bajo estas suposiciones se puede determinar que los últimos 3 términos de la solución general tienden a cero cuando t es suficientemente grande.

6.2 Apéndice 2

Ya que la variación en la densidad de portadores se estima es pequeña [9], el comportamiento de \tilde{n} con respecto a $h(x) = \frac{x}{\sqrt{2D\pi t^3}}$ y con respecto a $g(x) = \beta \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt} - kt\right)$ puede ser analizado por separado; ambas evaluadas en L :

$$h(x = L) = \frac{L}{\sqrt{2D\pi t^3}}$$
(6.6)

Ya que $D = \omega_d^{\frac{1}{2}} L^2$, $h(x = L) = \frac{1}{\sqrt{2\omega_d t^3}}$. Por otro lado, analizando $g(x)$:

$$g(x = L) = \beta \exp\left(\frac{-L^2}{4Dt} - kt\right) \quad (6.7)$$

Multiplicando ambas expresiones se obtiene una aproximación cuando la variación de la densidad de portadores \tilde{n} es pequeña:

$$g(L)h(L) \approx \tilde{n}(L, t) = \frac{\beta}{\sqrt{2D\pi t^3}} \exp\left(\frac{-L^2}{4Dt} - kt\right) \quad (6.8)$$

Bibliografía

- [1] M. Gra and M. Grätzel, “Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells.,” *Inorganic chemistry*, vol. 44, no. 20, pp. 6841–51, 2005.
- [2] Naciones Unidas, “Protocolo de kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático,” *Protocolo de Kyoto*, vol. 61702, p. 20, 1998.
- [3] N. M. Gómez-Ortíz, I. A. Vázquez-Maldonado, A. R. Pérez-Espadas, G. J. Mena-Rejón, J. A. Azamar-Barrios, and G. Oskam, “Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 1, pp. 40–44, 2010.
- [4] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, and J. Lin, “Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell,” *Solar Energy*, vol. 80, no. 2, pp. 209–216, 2006.
- [5] A. A. H. K. MAHMOUD A.M. AL-ALWANI¹, ^{3,*}, ABU BAKAR MOHAMAD¹ and N. L. ¹, “Effect of Solvents on Extraction and Adsorption of Natural Dyes Extracted from *Cordyline fruticosa* and *Hylocereus polyrhizus*,” vol. 26, no. 11, pp. 3139–3143, 2014.
- [6] K. Maabong, C. M. Muiva, P. Monowe, S. T. Sathiaraj, M. Hopkins, L. Nguyen, K. Malungwa, and M. Thobega, “Natural Pigments as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells With TiO₂ Thin Films,” *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, vol. 5, no. 1, pp. 54–60, 2015.

- [7] M. Barrozo, K. Santos, and F. Cunha, “Mechanical extraction of natural dye extract from Bixa orellana seeds in spouted bed,” *Industrial Crops and Products*, vol. 45, pp. 279–282, feb 2013.
- [8] K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Gra, “Dye-sensitized solar cells : A brief overview,” vol. 85, pp. 1172–1178, 2011.
- [9] J. Bisquert, “Alternativas para la generación fotovoltaica,” *Universitat Jaume I*, pp. 1–9, 2002.
- [10] M.-J. Jeng, Y.-L. Wung, L.-B. Chang, and L. Chow, “Dye-Sensitized Solar Cells with Anatase TiO₂ Nanorods Prepared by Hydrothermal Method,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013.
- [11] M. J. E. R. . Diego Pacheco S.1, Julián Rico V. 1, John H. Díaz F.2* and 1: Licenciado en Ciencias Física, Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, “ESTUDIO DFT DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL ÓXIDO DE TITANIO EN SUS FASES: RUTILO, ANATASA Y BROOKITA,” pp. 179–185.
- [12] F. Fabregat-santiago, “Modelling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes,” pp. 337–347, 1999.
- [13] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. Yang, “Nanowire dye-sensitized solar cells,” *Nature Materials*, vol. 4, no. 6, pp. 455–459, 2005.
- [14] K. Vandewal, J. Widmer, T. Heumueller, C. J. Brabec, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, and A. Salleo, “Increased open-circuit voltage of organic solar cells by reduced donor-acceptor interface area,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 23, pp. 3839–3843, 2014.
- [15] I. Y. D. o. P. W.A. Farooq*1, Amanullah Fatehmulla1, M. Aslam1, M. Atif1. S.A. Mansoor1, F. Yakuphanoglu2, A. C. of Science P.O.Box 2455, K. S. U. R. S. Arabia, T. 2Department of Physics, Faculty of Science, Firat University, Elazığ, and S. A. 3Department of Physics, Faculty

- of Science, King Khalid University, Abha, "COMPARISON OF PHOTOVOLTAIC PARAMETERS OF CDSE QD AND SAFRANIN DYE BASED SOLAR CELL.," vol. 8, pp. 667–675, 2008.
- [16] I. S. Yahia, H. S. Hafez, F. Yakuphanoglu, B. F. Senkal, and M. S. A. A. Mottaleb, "Photovoltaic and impedance spectroscopy analysis of p-n like junction for dye sensitized solar cell," *Synthetic Metals*, vol. 161, no. 13-14, pp. 1299–1305, 2011.
- [17] W. A. Farooq, A. Fatehmulla, M. Aslam, M. Atif, S. M. Ali, F. Yakuphanoglu, and I. S. Yahia, "Photovoltaic and Impedance Spectroscopic Analysis of CdSe Quantum Dot Solar Cell," vol. 9, no. 5, pp. 675–678, 2014.
- [18] U. R. G. Krona, G. Nellesb, T. Mitevab, A. Yasudab, J. H. Wenera, "JUNCTION ADMITTANCE OF DYE SENSITIZED NANOPOROUS TiO 2 SOLAR CELLS G. Kron," p. 1000.
- [19] b. y. H. C. A. J. E. Flores-Mena^{1,a}, L. A. Juárez Moran¹, J. Díaz Reyes², "Caracterización eléctrica de una celda solar de silicio monocristalino," vol. 8, pp. 1571–1584, 2010.
- [20] J. Bisquert, "Theory of the Impedance of Electron Diffusion and Recombination in a Thin Layer," pp. 325–333, 2002.
- [21] T. Pongklang, D. Chenvidhya, K. Kirtikara, S. Chuangchote, and N. Silsirivanich, "Voltage and frequency dependent impedances of dye-sensitized solar cell," *Energy Procedia*, vol. 52, pp. 536–540, 2014.
- [22] Wiley John, *Impedance Spectroscopy*. 2005.
- [23] P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*. 1993.
- [24] E. Uv-visible, "Espectroscopia Uv-Visible.," pp. 31–65.
- [25] K. Kalyanasundaram, "Dye-sensitized Solar Cells," 2010.

- [26] A. Hagfeldt and M. Gratzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems," pp. 49–68, 1995.
- [27] H. Gerischer, "En el curso de las reacciones redox en metales y semiconductores. I. Información general sobre la transferencia de electrones entre un electrolito sólido y uno redox.," vol. 26, 1960.
- [28] G. Richhariya and A. Kumar, "Natural dyes for dye sensitized solar cell : A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, no. April 2015, pp. 705–718, 2017.
- [29] A. Kay and M. Gr, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder," vol. 44, pp. 99–117, 1996.
- [30] A. J. N. Archer, Mary D., *NANOSTRUCTURED AND PHOTOELECTROCHEMICAL SYSTEMS FOR SOLAR PHOTON CONVERSION*.
- [31] P. I-v, "Electrical Characterization of Photovoltaic Materials and Solar Cells with the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System," no. 3026.
- [32] K. Ogata, *Ingeniería de control moderna*.
- [33] J. Bisquert, F. Fabregat-santiago, S. Ferriols, P. Bogdanoff, and E. C. Pereira, "Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance . Relaxation of TiO₂ Nanoporous in Aqueous Solution," pp. 2287–2298, 2000.
- [34] R. de Live, "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects," vol. 8, pp. Pages 751–780.
- [35] A. C. Bisquert, Juan, Germa garcia-Belmonte, Fabregat-Santiago, "Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes," 1999.

- [36] J. M. Flores, R. D. Romero, J. G. Llongueras, and I. Mexicano, “NOTAS,” pp. 1–33.
- [37] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Fundamentals and Applications*.
- [38] A. Application and N. Eis, “Electrochemical Impedance Spectroscopy,” pp. 1–3.
- [39] N. A. Ludin, A. M. Al-Alwani Mahmoud, A. Bakar Mohamad, A. A. H. Kadhun, K. Sopian, and N. S. Abdul Karim, “Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 31, pp. 386–396, 2014.
- [40] Haberman Richard., *Applied partial equations*.
- [41] Nakhlé H. Asmar, “Partial Differential Equations Whit Fourier Series and Boundary Value Problems,” 2000.