



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“DESARROLLO DE CELDAS SOLARES A BASE DE ÓXIDO DE TITANIO  
SENSIBILIZADAS CON EL COLORANTE DE RUTENIO N719 Y EL  
COLORANTE NOCHEZTLI DEL MEXICO PRECOLOMBINO”

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

PRESENTA:

ING. MARIO ALBERTO SÁNCHEZ GARCÍA

TUTOR:

DR. JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ  
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR:

DR. ANTONIO ESTEBAN JIMÉNEZ GONZÁLEZ  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

DR. ELIGIO ALBERTO OROZCO MENDOZA  
INSTITUTO DE FÍSICA

MÉXICO, D.F. MAYO 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

- página intencionalmente en blanco -

*DEDICADA A LA MEMORIA DE MI MADRE,  
HERLINDA MARGARITA GARCÍA CARILLO  
Y DE MI ABUELO,  
JORGE CRESCENCIO GARCÍA CARLÓN*

- página intencionalmente en blanco -

## **AGRADECIMIENTOS**

- A mi toda mi familia, por su apoyo y cariño.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México por la educación que he recibido, así como al Instituto de Física (IF-UNAM) y al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM) antes Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) por permitirme el uso de sus instalaciones.
- Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) por aceptarme dentro de su programa de estudios bajo la modalidad de Doctorado directo.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante el desarrollo de este tema de tesis doctoral.
- Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV Unidades D.F. y Mérida) del IPN por permitirme el acceso a sus instalaciones y colaborar con algunos de sus investigadores en el desarrollo de esta tesis doctoral.
- Al Dr. Xim Bokhimi del IF-UNAM por su apoyo económico, consejos y la oportunidad de trabajar en este tema de tesis doctoral.
- Al Dr. Antonio Jiménez del IER-UNAM por su guía a lo largo de la adquisición de conocimientos en el área de las celdas solares, debido a que sin ella este tema de tesis doctoral no hubiera alcanzado el nivel que tiene en este momento.
- Al Dr. Eligio Orozco Mendoza por su apoyo durante mi cambio de tutor y tema de tesis a principios del semestre 2010-2.

- Al Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki y al Dr. Raúl Escamilla Guerrero por su apoyo y guía durante mi primera etapa en el programa de Doctorado en el PCeIM.
- Al Dr. Arturo Maldonado del CINVESTAV Unidad D.F. por ser un ejemplo de cómo debe ser un buen investigador experimental y por su apoyo en la fabricación de los sustratos conductores transparentes de SnO<sub>2</sub>:F.
- Al Dr. Jaime Vega Pérez del CINVESTAV unidad D.F. por compartir su conocimiento en el diseño y construcción del sistema simulación solar y de medición de la curva I-V de celdas solares.
- Al Dr. Gerko Oskam, a su personal y a estudiantes del CINVESTAV unidad Mérida por la estancia realizada en sus instalaciones durante el mes de septiembre del 2011, gracias a la cual se logró un gran avance en la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante.
- Al Ing. Rogelio Morán Elvira del IER-UNAM, así como al Dr. Carlos Magaña Zavala y al personal de microscopía del IF-UNAM por su apoyo en las mediciones de microscopía electrónica de barrido.
- A la M.C. María Luisa Ramón García del IER-UNAM así como al Sr. Antonio Morales Espino y M.C. Manuel Aguilar Franco del IF-UNAM por su apoyo en los análisis de difracción en rayos-X.
- Al M.C. José Campos Álvarez y al Ing. Oscar Gómez-Daza del IER-UNAM, así como al Dr. José Hernández Alcántara y al Dr. Enrique Camarillo García del IF-UNAM por su apoyo en las mediciones de espectroscopia UV-Vis.
- Al M.I. Jesús Capistrán y al Ing. Oscar Gómez-Daza por su apoyo en las mediciones de espesores por perfilometría de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>.

- Al personal del taller mecánico y de carpintería del IF-UNAM por la fabricación del gabinete para el sistema de simulación solar y medición de la curva I-V para la caracterización de una celda solar.
- Al M.I. Gerardo Rayo López y al personal del área de electrónica del IF-UNAM por su apoyo en la reparación de un VARIAC.
- Al Sr. Antonio Morales Espino del IF-UNAM, al Ing. Sergio Velázquez Martínez y al personal del taller mecánico del IER-UNAM por su ayuda en el diseño y la fabricación de la autoclave empleada en la síntesis de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .
- Al Dr. Alberto Vega Poot y a la Dra. Nikté Gómez Ortiz por sus consejos y su apoyo en la fabricación de celdas solares tipo DSSC durante sus respectivas estancias en el IER-UNAM.
- Al Dr. Carlos Pineda, a la I.Q. Ana Gabriela Gutiérrez y a la Ing. Fís. Dalia Marín por compartir su conocimiento en la fabricación de películas compactas de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de inmersión en sol-gel.
- Al Sr. Enrique Gutiérrez Álvarez y al Ing. Renán Escalante por compartir sus conocimientos de la técnica de depósito por serigrafía.
- A los pasantes de ingeniería David Bustamante, Ismael Paredes, Juan Gabriel Baisano, Luis Alberto González y Emmanuel Juárez por su apoyo durante su residencia profesional en el IER-UNAM.
- Al personal de administración y compras del IF-UNAM por su apoyo diversos trámites administrativos.

- A la coordinación del PCEIM por su apoyo para la adquisición de material mediante apoyos PAEP y en los diversos trámites realizados para la obtención del grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de los Materiales.
- De manera especial agradezco al CONACYT a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol 2013-02) del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. P27 titulado “Desarrollo y fabricación de módulos de celdas solares de  $\text{TiO}_2$  sensibilizadas con colorante (DSC) y puntos cuánticos (QDs), y de orgánicas fotovoltaicas (OPVs)” por medio del cual fue posible terminar la síntesis de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, ensamblar celdas solares DSSC y concluir la tesis de Doctorado. Asimismo agradezco a CONACYT a través del proyecto 214352 de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales 2013 y al DGAPA-PAPIIT-UNAM proyecto IT100615 por su apoyo para llevar a cabo el depósito y optimización de la capa compacta de  $\text{TiO}_2$ .

## Resumen

Los sistemas fotovoltaicos, los cuales consisten en arreglos en serie-paralelo de celdas solares, son dispositivos capaces de transformar la luz proveniente del sol en energía eléctrica a través del fenómeno conocido como efecto fotovoltaico. Entre las diferentes tecnologías fotovoltaicas existentes en la actualidad, se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorante o DSSC (por sus siglas en inglés "Dye sensitized solar cells"). Una celda solar tipo DSSC utiliza una película mesoporosa (tamaño de poro entre 2 y 50 nm) de un óxido semiconductor tipo-n ( $\text{TiO}_2^m$ ) soportada sobre un material conductor transparente ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ), la cual es sensibilizada o teñida con un colorante. Esta heterounión ( $\text{SnO}_2\text{:F} / \text{TiO}_2^m / \text{colorante}$ ) se denomina el electrodo activo de la celda solar tipo DSSC, el cual junto a con un electrolito y un contraelectrodo, genera energía eléctrica a partir de luz solar. Este tipo de celdas solares tienen la virtud de no requerir técnicas de vacío para el depósito de sus capas componentes. Durante este trabajo de tesis doctoral primeramente se reporta el desarrollo de películas de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  de alta calidad como óxido conductor transparente (OCT) mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, las cuales fueron utilizadas para la preparación de celdas solares DSSC y su desempeño fue comparado con el correspondiente en celdas solares tipo DSSC fabricadas con el OCT comercial TEC15. Seguidamente se trabajó en la síntesis y caracterización de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  con fase cristalina anatasa a través de las técnicas analíticas XRD, FE-SEM, espectrofotometría UV-Vis y fotorrespuesta. Para sensibilizar el  $\text{TiO}_2^m$ , se utilizó el colorante de rutenio N719 por medio del cual posteriormente fue posible llevar a cabo el ensamblaje de las celdas solares tipo DSSC. Debido a que el semiconductor tipo-n de  $\text{TiO}_2^m$  juega un papel fundamental, se observó que las celdas solares tipo DSSC más eficientes se obtenían cuando la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  era horneada a  $530^\circ\text{C}$ . El electrolito líquido empleado en la fabricación de las celdas solares tipo DSSC en este trabajo posee un par redox  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ . Como contraelectrodo se empleó una capa catalizadora de platino depositada sobre una película de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (arreglo Pt /  $\text{SnO}_2\text{:F}$ ). Primeramente se fabricaron celdas solares tipo DSSC utilizando un electrodo activo con una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  sensibilizada con el colorante de rutenio N719 (heterounión  $\text{TiO}_2^m / \text{N719}$ ), de las cuales la mejor eficiencia obtenida fue de 5.64%. Posteriormente, se estudiaron las propiedades del ácido carmínico, nombre científico del colorante precolombino Nocheztli, como sensibilizador de una celda solar tipo DSSC. En celdas solares tipo DSSC fabricadas por medio de una heterounión  $\text{TiO}_2^m / \text{ácido carmínico}$  se obtuvo una eficiencia mayor a la reportada en la literatura. De manera innovadora se

utilizó el carmín, el cual es colorante derivado del Nocheztli, como sensibilizador del  $\text{TiO}_2^m$ , esto es, la heterounión  $\text{SnO}_2:\text{F} / \text{TiO}_2^m / \text{carmín}$  fue utilizada en la fabricación de una celda solar tipo DSSC aunque su eficiencia resultó ser baja.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

Capítulo 1. Antecedentes .....	1
1.1 Introducción .....	3
1.1.1 Decaimiento en la producción de hidrocarburos .....	3
1.1.2 Incremento en la producción fotovoltaica mundial .....	5
1.2 Antecedentes de la tecnología fotovoltaica .....	6
1.2.1 Recurso solar .....	6
1.2.2 Sistemas fotovoltaicos .....	8
1.2.3 Celdas solares de primera generación .....	8
1.2.4 Celdas solares de segunda generación .....	9
1.2.5 Celdas solares de tercera generación .....	10
1.3 Justificación .....	15
1.4 Hipótesis .....	16
1.5 Objetivos y metas .....	16
1.5.1 Objetivos .....	16
1.5.2 Metas .....	17
Capítulo 2. Principios teóricos .....	21
2.1 Principios de física de semiconductores .....	23
2.2 La unión p – n .....	27
2.3 El efecto fotovoltaico .....	30
2.4 Principio de funcionamiento de una celda solar tipo DSSC .....	33
2.5 Límite teórico de la eficiencia de conversión en una unión p-n .....	36
2.6 Caracterización de celdas solares .....	37
Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC .....	43
3.1 Estructura descriptiva de una celda solar DSSC .....	45
3.2 El óxido conductor transparente (OCT) .....	45
3.3 El óxido semiconductor tipo-n de banda prohibida ancha .....	47
3.4 El sensibilizador .....	48
3.4.1 Los colorantes de rutenio .....	48
3.4.2 El colorante precolombino Nocheztli .....	53
3.5 El electrolito .....	57
3.6 Contraelectrodo .....	59
Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización .....	65
4.1 Preparación del OCT de SnO <sub>2</sub> :F .....	67

4.2 Síntesis de las películas compactas (bloqueadoras) de TiO <sub>2</sub> .....	69
4.3 Síntesis de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	70
4.4 Depósito por serigrafía de películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> .....	73
4.5 Sensibilización de las películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> .....	75
4.6 Preparación del electrolito.....	76
4.7 Preparación del contraelectrodo.....	76
4.8 Ensamblado de celdas solares tipo DSSC.....	76
4.9 Técnicas analíticas de caracterización de materiales empleadas.....	79
4.9.1 Difracción de rayos X (DRX).....	79
4.9.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	80
4.9.3 Espectrofotometría UV-Vis.....	82
4.9.4 Curvas de fotorrespuesta.....	83
4.10 Equipo de caracterización de la celda solar tipo DSSC.....	85
Capítulo 5. Resultados y discusión de componentes de una celda solar tipo DSSC.....	89
5.1 Caracterización del OCT de SnO <sub>2</sub> :F.....	91
5.2 Caracterización de las películas compactas de TiO <sub>2</sub> .....	94
5.3 Caracterización de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	97
5.4 Análisis de películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> .....	100
5.5 Los colorantes N719, ácido carmínico y carmín.....	107
5.6 El electrolito.....	108
5.7 Caracterización del contraelectrodo de Pt/SnO <sub>2</sub> :F.....	109
Capítulo 6. Resultados y análisis en celdas solares tipo DSSC.....	113
6.1 Resultados en celdas solares tipo DSSC con colorante N719.....	115
6.1.1 El OCT de SnO <sub>2</sub> :F en la celda solar tipo DSSC.....	115
6.1.2 Efecto del tratamiento térmico de la capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> sobre el desempeño de la celda solar tipo DSSC.....	117
6.1.3 Efecto del espesor de la capa de TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup> en la eficiencia de la celda solar tipo DSSC ..	120
6.1.4 Efecto de la síntesis en los parámetros de la celda solar tipo DSSC.....	122
6.2 Resultados en celdas solares tipo DSSC de ácido carmínico y carmín.....	124
Capítulo 7. Conclusiones y Perspectivas.....	129
7.1 Conclusiones.....	131
7.2 Perspectivas.....	135
Anexo A. Mediciones de espesor de las películas de SnO <sub>2</sub> :F y de TiO <sub>2</sub> fabricadas.....	137
Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas.....	143
Anexo C. Planos de la autoclave.....	159
Anexo D. Programa en LabView para la adquisición de datos de la celda solar tipo DSSC.....	169

# ÍNDICE DE FIGURAS

## Capítulo 1

Figura 1.1 Producción de crudo en México.....	3
Figura 1.2 Reservas probadas de hidrocarburos en México.....	3
Figura 1.3 Inversión en la generación de potencia eléctrica a partir de energías renovables a nivel mundial.....	4
Figura 1.4 Consumo mundial de energía en el año 2009 y el 2011.....	4
Figura 1.5 Curva de generación de potencia eléctrica fotovoltaica a nivel mundial en el periodo del año 1995 al 2012.....	5
Figura 1.6 Distribución de la radiación solar sobre la superficie terrestre.....	6
Figura 1.7 Radiación solar sobre la superficie terrestre.....	7
Figura 1.8 Espectro solar irradiado sobre la superficie terrestre.....	7
Figura 1.9 Diagrama de componentes de un sistema fotovoltaico.....	8
Figura 1.10 Diagrama de capas componentes de una celda solar de silicio monocristalino.....	9
Figura 1.11 Diagrama de capas componentes de una celda solar de CIGS.....	10
Figura 1.12 Diagrama de capas componentes de una celda solar de multiunión InGaP/GaAs/GaInNAs(Sb)/GaAs.....	10
Figura 1.13 Diagrama de capas componentes de una celda solar orgánica.....	11
Figura 1.14 Diagrama esquemático de las capas componentes de una celda solar tipo DSSC	12
Figura 1.15 Ejemplo de un módulo fotovoltaico fabricado celdas solares tipo DSSC.....	13
Figura 1.16 Evolución con respecto del tiempo de las eficiencias record obtenidas por las diferentes tecnologías existentes de celdas solares.....	14

## Capítulo 2

Figura 2.1 Ejemplo esquemático de la generación de las bandas de energía.....	23
Figura 2.2 Diagrama de bandas de energía de un metal, un semiconductor y un aislante.....	24
Figura 2.3 Ejemplo esquemático de la transición directa e indirecta entre bandas de energía..	25
Figura 2.4 Diagrama esquemático de la ubicación del nivel de Fermi de acuerdo a la distribución de Fermi-Dirac.....	27
Figura 2.5 Ejemplo esquemático de la formación de la unión p-n y diagrama de bandas de la misma.....	28
Figura 2.6 Diagrama de bandas de una unión p-n en polarización inversa.....	29
Figura 2.7 Diagrama de bandas de una unión p-n en polarización directa.....	29
Figura 2.8 Curva I-V característica de un diodo.....	30
Figura 2.9 Diagrama de bandas del efecto fotovoltaico en una unión p-n.....	31
Figura 2.10 Diagrama esquemático del experimento realizado por Alexandre Edmond Bequerel en 1839.....	32
Figura 2.11 Representación esquemática del efecto fotovoltaico en una celda solar tipo DSSC y esquema de velocidades de los procesos que ocurren entre la película mesoporosa de TiO <sub>2</sub> , el colorante N3 y el electrolito con par redox I <sup>-</sup> / I <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	34
Figura 2.12 Diagrama de niveles de energía con respecto a un electrodo NHE y procesos de una celda solar tipo DSSC.....	35
Figura 2.13 Eficiencias en celdas solares a nivel laboratorio de acuerdo al NREL (agosto 2013) comparadas con los límites teóricos de eficiencia de conversión.....	37
Figura 2.14 Circuito eléctrico equivalente de una celda solar.....	38
Figura 2.15 Ejemplo de la curva I-V de una celda solar.....	39

## Capítulo 3

Figura 3.1 Ejemplo esquemático de las capas componentes de una celda solar tipo DSSC con una eficiencia de conversión superior al 10%.....	45
--	----

Figura 3.2 Celdas unitarias de las fases del TiO <sub>2</sub> : rutilo, brookita y anatasa.....	47
Figura 3.3 Modelos moleculares de los colorantes de Rutenio.....	49
Figura 3.4 Curvas de absorbancia de los colorantes N719 y N749.....	49
Figura 3.5 Niveles de energía del TiO <sub>2</sub> , del N719, del N749 y del electrolito (I <sup>-</sup> / I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) referidos a un electrodo NHE.....	50
Figura 3.6 Reporte de eficiencia record de 11.4% para las celdas solares tipo DSSC.....	51
Figura 3.7 Curva de absorbancia y molécula del colorante YD2-o-C8.....	52
Figura 3.8 Curva de absorbancia y molécula del colorante Y123.....	52
Figura 3.9 Representación en código del colorante precolombino Nocheztli.....	53
Figura 3.10 Fotografías del colorante precolombino Nocheztli.....	54
Figura 3.11 Estructura molecular del ácido carmínico.....	54
Figura 3.12 Espectro de absorción según su pH del ácido carmínico disuelto en agua.....	55
Figura 3.13 Fotodegradación del ácido carmínico en agua según su pH.....	56
Figura 3.14 Estructura molecular del carmín.....	57
Figura 3.15 Comparación entre curvas I vs V de celdas solares tipo DSSC con el colorante Y2-o-C8 que utilizan electrolitos con par redox Co <sup>2+</sup> /Co <sup>3+</sup> y I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	58

## Capítulo 4

Figura 4.1 Diagrama esquemático de un equipo de rocío pirolítico ultrasónico.....	67
Figura 4.2 Fotografía del equipo de rocío pirolítico ultrasónico empleado.....	68
Figura 4.3 Fotografías del equipo de inmersión en sol-gel empleado.....	70

Figura 4.4 Diagrama de flujo para la preparación de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .....	71
Figura 4.5 Fotografías de la autoclave empleada en la síntesis de nanopartículas de anatasa nanocristalina.....	72
Figura 4.6 Diagrama esquemático del depósito por serigrafía.....	74
Figura 4.7 Rampa de calentamiento de las películas mesoporosas de $\text{TiO}_2$ .....	75
Figura 4.8 Depósito por serigrafía de una película mesoporosa de $\text{TiO}_2$ .....	75
Figura 4.9 Diagrama de flujo empleado para la fabricación de celdas solares tipo DSSC.....	77
Figura 4.10 Fotografías del electrodo activo sensibilizado con ácido carmínico, del contra-electrodo con capa de platino y de la celda solar tipo DSSC ensamblada.....	78
Figura 4.11 Diagrama esquemático de la difracción de rayos X en un material cristalino.....	79
Figura 4.12 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.....	80
Figura 4.13 Distribución espacial de generación de señales durante una medición en SEM....	81
Figura 4.14 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de UV-Vis.....	82
Figura 4.15 Configuración de la película mesoporosa de $\text{TiO}_2$ para realizar el experimento de fotorrespuesta.....	83
Figura 4.16 Equipo empleado para la medición de la curva I-V.....	85
Figura 4.17 Capturas en pantalla de la interfaz del equipo empleado para la medición de la curva I vs V.....	86

## Capítulo 5

Figura 5.1 Resultado en DRX de la película de FTO depositada sobre vidrio.....	91
Figura 5.2 Imágenes en FE-SEM de la película de FTO depositada sobre vidrio.....	92
Figura 5.3 Curvas de transmitancia y reflectancia óptica de las películas de FTO y, valor aproximado de su banda prohibida de energía.....	93

Figura 5.4 Curvas de transmitancia y reflectancia del conductor transparente TEC15 y, valor aproximado de su banda prohibida de energía.....	94
Figura 5.5 Resultado en DRX de la película compacta.....	95
Figura 5.6 Curvas de transmitancia y de reflectancia de la película compacta de TiO <sub>2</sub> fase anatasa depositada sobre vidrio Corning variando el número de inmersiones.....	95
Figura 5.7 Imágenes en FE-SEM de la película compacta de TiO <sub>2</sub> fase anatasa sobre vidrio Corning variando el número de inmersiones.....	96
Figura 5.8 Valor aproximado de la banda prohibida de energía de la película compacta de TiO <sub>2</sub> fabricada mediante 4 inmersiones.....	97
Figura 5.9 Curva P vs T y ajuste alométrico calculado a partir de las condiciones experimentales en la autoclave durante el proceso hidrotermal y, curvas P vs T de diferentes sustancias.....	98
Figura 5.10 Resultados en DRX de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> de acuerdo a la temperatura de síntesis.....	99
Figura 5.11 Comportamiento del tamaño de cristal de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> fase anatasa de acuerdo a las condiciones de síntesis.....	100
Figura 5.12 Resultados en DRX de las películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> depositadas sobre vidrio.....	101
Figura 5.13 Imágenes en FE-SEM de las películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> depositadas con diferentes pastas para serigrafía.....	102
Figura 5.14 Curvas de transmitancia y reflectancia de las películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> .....	103
Figura 5.15 Gráficas $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$ y $h\nu \sim (\alpha h\nu)^{0.5}$ para la determinación de los valores de banda prohibida de energía de la película mesoporosa de TiO <sub>2</sub> .....	104
Figura 5.16 Gráficas $E_g^{dir}$ vs t y $E_g^{ind}$ vs t de las películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> .....	105
Figura 5.17 Curvas de fotorrespuesta y fotosensibilidad de las películas mesoporosas de TiO <sub>2</sub> con respecto a su temperatura de horneado.....	107
Figura 5.18 Curvas de absorción del colorante N719, ácido carmínico y carmín.....	108
Figura 5.19 Curva de absorción de electrolito empleado y arreglo experimental para su medición.....	109
Figura 5.20 Fotografías del contraelectrodo en FE-SEM.....	110
Figura 5.21 Resultados en EDS del contraelectrodo sin capa catalizadora de platino.....	110

Figura 5.22 Resultados en EDS del contraelectrodo con capa catalizadora de platino sobre un sustrato de FTO.....	111
--	-----

## Capítulo 6

Figura 6.1 Comparación de las curvas I-V de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con sustratos de SnO <sub>2</sub> :F fabricados por rocío pirolítico ultrasónico y comerciales.....	116
---	-----

Figura 6.2 Comportamiento de los parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC de acuerdo a la temperatura de horneado de la capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> .....	119
--	-----

Figura 6.3 Comparación de las curvas I-V de las mejores celdas solares tipo DSSC con un espesor promedio de 4.7 y 12 μm en la capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> .....	121
---	-----

Figura 6.4 Comportamiento de los parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC en función de la presión durante el proceso hidrotermal.....	123
---	-----

Figura 6.5 Fotografías del electrodo activo sensibilizado.....	125
--	-----

Figura 6.6 Comparación de las curvas I-V de la mejor celda solar tipo DSSC de ácido carmínico y la mejor de carmín fabricadas durante este trabajo de tesis.....	126
--	-----

## Anexo A

Figura A.1 Imagen en FE-SEM del corte transversal de la película de SnO <sub>2</sub> :F de 16 Ω/□ sobre vidrio .....	139
--	-----

Figura A.2 Imagen en FE-SEM del corte transversal de la película compacta de TiO <sub>2</sub> sobre silicio .....	139
---	-----

Figura A.3 Imagen en FE-SEM del corte transversal de la película mesoporosa de TiO <sub>2</sub> sobre silicio, depositada mediante 1 impresión serigráfica con la pasta A200.....	140
---	-----

Figura A.4 Medición del espesor de la película mesoporosa sobre vidrio, depositada mediante 8 impresiones serigráficas con la pasta A200.....	140
---	-----

Figura A.5 Medición del espesor de la película mesoporosa sobre vidrio, depositada mediante 18 impresiones serigráficas con la pasta A200.....	141
--	-----

## Anexo C

Figura C.1 Planos de la autoclave, pieza 1 de 7.....	161
--	-----

Figura C.2 Planos de la autoclave, pieza 2 de 7.....	162
--	-----

Figura C.3 Planos de la autoclave, pieza 3 de 7.....	163
--	-----

Figura C.4 Planos de la autoclave, pieza 4 de 7.....	164
Figura C.5 Planos de la autoclave, pieza 5 de 7.....	165
Figura C.6 Planos de la autoclave, pieza 6 de 7.....	166
Figura C.7 Planos de la autoclave, pieza 7 de 7.....	167

## **Anexo D**

Figura D.1 Captura en pantalla del programa principal en LabView, caso en el que se piden más mediciones que las que soporta el equipo.....	171
Figura D.2 Captura en pantalla del programa principal en LabView, caso en el que se realizan las mediciones y se pide al programa guardar los datos.....	171
Figura D.3 Captura en pantalla del subprograma 238_V_sour_I_meas_sweep (cuadros verdes en el programa principal).....	172

- página intencionalmente en blanco -

# ÍNDICE DE TABLAS

## Capítulo 3

Tabla 3.1 Parámetros de desempeño del ITO y del FTO en celdas solares tipo DSSC.....	46
Tabla 3.2 Efecto del espesor de la película catalizadora de platino en los parámetros de una celda solar tipo DSSC.....	59
Tabla 3.3 Efecto del contraelectrodo en los parámetros de una celda solar tipo DSSC con par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ .....	60

## Capítulo 4

Tabla 4.1 Componentes de la solución precursora de las películas de FTO sobre vidrio.....	68
Tabla 4.2 Componentes de la solución precursora de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .....	72

## Capítulo 5

Tabla 5.1 Tamaño de cristal de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$ de acuerdo a las condiciones de síntesis.....	100
Tabla 5.2 Distribución del tamaño de cristal y poro de acuerdo a la pasta empleada para el depósito de las películas mesoporosas de $\text{TiO}_2$ y efecto en su valor de $E_g$ .....	105
Tabla 5.3 Corrientes en oscuridad y bajo iluminación promedio y, fotosensibilidad de las películas mesoporosas de $\text{TiO}_2$ fabricadas con la pasta A200 con respecto a su temperatura de horneado.....	107

## Capítulo 6

Tabla 6.1 Condiciones experimentales de las celdas solares tipo DSSC con fabricadas con sustratos de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ fabricados por rocío pirolítico ultrasónico y comerciales.....	116
Tabla 6.2 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC de acuerdo a la temperatura de horneado de la capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ .....	118
Tabla 6.3 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC con un espesor promedio de 4.7 y 12 $\mu\text{m}$ en la capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ .....	120
Tabla 6.4 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas de acuerdo a la pasta/temperatura empleada para la fabricación de la capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ .....	122
Tabla 6.5 Parámetros experimentales de la mejor celda solar tipo DSSC de carmín, la mejor de ácido carmínico y la mejor de N719.....	125

## Anexo B

Tabla B.1 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con la estructura SnO <sub>2</sub> :F – 16 Ω/□ / TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> / TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup> / N719 / (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) / Pt / SnO <sub>2</sub> :F – 8 Ω/□.....	145
Tabla B.2 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con la estructura SnO <sub>2</sub> :F – 16 Ω/□ / TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> / TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup> / N719 / (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) / Pt / SnO <sub>2</sub> :F – 8 Ω/□.....	146
Tabla B.3 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con la estructura TEC15 – 15 Ω/□ / TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> / TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup> / N719 / (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) / Pt / TEC15 – 15 Ω/□.....	146
Tabla B.4 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con la estructura TEC15 – 15 Ω/□ / TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup> / TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup> / N719 / (I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) / Pt / TEC15 – 15 Ω/□.....	147
Tabla B.5 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 350 °C.....	147
Tabla B.6 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 350 °C.....	148
Tabla B.7 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 400 °C.....	148
Tabla B.8 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 400 °C.....	149
Tabla B.9 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 450 °C.....	149
Tabla B.10 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 450 °C.....	150
Tabla B.11 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A200 mediante 18 impresiones serigráficas.....	150
Tabla B.12 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A200 mediante 18 impresiones serigráficas...	151
Tabla B.13 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A127 (tratamiento hidrotermal a 127 °C).....	151
Tabla B.14 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO <sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A127 (tratamiento hidrotermal a 127 °C).....	152
Tabla B.15 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A148 (tratamiento hidrotermal a 148 °C).....	152
Tabla B.16 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO <sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A148 (tratamiento hidrotermal a 148 °C).....	153
Tabla B.17 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO <sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A167 (tratamiento hidrotermal a 167 °C).....	153

Tabla B.18 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue fabricada con la pasta A167 (tratamiento hidrotermal a 167 °C).....	154
Tabla B.19 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue fabricada con la pasta A182 (tratamiento hidrotermal a 182 °C).....	154
Tabla B.20 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue fabricada con la pasta A182 (tratamiento hidrotermal a 182 °C).....	155
Tabla B.21 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue fabricada con la pasta A210 (tratamiento hidrotermal a 210 °C).....	155
Tabla B.22 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue fabricada con la pasta A210 (tratamiento hidrotermal a 210 °C).....	156
Tabla B.23 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue sensibilizada con ácido carmínico.....	156
Tabla B.24 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue sensibilizada con ácido carmínico.....	157
Tabla B.25 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue sensibilizada con carmín.....	157
Tabla B.26 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de $\text{TiO}_2$ fue sensibilizada con carmín.....	158

- página intencionalmente en blanco -

## Abreviaturas

**ALD** – depósito atómico de capas

**AM** – masa de aire

**AM0** – masa de aire cero

**AM1.5** – masa de aire 1.5

**B.C.** – banda de conducción

**B.V.** – banda de valencia

**DRX** – difracción de rayos X

**DSSC** – celda solar sensibilizada con colorante

**CIGS** –  $\text{CuInGaSe}_2$  (celda solar)

**DFT** – teoría funcional de la densidad

**DMPII** – 1,2-dimethyl-3-propyl-imidazolium iodide

**DMHImI** – 1,2-dimethyl-3-hexyl-imidazolium iodide

**EDS** – espectroscopia de rayos X por energía dispersiva

**FE-SEM** – microscopia electrónica de barrido por emisión de campo

**FTO** – óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )

**GuSCN** – tiocianato de guanidina

**HOMO** – orbital molecular ocupado más alto

**ITO** – óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )

**IUPAC** – Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

**MU** – multiunión (celda solar)

**LED** – diodo emisor de luz

**MLCT** – transferencia de carga del metal al ligando

**MU** – multiunión (celda solar)

**N** – norte

**N3** – (*cis – bis (isothiocyanato) bis (2, 2' – bipyridyl – 4, 4' – dicarboxylato) ruthenium(II)*)

**N719** – (*cis – diisothiocyanato – bis (2, 2' – bipyridyl – 4, 4' – dicarboxylato) ruthenium (II) bis (tetrabutylammonium)*)

**N749** – (*triisothiocyanato – (2, 2': 6', 6'' – terpyridyl – 4, 4', 4'' – tricarboxylato) ruthenium(II) tris(tetra – butyl-ammonium)*)

**NCS** – grupo tiocianato

**NREL** – Laboratorio Nacional de Energías Renovables (National Renewable Energy Laboratory)

**NHE** – electrodo normal de hidrogeno

**OCT** – óxido conductor transparente

**Org** – orgánica (celda solar)

**P3HT** – politiofeno

**PCBM** – phenyl-C61-butyric acid methyl ester

**PDF#** – archivo de difracción de polvos

**PDF#41-1445** - PDF de la fase casiterita del óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ )

**PDF#21-1272** - PDF de la fase anatasa del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

**PDF#21-1236** - PDF de una fase ortorrómbica del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

**PDF#29-1360** - PDF de la fase brookita del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

**PEDOT** – Poly (3,4-ethylene-dioxy-thiophene)

**PEDOT:PSS** – (poly(3,4-ethylene-dioxy-thiophene) poly(styrene-sulfonate))

**Per** – perovskita (celda solar)

**PET** – polyethylene terephthalate

**pH** – potencial de hidrogeno

**PMII** – 1-methyl-3-propylimidazolium iodide

**PProDoT** – (Poly(3,4-propylene-dioxy-thiophene))

**QD** – puntos cuánticos (celda solar)

**redox** – proceso de oxidación-reducción

**S** – sur

**SEM** – microscopia electrónica de barrido

**Spiro-OMeTAD** – 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)9,9'-spiro-bifluorene)

**TBP** – 4-tert-butylpiridine

**TEC15** – óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) marca Pilkington

**UV** – ultravioleta

**UV-vis** – ultravioleta-visible

## Unidades

**°C** – grados Celsius

**A** – Amperes

**Å** – Armstrong

**bar** – bares (presión atmosférica)

**cm<sup>-1</sup>** – unidades por centímetro

**cm<sup>-3</sup>** – unidades por centímetro cubico

**eV** – electronvolt

**g** – gramos

**GW** – gigawatt

**K** – grados Kelvin

**kW/m<sup>2</sup>** – kilowatt sobre metro cuadrado

**kWh/m<sup>2</sup>** – kilowatt-hora sobre metro cuadrado

**L** - litro

**mbdpce** – miles de barriles diarios de petróleo crudo equivalente

**meV** - milielectronvolt

**mL** - mililitro

**mm** – milímetro

**mM** – milimolar

**m/s** – metros sobre segundo

**MXN\$** – pesos

**mW/cm<sup>2</sup>** – miliwatt por centímetro cuadrado

**nm** – nanómetro

**rpm** – revoluciones por minuto

**s** – segundos

**sol** – 1 kW/m<sup>2</sup> o 100 W/cm<sup>2</sup>

**T** – hilos por centímetro

**V** – Volts

**wt%** – porcentaje en peso

**W/m<sup>2</sup>/nm** – watt sobre metro cuadrado por nanometro

**µm** – micrómetro

**µΩcm** – micro-ohm por centímetro

**Ω** – ohm

**Ω/□** – ohm por cuadro

**Ωcm** – ohm por centímetro

**Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>** – unidades sobre ohm por centímetro

- página intencionalmente en blanco -

## Nomenclatura

**(aq)** – solución acuosa

**a-Si:H** – silicio amorfo

**A<sup>-</sup>** – aceptores negativamente cargados pertenecientes a la región de carga espacial

**AC** – ácido carmínico

**AC<sup>-</sup>** – ion ácido carmínico con carga 1-

**AC<sup>2-</sup>** – ion ácido carmínico con carga 2-

**AC<sup>3-</sup>** – ion ácido carmínico con carga 3-

**AgCl** – cloruro de plata

**AgBr** – bromuro de plata

**Al** – aluminio

**As** – arsénico

**c** – velocidad de la luz

**C** – carbono

**CaCO<sub>3</sub>** – carbonato de calcio (calcita)

**CdO** – óxido de cadmio

**CdS** – sulfuro de cadmio

**CdTe** – telurio de cadmio

**CH** – grupo metino

**CH<sub>2</sub>** – grupo metileno

**CH<sub>3</sub>** – grupo metilo

**CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>** – methylammonium lead iodide

**CO<sub>2</sub>** – dióxido de carbono

**Co<sup>2+</sup>** – ión cobalto 2+

**Co<sup>3+</sup>** – ión cobalto 3+

**[Co<sup>II</sup>(bpy)<sub>3</sub>](B(CN)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** – Co<sup>II</sup> tris(bipyridyl) tetracyanoborate

**[Co<sup>III</sup>(bpy)<sub>3</sub>](B(CN)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** – Co<sup>III</sup> tris(bipyridyl) tetracyanoborate

**COOH** – grupo carboxilo

**d** – espesor

**d<sub>hkl</sub>** – distancia entre planos cristalinos

**D<sup>+</sup>** – donadores positivamente cargados pertenecientes a la región de carga espacial

**E** – energía

**E<sub>c</sub>** – nivel mínimo de la banda de conducción

**E<sub>cn</sub>** – nivel mínimo de la banda de conducción del semiconductor tipo-n

**E<sub>cp</sub>** – nivel mínimo de la banda de conducción del semiconductor tipo-p

**E<sub>F</sub>** – nivel de Fermi

**E<sub>g</sub>** – banda prohibida de energía

**$E_g^{\text{dir}}$**  – banda prohibida de energía directa

**$E_g^{\text{ind}}$**  – banda prohibida de energía indirecta

**$E_g^b$**  – valor de bulto de la banda prohibida de energía

**$E_v$**  – nivel máximo de la banda de valencia

**$E_{vn}$**  – nivel máximo de la banda de valencia del semiconductor tipo-n

**$E_{vp}$**  – nivel máximo de la banda de valencia del semiconductor tipo-p

**$E_0$**  – campo eléctrico interno de la unión p-n

**$E_1$**  – campo eléctrico generado por la polarización de la unión p-n

**$E_{fg}$**  – campo eléctrico fotogenerado por la unión p-n

**$e\Phi_0$**  – barrera de potencial interna de la unión p-n

**$e^-$**  – electrón ( $1.6022 \times 10^{-19}$  C)

**F** – flúor

**$Fe^{2+}$**  – ion hierro con carga 2+

**$Fe^{3+}$**  – ion hierro con carga 3+

**$Fe_2O_3$**  – óxido de hierro (III)

**FF** – factor de llenado

**$f(E)$**  – función de distribución de Fermi

**Ga** – galio

**GaAs** – arseniuro de galio

**GaInNAs(Sb)** – galio-indio-nitruro-arseniuro-antimoniuro

**h** – constante de Planck

**$h^+$**  – hueco

**H** – hidrogeno

**HCl** – ácido clorhídrico

**$H_2O$**  – agua

**$H_2PtCl_6$**  – hexacloruro de platino

**$h\nu$**  – energía del fotón

**$\hbar\Omega$**  – energía del fonón

**I** – corriente de salida

**$I_D$**  – corriente del diodo

**$I_F$**  – corriente de fuga

**$I_L$**  – corriente fotogenerada

**$I_{MAX}$**  – corriente máxima

**$I_{SC}$**  – corriente de cortocircuito

**$I_0$**  – corriente de saturación inversa del diodo

**$I^-$**  – ion yoduro

**$I_2$**  – yodo

$I_3^-$  – ion triyoduro

**InGaP** – indio-galio-fosforo

**In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – óxido de indio

**J** – densidad de corriente

**J<sub>sc</sub>** – densidad de corriente de corto circuito

**K** – vector de onda

**K<sup>+</sup>** – ion potasio con carga 1+

**K<sub>B</sub>** – constante de Boltzmann

**L** – desplazamiento de la aguja en el perfilómetro

**Li<sup>+</sup>** – ion litio con carga 1+

**LiClO<sub>4</sub>** – perclorato de litio

**LiI** – yoduro de litio

**m** – número entero

**m<sub>e</sub>** – masa efectiva del electrón

**m<sub>h</sub>** – masa efectiva del hueco

**M** – metal

**MCl<sub>x</sub>** – cloruro metálico

**MO<sub>y</sub>** – óxido metálico

**Mo** – molibdeno

**n** – semiconductor tipo-n

**n<sub>n</sub>** – concentración de electrones en el semiconductor tipo-n durante la polarización

**n<sub>n0</sub>** – concentración de electrones en equilibrio en el semiconductor tipo-n

**n<sub>p</sub>** – concentración de electrones en el semiconductor tipo-p durante la polarización

**n<sub>p0</sub>** – concentración de electrones en equilibrio en el semiconductor tipo-p

**n<sub>0</sub>** – concentración de electrones

**Na<sup>+</sup>** – ion sodio con carga 1+

**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – óxido de niobio

**N<sub>C</sub>(E)** – densidad efectiva de estados en la banda de conducción

**NH<sub>3</sub>OH** – hidróxido de amonio

**Ni** – níquel

**N<sub>V</sub>(E)** – densidad efectiva de estados en la banda de valencia

**OH** – grupo hidroxilo

**O** – átomo de oxígeno

**O<sub>2</sub>** – molécula de oxígeno

**O<sub>3</sub>** – ozono

**p** – semiconductor tipo-p

$p_n$  – concentración de huecos en el semiconductor tipo-n durante la polarización

$p_{n0}$  – concentración de huecos en equilibrio en el semiconductor tipo-n

$p_p$  – concentración de huecos en el semiconductor tipo-p durante la polarización

$p_{p0}$  – concentración de huecos en equilibrio en el semiconductor tipo-p

$p_0$  – concentración de huecos

$P$  – presión

$P_0$  – potencia de la fuente de luz

$P_{MAX}$  – potencia máxima

$Pt$  – platino

$R$  – grupo alquilo

$R_F$  – resistencia de fuga o shunt

$R_S$  – resistencia serie

$R_{\square}$  – resistencia de cuadro

$Ru$  – rutenio

$R\%$  – reflectancia

$s$  – número de espín

$S^0$  – molécula de colorante o sensibilizador

$S^*$  – molécula excitada de colorante o sensibilizador

$S^+$  – catión de la molécula de colorante o sensibilizador

$Si$  – silicio

$Si-n$  – silicio tipo-n

$Si-p$  – silicio tipo-p

$Sn$  – estaño

$SnO_2$  – óxido de estaño

$S_{\sigma}$  - fotosensibilidad

$t$  – tamaño de cristal

$T$  – temperatura

$T_{MAX}$  – temperatura máxima

$T_{MIN}$  – temperatura mínima

$T\%$  – transmitancia

$Ti$  – titanio

$TiO_2$  – óxido de titanio

$TiO_2^b$  – película compacta bloqueadora de óxido de titanio

$TiO_2^m$  – película mesoporosa de óxido de titanio

$V$  – voltaje de salida

$V_0$  – voltaje de polarización

$V_{fg}$  – fotovoltaje

$V_{MAX}$  – voltaje máximo

$V_{OC}$  – voltaje de circuito abierto

$V_{O^{**}}$  – vacancias de oxígeno

$V_R$  – voltaje de ruptura de la unión p-n

$x$  – número entero

$X$  – longitud del electrodo de plata en el experimento de fotorrespuesta

$y$  – número entero

$Y$  – distancia entre electrodos de plata en el experimento de fotorrespuesta

$Z$  – número atómico

$ZnO$  – óxido de zinc

$\alpha$  – coeficiente de absorción

$\beta$  – número semientero

$\phi$  – función de trabajo

$\phi_{aap}$  – rendimiento cuántico de la fotodegradación

$\Phi_0$  – diferencia de potencial interna de la unión p-n

$\varepsilon$  – constante dieléctrica

$\eta\%$  – eficiencia

$\lambda$  – longitud de onda

$\lambda_p$  – longitud de plasma

$\rho$  – resistividad eléctrica

$\sigma$  – conductividad eléctrica

$\theta$  – ángulo de incidencia de rayos X

$\varphi$  – ángulo de incidencia de la radiación solar sobre la superficie terrestre

- página intencionalmente en blanco -

# **Capítulo 1. Antecedentes**

- página intencionalmente en blanco -

### 1.1 Introducción

#### 1.1.1 Decaimiento en la producción de hidrocarburos

Desde mediados del siglo XIX, los productos derivados del petróleo han sido compuestos muy valiosos para el ser humano. El primer derivado del mismo fue el keroseno, empleado principalmente para iluminación con lámparas de keroseno y fue patentado por Abraham Gesner en 1854 [Maugeri 2006]. A partir de entonces, la industria petrolera comenzó su crecimiento. Sin embargo, a partir de 1970 se detectaron señales de alarma a nivel mundial acerca de un futuro desabasto de hidrocarburos. Solamente en el caso de México, se ha registrado un decremento muy importante en su producción durante la década anterior, tal como se puede observar en la Figura 1.1. Asimismo, en la Figura 1.2 se puede observar que además de la producción, también las reservas de hidrocarburos en México han comenzado su declive.



Figura 1.1 Producción de crudo en México (fuente: anuario estadístico 2013, PEMEX)



Figura 1.2 Reservas probadas de hidrocarburos en México (fuente: anuario estadístico 2013, PEMEX)

## Capítulo 1. Antecedentes

Debido a los hechos mencionados anteriormente, es de vital importancia que México invierta en la generación de energías alternativas, como las energías renovables, lo cual otros países tales como Alemania, España, Dinamarca, Japón y EUA ya están impulsando. De esta manera, dichos gobiernos han invertido grandes cantidades de capital, y en el periodo del 2010 al 2012 la inversión promedio fue de 3000 billones de pesos mexicanos, tal como se aprecia en la Figura 1.3. En los diagramas de la Figura 1.4 se puede observar que ha ocurrido un cambio histórico tan solo del año 2009 al 2011, siendo que se logró reducir la potencia eléctrica generada mediante combustibles fósiles en un 2.8% e incrementar en la misma proporción la potencia generada mediante fuentes renovables.

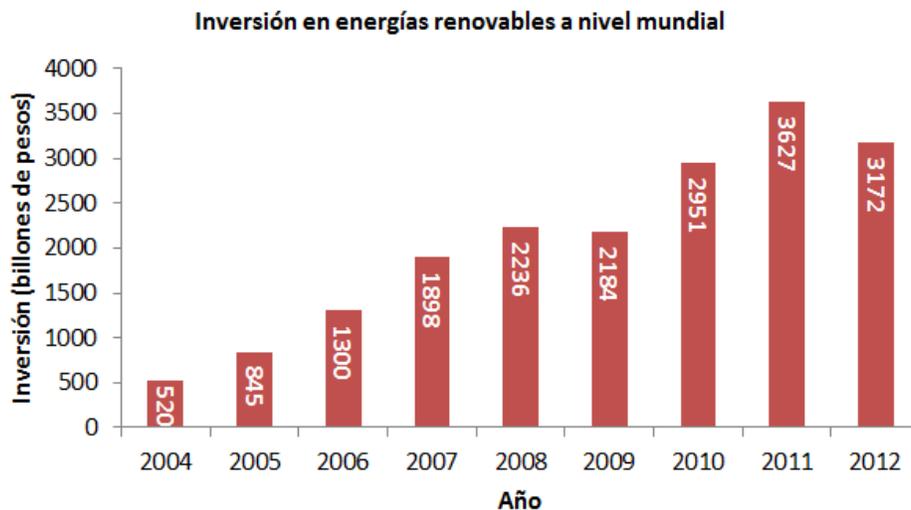


Figura 1.3 Inversión de capital en la generación de potencia eléctrica a partir de energías renovables a nivel mundial (fuente: Renewables 2013 Global Status Report)

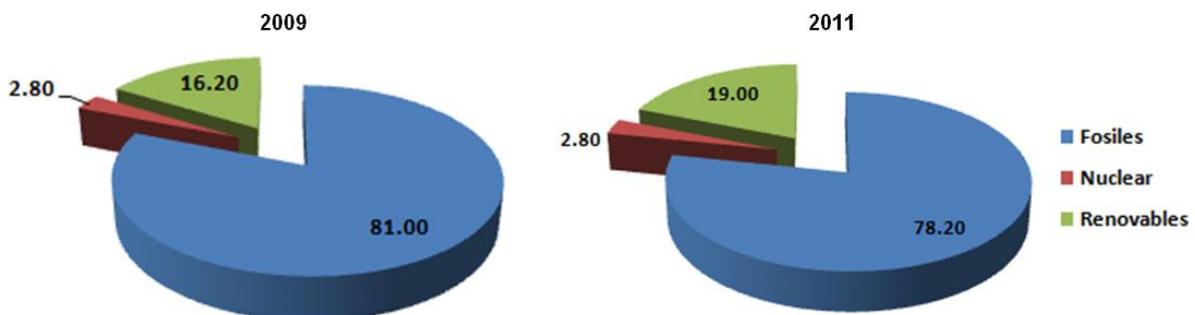
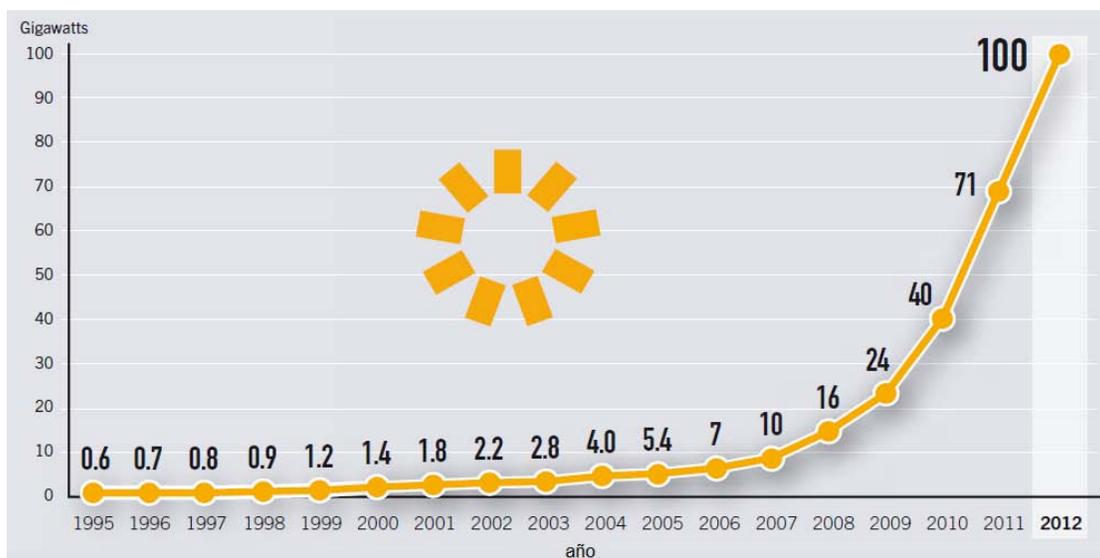


Figura 1.4 Consumo mundial de energía en el año 2009 y el 2011 (fuente: Renewables 2011 y 2013 Global Status Report)

### 1.1.2 Incremento en la producción fotovoltaica mundial

Entre las tecnologías renovables para generación de energía eléctrica, se encuentra la tecnología fotovoltaica ya con una industria bien establecida. Dicha industria se enfoca en la construcción de sistemas fotovoltaicos capaces de aprovechar la radiación solar y convertirla en energía eléctrica. Como se puede apreciar en la Figura 1.5, a partir de la década anterior, la potencia eléctrica generada mediante sistemas fotovoltaicos muestra un crecimiento exponencial, y en el año 2012 generó una potencia total de 100 GW. Este fenómeno es consecuencia del crecimiento drástico en el mercado que ha experimentado la industria fotovoltaica [Byrne – Kurdgelashvili 2011].



**Figura 1.5** Curva de generación de potencia eléctrica fotovoltaica a nivel mundial en el periodo del año 1995 al 2012 (editado de: Renewables 2013 Global Status Report)

Sin embargo, como cualquier forma de generación de energía, esta presenta ventajas y desventajas. Entre las ventajas de utilizar la generación fotovoltaica se pueden mencionar las siguientes: *a)* la radiación solar es un recurso muy vasto, ampliamente accesible, no produce emisiones o desperdicios que contribuyan a la contaminación y por consiguiente al cambio climático, *b)* sus costos de operación son bajos, *c)* los sistemas son operados a temperatura ambiente, *d)* poseen una alta fiabilidad en su desempeño, *e)* pueden ser integrados a cualquier casa, edificio, etc. y, *f)* su instalación es rápida. Dentro de las desventajas de dichos sistemas se encuentran las siguientes: *a)* su combustible es difuso (la radiación solar es una energía de baja densidad), *b)* sus costos de instalación son altos, *c)* la potencia de salida por hora o día es en cierta medida impredecible y, *d)* se carece de baterías eficientes y económicas [Hegedus – Luque 2011].

## 1.2 Antecedentes de la tecnología fotovoltaica

### 1.2.1 Recurso solar

Con el propósito de aprovechar al máximo el recurso solar, se debe conocer los niveles de radiación solar del lugar donde se instalará un sistema fotovoltaico. En la Figura 1.6 se muestra la distribución a nivel mundial del recurso solar por región. Como se puede observar, México es uno de los países con mayor recurso solar. Debido a este hecho, nuestro país es un buen candidato para el desarrollo de plantas de generación fotovoltaica.

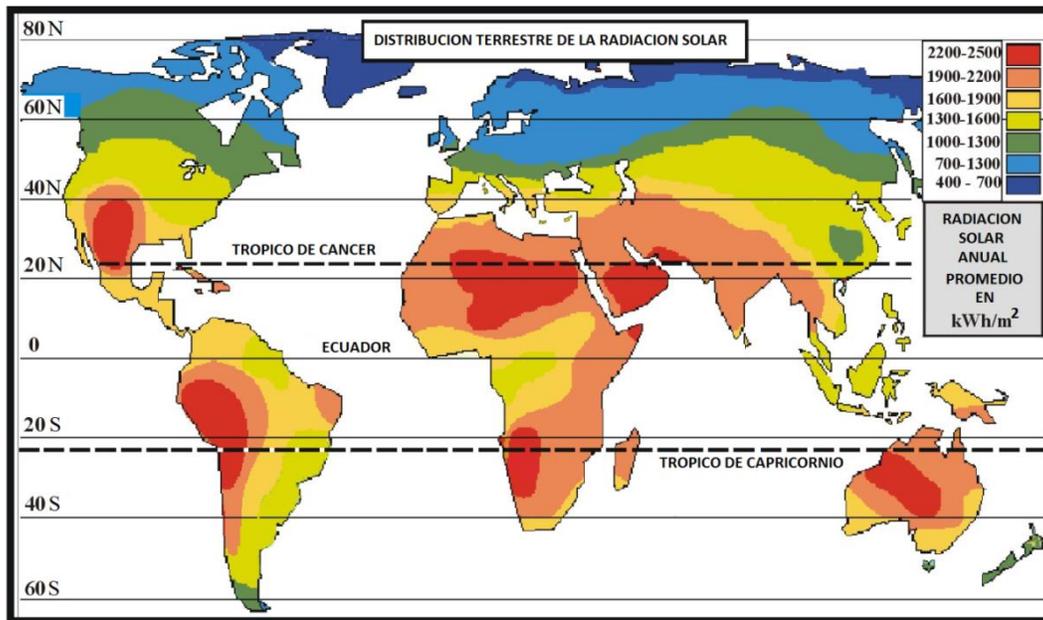


Figura 1.6 Distribución de la radiación solar sobre la superficie terrestre (editado de: <http://www.earthlyissues.com/solar.htm>)

Para poder comprender mejor lo mencionado anteriormente es necesario conocer el parámetro denominado como masa de aire (AM). Este parámetro indica la variación que presenta un espectro de radiación solar al atravesar la atmósfera y llegar a la superficie terrestre de acuerdo al ángulo de incidencia. En la Figura 1.7 se muestran los índices asignados a este parámetro, siendo el más común el espectro AM1.5, correspondiente a un ángulo de 48.2°. El índice de la masa de aire puede calcularse usando la expresión:

$$AM(X) = AM \left( \frac{1}{\cos\varphi} \right) \dots\dots\dots(1.1)$$

donde  $\varphi$  es el ángulo de incidencia [Gray 2011].

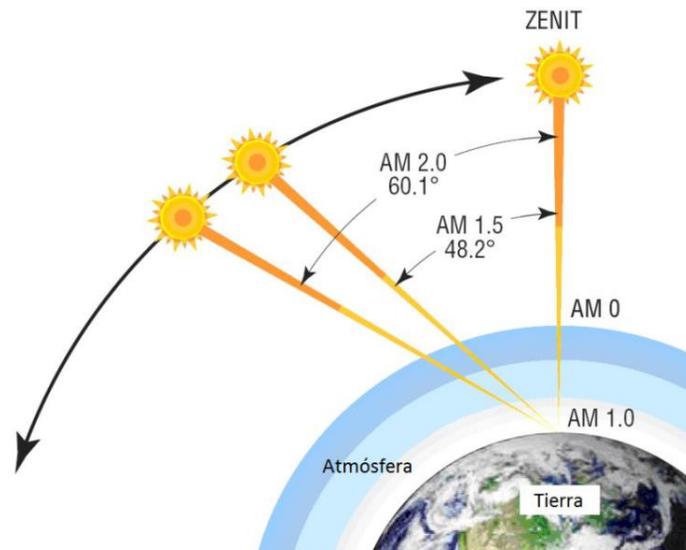


Figura 1.7 Radiación solar sobre la superficie terrestre (editado de: <http://cnx.org/content/m41217/latest/>)

Cuando el espectro de radiación se encuentra sobre la atmósfera terrestre se le denomina AM0, el cual presenta una intensidad de radiación (potencia por área) de  $1.353 \text{ kW/m}^2$ . Cuando el espectro AM0 atraviesa la superficie terrestre, presenta pérdidas debidas principalmente a la absorción por parte de moléculas de agua. En consecuencia, el espectro AM1.5 presenta una intensidad de  $1 \text{ kW/m}^2$ , siendo este un valor estandarizado para la caracterización de celdas solares. En la Figura 1.8 se muestra la comparación entre la radiación solar por longitud de onda ( $\text{W/m}^2/\text{nm}$ ) del espectro AM0 (color amarillo), del espectro AM1.5 (color rojo) y del espectro de cuerpo negro (línea negra).

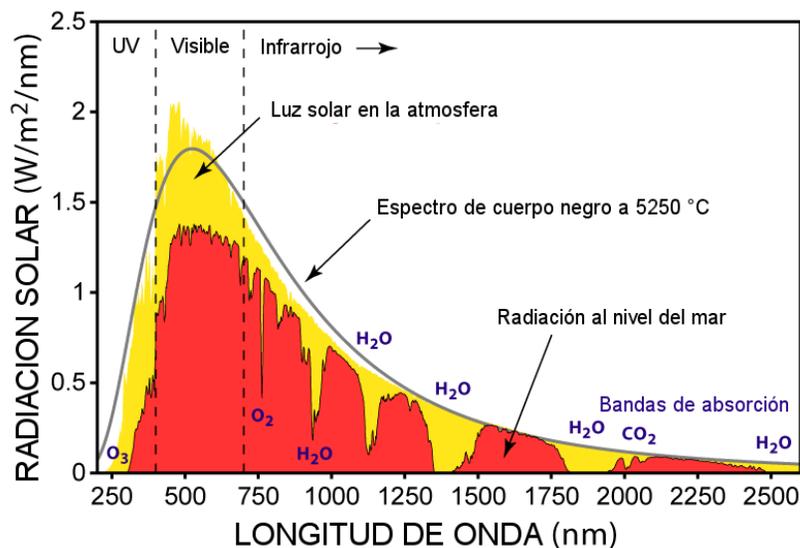


Figura 1.8 Espectro solar irradiado sobre la superficie terrestre (editado de: <http://cnx.org/content/m41217/latest/>)

### 1.2.2 Sistemas fotovoltaicos

En la Figura 1.9 se muestra el diagrama de componentes de un sistema fotovoltaico para uso doméstico, el cual está constituido principalmente por una fuente de luz (sol), un módulo fotovoltaico, un regulador de voltaje, una batería para almacenamiento de la energía eléctrica generada, un inversor que convierte corriente directa a corriente alterna y una impedancia de carga eléctrica que representa a los dispositivos que consumen la potencia generada por el módulo fotovoltaico (lámparas, electrodomésticos, etc.).

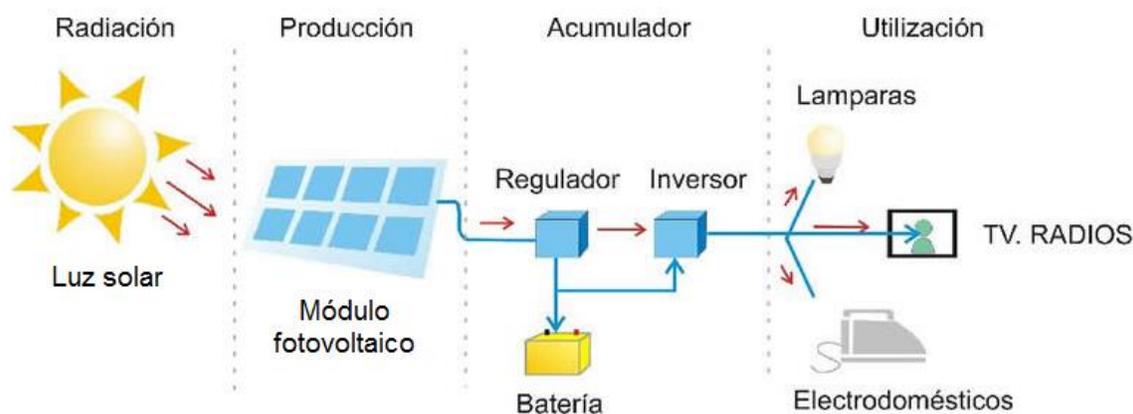


Figura 1.9 Diagrama de componentes de un sistema fotovoltaico (editado de: [http://www.iie.org.mx/proyectofotovoltaico/preg\\_06.html](http://www.iie.org.mx/proyectofotovoltaico/preg_06.html))

De la Figura 1.9 se observa que el componente esencial de este sistema es el módulo fotovoltaico, el cual está compuesto por un arreglo de celdas solares. Una celda solar es la unidad mínima capaz de convertir la radiación solar en energía eléctrica, la cual está constituida principalmente por la unión entre dos materiales semiconductores, uno con conductividad tipo-n y otro con tipo-p. El principio de operación de una celda solar está basado en el efecto fotovoltaico, el cual se explicará a detalle en el siguiente capítulo. De acuerdo a la configuración empleada para su fabricación, estos dispositivos son clasificados como celdas solares de primera, segunda y tercera generación. A continuación se explicará brevemente cada una de ellas.

### 1.2.3 Celdas solares de primera generación

La primera generación incluye a las celdas solares cuya unión p-n es de un mismo material semiconductor (homounión). En esta generación están incluidas las celdas solares de silicio (Si) y las de arseniuro de galio (GaAs), sin embargo, hoy en día, únicamente las primeras son producidas a gran escala [Peng – et ál. 2011]. Las celdas

solares de Si de primera generación son fabricadas a partir de obleas de Si monocristalino o Si policristalino [Green 2003]. Sin embargo, debido a que los materiales empleados para su fabricación deben ser de muy alta calidad, las celdas solares de primera generación son las de mayor costo de fabricación en comparación con la segunda y tercera generación [Conibeer 2007]. En la Figura 1.10 se muestra el diagrama de capas componentes de una celda solar de silicio monocristalino.

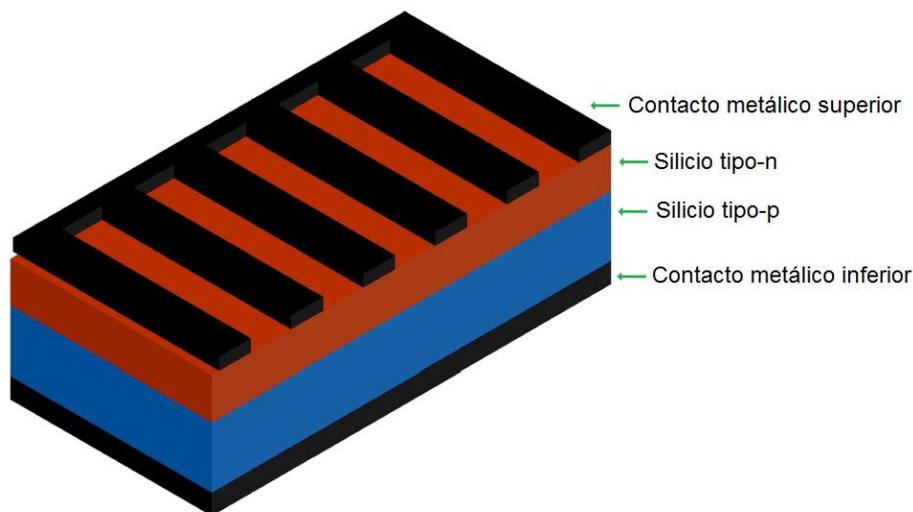


Figura 1.10 Diagrama de capas componentes de una celda solar de silicio monocristalino (editado de: <http://users.dcc.uchile.cl/~roseguel/celdasolar.html>)

### 1.2.4 Celdas solares de segunda generación

La segunda generación se basa en celdas solares de película delgada. Estas celdas solares consisten en heterouniones p-n de materiales semiconductores con diferente valor de banda prohibida de energía  $E_g$ . Entre las celdas solares de esta generación se incluye a las celdas de silicio amorfo (a-Si:H), a las de arseniuro de galio (GaAs), a las de telurio de cadmio (CdTe) y a las de cobre-indio-galio-selenio o CIGS ( $\text{CuInGaSe}_2$ ) [Cabtree – Lewis 2007] [Peng – et ál. 2011]. Al igual que las celdas solares de primera generación, las de segunda generación son fabricadas por medio de una unión de sólidos semiconductores tipo-p y tipo-n, por lo que se les considera como celdas solares del estado sólido. En la Figura 1.11 se muestra el diagrama de capas componentes de una celda de CIGS donde este material es el semiconductor tipo-p y el sulfuro de cadmio (CdS) es el semiconductor tipo-n, mientras que la película delgada de óxido de zinc (ZnO) y los metales (Ni, Al, Mo) son los contactos de esta celda solar.

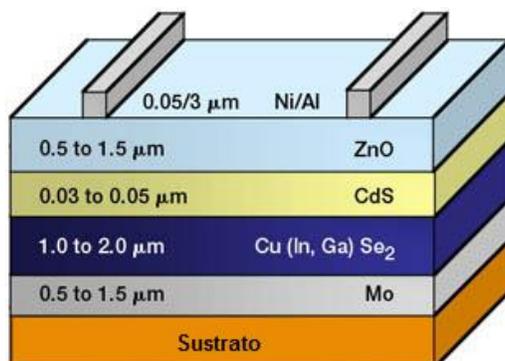


Figura 1.11 Diagrama de capas componentes de una celda solar de CIGS (editado de: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/RT1999/5000/5410hepp.html>)

### 1.2.5 Celdas solares de tercera generación

La tercera generación incluye a todas las tecnologías emergentes de celdas solares. Entre las celdas solares de esta generación se encuentran las celdas solares a) de multiunión, b) orgánicas y c) sensibilizadas [Cabtree – Lewis 2007] [Peng – et ál. 2011]. Estas celdas solares aún se encuentran en fase experimental y por lo tanto su participación en el mercado fotovoltaico es prácticamente nula [Peng – et ál. 2011]. Las celdas solares de multiunión, tal como su nombre lo sugiere, consisten en homouniones de 3 o más semiconductores y surgen con el propósito de superar el límite teórico de conversión y operar bajo concentración solar [Conibeer 2007]. En la Figura 1.12 se muestra el diagrama de una celda solar de multiunión InGaP/GaAs/GaInNAs(Sb)/GaAs.

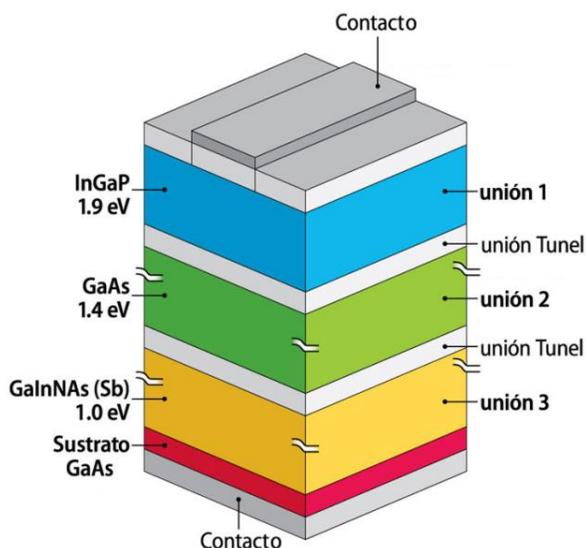


Figura 1.12 Diagrama de capas componentes de una celda solar de multiunión InGaP/GaAs/GaInNAs(Sb)/GaAs (editado de: <http://www.nrel.gov/continuum/spectrum/awards.cfm>)

## Capítulo 1. Antecedentes

---

Las celdas solares orgánicas consisten en una unión p-n de películas delgadas de materiales orgánicos con propiedades semiconductoras. Su vida útil es muy corta en comparación con las celdas solares inorgánicas (semiconductores convencionales), siendo que mientras estas últimas han alcanzado tiempos de vida útil superiores a los 20 años, se han reportado tiempos de vida útil superiores a 1 año para las celdas solares orgánicas [Hauch – et ál. 2008][Zimmermann – et ál. 2012]. En la Figura 1.13 se muestra la estructura de una celda solar de este tipo, en la cual el P3HT (polythiophene) es el donador de electrones (material tipo-p) y el PCBM (phenyl-C61-butyric acid methyl ester) es el receptor de electrones (material tipo-n). Por otra parte, el PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)) es un material conductor de huecos y el óxido de zinc (ZnO) es un material conductor de electrones. Finalmente, el ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) y el aluminio (Al) son los contactos eléctricos depositados sobre PET (polyethylene terephthalate) [Zimmermann – et ál. 2012].

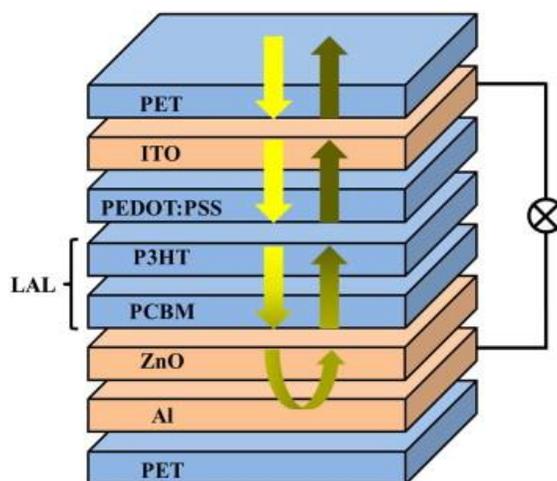
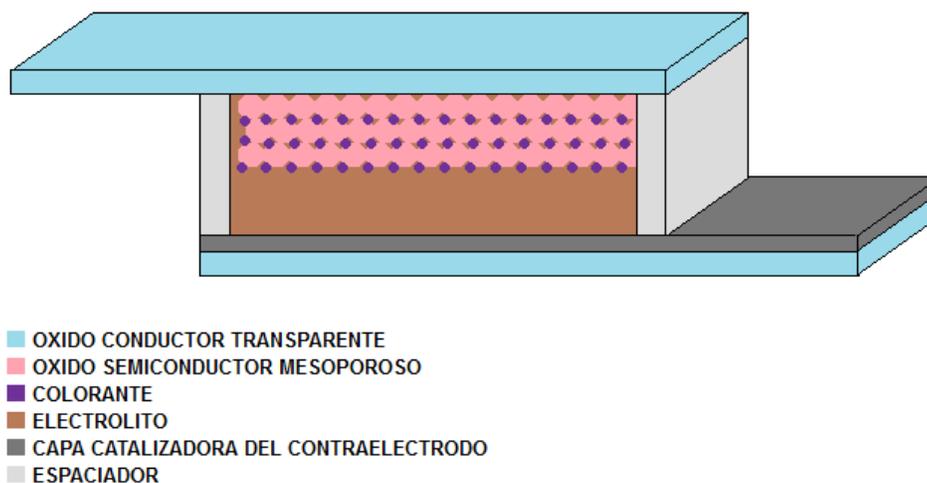


Figura 1.13 Diagrama de capas componentes de una celda solar orgánica (fuente: Zimmermann – et ál. 2012)

Una celda solar sensibilizada presenta las características de una celda solar del estado sólido (óxido semiconductor / sensibilizador) y una celda fotoelectroquímica (electrodo / electrolito), cuyo principio de funcionamiento se explicará en el siguiente capítulo. Este tipo de celda solar se empezó a utilizar a mediados de la década de 1970, y poseían bajas eficiencias de conversión y poca estabilidad. Fue hasta principios de la década de 1990 que estas celdas solares despertaron interés cuando Brian O'Reagan y Michael Grätzel reportaron su trabajo utilizando una película delgada y mesoporosa (tamaño de

poro entre 2 y 50 nm) basada en nanopartículas de óxido de titanio sensibilizadas con complejos de rutenio. Estas celdas solares alcanzaban ya una mayor eficiencia y estabilidad que sus predecesoras [Hamakawa 2004]. En la Figura 1.14 se muestra el ensamblado típico de este tipo de celda solar sensibilizada, en la cual se observan los sustratos de óxido conductor transparente (OCT), la película mesoporosa de óxido semiconductor junto con las moléculas de colorante adsorbidas por la misma, la capa de catalizador en el contraelectrodo, el espaciador que une al electrodo activo y al contraelectrodo y, el electrolito que permite el contacto eléctrico entre ambos.



**Figura 1.14 Diagrama esquemático de las capas componentes de una celda solar tipo DSSC**

Dentro de esta tecnología existen dos grupos: las celdas solares sensibilizadas con colorante (celdas solares tipo DSSC) y las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QD), las cuales ya han alcanzado eficiencias del 7%. En el caso de las celdas solares tipo DSSC, se ha reportado un eficiencia record del 11.4% utilizando un electrolito a base de yodo (par redox  $I^-/I_3^-$ ) [Han – et ál. 2012]. Sin embargo, el grupo de Michael Grätzel logró llegar al 12.3%. Esto fue posible sustituyendo al electrolito a base de yodo por uno a base de cobalto (par redox  $Co^{2+}/Co^{3+}$ ) [Yella – et ál. 2011], lo cual demuestra que aún falta mucha investigación en este tipo de celda solar para alcanzar eficiencias de conversión más altas. Una de las mayores desventajas de las celdas solares tipo DSSC es el uso del electrolito líquido, debido a que si no se sella adecuadamente, la fuga del electrolito disminuye drásticamente la eficiencia y el tiempo de vida útil de este tipo de celda solar. El uso del polímero Surlyn® de Dupont como espaciador ha dado buenos resultados en el sellado de la celda solar tipo DSSC [Ito – et ál. 2008]. A pesar del

## Capítulo 1. Antecedentes

---

problema de la fuga del electrolito, se ha logrado fabricar módulos fotovoltaicos sensibilizados con colorante, similares al que se muestra en la Figura 1.15. Estos módulos han alcanzado eficiencias superiores al 7% y han operado por más de 7000 horas sin mostrar degradación alguna [Hamakawa 2004]. Asimismo, se ha reportado un estudio de estabilidad de los módulos fotovoltaicos tipo DSSC. Estos módulos operaron a la intemperie ( $T_{MAX}= 72\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $T_{MIN}= -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durante un periodo de 2.5 años en los laboratorios de investigación de TOYOTA en Japón. En este estudio se observó una reducción del 20% de su eficiencia inicial después de ese periodo de tiempo [Kato – et ál. 2009].



Figura 1.15 Ejemplo de un módulo fotovoltaico fabricado con celdas solares tipo DSSC (fuente: Kawakita 2010)

En la figura 1.16 se puede observar la evolución de los diferentes tipos de celdas solares a través de los años. El principio de funcionamiento y ensamblaje de una celda solar tipo QD es similar al de una celda solar tipo DSSC. Debido a que muchos semiconductores en celdas solares tipo DSSC presentan fotocorrosión al estar inmersos en un medio electrolítico [Hara – Arakawa 2003], se han utilizado materiales conductores de huecos en lugar del electrolito. De esta manera se ha logrado manera fabricar celdas solares tipo DSSC y QD del estado sólido. El material conductor de huecos más utilizado para este propósito es el spiro – OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)9,9'-spirobifluorene) [Mora – Bisquert 2010][Hsu – et ál. 2012][Nguyen – et ál. 2013]. Recientemente se han reportado resultados en un nuevo tipo de celda solar similar al tipo QD utilizando materiales con estructura cristalina perovskita del tipo  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (methylammonium lead iodide) como semiconductor tipo-p [Burschka – et ál. 2013][Heo – et ál. 2013]. De acuerdo a la Figura 1.16, este tipo de celdas solares tienen una eficiencia record del 14.1%.



### 1.3 Justificación

Entre las diversas tecnologías existentes para generación de energía eléctrica mediante recursos renovables, la solar fotovoltaica resulta ser una de las tecnologías más prometedoras debido a la facilidad con que los sistemas fotovoltaicos se pueden integrar a edificaciones comerciales o habitacionales [Peng – et ál. 2011]. De acuerdo con la Figura 1.16, entre los diversos tipos de celdas solares que existen actualmente, las eficiencias más altas que se han obtenido pertenecen a las de multiunión con concentración solar, las cuales tienen un valor record de 44.4% pero que requieren de una tecnología de fabricación muy sofisticada. Por otra parte, las celdas solares tipo DSSC presentan una eficiencia record del 11.4% de acuerdo a la Figura 1.16 y del 12.3% de acuerdo a [Yella – et ál. 2011]. Sin embargo, al comparar los costos de producción, el bajo costo de las celdas solares tipo DSSC justifica su investigación y desarrollo. El bajo costo de fabricación de las celdas solares tipo DSSC se debe a que no se requiere de materiales de alta pureza y de equipos sofisticados para su construcción. Esto significa que no es necesario utilizar técnicas de alto y ultra alto vacío para el crecimiento y depósito sus materiales componentes, y que por lo tanto, es posible fabricarlas a partir de técnicas sencillas de depósito como son serigrafía, rocío pirolítico y sol-gel. A nivel nacional es necesario generar conocimiento en este tipo de tecnología accesible a nuestras posibilidades, lo cual se realizará durante este proyecto de tesis. Otro factor que disminuye el costo de las celdas solares tipo DSSC es el depósito por impregnación del material sensibilizador [Hsu – et ál. 2012][Burschka – et ál. 2013]. Sin embargo, los colorantes de Rutenio, como es el caso del N719, aun cuando son los que proporcionan las más altas eficiencias de conversión, son también el componente más costoso en las celdas solares tipo DSSC. Debido a este hecho, existen grupos de investigación trabajando para encontrar colorantes eficientes y más baratos que los de Rutenio. Entre estas alternativas se encuentra los colorantes naturales, los cuales tienen la ventaja de ser baratos, abundantes y no perjudiciales al medio ambiente [Narayan 2012]. El ácido carmínico (componente principal del colorante precolombino Nocheztli) es un colorante natural, el cual posee un grupo carboxilo (COOH) en su estructura molecular [Cañamares – et ál. 2006] capaz de “anclarse” al óxido semiconductor mesoporoso y sensibilizarlo [Hara – Arakawa 2003]. Por otra parte, el carmín es un colorante cuya estructura molecular consiste de 2 moléculas de ácido carmínico enlazadas a un átomo central de aluminio [Dapson 2007]. Ambos colorantes se utilizaran en este trabajo para el diseño de celdas solares tipo DSSC.

### 1.4 Hipótesis

Las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  constituyen el semiconductor tipo-n de una celda solar tipo DSSC, responsable de adsorber a través de grupos como el carboxilo ( $\text{COOH}$ ) a un colorante, como es por ejemplo el colorante de rutenio N719 (sensibilización). La capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  tiene una gran influencia en los parámetros fundamentales que describen a esta celda solar: voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), factor de llenado ( $FF$ ) y eficiencia de conversión ( $\eta\%$ ), por lo cual se necesita poner un énfasis especial en la optimización de la síntesis y depósito de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . Asimismo, es necesario generar conocimiento en el diseño de cada capa componente y en el ensamblado como un todo de la celda solar tipo DSSC. La correlación de las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas, químicas y energéticas, de los componentes de esta celda solar con sus parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$ , y  $\eta\%$  nos permitirán fabricar celdas solares tipo DSSC de mayores eficiencias de conversión. Por otra parte, al igual que el colorante N719, el ácido carmínico y el carmín poseen grupos carboxilo ( $\text{COOH}$ ) en su estructura molecular, por medio de los cuales se anclarán al óxido de titanio en forma de película mesoporosa ( $\text{TiO}_2^m$ ). Asimismo, las heterouniones  $\text{SnO}_2:\text{F} / \text{TiO}_2^m / \text{ácido carmínico}$  y  $\text{SnO}_2:\text{F} / \text{TiO}_2^m / \text{carmín}$  podrán ser empleadas en el ensamblaje de celdas solares tipo DSSC capaces de generar potencia eléctrica. Este hecho será comprobado mediante la determinación de sus parámetros de desempeño:  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$ .

### 1.5 Objetivos y metas

#### 1.5.1 Objetivos

Los objetivos de este tema de tesis doctoral son los siguientes:

- 1) Contribuir en la generación de conocimiento del desarrollo de celdas solares tipo DSSC.
- 2) Optimizar a nivel laboratorio la capa compuesta de  $\text{TiO}_2$  (capa compacta y capa mesoporosa en la celda solar tipo DSSC).
- 3) Sensibilizar celdas solares tipo DSSC usando ácido carmínico y comparar los resultados con la celda solar tipo DSSC de referencia (colorante de rutenio N719).

- 4) Sensibilizar celdas solares tipo DSSC usando carmín y comparar los resultados con la celda solar tipo DSSC de referencia (colorante de rutenio N719).

### 1.5.2 Metas

Las metas a alcanzar en este tema de tesis doctoral son las siguientes:

- 1) Desarrollar una metodología experimental para la fabricación de óxidos conductores transparentes de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  depositados sobre vidrio mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para su uso en celdas solares tipo DSSC.
- 2) Desarrollar una metodología experimental para el depósito de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa con morfología compacta mediante la técnica de inmersión en sol-gel para su uso como capa bloqueadora compacta de la celda solar tipo DSSC.
- 3) Desarrollar una metodología experimental para el depósito de películas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa con morfología mesoporosa mediante la técnica de serigrafía para su uso como semiconductor tipo-n de la celda solar tipo DSSC. Para la preparación de la pasta serigráfica se emplearan nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa obtenidas mediante un proceso hidrotermal en autoclave.
- 4) Desarrollar una metodología experimental para la sensibilización de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  por adsorción de los colorantes N719, ácido carmínico y carmín para su uso en celdas solares tipo DSSC.
- 5) Desarrollar una metodología experimental para la preparación del electrolito con par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  para su uso en celdas solares tipo DSSC.
- 6) Desarrollar una metodología experimental para la fabricación del contraelectrodo de  $\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{:F}$  para su uso en celdas solares tipo DSSC.
- 7) Fabricar celdas solares sensibilizadas con el colorante N719 preparadas a nivel laboratorio con una eficiencia  $\eta\% \geq 5$ .
- 8) Fabricar celdas solares sensibilizadas con ácido carmínico y sensibilizadas con carmín preparadas a nivel laboratorio que presenten efecto fotovoltaico.

### Referencias

- [1] Maugeri, Leonardo. The age of oil: the mythology, history, and future of the world's most controversial resource. Greenwood Publishing Group, 2006.
- [2] Anuario Estadístico 2013, PEMEX. Visitada el 31 de julio del 2013 ([http://www.pemex.com/acerca/informes\\_publicaciones/Documents/anuario\\_estadistico\\_2013/anuario-estadistico-2013\\_131014.pdf](http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/anuario_estadistico_2013/anuario-estadistico-2013_131014.pdf)).
- [3] Renewables Global Status Report 2013. Visitada el 31 de julio del 2013 ([http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2013/GSR2013\\_lowres.pdf](http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR/2013/GSR2013_lowres.pdf)).
- [4] Renewables Global Status Report 2011. Visitada el 31 de julio del 2013 ([http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR2011\\_FINAL.pdf](http://www.ren21.net/Portals/0/documents/Resources/GSR2011_FINAL.pdf)).
- [5] Byrne, John; Kurdgelashvili, Lado. The Role of Policy in PV Industry Growth: Past, Present and Future. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [6] Hegedus, Steven; Luque, Antonio. Achievements and Challenges of Solar Electricity from Photovoltaics. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [7] Solar Energy. Visitada el 31 de julio del 2013 (<http://www.earthlyissues.com/solar.htm>)
- [8] Gray, Jeffery L. The physics of solar cell. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [9] An Introduction to Solar Cell Technology. Visitada el 31 de Julio del 2013 (<http://cnx.org/content/m41217/latest/>)
- [10] ¿Cómo funciona un sistema fotovoltaico o eólico?. Visitada el 16 de marzo del 2015 ([http://www.iie.org.mx/proyectofotovoltaico/preg\\_06.html](http://www.iie.org.mx/proyectofotovoltaico/preg_06.html))
- [11] Peng, Changhai; Huang, Ying; Wu, Zhishen. Building-integrated photovoltaics (BIPV) in architectural design in China. *Energy and Buildings*, 2011, vol. 43, no. 12, p. 3592–3598.
- [12] Green, Martin A. Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential. *Solar Energy*, 2003, vol. 74, no. 3, p. 181 – 192.
- [13] Conibeer, Gavin. Third generation photovoltaics. *Materials Today*, 2007, vol. 10, no. 11, p. 42 – 50
- [14] Celdas fotovoltaicas. Visitada el 31 de julio del 2013 (<http://users.dcc.uchile.cl/~roseguel/celdasolar.html>)
- [15] Crabtree, George W.; Lewis, Nathan S. Solar energy conversion. *Physics Today*, 2007, vol. 60, no. 3, p. 37 – 42.
- [16] Chemical Fabrication Used to Produce Thin-Film Materials for High Power-to-Weight-Ratio Space Photovoltaic Arrays. Visitada el 31 de Julio del 2013 (<http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/RT1999/5000/5410hepp.html>).
- [17] Solar cell and cooling technology solve industry problems. Visitada el 31 de Julio del 2013 (<http://www.nrel.gov/continuum/spectrum/awards.cfm>)
- [18] Hauch, Jens A.; Schilinsky, Pavel; Choulis, Stelios A.; Childers, Richard; Biele, Markus; Brabec, Christoph J. Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, no. 7, p. 727 – 731.

## Capítulo 1. Antecedentes

---

- [19] Zimmermann, Yannick-Serge; Schäffer, Andreas; Hugi, Christoph; Fent, Karl; Corvini, Philippe F. X.; Lenz, Makus. Organic photovoltaics: potential fate and effects in the environment. Environment International, 2012, vol. 49, no. 1, p. 128 – 140.
- [20] Hamakawa, Yoshiro. Thin-Film Solar Cells: Next generation photovoltaics and its applications. Springer – Verlag, 2004.
- [21] Han, Liyuan; Islam, Ashraf; Chen, Han; Malapaka, Chandrasekharam; Chiranjeevi, Barreddi; Zhang, Shufang; Yang, Xudong; Yanagida, Masatoshi. High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent. Energy & Environmental Science, 2012, vol. 5, no. 3, p. 6057 – 6060.
- [22] Yella, Aswani; Lee, Hsuan-Wei; Tsao, Hoi Nok; Yi, Chenyi; Chandiran, Aravind Kumar; Nazeeruddin; Md. Khaja; Diau, Eric Wei-Guang; Yeh, Chen Yu; Zakeeruddin, Shaik M.; Grätzel, Michael. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. Science, 2011, vol. 334, no. 6056, p. 629 – 634.
- [23] Ito, Seigo; Murakami, Takuro N.; Comte Pascal; Liska, Paul; Grätzel, Carol; Nazeeruddin, Mohammad K.; Grätzel, Michael. Fabrication of thin film Dye-Sensitized Solar Cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. Thin Solid Films, 2008, vol. 516, no. 14, p. 4613 – 4619.
- [24] Kato, Naohiko; Takeda, Yasuhiko; Higuchi, Kazuo; Takeichi, Akihiro; Sudo, Eiichi; Tanaka, Hiromitsu; Motohiro, Tomoyoshi; Sano, Toshiyuki; Toyoda, Tatsuo. Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module after long-term stability test under outdoor working condition. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, vol. 93, no. 6, p. 893 – 897.
- [25] Kawakita, Jin. Trends of Research and Development of Dye-Sensitized Solar Cells. Science & technology trends, 2010, vol. 35, no. 1, p. 70 – 82.
- [26] Hara, Kohjiro; Arakawa, Hironori. Dye-Sensitized solar cells. Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley & Sons, 2003.
- [27] Mora-Seró, Iván ; Bisquert, Juan. Breakthroughs in the Development of Semiconductor-Sensitized Solar Cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, vol. 1, no. 20, p. 3046 – 3052.
- [28] Hsu, Chih-Yu; Chen, Yung-Chung; Lin, Ryan Yeh-Yung; Ho, Kuo-Chuan; Lin, Jiann T. Solid-state dye-sensitized solar cells based on spirofluorene (spiro-OMeTAD) and arylamines as hole transporting materials. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, vol. 14, no. 41, p. 14099 – 14109.
- [29] Nguyen, William H.; Bailie, Colin D.; Burschka, Julian; Moehl, Thomas; Grätzel, Michael; McGehee, Michael D.; Sellinger, Alan. Molecular engineering of organic sensitizing dyes for improved recombination lifetime in solid-state dye-sensitized solar cells. Chemistry of Materials, 2013, vol. 25, no. 9, p. 1519 – 1525.
- [30] Burschka, Julian; Pellet, Norman; Moon, Soo-Jin; Humphry-Baker, Robin; Gao, Peng; Nazeeruddin, Mohammad K.; Grätzel, Michael. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. Nature, 2013, vol. 499, no. 7458, p. 316 – 320.
- [31] Heo, Jin Hyuck; Im, Sang Hyuk; Noh, Jun Hong; Mandal, Tarak N.; Lim, Choong-Sun; Chang, Jeong Ah; Lee, Yong Hui; Kim, Hi-jung; Sarkar, Arpita; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, Michael; Seok, Sang Il. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunctions solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. Nature Photonics, 2013, vol. 7, no. 9, p. 486 – 491.
- [32] Best Research-Cell Efficiencies. Visitada el 31 de julio del 2013 (<http://www.nrel.gov/>)

## Capítulo 1. Antecedentes

---

[33] Narayan, Monishka R. Review: dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, vol. 16, no. 1, p. 208 – 215.

[34] Cañamares, M.V.; Garcia-Ramos, J.V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S. Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid. *Vibrational Spectroscopy*, 2006, vol. 40, no. 2, p. 161–167.

[35] Dapson, R.W. The history, chemistry and modes of action of carmine and related dyes. *Biotechnic & Histochemistry*, 2007, vol. 82, no 4-5, p. 173 – 187.

## **Capítulo 2. Principios teóricos**

- página intencionalmente en blanco -

### 2.1 Principios de física de semiconductores

Los semiconductores son materiales que pueden comportarse como un aislante o un conductor de corriente eléctrica bajo ciertas condiciones [McKelvey 1980]. Estos materiales están caracterizados por poseer una zona o banda prohibida de energía entre sus niveles de valencia y sus niveles de conducción. Asimismo, estos poseen una resistividad eléctrica que varía en el rango de los  $10^{-2}$  a  $10^9 \Omega\text{cm}$ . En contraste, la resistividad eléctrica de un conductor que es del orden de  $10^{-6} \Omega\text{cm}$  y la de un aislante varía de  $10^{14}$  a  $10^{22} \Omega\text{cm}$ . Todos estos valores son a temperatura ambiente [Kittel 1975].

Para comprender mejor la naturaleza de materiales semiconductores, metales y aislantes, es recomendable utilizar la teoría de bandas de energía en sólidos cristalinos. Si se tiene una gran cantidad de átomos o moléculas idénticas separadas a cierta distancia en la cual no interaccionen una con otra, cada una de ellas tendrá sus niveles de energía HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) idénticos. Sin embargo, si estos átomos o moléculas comienzan a aproximarse e interaccionar entre sí, esto provocará una distorsión entre sus niveles de energía debido a las interacciones eléctricas y al principio de exclusión de Pauli [Foster 2010]. Esta interacción y “desparramamiento” de los niveles de energía es lo que da origen a las bandas de energía, similar al ejemplo esquemático que se muestra en la Figura 2.1.

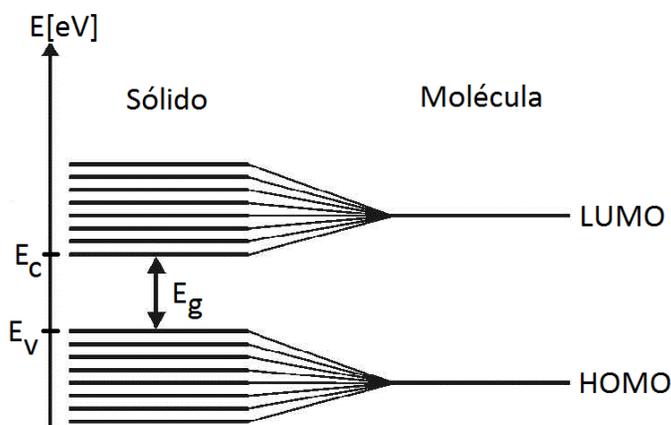


Figura 2.1 Ejemplo esquemático de la generación de las bandas de energía (editado de: [http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7/ssg/chap20\\_3sg.html](http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7/ssg/chap20_3sg.html))

En la Figura 2.1,  $E_C$  representa al nivel mínimo de la banda de conducción,  $E_V$  representa al nivel máximo de la banda de valencia y  $E_g$  representa a la banda prohibida de energía. El conjunto de niveles HOMO forman la banda de valencia, mientras que los niveles

LUMO forman la banda de conducción. El valor de  $E_g$  es la diferencia en energía entre  $E_c$  y  $E_v$ . Es importante mencionar que en un metal no existe una banda prohibida de energía, tal como se muestra en la figura 2.2 mientras que para un semiconductor  $E_g$  es mayor a cero y menores a los 4 eV. Para valores de  $E_g$  mayores a 4 eV, el material se considera como un aislante [Strehlow – Cook 1973].

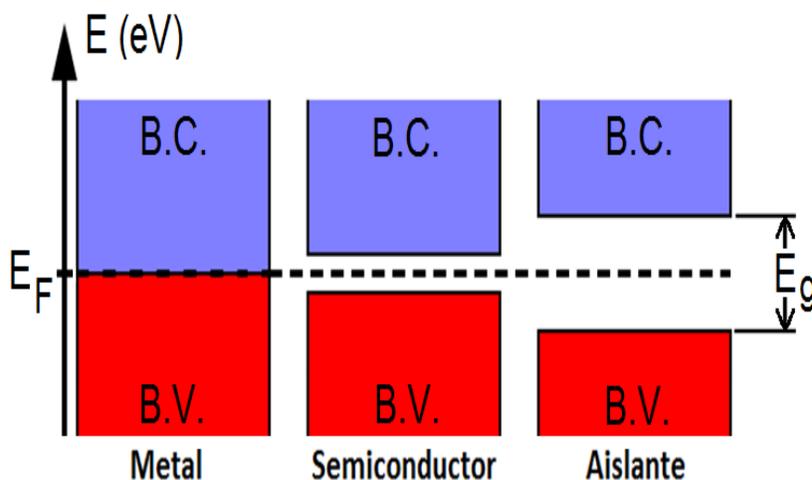


Figura 2.2 Diagrama de bandas de energía en un metal, un semiconductor y un aislante (editado de: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article853>)

Un semiconductor puede presentar dos tipos de conductividad eléctrica: intrínseca y extrínseca. La primera se presenta en un semiconductor puro y sin defectos, mientras que la segunda se presenta en un material semiconductor impurificado y/o con defectos [McKelvey 1980]. Los semiconductores extrínsecos se clasifican en tipo-n y tipo-p. En los semiconductores con conductividad tipo-n predominan los electrones como portadores de carga. Esto se logra al sustituir átomos dentro del semiconductor por otros con mayor número de electrones de valencia, como por ejemplo, cuando se introducen átomos de arsénico As(V) dentro de una red de silicio Si(IV), cuatro electrones de valencia del As(V) se utilizan para formar los enlaces químicos covalentes en la configuración tetraédrica de la red cristalina del Si(IV) y el electrón restante pasa a la banda de conducción del Si(IV). Un material con una concentración de átomos tipo donador  $N_D$ , como el As(V), aporta una concentración de electrones  $n_0(e^-)$  a la banda de conducción.

Por otra parte, al sustituir átomos de Si(IV) por átomos con menor número de electrones de valencia, como por ejemplo el galio Ga(III), los electrones de valencia del Ga(III) no son suficientes para saturar los cuatro enlaces de valencia en la red del Si(IV) y uno

## Capítulo 2. Principios teóricos

quedará vacante, por lo que otro electrón de la banda de valencia pasará a saturar el enlace químico del Ga(III) con la red de silicio generando así un hueco en la banda de valencia. Un hueco en la banda de valencia del arreglo cristalino representa la ausencia de un electrón. Un material con una concentración de átomos tipo receptor  $N_A$ , como el Ga(III), aporta una concentración de huecos  $p_0(h^+)$  a la banda de valencia. En semiconductores extrínsecos tipo-n, los electrones son los portadores mayoritarios de carga eléctrica y los huecos los portadores minoritarios. Por el contrario, en semiconductores extrínsecos tipo-p, los huecos son los portadores mayoritarios de carga eléctrica y los electrones los portadores minoritarios.

De acuerdo a la teoría del electrón casi-libre, si dentro de la primera zona de Brillouin el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia para un vector de onda  $K=0$ , se considera que el material tiene una banda de energía prohibida directa. De lo contrario, la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción será indirecta, siendo necesaria la generación o absorción de un fonón ( $10 \leq \hbar\Omega \leq 30$  meV), tal como se muestra en la Figura 2.3.

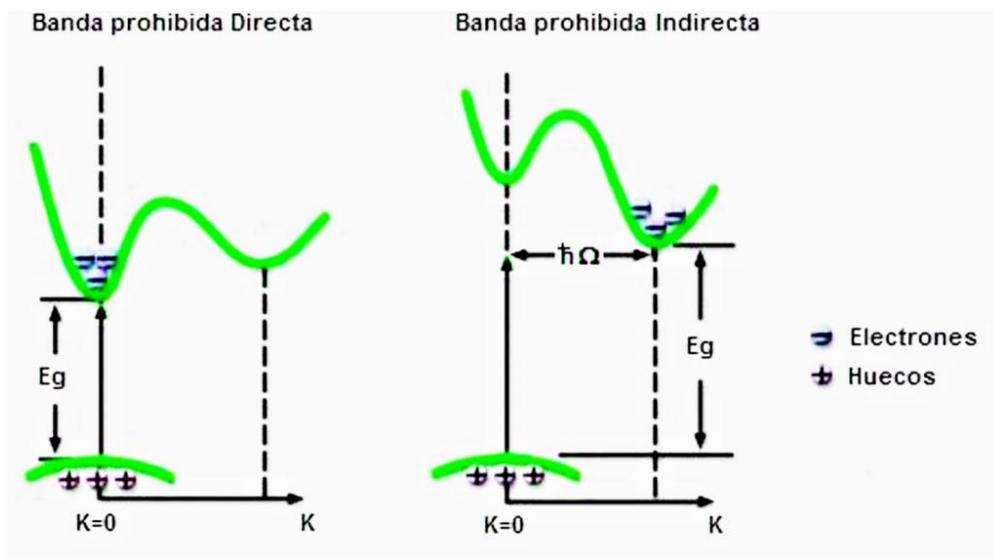


Figura 2.3 Ejemplo esquemático de la transición directa e indirecta entre bandas de energía (editado de: <http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/ledsintro.html>)

Por medio de mediciones ópticas es posible determinar si la banda prohibida de energía de un material es directa o indirecta [Kittel 1975]. Empleando este mismo tipo de mediciones, es posible obtener el coeficiente de absorción  $\alpha$  del semiconductor y con él obtener un valor estimado de la banda prohibida del material [Tauc 1970].

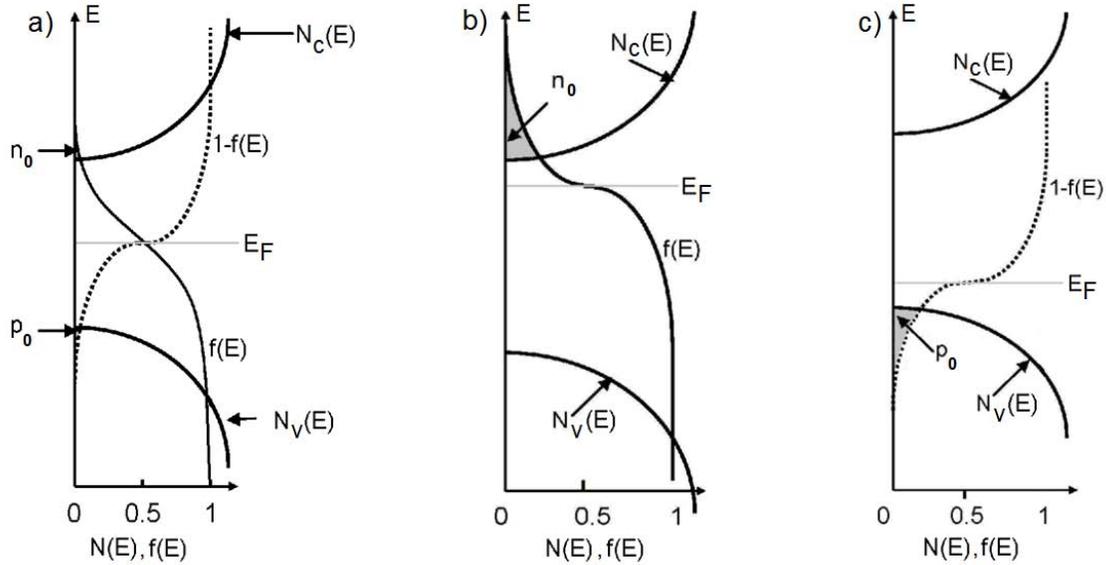
Cuando el tamaño de cristal es muy pequeño (<100nm), los niveles de energía de conducción y de valencia del semiconductor se separan más allá de cuando el tamaño de cristal es grande, afectando sus propiedades ópticas, eléctricas y por supuesto el valor de la banda de energía prohibida  $E_g$ , lo cual se conoce como efecto de confinamiento cuántico o efecto cuántico: el electrón es restringido a moverse en espacios menores a la longitud de onda de D´Broglie del electrón libre. Por lo tanto en nanocristales aparecerán efectos cuánticos. De acuerdo a [Brus 1986], es posible conocer la relación entre el tamaño de cristal y el valor de la banda prohibida de energía de un semiconductor. Dicha relación se representa a través de la Ecuación 2.1, en la cual  $E_g(r)$  representa el valor de la banda prohibida para un cristal de radio  $r$ ,  $E_g^b$  al valor de bulto de la banda prohibida del semiconductor empleado,  $h$  a la constante de Planck,  $m_e$  a la masa efectiva del electrón,  $m_h$  a la masa efectiva del hueco,  $\epsilon$  a la constante dieléctrica del material y  $e$  a la carga del electrón ( $1.6022 \times 10^{-19}$  C).

$$E_g(r) = E_{g_b} + \frac{h^2}{2r^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{r\epsilon} \dots\dots\dots(2.1)$$

El nivel de Fermi ( $E_F$ ) es otro parámetro importante de conocer. Las partículas con espín  $s = \pm 1/2$ , como el electrón, obedecen la estadística de Fermi-Dirac y a partir de ella, el nivel de Fermi se define como el nivel de energía más alto ocupado por el electrón a una temperatura de 0 K [McKelvey 1980]. Para semiconductores y aislantes el nivel de Fermi descansa dentro de la banda prohibida de energía, mientras que en metales este nivel coincide con el nivel mínimo de la banda de conducción y el nivel máximo de la banda de valencia ( $E_F = E_C = E_V$ ) como consecuencia de la inexistencia de una banda prohibida de energía (ver la Figura 2.2).

En la Figura 2.4 se muestra en un diagrama esquemático la posición del nivel de Fermi en un semiconductor intrínseco, donde  $n_0$  y  $p_0$  son las concentraciones de portadores de carga (electrones y huecos respectivamente),  $N_C(E)$  y  $N_V(E)$  las densidades efectivas de estados (para la banda de conducción y valencia, respectivamente),  $f(E)$  la función de distribución de Fermi y  $E_F$  el nivel de Fermi. En el caso de un semiconductor intrínseco,  $E_F$  se encuentra exactamente a la mitad de la banda prohibida de energía ( $f(E) = 0.5$ ), tal como se muestra en la Figura 2.4a. En el caso de un semiconductor extrínseco tipo-n, en el cual los portadores de carga mayoritarios son los electrones ( $f(E) > 0.5$ ),  $E_F$  se aproxima a la banda de conducción, tal como se puede apreciar en la Figura 2.4b. Finalmente, en el

caso de un semiconductor extrínseco tipo-p, donde los portadores de carga mayoritarios son los huecos ( $f(E) < 0.5$ ),  $E_F$  se aproxima a la banda de valencia, tal como se observa en la Figura 2.4c [Sze 1981].



**Figura 2.4** Diagrama esquemático de la ubicación del nivel de Fermi de acuerdo a la distribución de Fermi-Dirac en: a) semiconductor intrínseco, b) semiconductor tipo-n y, c) semiconductor tipo-p (editado de: Sze 1981)

## 2.2 La unión p – n

Cuando se crece un material semiconductor tipo-n sobre un tipo-p o viceversa, se crea una unión p-n, y sus respectivos niveles de Fermi se alinean. Este concepto se puede comprender mejor al observar la Figura 2.5, en la cual  $E_0$  representa al campo eléctrico formado por la unión p-n,  $A^-$  representa a los iones de aceptor,  $D^+$  a los iones de donador,  $E_{cp}$  y  $E_{vp}$  representan respectivamente al nivel mínimo de la banda de conducción y al nivel máximo de la banda de valencia del lado-p, mientras que  $E_{cn}$  y  $E_{vn}$  representan respectivamente al nivel mínimo de la banda de conducción y al nivel máximo de la banda de valencia del lado-n,  $E_F$  representa al nivel de Fermi y  $e\Phi_0$  representa la barrera de potencial formada por la unión p-n.

Debido a que  $n_{n0}$  (concentración de electrones en equilibrio en el lado-n) es mucho mayor que  $n_{p0}$  (concentración de electrones en equilibrio en el lado-p), existe un gradiente en la concentración de electrones en la unión p-n. Esta misma situación se presenta para  $p_{n0}$  (concentración de huecos en equilibrio en el lado-n) y  $p_{p0}$  (concentración de huecos en equilibrio en el lado-p). Estos gradientes iniciales generan corrientes de difusión,

## Capítulo 2. Principios teóricos

ocasionando que los electrones del lado-n fluyan hacia el lado-p y que los huecos fluyan del lado-p al lado-n. Este efecto genera un “agotamiento” de portadores de carga mayoritarios en las fronteras de la unión p-n, zona que se denomina región de agotamiento o región de carga espacial (space charge). Los huecos que se difunden desde el lado-p se recombinarán con algunos electrones en el lado-n. De la misma manera, los electrones que se difunden desde el lado-n se recombinarán con algunos huecos en el lado-p. A dichas corrientes de difusión también se les denomina corrientes de recombinación. Esta difusión no es permanente debido a que llega el momento en que se agotan completamente los portadores de carga mayoritarios en la región de carga espacial, generando en consecuencia un campo eléctrico  $E_0$  y una barrera de potencial  $e\Phi_0$ . Dicha barrera está formada por los iones de aceptor ( $A^-$ ) en el lado p, los cuales están cargados negativamente e iones de donador ( $D^+$ ) en el lado-n, los cuales están cargados positivamente. La barrera  $e\Phi_0$  se opondrá a una posterior difusión de portadores de carga mayoritarios. Las cargas eléctricas negativas ( $A^-$ ) en el lado-p dan lugar a un curvamiento de bandas hacia abajo y hacia el lado-n (abajo) mientras que las cargas positivas ( $D^+$ ) en el lado-n dan lugar a un curvamiento bandas hacia arriba y hacia el lado-p, generando el diagrama completo de bandas de energía que se muestra en la parte inferior de la Figura 2.5 [Mckelvey 1980].

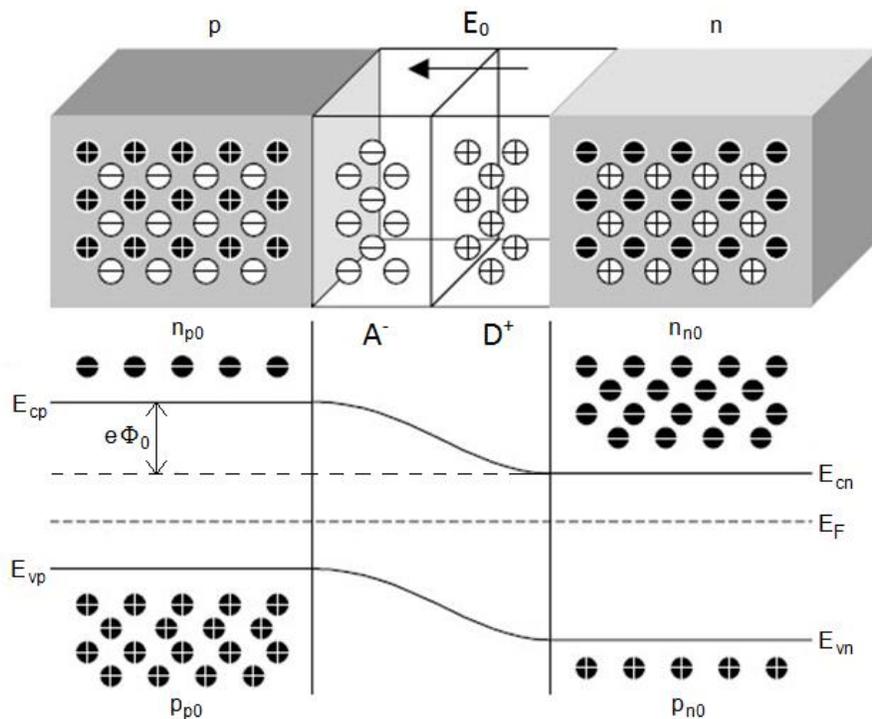


Figura 2.5 Ejemplo esquemático de la formación de una unión p-n y diagrama de bandas de la misma (editado de: [http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011\\_02\\_01\\_archive.html](http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011_02_01_archive.html))

## Capítulo 2. Principios teóricos

Si se aplica una diferencia de potencial  $V_0$  a una unión p-n se genera un campo eléctrico  $E_1$ , el cual puede aumentar o reducir la barrera de potencial dentro de la misma. Este efecto conocido como polarización se observa en las Figuras 2.6 y 2.7, en las cuales  $n_p$  y  $p_p$  representan respectivamente las concentraciones de electrones y huecos en el lado-p durante la polarización, mientras que  $n_n$  y  $p_n$  representan respectivamente las concentraciones de electrones y huecos en el lado-n durante la misma. Cuando el campo eléctrico  $E_1$  fluye en el mismo sentido que  $E_0$ , se dice que la unión p-n se encuentra en “polarización inversa”, lo cual incrementa la magnitud de la barrera de potencial a  $e(\Phi_0 + V_0)$ , tal como se muestra en la Figura 2.6. Por otra parte, cuando  $E_1$  fluye en sentido opuesto a  $E_0$ , se dice que la unión p-n se encuentra en “polarización directa”, lo cual disminuye la magnitud de la barrera de potencial a  $e(\Phi_0 - V_0)$ , tal como se muestra en la Figura 2.7. Disminuir la barrera de potencial permite a los electrones del lado-n fluir hacia el lado-p y a los huecos del lado-p fluir hacia el lado-n [Mckelvey 1980].

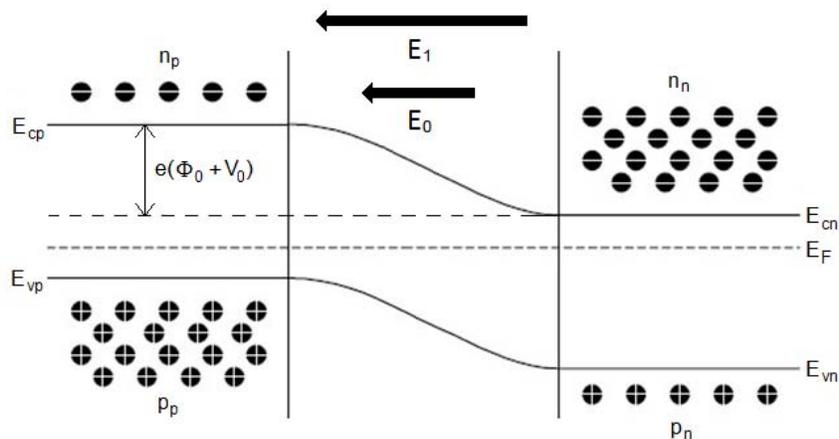


Figura 2.6 Diagrama de bandas de una unión p-n en polarización inversa (editado de: [http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011\\_02\\_01\\_archive.html](http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011_02_01_archive.html))

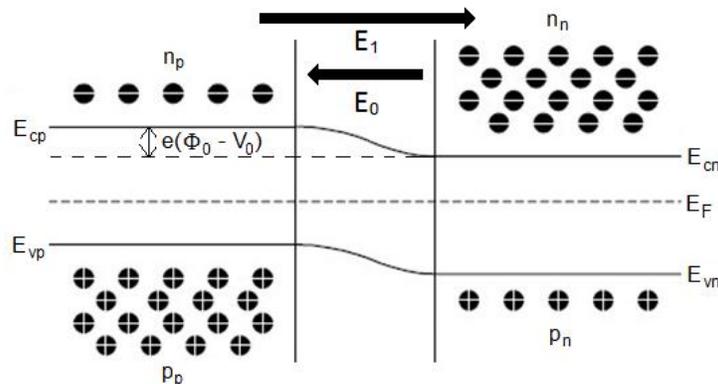


Figura 2.7 Diagrama de bandas de una unión p-n en polarización directa (editado de: [http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011\\_02\\_01\\_archive.html](http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011_02_01_archive.html))

En la Figura 2.8 se muestra la curva característica de un diodo, que es una unión p-n.  $V_0$  representa el voltaje necesario para que la unión p-n permita el paso de la corriente con la mínima resistencia (este parámetro es el mismo  $V_0$  que se indica en las Figuras 2.6 y 2.7).  $I_0$  representa la corriente de saturación en polarización inversa y  $V_R$  representa el voltaje de ruptura de la unión p-n (voltaje al cual la unión p-n permite el paso de la corriente en dirección inversa y en consecuencia destruye a la misma). Estos tres parámetros son propios de la unión p-n y dependen de los materiales empleados para la fabricación de dicha unión. Entre las aplicaciones que se pueden dar a las uniones p-n se encuentra la fabricación de sistemas de rectificación (diodos y fotodiodos), transistores, celdas solares, diodos emisores de luz (LED) y láseres [Grundmann 2006].

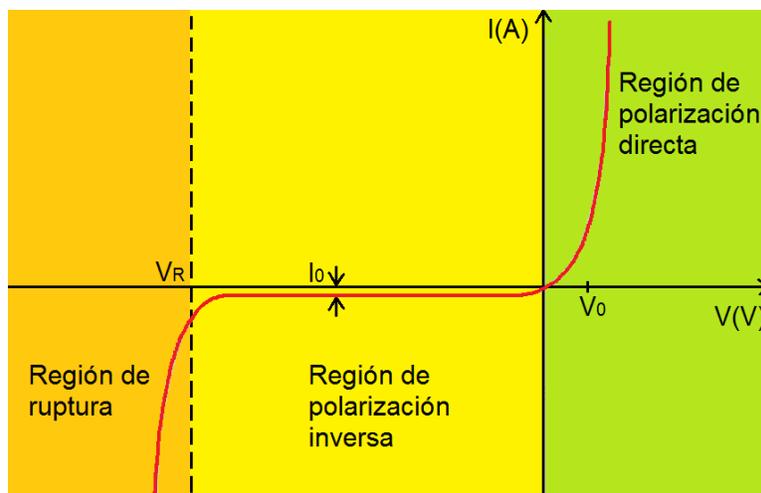


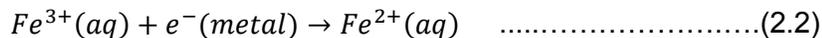
Figura 2.8 Curva I-V característica de un diodo (editado de: <http://omarai.wordpress.com/conceptos-teoricos/semiconductores/el-diodo/>)

### 2.3 El efecto fotovoltaico

Cuando un haz de luz irradia una unión p-n, se generan electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia a ambos lados de la unión p-n, similar a lo mostrado en la Figura 2.9, en donde  $V_{fg}$  y  $E_{fg}$  son respectivamente el voltaje y el campo eléctrico fotogenerados. La acumulación de carga positiva ( $h^+$ ) en el lado-p y carga negativa ( $e^-$ ) en el lado-n da lugar a una diferencia de potencial útil  $V_{fg}$  y a un campo eléctrico  $E_{fg}$  (opuesto al campo eléctrico  $E_0$ ) entre los extremos de la unión el cual puede generar una corriente eléctrica en una carga externa colocada a la unión p-n [Merrigan 1982]. En consecuencia, los electrones fotogenerados en la banda de conducción del lado-p son ahora capaces de difundirse o arrastrarse hacia la banda de conducción del



y/o reducción (redox) que ocurrirán entre el electrodo y los iones dentro del electrolito. En las reacciones 2.2 y 2.3 se muestran respectivamente los procesos de reducción y de oxidación para un par redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  en solución acuosa.



La diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito no es medible a menos que se introduzca un electrodo de referencia al sistema [Compton – Sanders 1996]. Existen diferentes tipos de electrodos de referencia, entre los cuales se encuentran precisamente los electrodos de AgCl y AgBr, recubrimientos empleados en el experimento de Becquerel, y los electrodos NHE (electrodo normal de hidrogeno) [Compton – Sanders 1996]. Los electrodos NHE son empleados para referenciar los niveles de energía en celdas electroquímicas y celdas solares tipo DSSC [Grätzel 2004][Grätzel 2005]. Las celdas fotoelectroquímicas se componen de un electrodo de trabajo (capa activa) y un contraelectrodo, ambos sumergidos en una solución electrolítica. A pesar de que este tipo de celdas han alcanzado eficiencias de conversión cercanas al 10%, semiconductores como el Si y el GaAs presentan frecuentemente fotocorrosión, lo cual ocasiona una mala estabilidad en la celda fotoelectroquímica [Hara – Arakawa 2003].

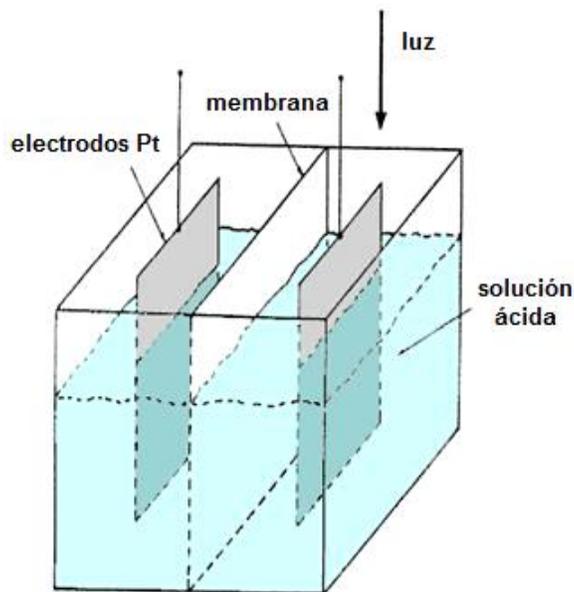


Figura 2.10 Diagrama esquemático del experimento realizado por Alexandre Edmond Becquerel en 1839 (editado de: Green 2002)

### 2.4 Principio de funcionamiento de una celda solar tipo DSSC

Los óxidos semiconductores de banda prohibida ancha, como es por ejemplo el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), son resistentes a la fotocorrosión. Un óxido semiconductor de banda prohibida ancha solo es capaz de absorber fotones en la región ultravioleta. Cuando un óxido semiconductor de banda prohibida ancha es sensibilizado, se forma una heterounión del tipo óxido semiconductor / colorante, la cual es capaz de absorber fotones en la región visible, y en conjunto con un electrolito (heterounión óxido semiconductor / colorante / electrolito), puede producir el efecto fotovoltaico. En la Figura 2.11 a) y b) se representa gráficamente este proceso.

Para poder comprender mejor el funcionamiento de la celda solar tipo DSSC es necesario conocer el concepto de excitón. Un excitón puede visualizarse como un electrón y un hueco unidos entre sí por fuerzas de Coulomb, siendo que su energía interna es menor a la  $E_g$  del material. En otras palabras, un excitón es una cuasi-partícula que representa la más baja excitación electrónica en un material [Pelant – Valenta 2012]. Los pares electrón-hueco que se forman cuando se irradia una unión p-n se clasifican como excitones Wannier o de radio “grande”. Por otra parte, cuando un haz de luz incide sobre una heterounión de óxido semiconductor / colorante / electrolito en una celda solar tipo DSSC, además de los excitones Wannier generados por el óxido semiconductor, el colorante genera pares electrón-hueco denominados excitones Frenkel o de radio “pequeño”, los cuales a diferencia de los excitones Wannier, están localizados en una sola molécula y su movilidad es muy limitada. Sin embargo, como la molécula de colorante está unida a un óxido semiconductor, existe la posibilidad de que el electrón salte a la banda de conducción de este último mientras que el hueco saltará al electrolito o a un material conductor de huecos [Grätzel 2005][Hara – Arakawa 2003].

Como se mencionó anteriormente, en una celda solar de estado sólido (unión p-n) existe un campo eléctrico interno  $E_0$  y durante el efecto fotovoltaico se presenta un campo eléctrico  $E_1$  que se opone a  $E_0$ . En el caso de las celdas solares tipo DSSC no existe un campo eléctrico interno y tampoco se presenta uno durante el efecto fotovoltaico, esto debido esencialmente a que la interacción nanopartícula ( $\text{TiO}_2$ ) – molécula (colorante) no permite que se forme una región de carga espacial [Hara – Arakawa 2003][Grätzel 2004]. Por lo tanto, la diferencia clave entre las celdas solares de estado sólido (unión p-n) y las sensibilizadas con colorante son los mecanismos de generación de carga [Gregg – Hanna 2002][Pelant – Valenta 2012].

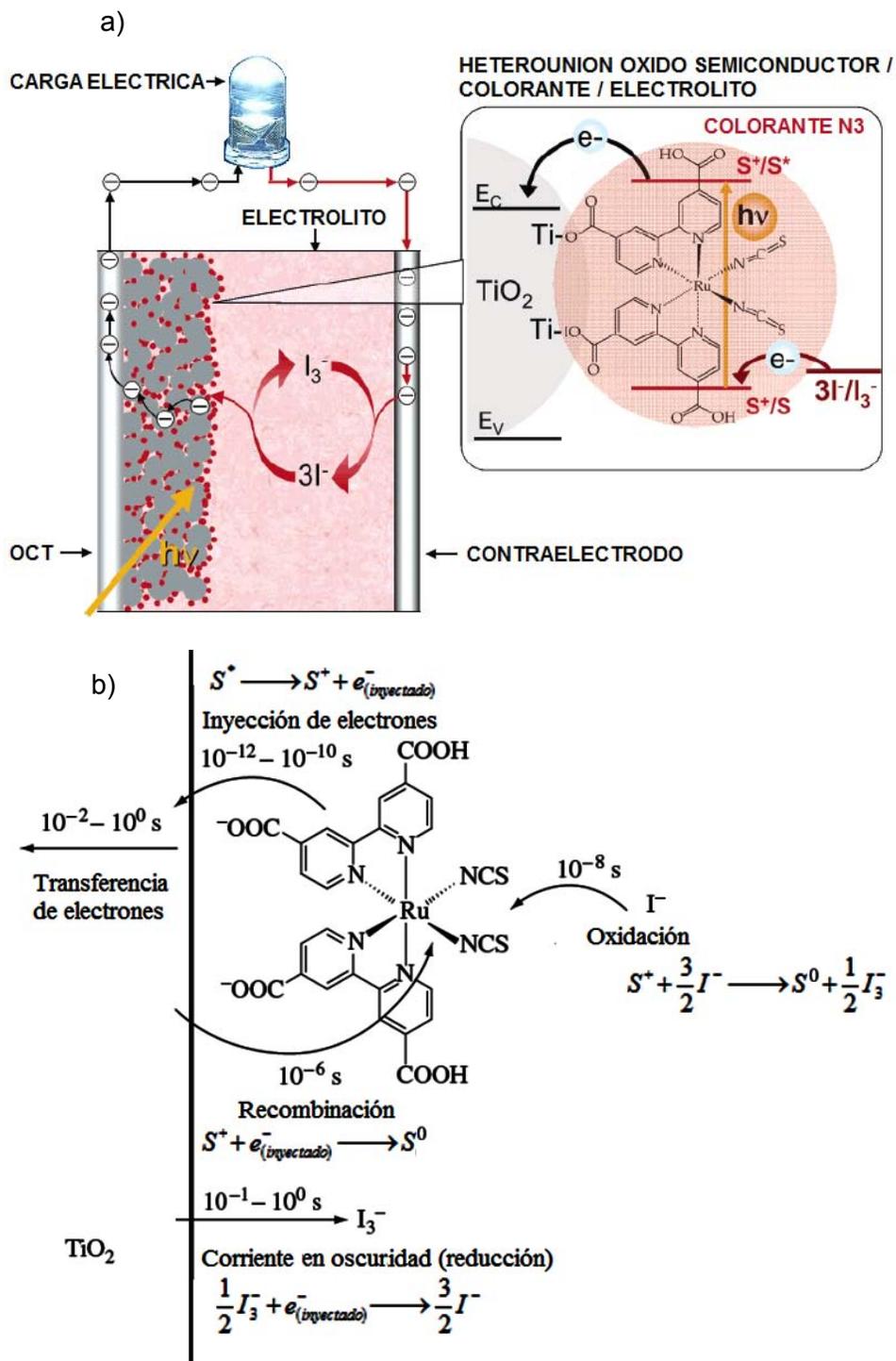


Figura 2.11 a) Representación esquemática del efecto fotovoltaico en una celda solar tipo DSSC (editado de: Grätzel 2005) y b) esquema de velocidades de los procesos que ocurren entre la película mesoporosa de  $TiO_2$ , el colorante N3 y el electrolito con par redox  $I^- / I_3^-$  (editado de: Hara – Arakawa 2003)

## Capítulo 2. Principios teóricos

Una celda solar tipo DSSC opera de la siguiente forma: En primer lugar, los fotones incidentes pasan a través de un óxido conductor transparente (OCT) y de la película mesoporosa de óxido semiconductor para llegar a las moléculas de colorante ( $S^0$ ). Por cada fotón absorbido, un electrón del colorante pasa a un estado excitado ( $S^*$ ), es decir, pasa del nivel HOMO al LUMO. Posteriormente este electrón es inyectado directamente del nivel LUMO del colorante a la banda de conducción ( $E_C$ ) del óxido semiconductor, formando así un catión de colorante ( $S^+$ ). Los electrones que llegan a la banda de conducción  $E_C$  del óxido semiconductor pueden viajar a través del OCT a una resistencia de carga eléctrica externa. Sin embargo, es necesario regenerar los electrones que fueron cedidos por el colorante, de lo contrario este puede degradarse y en consecuencia ocasionar que sus moléculas se destruyan [Grünwald – Tributsch 1997][Grätzel 2004]. Con el propósito de regenerarse, los  $S^+$  del colorante toman electrones de los yoduros ( $I^-$ ) contenidos en la solución electrolítica, generando que los  $I^-$  se oxiden y formen triyoduros ( $I_3^-$ ). Los  $I_3^-$  a su vez se reducen al tomar electrones del contraelectrodo para así regresar a su estado original  $I^-$  (proceso Redox) [Hara – Arakawa 2003]. Los huecos formados en el contraelectrodo debido a la donación de electrones de este al electrolito pueden ser adquiridos de una carga eléctrica externa. Para comprender mejor lo explicado anteriormente, en la Figura 2.12 se muestra el diagrama de niveles de energía y procesos excitación, difusión y regeneración, los cuales también son representados por las reacciones químicas 2.4 a 2.7.

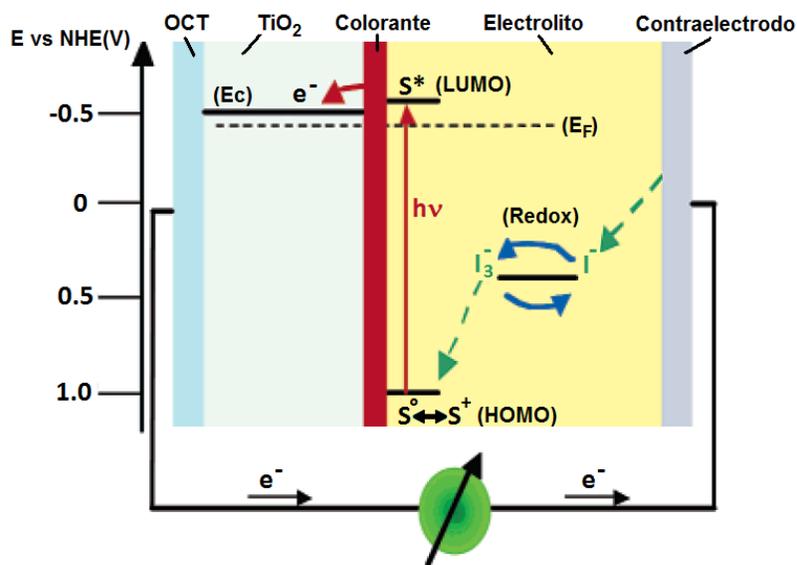
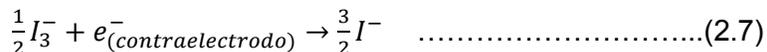
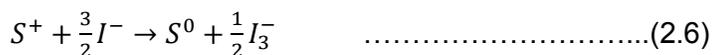
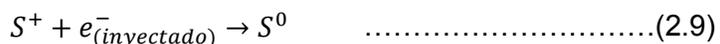
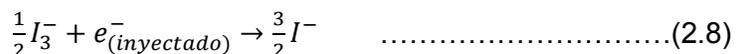


Figura 2.12 Diagrama de niveles de energía con respecto a un electrodo NHE y procesos de una celda solar tipo DSSC (editado de: Grätzel 2005)



Se debe tener en consideración que se pueden presentar procesos indeseables de recombinación que disminuyen la eficiencia de una celda solar tipo DSSC [Nazeeruddin – et ál. 2011]. Estos se representan en las siguientes reacciones:

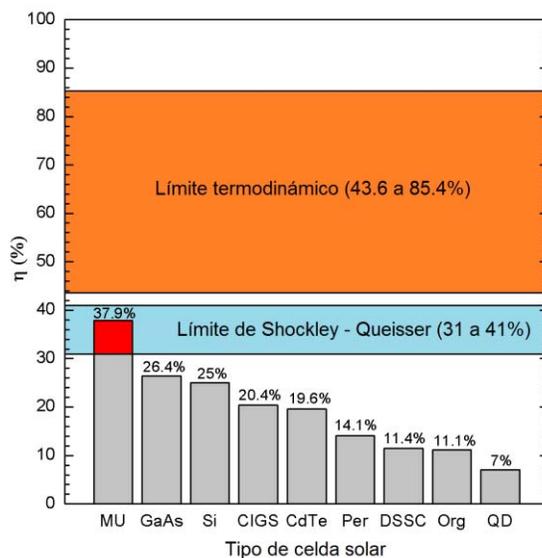


El proceso indeseable representado por la reacción 2.8 se puede minimizar al aplicar una película de óxido semiconductor que evite el contacto directo entre el OCT y el electrolito [Liu – et ál. 2006]. Por otra parte, el proceso representado por la reacción 2.9 no puede evitarse debido a que está ligado al límite teórico de conversión de una celda solar.

### 2.5 Límite teórico de la eficiencia de conversión en una unión p-n

En el año 1961 los científicos William Shockley y Hans Queisser señalaron que los mecanismos de generación de los pares electrón-hueco durante el efecto fotovoltaico tienen su contraparte en los mecanismos de recombinación de los mismos, es decir, cualquier sistema que absorba luz (generación de pares electrón-hueco) también emitirá luz (recombinación de pares electrón-hueco) [Green 2002]. Esto les permitió determinar la máxima eficiencia esperada en una celda solar, siendo que para una unión p-n sin concentración solar (1 sol, equivalente a 1 kW/m<sup>2</sup>), la máxima eficiencia teórica será de 31%. Por otra parte, la máxima eficiencia teórica para una unión p-n bajo concentración solar será de 41% [Luque – Martí 2011]. Sin embargo, en el año 1996 Hans Queisser publicó un artículo de investigación en el cual considera la generación de varios pares electrón-hueco a partir de un solo fotón, fenómeno conocido como multiplicación de portadores de carga, lo cual revalora el límite termodinámico de la eficiencia que puede alcanzar una celda solar [Schaller – et ál. 2005]. Este límite corresponde a 43.6% para una celda solar sin concentración solar y a 85.4% bajo una concentración solar de 4.64x10<sup>4</sup> soles, valores estimados de acuerdo a la máxima multiplicación teórica de

portadores de carga bajo la concentración solar empleada [Brendel – et ál. 1996]. En la Figura 2.13 se muestran las mejores eficiencias en celdas solares con respecto a los límites de teóricos.



**Figura 2.13 Eficiencias alcanzadas en celdas solares a nivel laboratorio de acuerdo al NREL (agosto 2013) comparadas con los límites teóricos de eficiencia de conversión**

Las eficiencias mostradas en la Figura 2.13 corresponden a las eficiencias más altas sin concentración solar reportadas por el NREL (consultar Figura 1.16), siendo que en esta figura se observa que las celdas solares de multiunión (MU) efectivamente sobrepasan el límite teórico de 31%. Por otra parte, las celdas solares de GaAs monocristalino, las cuales presentan la eficiencia más alta para una sola unión p-n, aún están 4.6% por debajo del límite de Shockley – Queisser.

### 2.6 Caracterización de celdas solares

“Una celda solar proporciona potencia eléctrica a partir de corriente directa, y a su vez presenta características eléctricas importantes mediante las cuales es posible evaluar su desempeño” [Vega 1983]. Con el propósito de explicar las características de desempeño de una celda solar, se utiliza el circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 2.14, en la cual  $I_L$  es la corriente que puede suministrar la celda solar y es representada por una fuente de corriente,  $I_D$  es la corriente del diodo, el cual representa a la unión p-n,  $R_S$  es la resistencia interna en serie, la cual se atribuye a las películas y contactos de la celda solar, y  $R_F$  es la resistencia interna de fuga (conocida también como resistencia en paralelo), la cual se presenta dentro de la unión p-n y depende del método de fabricación

empleado para la fabricación de la misma, siendo que los defectos e impurezas de los materiales empleados en la región de la unión disminuyen el valor de  $R_F$  [Koide – et ál. 2006].

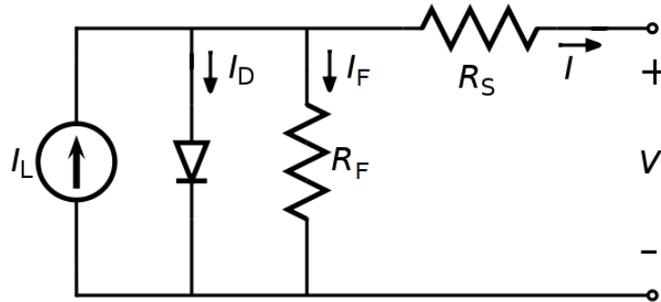


Figura 2.14 Circuito equivalente de una celda solar (fuente: Sze 1981)

Es importante mencionar que  $R_F$  disminuye conforme la temperatura de la celda solar aumenta, y es debido a este efecto que el voltaje de salida disminuye con el incremento de la temperatura de la celda solar [Merrigan 1982]. El voltaje ( $V$ ) y corriente ( $I$ ) de salida del circuito equivalente de una celda solar son relacionados por medio de la ecuación:

$$I = -I_L + I_D + \frac{V + R_S I}{R_F} = -I_L + I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{q(V + R_S I)}{K_B T} \right] - 1 \right\} + \frac{V + R_S I}{R_F} \quad \dots(2.10)$$

En el caso de una celda solar tipo DSSC, el valor de  $R_S$  depende de: a) las propiedades eléctricas del OCT y del óxido semiconductor de banda prohibida ancha, b) los procesos de transferencia de carga de la interfaz electrolito / contraelectrodo (ver Ecuación 2.7) y, c) del transporte de carga iónico en el electrolito. Por otra parte, una reducción en el valor de  $R_F$  se atribuye a corrientes de fuga entre la película mesoporosa de  $TiO_2$  y el electrolito (ver ecuación 2.8), efecto que puede minimizarse al emplear aditivos como el TBP (4-tert-butylpyridine) en el electrolito, los cuales pueden adherirse al  $TiO_2$  en las regiones donde no hay colorante adsorbido [Koide – et ál. 2006][Murayama – Mori 2006].

Para fines prácticos, se considera que la resistencia en serie de la celda solar sea muy pequeña ( $R_S \rightarrow 0$ ) y que la resistencia de fuga sea muy grande ( $R_F \rightarrow \infty$ ), por lo que la ecuación anterior se reduce a:

$$I = -I_L + I_D = -I_L + I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{qV}{K_B T} \right] - 1 \right\} \quad \dots\dots\dots(2.11)$$

## Capítulo 2. Principios teóricos

Si se considera que se tiene a la celda solar en oscuridad, entonces la fuente de corriente tendrá una  $I_L = 0$ , debido a lo cual la corriente de salida  $I$  será igual a la corriente del diodo  $I_D$ , donde el término  $I_0$  indica la corriente de saturación inversa del diodo formado por la unión p-n [Vega 1983]. Cuando se considera una celda solar bajo iluminación en la que no haya una diferencia de potencial a la salida del circuito, la corriente de salida  $I$  será igual a la corriente generada  $I_L$ , la cual se conoce como corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ) y está limitada principalmente por la banda prohibida del semiconductor tipo-p, así como de otros factores como son la recombinación en la superficie de la unión p-n y el espesor de las películas semiconductoras [Mckelvey 1980]. Si se tiene una celda solar bajo iluminación y no hay una carga conectada a la salida del circuito, la corriente de salida  $I$  será igual a cero, por lo tanto el voltaje de salida será:

$$V_{oc} = \frac{K_B T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \dots\dots\dots(2.12)$$

donde  $V_{oc}$  se conoce como voltaje de circuito abierto y es la mayor diferencia de potencial que puede proporcionar la celda solar [Vega 1983]. En la Figura 2.15 se muestra la curva  $I$  vs  $V$  obtenida al graficar la Ecuación 2.11 [Sze 1981]. Es importante mencionar que para reportar los resultados obtenidos en la curva  $I$ - $V$  se acostumbra a normalizar la corriente ( $I$ ) con respecto del área activa de la celda solar. Este nuevo parámetro recibe el nombre de densidad de corriente ( $J$ ). Los parámetros voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) corresponden a los puntos en que la curva  $I$ - $V$  cruza por los ejes coordenados, tal como se observa en la Figura 2.15.

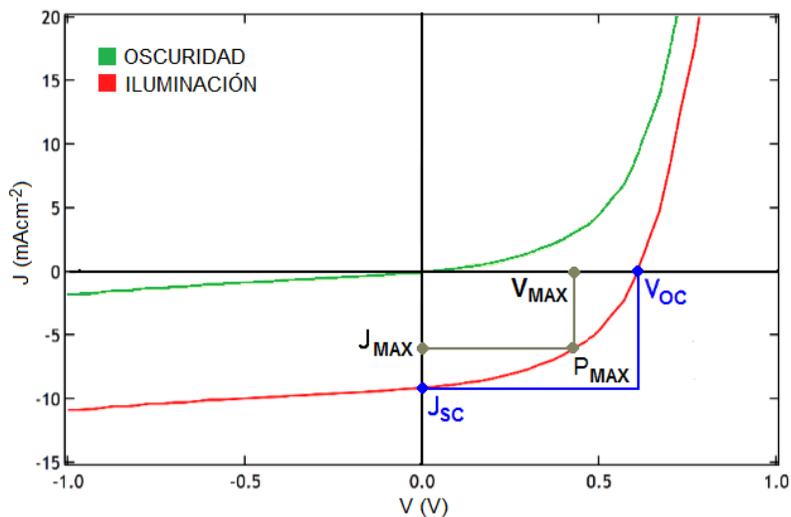


Figura 2.15 Ejemplo de la curva  $I$ - $V$  de una celda solar

## Capítulo 2. Principios teóricos

---

En la curva I-V es posible determinar la potencia eléctrica máxima ( $P_{MAX}$ ) que puede proporcionar la celda solar, la cual corresponde al punto de la curva en el que tanto el voltaje como la densidad de corriente tienen su valor máximo, es decir, el voltaje máximo ( $V_{MAX}$ ) y la densidad de corriente máxima ( $J_{MAX}$ ). Con estos valores es posible obtener dos parámetros importantes para la caracterización de una celda solar: el factor de llenado ( $FF$ ) y la eficiencia de conversión ( $\eta\%$ ), los cuales se pueden calcular como:

$$FF = \frac{P_{MAX}}{V_{OC} J_{SC}} = \frac{V_{MAX} J_{MAX}}{V_{OC} J_{SC}} \dots\dots\dots(2.13)$$

$$\eta\% = \frac{P_{MAX}}{P_0} = \frac{V_{MAX} J_{MAX}}{P_0} = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_0} \dots\dots\dots(2.14)$$

El  $FF$  es una comparación entre una celda solar ideal que no presenta un cambio en su voltaje de salida al ser sometido a una carga eléctrica ( $P_{MAX} = I_{SC} V_{OC}$ ) y una real, debido a lo cual el  $FF$  será siempre menor a la unidad ( $< 1$ ). Por otra parte, la eficiencia  $\eta\%$  de una celda solar determina cuanto de la potencia luminosa (estandarizada a  $P_0 = 100 \text{ mW/cm}^2$ ) que incide sobre ella es transformada en potencia eléctrica [**Sze 1981**].

### Referencias

- [1] McKelvey, J. P. Física del estado sólido y de semiconductores. Limusa, 1980.
- [2] Kittel, Charles. Introducción a la física del estado sólido. Reverté, 1975.
- [3] Foster, Robert. Solar Energy, Renewable energy and the environment. CRC Press, 2010.
- [4] The band theory of conductivity. Visitado el 31 de julio de 2013 ([http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7/ssg/chap20\\_3sg.html](http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/chang7/ssg/chap20_3sg.html))
- [5] Strehlow, W. H.; Cook E. L. "Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators." *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1973, vol. 2, no. 1, p. 163 – 199.
- [6] Energy-band theory. Visitado el 31 de julio de 2013 (<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article853>)
- [7] Introduction to Light Emitting Diodes. Visitado el 31 de julio de 2013 (<http://www.olympusmicro.com/primer/lightandcolor/ledsintro.html>)
- [8] Tauc, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Materials Research Bulletin*, 1970, vol. 5, no. 8, p. 721 – 730.
- [9] Brus, Louis. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, 1986, vol. 90, no. 12, p. 2555 – 2560.
- [10] Sze, S. M. Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, 1981.
- [11] Dispositivos activos o semiconductores. Visitado el 31 de julio de 2013 ([http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011\\_02\\_01\\_archive.html](http://conocimientosmicrowavedevices.blogspot.mx/2011_02_01_archive.html))
- [12] Grundmann, Marius. The physics of semiconductors. An introduction including devices and nanophysics. Springer, 2006.
- [13] El diodo. Visitado el 31 de julio de 2013 (<http://omarai.wordpress.com/conceptos-teoricos/semiconductores/el-diodo/>)
- [14] Merrigan, Joseph A. Sunlight to electricity: Photovoltaic technology and business prospects. The MIT Press, 1982.
- [15] Green, Martin A. Photovoltaic principles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2002, vol. 14, no. 1, p. 11 – 17.
- [16] Compton, Richard G.; Sanders, Giles H.W. Oxford Chemistry Primers 41: Electrode potentials. Oxford University Press, 1996.
- [17] Grätzel, Michael. Conversión of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, vol. 164, no. 1, p. 3 – 14.
- [18] Grätzel, Michael. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 44, no. 20, p. 6841 – 6851.

## Capítulo 2. Principios teóricos

---

- [19] Hara, Kohjiro; Arakawa, Hironori. Dye-Sensitized solar cells. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [20] Pelant, Ivan; Valenta, Jan. Luminescence spectroscopy of semiconductors. Oxford University Press, 2012.
- [21] Gregg, Brian A.; Hanna, Mark C. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of applied physics*, 2003, vol. 93, no. 6, p. 3605 – 3614.
- [22] Grünwald, R.; Tributsch, H. Mechanisms of Instability in Ru-Based Dye Sensitization Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no. 14, p. 2564 – 2575.
- [23] Nazeeruddin, Md. K.; Baranoff, Etienne; Grätzel, Michael. Dye-Sensitized Solar Cells: A brief overview. *Solar Energy*, 2011, vol. 85, no. 6, p. 1172 – 1178.
- [24] Liu, Xi-Zhe; Huang, Zhen; Li, Ke-Xin; Li, Hong; Li, Dong-Mei; Chen, Li-Quan; Meng, Qing-Bo. Recombination reduction in Dye-Sensitized solar cells by screen-printed TiO<sub>2</sub> underlayers. *Chinese Physics Letters*, 2006, vol. 23, no. 9, p. 2606 – 2608.
- [25] Luque, Antonio; Martí, Antonio. Theoretical limits of photovoltaic conversión and new-generation solar cells. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [26] Schaller, Richard D.; Agranovich, Vladimir M.; Klimov, Victor I. High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states. *Nature Physics*, 2005, vol. 1, no. 3, p. 189 – 194.
- [27] Brendel, Rolf; Werner, Jürgen H.; Queisser, Hans J. Thermodynamic efficiency limits for semiconductor solar cells with carrier multiplication. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1996, vol. 41, no. 1, p. 419 – 425.
- [28] Vega, Jaime. Diseño y construcción de un medidor automático para la evaluación de las características eléctricas de celdas y módulos fotovoltaicos. Tesis de licenciatura, ESIME – IPN, 1983.
- [29] Koide, Naoki; Islam, Ashraf; Chiba, Yasuo; Han, Liyuan. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, vol. 182, no. 3, p. 296 – 305.
- [30] Murayama, Masaki; Mori, Tatsuo. Equivalent circuit analysis of dye-sensitized solar cell by using one-diode model: effect of carboxylic acid treatment of TiO<sub>2</sub> electrode. *Japanese Journal of applied physics*, 2006, vol. 45, no. 1B, p. 542 – 545.

# **Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC**

- página intencionalmente en blanco -

### 3.1 Estructura descriptiva de una celda solar tipo DSSC

En la Figura 3.1 se muestra la distribución de capas componentes de una celda solar tipo DSSC, la cual permite alcanzar eficiencias de conversión  $\eta\%$  superiores al 10% [Ito – et ál. 2008]. En la figura se distinguen el sustrato de óxido conductor transparente (OCT) de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (color azul), la capa de óxido semiconductor compacto de  $\text{TiO}_2$  (color rojo), la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (color rosa), la capa dispersora de  $\text{TiO}_2$  (color verde), el colorante N719 (color violeta), el electrolito con par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  (color café), el contraelectrodo con capa Pt (color gris) y el espaciador (color amarillo).

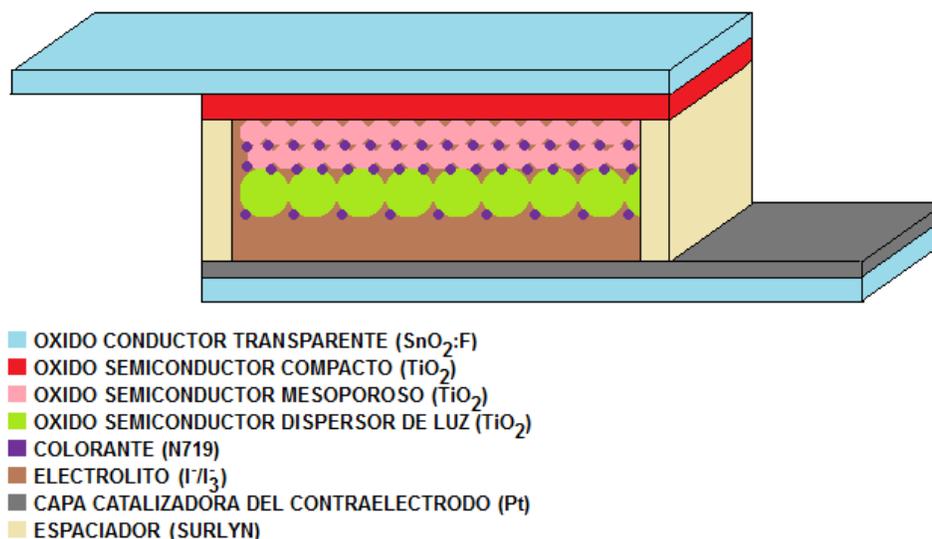


Figura 3.1 Ejemplo esquemático de las capas componentes de una celda solar tipo DSSC con una eficiencia de conversión superior al 10%.

### 3.2 El óxido conductor transparente (OCT)

Un OCT es un material, generalmente en forma de película delgada, que posee una alta transmisión óptica en la región visible ( $T\% \geq 70\%$ ) y una alta conductividad eléctrica ( $\sigma \geq 1 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Los óxidos conductores transparentes más comunes son los hechos a base de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ). Estos materiales presentan alta transmitancia en el rango visible del espectro (350 a los 700 nm), esto debido a que los fotones en esa región ( $1.8 \text{ eV} < h\nu < 3 \text{ eV}$ ) poseen menor energía que su banda prohibida ( $3.2 \text{ eV} < E_g < 3.8 \text{ eV}$ ). Por si solos, estos óxidos son considerados aislantes, sin embargo, al ser impurificados con átomos tipo donador o presentar vacancias de oxígeno ( $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) en su estructura, estos se vuelven conductores debido a la presencia de portadores de carga libres (electrones) [Delahoy – Guo 2011].

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

Los óxidos conductores transparentes más usados son los de conductividad tipo-n, donde los portadores de carga son electrones. Una alta concentración de portadores de carga genera una tercera propiedad de los óxidos conductores transparentes: una alta reflectividad en el infrarrojo, delimitada por su longitud de plasma ( $\lambda_p$ ) [Delahoy – Guo 2011]. Debido a las características mencionadas anteriormente, los óxidos conductores transparentes tienen numerosas aplicaciones en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, así como en otras aplicaciones como son la catálisis, recubrimientos protectores, aislantes de calor y celdas solares [Sánchez – et ál. 2012]. Para tener un buen desempeño por parte de la celda solar tipo DSSC, se requiere que el OCT tenga una baja resistencia de cuadro ( $R_{\square}$ ) y alta transmitancia (T%) en la región visible del espectro o visto de otra manera, una alta conductividad ( $\sigma$ ) y un bajo coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en dicho rango. Los óxidos conductores transparentes más utilizados para este tipo de celdas solares son el ITO (óxido de indio dopado con estaño,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) y el FTO (óxido de estaño dopado con flúor,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) depositados sobre vidrio [Hara – Arakawa 2003]. De estos dos materiales, el ITO presenta la menor  $R_{\square}$ . Sin embargo, para la fabricación del electrodo activo de una celda solar tipo DSSC habitualmente se emplean temperaturas de horneado mayores a los 400 °C, lo cual hace necesario utilizar atmósferas libres de oxígeno para evitar que la  $R_{\square}$  del ITO aumente y su T% disminuya, esto como consecuencia del decremento de vacancias (de oxígeno) en este material [Manavizadeh – et ál. 2009]. Por otra parte, la  $R_{\square}$  y T% del FTO se mantienen prácticamente constantes después de que este material es sometido a esas temperaturas en una atmósfera de aire. Esta es la razón por la cual se ha optado por el FTO para la fabricación de celdas solares tipo DSSC. En la Tabla 3.1 se muestran algunos de los parámetros reportados de estos óxidos conductores transparentes.

OCT	$R_{\square}$ ( $\Omega/\square$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$\lambda_p$ (nm)	$\phi$ (eV)	$n_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	6	0.04	100	>1000	4.8	$>10^{20}$
$\text{SnO}_2:\text{F}$	8	0.04	200	>1600	4.9	$4 \times 10^{20}$

Tabla 3.1 Parámetros del ITO y del FTO (datos tomados de: Gordon 2000)

### 3.3 El óxido semiconductor tipo-n de banda prohibida ancha

En construcción de celdas solares tipo DSSC se han utilizado óxidos semiconductores de banda prohibida ancha como son el óxido de zinc (ZnO), el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), el óxido de Niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), siendo este último el de mayor desempeño y en consecuencia el más empleado en la construcción de celdas solares tipo DSSC [Grätzel 2005]. El  $\text{TiO}_2$  es un material semiconductor que se presenta en tres fases cristalinas en la naturaleza: anatasa, rutilo y brookita. La anatasa y el rutilo poseen una estructura cristalina tetragonal, mientras que la brookita presenta una estructura ortorrómbica como se muestra en la figura 3.2 [Park – et ál. 2009].

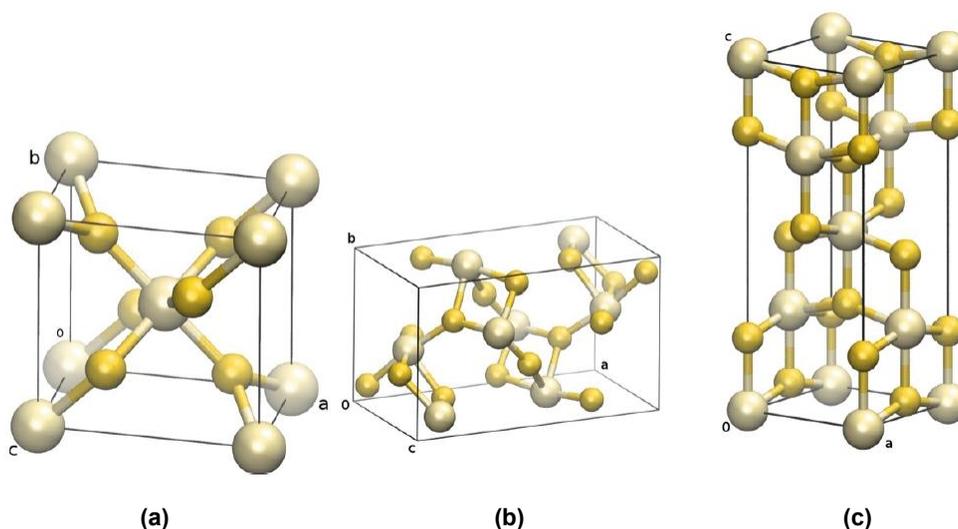


Figura 3.2 Celdas unitarias de las fases del  $\text{TiO}_2$ : a) rutilo, b) brookita y c) anatasa (editado de: Moellman – et ál. 2012)

Las propiedades de la banda prohibida de energía del  $\text{TiO}_2$  dependen de su fase cristalina, siendo que en su fase anatasa posee una banda prohibida indirecta con un valor de 3.2 eV, mientras que en su fase rutilo y brookita poseen una banda prohibida directa con un valor de 3.02 eV y de 2.96 eV respectivamente. Debido a estos valores de banda prohibida de energía, sus electrones pueden ser solamente excitados con fotones pertenecientes al rango ultravioleta ( $\lambda < 385 \text{ nm}$ ). Se encuentra que la recombinación entre pares electrón-hueco es menor en un material con banda prohibida indirecta que en uno con banda prohibida directa [Banerjee – et ál. 2006]. Por esta razón, la fase cristalina anatasa es la más utilizada en la fabricación de celdas solares tipo DSSC ( $\eta\% \geq 10\%$ ). También se han fabricado celdas solares tipo DSSC con rutilo y con brookita, alcanzando eficiencias del 6% para ambas fases [Yang – et ál. 2009][Magne – et ál. 2011].

Vista la celda solar tipo DSSC como una celda electroquímica, en la fabricación del electrodo de trabajo o electrodo activo, sobre el OCT se requiere depositar una película mesoporosa del óxido semiconductor tipo-n de  $\text{TiO}_2$  con tamaño de poro de 2 a 50 nm de acuerdo a los estándares de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) [McCusker – et ál. 2001], esto con el propósito de poseer una gran área de superficie capaz de adsorber la mayor cantidad de colorante. La película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  está típicamente formada de nanopartículas con un tamaño de cristal menor a 20 nm. La porosidad de esta película debe estar entre el 50 y el 70%, debido a que si esta es menor tendrá área superficial baja, y si es mayor, su estabilidad mecánica será baja [Hara – Arakawa 2003]. Se ha reportado que el espesor adecuado para una película mesoporosa de anatasa para su aplicación en celdas solares tipo DSSC de alta eficiencia está entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  [Ito – et ál. 2008].

Por otra parte, en la estructura de la celda solar tipo DSSC mostrada en la figura 3.1 incluye 2 capas del óxido semiconductor de banda prohibida ancha: la capa compacta y la capa dispersora de luz. Como se mencionó en el capítulo 2, se ha reportado que una forma efectiva de evitar el proceso de recombinación entre el electrón inyectado y el electrolito es depositar una película delgada y compacta de óxido semiconductor entre el OCT y la película mesoporosa [Liu – et al. 2006]. En la literatura se ha reportado que al depositar una película de óxido semiconductor denominada “capa dispersora de luz” sobre la capa mesoporosa, se ha logrado aumentar la eficiencia de las celdas solares tipo DSSC. Esta capa, tal como su nombre lo sugiere, refleja de regreso los fotones que no alcanzaron a ser absorbidos por el colorante, causando un efecto “atrapa-fotones”, dándoles de esta forma una “segunda oportunidad” para ser absorbidos por el colorante. La capa dispersora de luz es una película porosa, sin embargo está compuesta por partículas de óxido semiconductor con un tamaño promedio de 400 nm [Ito – et ál. 2008].

### 3.4 El sensibilizador

#### 3.4.1 Los colorantes de rutenio

En una celda solar tipo DSSC, la absorción de fotones está a cargo del colorante, el cual inyecta un electrón directamente a la banda de conducción del óxido semiconductor, encargada del transporte de carga. Los colorantes más utilizados en este tipo de celdas solares y con los que se ha obtenido altas eficiencias son los que poseen rutenio como átomo central. El colorante más popular es el N719 (*cis – diisothiocyanato – bis (2, 2' – bipyridyl – 4, 4' – dicarboxylato) ruthenium (II) bis (tetrabutylammonium)*) que, junto con el

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

colorante N3 (*cis - bis (isothiocyanato) bis (2, 2' - bipyridyl - 4, 4' - dicarboxylato) ruthenium(II)*), son colorantes de tonalidad púrpura que absorben fotones en la región visible hasta los 750 nm. La diferencia entre estos dos colorantes es que el primero posee mayor solubilidad. Otro colorante de este mismo tipo es el N749 (*trioisothiocyanato - (2, 2': 6', 6'' - terpyridyl - 4, 4', 4'' - tricarboxylato) ruthenium(II) tris(tetra - butylammonium)*), el cual es conocido como colorante negro y es capaz de absorber fotones hasta los 900 nm. Estos colorantes poseen grupos carboxilo (COOH), los cuales se utilizan para “anclarse” al óxido semiconductor [Hara – Arakawa 2003]. En la Figura 3.3 se puede observar en los modelos moleculares de estos colorantes.

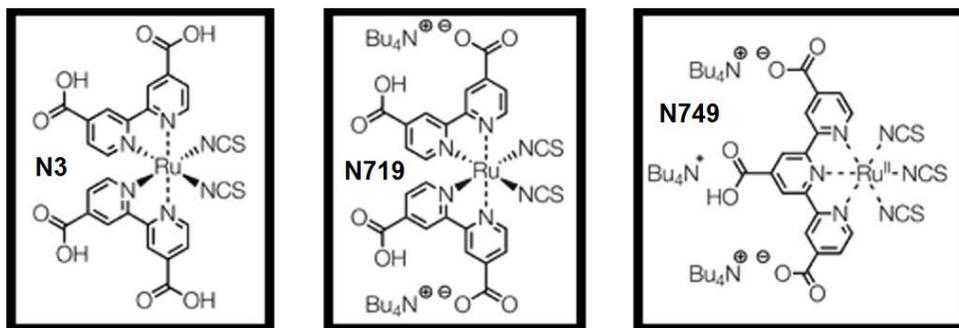


Figura 3.3 Modelos moleculares de los colorantes de Rutenio (fuente: <http://www.solaronix.com>)

En la Figura 3.4 se muestran las curvas de absorbancia de los colorantes N719 y del N749, de donde se puede observar que estos colorantes tiene la peculiaridad de poseer dos máximos de absorción en el rango visible de espectro electromagnético. Esta cualidad se atribuye a una transición MLCT (por siglas en inglés para una transferencia de carga del metal al ligando), en la cual el ligando tiocianato (NCS) genera un “corrimiento al rojo” [Hara – Arakawa 2003].

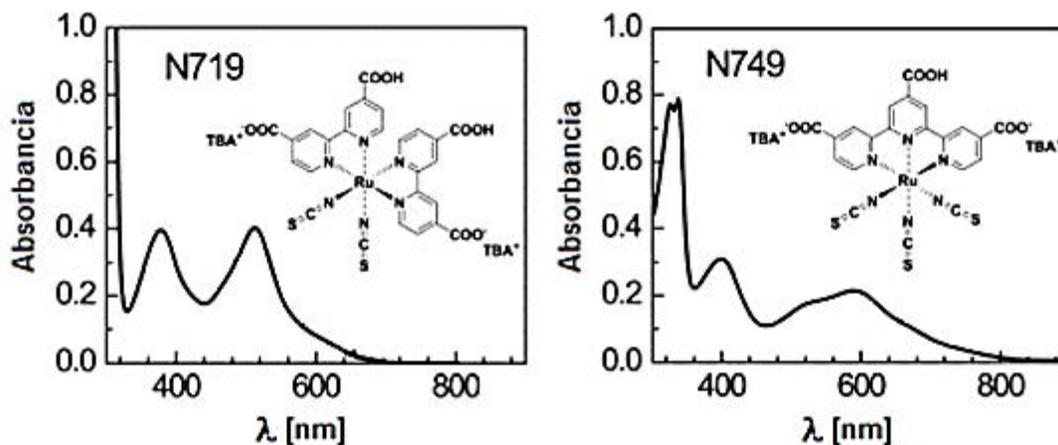


Figura 3.4 Curvas de absorbancia de los colorantes N719 y N749 (fuente: Lee – et ál. 2010)

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

De acuerdo con Grätzel [Grätzel 2004], un colorante o sensibilizador ideal debe poseer las siguientes características para su aplicación en una celda solar tipo DSSC: a) ser capaz de absorber todos los fotones con una longitud de onda menor a los 920 nm, b) poseer grupos de anclaje como el carboxilo (COOH) con el propósito de poder ser adsorbido por el óxido semiconductor, c) su nivel LUMO ( $S^*$ ) debe coincidir con el nivel mínimo de la banda de conducción del óxido semiconductor para disminuir pérdidas energéticas durante la transferencia de electrones, d) su nivel HOMO ( $S^0/S^+$ ) debe ser lo suficientemente positivo (respecto a un electrodo de referencia) para poder ser regenerado por donación de electrones del electrolito y, e) el colorante debe ser lo suficientemente estable como para soportar  $10^8$  ciclos de excitación / inyección / regeneración, equivalentes a 20 años de exposición a la luz natural. En la Figura 3.5 se muestran los niveles de energía del  $TiO_2$ , del N719, del N749 y del nivel redox del electrolito referenciados a un electrodo normal de hidrogeno, en la cual se puede comprender mejor las posiciones de los niveles de energía mencionados anteriormente.

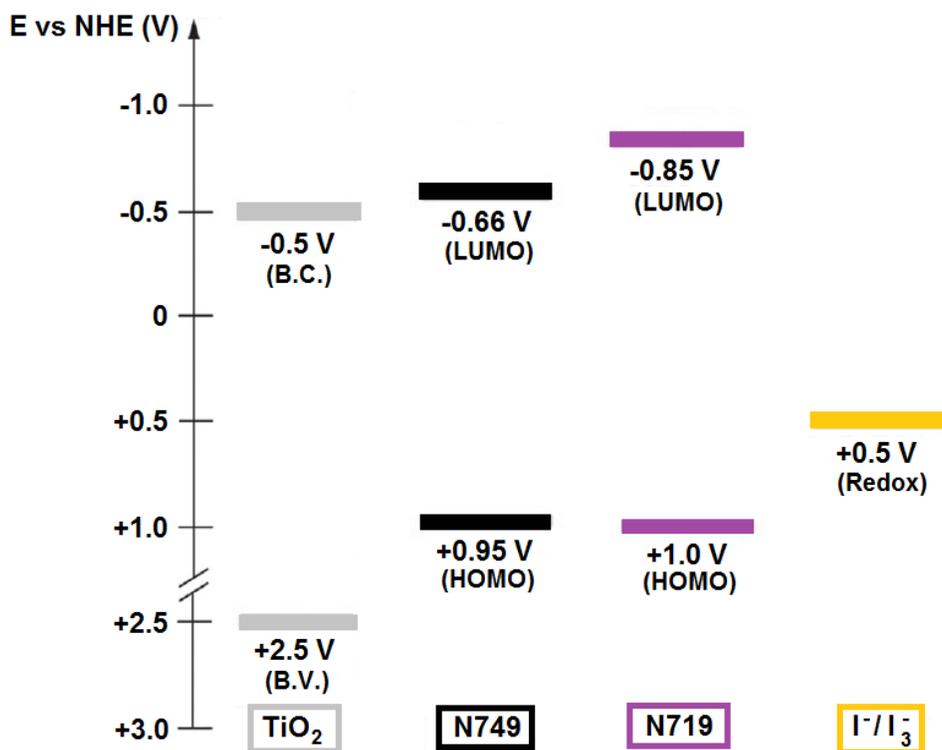


Figura 3.5 Niveles de energía del  $TiO_2$ , del N719, del N749 y del electrolito ( $I^- / I_3^-$ ) referidos a un electrodo NHE (editado de: Lee – et ál. 2007)

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

De acuerdo a lo anterior, el colorante de rutenio N749 cumple con las características de un sensibilizador ideal. Sin embargo, la mayor desventaja de este colorante es su costo el cual, de acuerdo al proveedor, es alrededor de MXN\$25,000 por gramo, valor que excede el del ya costoso N719. Independientemente de su costo, se han reportado eficiencias de conversión superiores al 11% en celdas solares tipo DSSC fabricadas con el colorante de rutenio N749 [Chiba – et ál. 2006], siendo además que este colorante posee el record de eficiencia de conversión certificadas por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) con 11.4% [Han – et ál. 2012]. En la Figura 3.6 se muestra el reporte de dicho record.

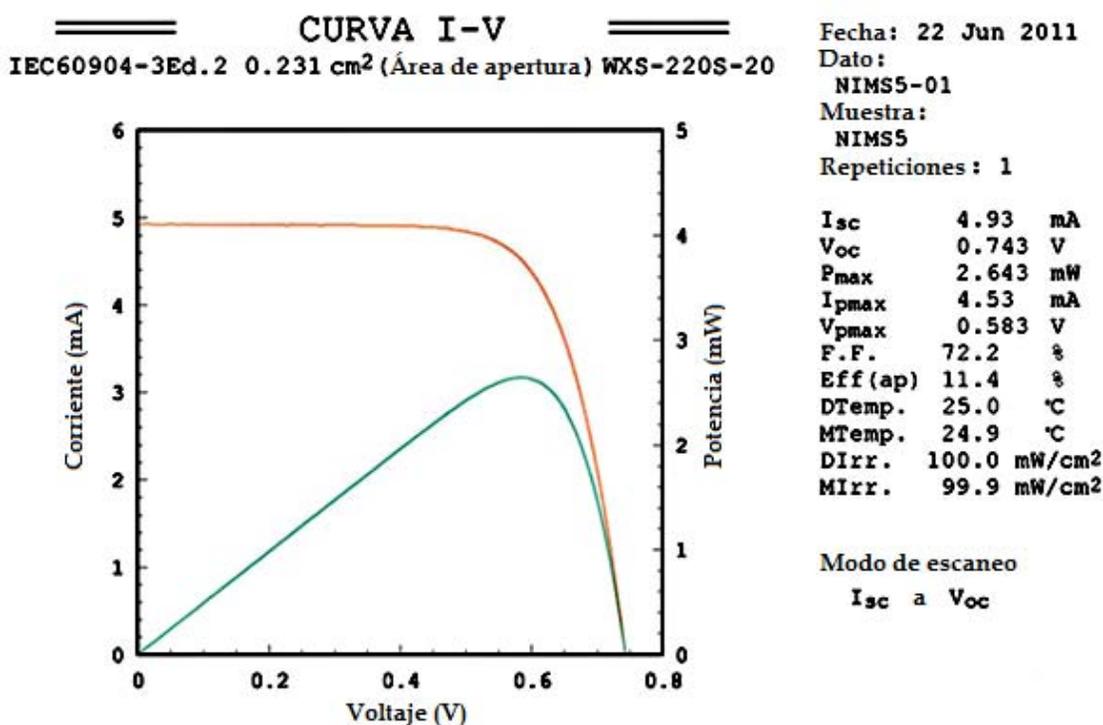


Figura 3.6 Reporte de eficiencia record de 11.4% para las celdas solares tipo DSSC (editado de: Han – et ál. 2012)

Debido al alto costo de los colorantes de rutenio, se han hecho esfuerzos para sustituirlos con colorantes orgánicos, los cuales tienen un costo de fabricación y purificación mucho menor. Utilizando la misma metodología de preparación, se han reportado celdas solares tipo DSSC preparadas con colorantes orgánicos con eficiencias alrededor del 9% [Mishra – et ál. 2009]. Por otra parte, el grupo de Michael Grätzel ha logrado obtener eficiencias del 12.3% utilizando un electrolito con par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  y dos colorantes orgánicos en conjunto: el YD2-o-C8 y el Y123 [Yella – et ál. 2011]. Las curvas de absorbancia de estos colorantes se muestran en las Figuras 3.7 y 3.8, respectivamente.

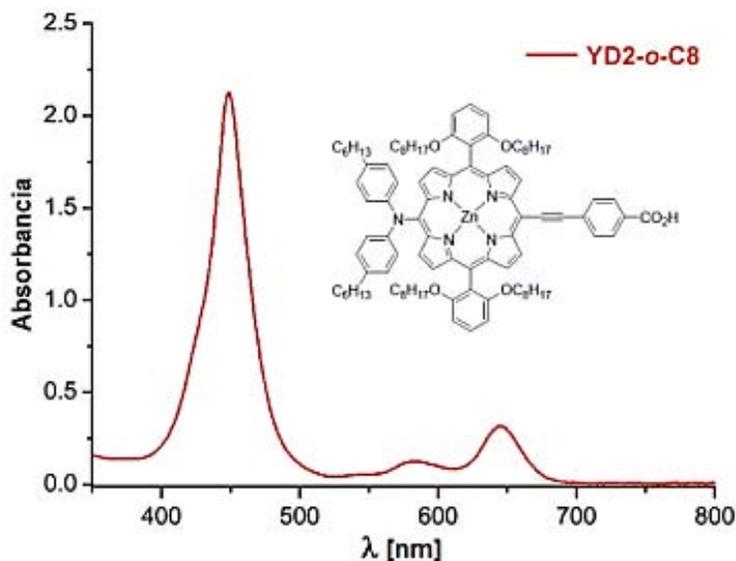


Figura 3.7 Curva de absorbancia y molécula del colorante YD2-o-C8 (editado de: Yella – et ál. 2011)

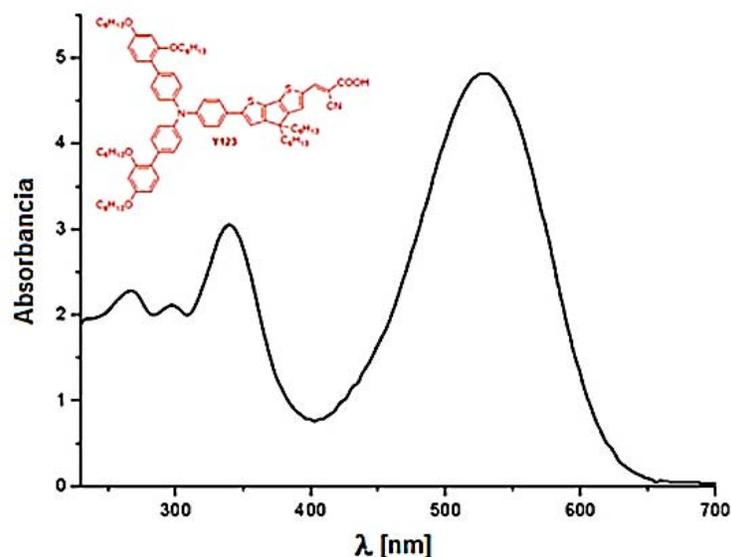


Figura 3.8 Curva de absorbancia y molécula del colorante Y123 (editado de: Yella – et ál. 2011)

Debido a que los colorantes orgánicos son poco comunes y costosos en comparación con los naturales, también se han publicado varios trabajos en los cuales se utilizan estos últimos como material sensibilizador, reportando eficiencias cercanas al 2% [Narayan 2011][Calogero – et ál. 2010]. También se han reportado eficiencias alrededor del 4% para celdas solares tipo DSSC empleando derivados de la clorofila [Hug – et ál. 2013][Wang – et ál. 2006]. Con base en lo mencionado anteriormente, en este trabajo de tesis doctoral se empleó un colorante natural precolombino, el Nocheztli, en el diseño de celdas solares tipo DSSC.

#### 3.4.2 El colorante precolombino Nocheztli

El Nocheztli es un colorante natural obtenido a partir de la linfa de las hembras de la cochinilla *Dactylopius Coccus*. Estos insectos viven en las pencas de nopal, siendo esta la razón por la cual la traducción de Nocheztli del idioma Nahuatl al español es “sangre de nopal”. Este colorante ha sido utilizado en México desde la antigüedad, previo al descubrimiento de América (época precolombina), siendo desde entonces muy apreciado debido a que era uno de los tributos que se ofrecía al imperio azteca. El Nocheztli era representado en la escritura precolombina empleada por los Aztecas como un costal con puntos rojos, tal como se observa en la Figura 3.9. Su uso y preparación es uno de los pocos conocimientos que fueron recuperados después de la conquista de México, esto gracias a los maestros y estudiantes sobrevivientes, además de los sacerdotes que ayudaron a conservarlo [Bokhimi 2006].



Figura 3.9 Representación en códice del colorante precolombino Nocheztli (editado de: matrícula de tributos, <http://www.wdl.org/es/item/3248/>)

Este colorante es mencionado por [Sahagún 2006] de la siguiente manera:

*“Al color con el que se tiñe la grana llaman Nocheztli, que quiere decir, sangre de tunas, porque en cierto género de tunas se crían unos gusanos que llaman cochinillas, apegados a las hojas, y aquellos gusanos tienen una sangre muy colorada; ésta es la grana fina. Esta grana es conocida en esta tierra y fuera de ella, y hay grandes tratos de ella; llega hasta la China y hasta Turquía, casi por todo el mundo es preciada y tenida en mucho”.*

Es importante mencionar que hay diferentes tipos de grana cochinilla: la granilla, la grana plateada o blanca y la grana negra o zacatillo. La primera es la más pequeña, debido a

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

que son cochinillas que crecieron sobre nopales débiles. La segunda es la hembra que no ha parido, por lo cual es la más pesada y contiene la mayor cantidad de colorante. La tercera es, en palabras de Castelló [Castelló 1988]: “la hembra que ya parió, y a pesar de que solo es cáscara y color, es muy preciada debido a que da un tinte muy hermoso”. En la Figura 3.10 se puede apreciar una fotografía del Nocheztli preparado en molcajete, una de la grana blanca y una imagen en microscopía (SEM) de este insecto.

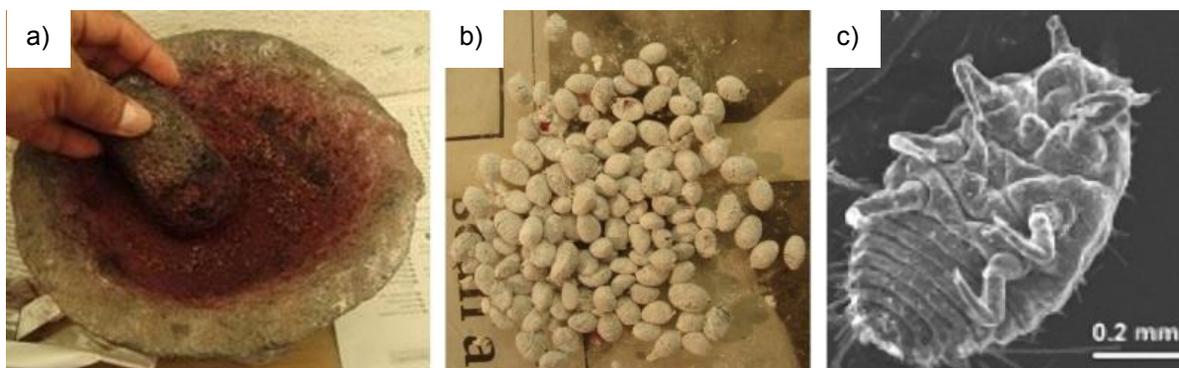


Figura 3.10 Fotografías del colorante precolombino Nocheztli: a) preparado en molcajete, b) grana blanca (fuente: <http://marhupsdecom.blogspot.mx/2008/12/my.html>); c) imagen en SEM de una hembra de cochinilla *Dactylopius Coccus* (fuente: Bokhimi 2006)

Una hembra de cochinilla adulta contiene un 10% de su peso de ácido carmínico (AC), el cual es el componente principal del colorante Nocheztli [Shirata 2007]. El ácido carmínico es una hidroxiantraquinona (2 –  $\alpha$  – D – glucopyranosyl – 8 – methyl – 1, 3, 4, 6 – tetrahydroxy – anthraquinone – 7 – carboxylic acid) [Caro 2012] y posee un grupo carboxilo en su estructura molecular, lo cual le permite “anclarse” a un óxido semiconductor como es por ejemplo el óxido de titanio y por lo tanto se puede utilizar en la construcción de una celda solar tipo DSSC de forma similar al colorante N719. En la Figura 3.11 se muestra la estructura molecular del ácido carmínico, en la cual se puede apreciar el grupo carboxilo en la parte superior derecha de dicha estructura.

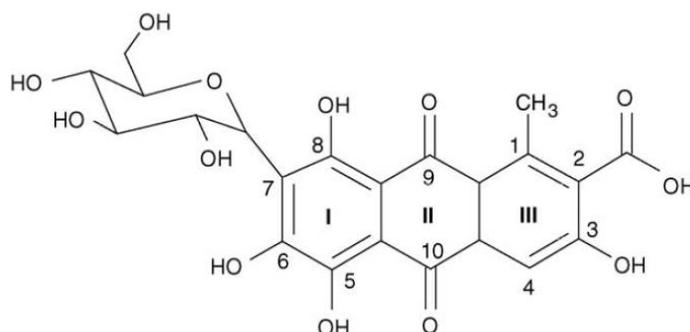


Figura 3.11 Estructura molecular del ácido carmínico (fuente: Cañamares – et ál. 2006)

El ácido carmínico tiene la curiosa propiedad de cambiar de color dependiendo del pH del solvente en el que está inmerso [Pontón 2007]. Su tonalidad varía desde el amarillo – anaranjado (pH = 2) hasta el violeta (pH = 13) [Samari 2010]. En la Figura 3.12 se muestran las curvas de absorción del ácido carmínico de acuerdo al pH de la solución acuosa en la que está inmerso este colorante.

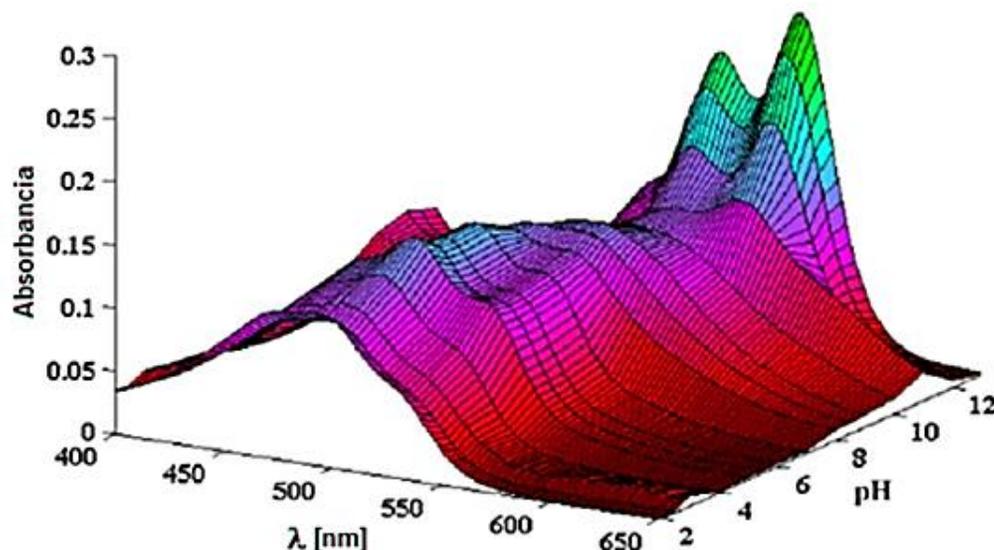


Figura 3.12 Espectro de absorción según su pH del ácido carmínico disuelto en agua (editado de: Samari – et ál. 2010)

Este cambio de tonalidad se atribuye a la formación de diferentes aniones dependiendo del pH de la solución. Por ejemplo, para un pH muy ácido (pH = 2) se forma el anión  $AC^-$  cuyo máximo de absorción se encuentra en 490 nm. Para un pH neutro (pH = 7) se formará un anión  $AC^{2-}$ , cuyo máximo de absorción se encontrará en 558 nm. Finalmente, para un pH muy básico (pH = 13) se formará un anión  $AC^{3-}$ , el cual presenta dos máximos de absorción: en 530 nm y 566 nm [Cañamares – et ál. 2006].

De acuerdo con los espectros de absorción mostrados en la Figura 3.12, el anión  $AC^{3-}$  presentaría una mayor eficiencia en la absorción de fotones (eficiencia cuántica) y en consecuencia se obtendría una mayor eficiencia de conversión. Sin embargo, hay que considerar que la degradación de este colorante en la región cercana a la región ultravioleta del espectro electromagnético es mayor cuando está inmerso en una solución con pH básico y es menor cuando el pH de la solución es ácido. Este efecto se puede observar en la Figura 3.13, la cual hace referencia a la siguiente ecuación:

$$\Phi_{app} = \frac{\text{ácido carmínico degradado}}{\text{fotones absorbidos por el ácido carmínico}} \dots\dots\dots(3.1)$$

donde  $\Phi_{app}$  es el rendimiento cuántico de la fotodegradación [Jorgensen – Skibsted 1991].

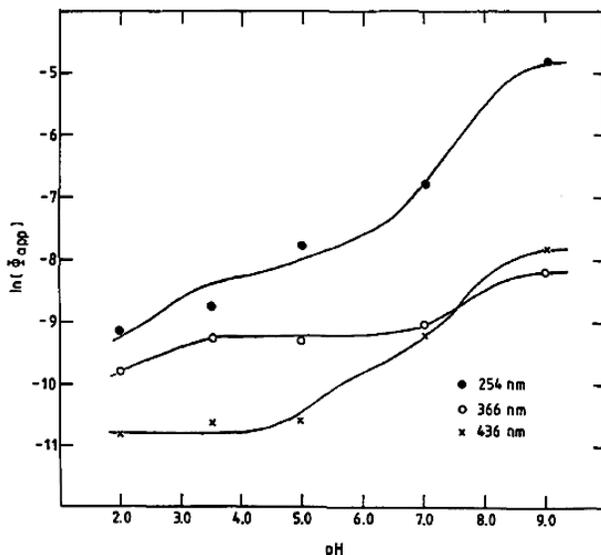


Figura 3.13 Fotodegradación del ácido carmínico en agua según su pH (editado de: Jorgensen – Skibsted 1991)

Actualmente, el ácido carmínico ha vuelto a tomar interés en el teñido de alimentos, cosméticos y medicinas, esto como consecuencia de los problemas de salud atribuidos a los colorantes artificiales (incluyendo anilinas) [Ibarra – et ál. 2005][Dapson 2007]. El ácido carmínico se ha estudiado por la teoría funcional de la densidad (DFT), demostrando su funcionalidad teórica como fotosensibilizador [Heera – Cindrella 2009][Sang–aroon – et ál. 2012][Gaweda – et ál. 2008]. Asimismo, este colorante se ha utilizado en la fabricación de celdas solares tipo DSSC, alcanzando eficiencias del 0.1% [De Padova – et ál. 2009][Park – et ál. 2014]. De acuerdo con el método de extracción aplicado a la cochinilla, es posible obtener ácido carmínico o carmín, siendo este segundo un compuesto organometálico obtenido cuando se emplea hidróxido de aluminio en la extracción del colorante. La molécula de carmín consiste en 2 moléculas de ácido carmínico enlazadas a un átomo de aluminio [Dapson 2007]. El carmín fue empleado por Rosu [Rosu – et ál. 2013] para la sensibilización TiO<sub>2</sub>, demostrando que es posible emplear una heterounión TiO<sub>2</sub>/carmín para la fabricación de celdas solares tipo DSSC. En la Figura 3.14 se muestra la estructura molecular del carmín.

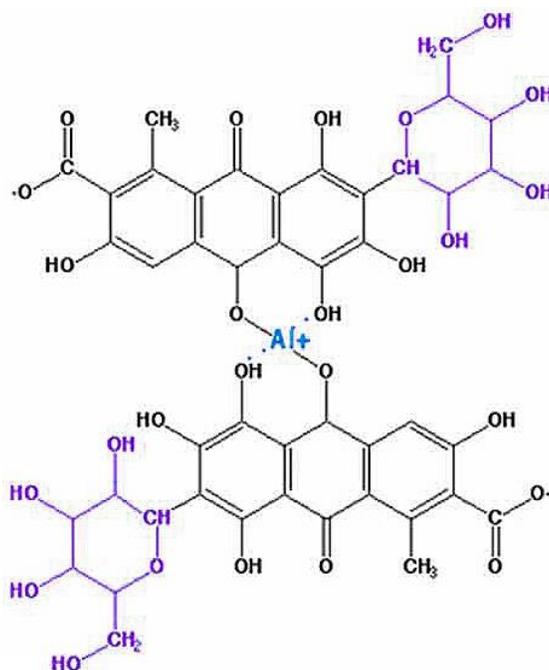


Figura 3.14 Estructura molecular del carmín (editado de: Dapson 2007)

### 3.5 El electrolito

Dentro del electrolito de una celda solar tipo DSSC ocurren procesos muy importantes, por consiguiente, el par redox (reducción-oxidación) empleado influye enormemente en el desempeño de este tipo de celda solar. Previo al descubrimiento del uso del par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  para obtener un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) cercano a 1 V y eficiencias de conversión ( $\eta\%$ ) cercanas al 13% en celdas solares tipo DSSC [Yella – et ál. 2011], el electrolito con un par redox  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$  era el más utilizado debido a que proporcionaba las mayores eficiencias en este tipo de celda solar. Emplear un electrolito de par redox  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$  en una celda solar tipo DSSC permite obtener valores de  $V_{oc}$  alrededor de 0.7 V. Como se mencionó anteriormente, la eficiencia record para las celdas solares tipo DSSC es de 11.4% utilizando el colorante N749 y el electrolito con par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  [Han – et ál. 2012]. Este resultado es atribuido a la estrecha relación entre el ligando tiocianato (NCS) del colorante y este electrolito [Hamann – Ondersma 2011].

El desempeño de la celda solar tipo DSSC usando el electrolito con par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  depende directamente de su viscosidad, ya que esta afecta a su conductividad. Típicamente se utilizan solventes orgánicos de baja viscosidad derivados del nitrilo para que la viscosidad del electrolito sea la menor posible. Otro factor que influye en el desempeño de una celda solar tipo DSSC son los cationes de los yoduros tales como  $\text{Li}^+$ ,

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

$\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . Esto se debe a que estos cationes tienen diferentes conductividades iónicas y capacidad de adsorción sobre la superficie del óxido semiconductor. La adsorción de los cationes cambia el nivel de la banda de conducción del óxido semiconductor positivamente (ver Figura 3.5). Al agregar compuestos con pH básico como el TBP (4-tert-butylpiridine), el nivel de la banda de conducción del semiconductor de  $\text{TiO}_2$  cambia negativamente (ver Figura 3.5). Esto es importante ya que el valor del  $V_{oc}$  de la celda solar tipo DSSC depende de la diferencia de potencial entre el nivel redox del electrolito y el nivel de la banda de conducción del óxido semiconductor [Hara – Mori 2011]. Una composición típica de electrolito que produce un alto desempeño en una celda solar tipo DSSC es una mezcla 0.5 M de DMHImI (1,2-dimethyl-3-hexylimidazolium iodide), 0.04 M de LiI (yoduro de litio), 0.02 M de  $\text{I}_2$  (yodo) y 0.05 M de TBP en acetonitrilo. Se ha reportado que líquidos iónicos como es en este caso el DMHImI disminuyen la resistencia del electrolito y en consecuencia mejoran el desempeño de la celda solar tipo DSSC [Hara – Mori 2011]. En el caso del electrolito con par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , la composición que presentó mejor eficiencia es una mezcla 0.165 M de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{B}(\text{CN})_4)_2$ , 0.045 M de  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})_3](\text{B}(\text{CN})_4)_3$ , 0.8 M de TBP y 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  (perclorato de litio) en acetonitrilo [Yella – et ál. 2011]. En la Figura 3.15 se compara las curvas I vs V correspondientes al uso del electrolito con par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  y el que tiene par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  utilizando el colorante YD2-o-C8 como sensibilizador.

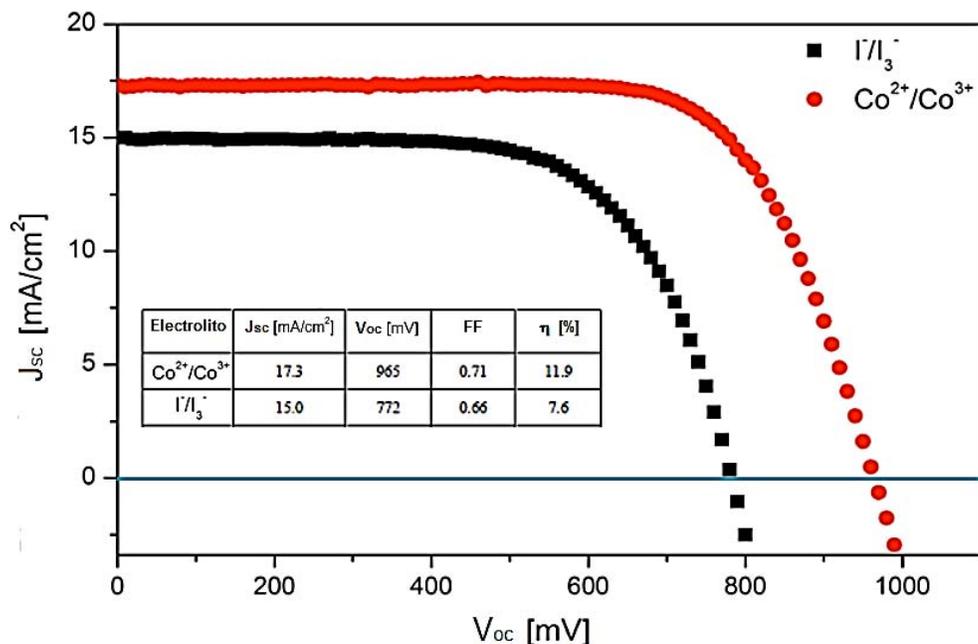


Figura 3.15 Comparación entre curvas I vs V de celdas solares tipo DSSC con el colorante Y2-o-C8 que utilizan electrolitos con par redox  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  y  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  [Yella – et ál. 2011]

### 3.6 Contraelectrodo

Como se ha mencionado previamente, cuando un electrón de la molécula de colorante ( $S^0$ ) pasa a un estado excitado ( $S^*$ ) y es inyectado a la banda de conducción del óxido semiconductor, es necesario regenerar la molécula de colorante ( $S^+$ ) y para conseguirlo, esta molécula oxida a los iones  $I^-$  del electrolito formando a su vez iones  $I_3^-$ . Para evitar un agotamiento de iones  $I^-$ , es necesario reducir los iones  $I_3^-$ , para lo cual el electrolito toma electrones del contraelectrodo. Para este propósito, el contraelectrodo debe estar compuesto por una capa de catalizador con una alta actividad electrocatalítica para poder realizar dicha reacción rápidamente. Habitualmente se utilizan capas de platino (Pt) depositadas sobre FTO, las cuales se han reportado como las más eficientes. Sin embargo, el costo de un contraelectrodo de Pt/FTO es muy elevado, por lo cual materiales como son el carbón y polímeros como el PEDOT (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) son también utilizados como catalizador en celdas solares tipo DSSC [Hara – Mori 2011]. La ausencia de esta capa catalizadora genera un decremento drástico en los parámetros de la celda solar tipo DSSC, principalmente en el factor de llenado y en consecuencia en la eficiencia de la misma [Fang – et ál. 2004].

En la Tabla 3.2 se muestra el efecto del espesor de la capa de Pt en Pt/SnO<sub>2</sub>:F sobre los parámetros que describen el desempeño de la celda solar, esto es,  $V_{oc}$  (V),  $J_{sc}$  ( $mAcm^{-2}$ ),  $FF$  y  $\eta\%$ . Conforme se incrementa dicho espesor, se mejoran todos estos parámetros.

Espesor Pt (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $mAcm^{-2}$ )	FF	$\eta\%$
0	0.120	1.9	0.17	0.38
10	0.705	11.35	0.61	4.92
25	0.702	11.6	0.59	4.99
50	0.69	12.1	0.62	5.17
100	0.701	11.25	0.62	4.89

Tabla 3.2 Efecto del espesor de la capa catalizadora de platino en los parámetros de una celda solar tipo DSSC (datos tomados de: Fang – et ál. 2004)

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

---

Otro tipo de catalizador utilizado en la construcción de celdas solares tipo DSSC y que es casi tan eficiente como el platino utilizando el electrolito a base de yodo es el PProDoT (Poly(3,4-propylenedioxythiophene)) [Ahmad – et ál. 2010]. Es importante mencionar que, se ha reportado que al utilizar el PProDoT como catalizador con el electrolito a base de cobalto, el desempeño de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con esta combinación es superior al de las fabricadas con platino, tal como se puede observar en la Tabla 3.3 [Yum – et ál. 2012]. Estos hechos reflejan que las celdas solares tipo DSSC aún son objeto de mucha investigación únicamente en el área de la interacción electrolito – contraelectrodo.

Contraelectrodo	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta\%$
Pt	1.015	13.45	0.697	9.52
PProDoT	0.998	13.06	0.774	10.08

Tabla 3.3 Efecto del contraelectrodo en los parámetros de una celda solar tipo DSSC con par redox  $Co^{2+}/Co^{3+}$  (datos tomados de: Yum – et ál. 2012)

### Referencias

- [1] Ito, Seigo; Murakami, Takuro N.; Comte Pascal; Liska, Paul; Grätzel, Carol; Nazeeruddin, Mohammad K.; Grätzel, Michael. Fabrication of thin film Dye-Sensitized Solar Cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. Thin Solid Films, 2008, vol. 516, no. 14, p. 4613 – 4619.
- [2] Delahoy, Alan E.; Guo, Sheyu. Transparent conducting oxides for photovoltaics. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [3] Sánchez-García, M. A.; Maldonado, A.; Castañeda, Luis; Silva-González, Rutilo; Olvera, M. L. Characteristics of SnO<sub>2</sub>:F Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effect of Water Content in Solution and Substrate Temperature. Materials Sciences and Applications, 2012, vol. 3, no. 10, p. 690 – 696.
- [4] Hara, Kohjiro; Arakawa, Hironori. Dye-Sensitized solar cells. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [5] Manavizadeh, Negin; Khodayari, Alireza; Asl Soleimani, Ebrahim; Bagherzadeh, Sheida. Structural Properties of Post Annealed ITO Thin Films at Different Temperatures. Iran. J. Chem. Chem. Eng., 2009, vol. 28, no. 2, p. 57 – 61.
- [6] Gordon, Roy G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. MRS Bulletin, 2000, vol. 25, no. 8, p. 52 – 57.
- [7] Grätzel, Michael. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. Inorganic Chemistry, 2005, vol. 44, no. 20, p. 6841 – 6851.
- [8] Park, Ju-Yong; Lee, Changhoon; Jung, Kwang-Woo; Jung, Dongwoon. Structure Related Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>. Bull. Korean Chem. Soc., 2009, vol. 30, no. 2, p. 402 – 404.
- [9] Moellmann, Jonas; Ehrlich, Stephan; Tonner, Ralph; Grimme, Stefan. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO<sub>2</sub> modifications. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, vol. 24, no. 42, p. 424206(1) – 424206(8).
- [10] Banerjee, S.; Gopal, Judy; Muraleedharan, P.; Tyagi, A. K.; Raj, Baldev. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. Current Science, 2006, vol. 90, no 10, p. 1378 – 1383.
- [11] Yang, Weiguang; Wan, Farong; Wang, Yali; Jiang, Chunhua. Achievement of 6.03% conversion efficiency of dye-sensitized solar cells with single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorod photoanode. Applied Physics Letters, 2009, vol. 95, no 13, p. 133121(1) – 133121(3).
- [12] Magne, Constance; Cassaignon, Sophie; Lancel, Gilles; Pauporté, Thierry. Brookite TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Films for Dye-Sensitized Solar Cells. ChemPhysChem, 2011, vol. 12, no.13, p. 2461 – 2467.
- [13] McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). Pure and Applied Chemistry, 2001, vol. 73, no 2, p. 381 – 394.
- [14] Solaronix - Everything Dye Solar Cell. Visitado el 26 de Julio del 2013. (<http://www.solaronix.com/>)
- [15] Lee, Gi-Won; Kim, Donghwan; Jae Ko, Min; Kim, Kyungkon; Park, Nam-Gyu. Evaluation on over photocurrents measured from unmasked dye-sensitized solar cells. Solar Energy, 2010, vol. 84, no 3, p. 418 – 425.

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

---

- [16] Grätzel, Michael. Conversión of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, vol. 164, no. 1, p. 3 – 14.
- [17] Lee, Youngju; Jang, Song-Rim; Vittal, R.; Kim, Kang-Jin. Dinuclear Ru(II) dyes for improved performance of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. New Journal of Chemistry, 2007, vol. 31, no 12, p. 2120 – 2126.
- [18] Chiba, Yasuo; Islam, Ashraful; Watanabe, Yuki; Komiya, Ryoichi; Koide, Naoki; Han, Liyuan. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, vol. 45, no. 25, p. L638 – L640.
- [19] Han, Liyuan; Islam, Ashraful; Chen, Han; Malapaka, Chandrasekharam; Chiranjeevi, Barreddi; Zhang, Shufang; Yang, Xudong; Yanagida, Masatoshi. High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent. Energy & Environmental Science, 2012, vol. 5, no 3, p. 6057 – 6060.
- [20] Mishra, Amaresh; Fischer, Marcus K. R.; Bäuerle, Peter. Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules. Angewandte Chemie International Edition, 2009, vol. 48, no 14, p. 2474 – 2499.
- [21] Yella, Aswani; Lee, Hsuan-Wei; Tsao, Hoi Nok; Yi, Chenyi; Chandiran, Aravind Kumar; Nazeeruddin; Md. Khaja; Diao, Eric Wei-Guang; Yeh, Chen Yu; Zakeeruddin, Shaik M.; Grätzel, Michael. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. Science, 2011, vol. 334, no. 6056, p. 629 – 634.
- [22] Narayan, Monishka R. Review: dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, vol. 16, no 1, p. 208 – 215.
- [23] Calogero, Giuseppe; Di Marco, Gateano; Cazzanti, Silvia; Caramori, Stefano; Argazzi, Roberto; Di Carlo, Aldo; Bignozzi, Carlo Alberto. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using Red Turnip and Purple Wild Sicilian Prickly Pear Fruits. International journal of molecular sciences, 2010, vol. 11, no 1, p. 254 – 267.
- [24] Hug, Hubert; Bader, Michael; Mair, Peter; Glatzel, Thilo. Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. Applied Energy, 2014, vol. 115, no. 1, p. 216 – 225.
- [25] Wang, Xiao-Feng; Matsuda, Arihiro; Koyama, Yasushi; Nagae, Hiroyoshi; Sasaki, Shinichi; Tamiaki, Hitoshi; Wada, Yuji. Effects of plant carotenoid spacers on the performance of a dye-sensitized solar cell using a chlorophyll derivative: Enhancement of photocurrent determined by one electron-oxidation potential of each carotenoid. Chemical physics letters, 2006, vol. 423, no 4, p. 470 – 475.
- [26] Bokhimi, Xim. Recovery of the knowledge in science and technology of the millennial Mexico. La ciencia de materiales y su impacto en la arqueología, volumen III. Innovación editorial Lagares, 2006.
- [27] Matricula de tributos. Visitada el 31 de julio del 2013 (<http://www.wdl.org/es/item/3248/>)
- [28] Sahagún, Fray Bernardino de. Historia General de las cosas de Nueva España. Porrúa, 2006.
- [29] Castelló-Yturbide, Teresa. Colorantes naturales de México. Industrias Resistol S.A., 1988.
- [30] Nocheztlí, Museo Vivo De La Grana Cochinilla. Visitada el 31 de julio del 2013 (<http://marhupsdecom.blogspot.mx/2008/12/my.html>)
- [31] Shirata, Yoshiko. Colorantes naturales de México. Sanei Process, 2007.

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

---

- [32] Caro, Yanis; Anamale, Linda; Fouillaud, Mireille; Laurent, Philippe; Petit, Thomas; Dufosse, Laurent. Natural hydroxyanthraquinoid pigments as potent food grade colorants: an overview. Natural Products and Bioprospecting, 2012, vol. 2, no 5, p. 174 – 193.
- [33] Cañamares, M.V.; Garcia-Ramos, J.V.; Domingo, C.; Sanchez-Cortes, S. Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid. Vibrational Spectroscopy, 2006, vol. 40, no. 2, p. 161–167.
- [34] Pontón-Zúñiga, Raúl. Tintorería mexicana: colorantes naturales. Gobierno del estado de México, 2007.
- [35] Samari, Fayeze; Hemmateenejad, Bahram; Shamsipur, Mojtaba. Spectrophotometric determination of carminic acid in human plasma and fruit juices by second order calibration of the absorbance spectra-pH data matrices coupled with standard addition method. Analytica chimica acta, 2010, vol. 667, no 1, p. 49 – 56.
- [36] Jorgensen, Kevin; Skibsted, L. H. Light sensitivity of cochineal. Quantum yields for photodegradation of carminic acid and conjugate bases in aqueous solution. Food chemistry, 1991, vol. 40, no 1, p. 25-34.
- [37] Ibarra, Ilich A.; Loera, Sandra; Laguna, Humberto; Lima, Enrique; Lara, Victor. Irreversible Adsorption of an Aztec Dye on Fractal Surfaces. Chemistry of materials, 2005, vol. 17, no 23, p. 5763 – 5769.
- [38] Dapson, R.W. The history, chemistry and modes of action of carmine and related dyes. Biotechnic & Histochemistry, 2007, vol. 82, no 4-5, p. 173 – 187.
- [39] Heera, Thekinneydath Rajan; Cindrella, Louis. Molecular orbital evaluation of charge flow dynamics in natural pigments based photosensitizers. Journal of molecular modeling, 2010, vol. 16, no 3, p. 523 – 533.
- [40] Sang-aroon, Wichien; Laopha, Seksan; Chaiamornnugool, Phrompak; Tontapha, Sarawut; Saekow, Samarn; Amornkitbamrung, Vittaya. DFT and TDDFT study on the electronic structure and photoelectrochemical properties of dyes derived from cochineal and lac insects as photosensitizer for dye-sensitized solar cells. Journal of molecular modeling, 2013, vol. 19, no 3, p. 1407 – 1415.
- [41] Gaweda, Sylwia; Stochel, Grazyna; Szacilowski, Konrad. Photosensitization and photocurrent switching in carminic acid/titanium dioxide hybrid material. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, vol. 112, no 48, p. 19131-19141.
- [42] De Padova, Paola; Lucci, Massimiliano; Olivieri, Bruno; Quaresima, Claudio; Priori, Sandro; Francini, Roberto; Grilli, Antonio; Hricovini, Karol; Davoli, Ivan. Natural hybrid organic inorganic photovoltaic devices. Superlattices and Microstructures, 2009, vol. 45, no 6, p. 555 – 563.
- [43] Park, Kyung-Hee; Kim, Tae-Young; Han, Shin; Ko, Hyun-Seok; Lee, Suk-Ho; Song, Yong-Min; Kim, Jung-Hun; Lee, Jae-Wook. Light harvesting over a wide range of wavelength using natural dyes of gardenia and cochineal for dye-sensitized solar cells. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, vol. 128, no. 1, p. 868 – 873.
- [44] Rosu, Marcela-Corina; Suci, Ramona-Crina; Mihet, Maria; Bratu, Ioan. Physical-chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, vol. 16, no 6, p. 1551 – 1557.
- [45] Hamann, Thomas W.; Ondersma, Jesse W. Dye-sensitized solar cell redox shuttles. Energy & Environmental Science, 2011, vol. 4, no 2, p. 370 – 381.

### Capítulo 3. Componentes de una celda solar tipo DSSC

---

[46] Hara, Kohjiro; Mori, Shogo. Dye-Sensitized solar cells. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.

[47] Fang, X.; Ma, T.; Guan, G.; Akiyama, M.; Abe, E. Perfomances characterisitics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with Pt films of different thickness. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, vol. 164, no 1, p. 179 – 182.

[48] Ahmad, S.; Yum, J. H.; Butt, H. J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Efficient Platinum-Free Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ChemPhysChem*, 2010, vol. 11, no 13, p. 2814 – 2819.

[49] Yum, Jun-Ho; Baranoff, Etienne; Kessler, Florian; Moehl, Thomas; Ahmad, Shahzada; Bessho, Takeru; Marchioro, Arianna; Ghadiri, Elham; Moser, Jacques-E; Yi, Chenyi; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, Michael. A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials. *Nature communications*, 2012, vol. 3, no. 1, p. 631(1) – 631(8).

**Capítulo 4. Metodología de fabricación  
de componentes de celdas solares  
tipo DSSC y de caracterización**

- página intencionalmente en blanco -

### 4.1 Preparación del OCT de SnO<sub>2</sub>:F

El SnO<sub>2</sub>:F es un Óxido Conductor Transparente (OCT) que posee una alta transmitancia óptica (T%) en la región visible del espectro electromagnético, una baja resistencia de cuadro (R<sub>□</sub>), y su fabricación es muy económica [Gordon 2002]. Para la fabricación del SnO<sub>2</sub>:F se empleó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, la cual es un método sencillo y económico para el depósito homogéneo y reproducible de películas delgadas, principalmente de películas de OCT. Esta técnica está basada en la descomposición pirolítica de una sal, habitualmente un cloruro metálico (cloruro de estaño, cloruro de indio, etc.) en solución acuosa o alcohólica, la cual es rociada sobre un sustrato precalentado [Hartnagel – et ál. 1995]. Las reacciones involucradas pueden ser representadas por la siguiente ecuación:



donde M es el ion metálico. Este método se conoce como rocío pirolítico neumático cuando se utiliza un gas inerte como el nitrógeno (N<sub>2</sub>) para rociar la solución precursora sobre el sustrato. Dicha técnica también recibe el nombre de rocío pirolítico ultrasónico cuando se utilizan vibraciones ultrasónicas para vaporizar la solución precursora y posteriormente arrastrarla utilizando el gas inerte hacia la zona donde se encuentra el sustrato (ver Figura 4.1).

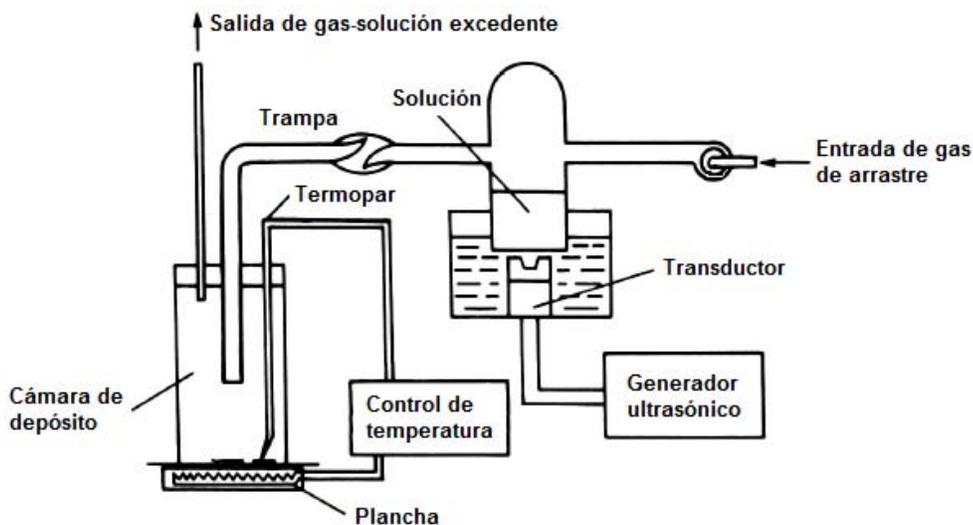


Figura 4.1 Diagrama esquemático de un equipo de rocío pirolítico ultrasónico (Hartnagel – et ál. 1995)

## Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

En la Figura 4.2 se muestra la fotografía del equipo de rocío pirolítico ultrasónico empleado para la fabricación de las películas de FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) utilizadas durante este proyecto de tesis, el cual está instalado en el CINVESTAV unidad D.F.

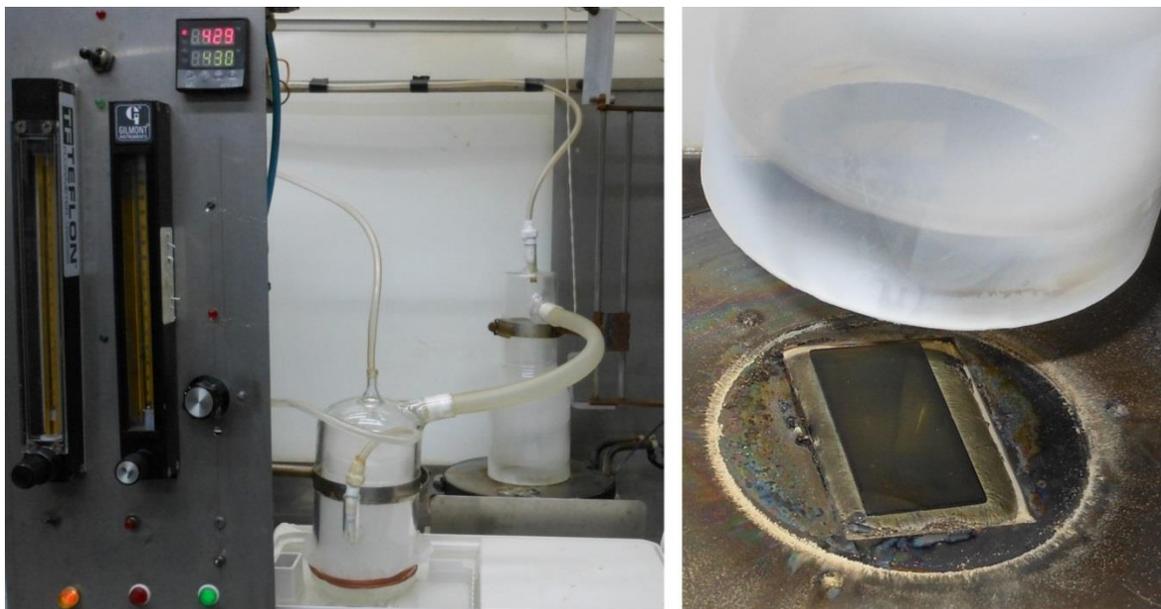


Figura 4.2 Fotografía del equipo de rocío pirolítico ultrasónico empleado

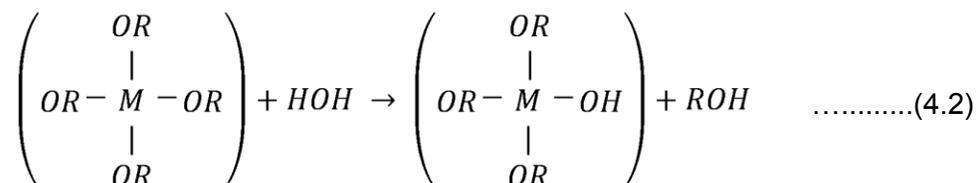
Para el depósito de las películas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  se utilizaron sustratos de vidrio Corning de 25 mm x 50 mm x 1 mm y una solución precursora con una relación  $[\text{F}]/[\text{Sn}]$  del 30%, [Sánchez – et ál. 2012]. Las películas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  fueron depositadas a una temperatura de 450 °C utilizando nitrógeno como gas de arrastre de la solución precursora vaporizada durante un tiempo de 6 y 12 minutos para obtener una resistencia de cuadro  $R_{\square}$  alrededor de 16 y 8  $\Omega/\square$  respectivamente. En la Tabla 4.1 se enlistan los componentes de la solución precursora ajustada a un volumen total de 500 mL. Los resultados de la caracterización de estas películas se mostrarán en el siguiente capítulo.

Componente	Cantidad
Cloruro de estaño pentahidratado	35 g
Ácido fluorhídrico	10 mL
Agua destilada	50 mL
Metanol	450 mL

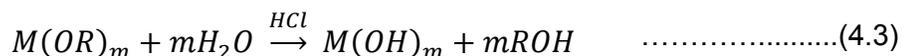
Tabla 4.1 Componentes de la solución precursora de las películas de FTO sobre vidrio

#### 4.2 Síntesis de las películas compactas (bloqueadoras) de TiO<sub>2</sub>

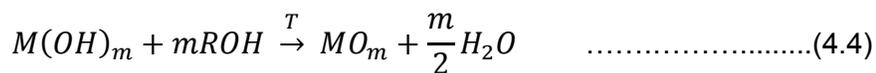
Para la fabricación de la capa compacta de TiO<sub>2</sub> se utilizó la técnica de depósito químico sol-gel, la cual es un método muy sencillo para la preparación de películas delgadas homogéneas principalmente de óxidos metálicos del orden de 1 μm de espesor [Klein 2006]. Esta técnica consiste en preparar una solución precursora compuesta por un alcóxido metálico M(OR)<sub>m</sub> (donde M representa un metal, O representa al oxígeno, R representa al grupo alquilo y m es el número de valencia del metal M) disuelto en un solvente orgánico como el etanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH). Esta solución es posteriormente transformada a un óxido o hidróxido metálico mediante un proceso de hidrólisis, el cual puede ser representado mediante la siguiente reacción: [Jiménez – Gelover 2007].



Debido a que el proceso de hidrólisis es lento, es necesario acelerarlo agregándole un catalizador como el ácido clorhídrico. Dicha reacción puede ser vista como sigue:



La reacción 4.3 representa una reacción de policondensación. Finalmente, para volatizar los compuestos del tipo ROH se da un tratamiento térmico (calcinación) a temperaturas moderadas (350-600 °C) [Frenzer – Maier 2006]:



Para el depósito sol-gel de la película compacta de TiO<sub>2</sub> se preparó una solución precursora de isopropóxido de titanio. En un matraz de bola se mezclaron 2.5 ml de isopropóxido de titanio con 119.375 ml etanol y a dicha solución se agrega por goteo una solución de agua desionizada (5 ml), ácido clorhídrico (3.75 ml) y el resto del etanol (119.375 ml). Dicha solución permanece en agitación a 300 rpm durante 24 horas [Jiménez – Gelover 2007]. Las películas compactas de TiO<sub>2</sub> se obtuvieron al sumergir y

## Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

---

extraer los sustratos (FTO y vidrio Corning de 25 mm x 50 mm x 1 mm) en la solución precursora a una velocidad de  $1.5 \times 10^{-3}$  m/s. Después de esto, la película del complejo de titanio adherido al sustrato  $\text{SnO}_2\text{:F}$  se somete a un tratamiento térmico a 200 °C en aire durante 3 minutos para transformarlo en un óxido de titanio estable. Estos pasos corresponden a un ciclo de inmersión-calentamiento. En el último ciclo de inmersión-calentamiento, las películas compactas de  $\text{TiO}_2$  recibieron un tratamiento final a 530 °C durante una hora en aire a presión atmosférica. En la Figura 4.3 se muestra la fotografía de un equipo sol-gel para el depósito de películas compactas de  $\text{TiO}_2$  instalado en el IER-UNAM.



Figura 4.3 Fotografías del equipo de inmersión en sol-gel empleado

### 4.3 Síntesis de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$

Por medio de un tratamiento hidrotérmico en una autoclave, se sintetizaron nanopartículas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) a partir de una solución de isopropóxido de titanio, ácido acético, ácido nítrico y agua destilada. Los pasos a seguir para la síntesis de estas nanopartículas se muestran en el diagrama de flujo presentado en la Figura 4.4 y las concentraciones empleadas son mostradas en la Tabla 4.2.

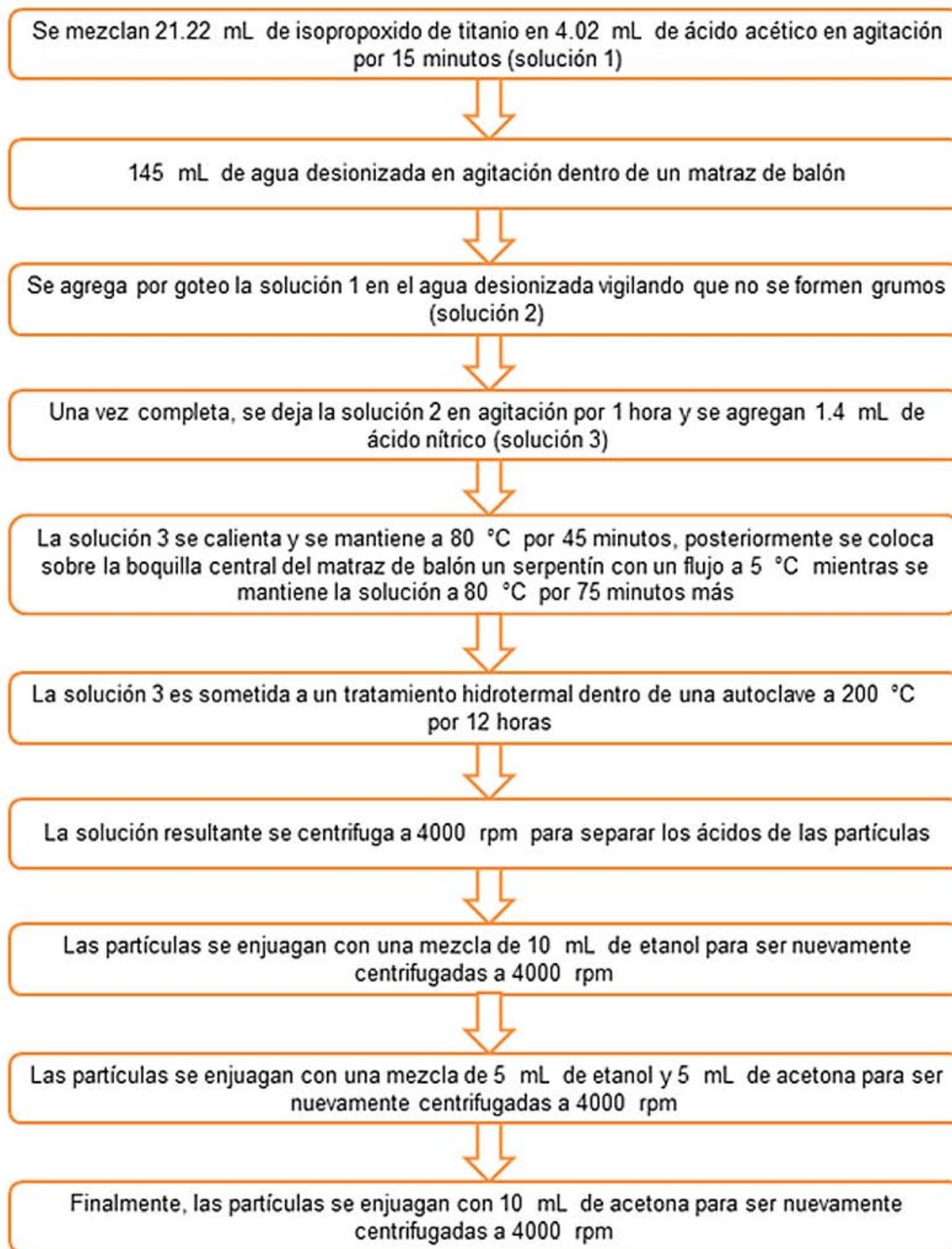


Figura 4.4 Diagrama de flujo para la preparación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (basado al procedimiento presentado en [Ito – et ál. 2008])

## Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

Componente	Cantidad (mL)
Isopropóxido de titanio	21.22
Ácido acético	4.02
Agua destilada	145
Ácido nítrico	1.4

Tabla 4.2 Componentes de la solución precursora de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$

Para la síntesis de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se agregaron 150 mL de solución a la autoclave la cual maneja un volumen constante de 300 mL. Durante la síntesis se emplearon temperaturas en un rango entre 127 y 210 °C, siendo que este intervalo corresponde a un rango de presión entre 4 y 71 atm. El tiempo empleado durante el tratamiento hidrotermal fue de 12 horas continuas. Después de completar la reacción, se permitió que la autoclave se enfriara hasta temperatura ambiente. Las nanopartículas resultantes se enjuagaron y centrifugaron con etanol y acetona para eliminar los residuos ácidos.

En la Figura 4.5 se muestra una fotografía de una autoclave donde se distingue el vaso de teflón que contiene a la solución precursora, el recipiente de acero inoxidable que recubre al vaso de teflón y los accesorios restantes para sellar la autoclave.

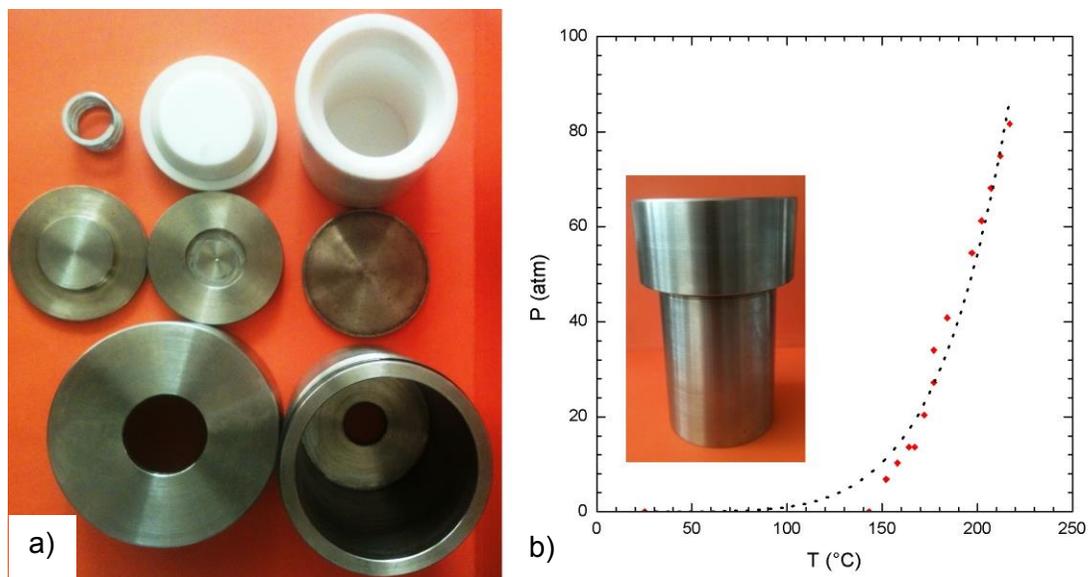


Figura 4.5 Fotografías de la autoclave empleada en la síntesis de nanopartículas de anatasa nanocrystalina: a) desensamblada, b) ensamblada y su curva de  $T_{vs}P$  (solución: agua destilada)

### 4.4 Depósito por serigrafía de películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>

El depósito de la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo por la técnica de serigrafía, para lo cual se prepara una pasta con las nanopartículas sintetizadas por medio del proceso hidrotérmico explicado en la sección anterior. Después de la centrifugación, el exceso de acetona se retiró y se pesaron las nanopartículas humedecidas con acetona. Por cada gramo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> humedecidas con acetona, se emplearon 2 g de terpineol (agente dispersante que evita la aglomeración de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>) y 0.075 g de etilcelulosa (modificador de superficie que se sitúa entre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y permite que la película adquiera una morfología porosa después de un tratamiento térmico) [Fan – et ál. 2010][Ito – et ál. 2008]. Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se mezclaron con el terpineol, mientras que en otro matraz la etilcelulosa se mezcló con etanol (la cantidad de etanol es variable). Ambas mezclas recibieron un tratamiento ultrasónico hasta que la etilcelulosa se tornó completamente transparente en el etanol y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no mostraron agregaciones en el terpineol. Después del tratamiento ultrasónico, ambas mezclas se combinaron de nuevo y recibieron un tratamiento ultrasónico durante 15 a 30 minutos. Finalmente, esta última mezcla se introdujo en un rotavapor con el fin de evaporar el exceso de etanol y acetona. Este proceso se realizó a 40 °C y una presión absoluta de 0.3 bar durante aproximadamente 3 horas. La pasta obtenida se utiliza para el depósito de películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> por la técnica de serigrafía.

La técnica de serigrafía consiste en introducir una cantidad de pasta en una malla entretejida de plástico (su diámetro varía de 30 a 700 μm) y depositarla mediante la acción mecánica de un rasero de hule sobre un sustrato [Kipphan 2001]. Esta técnica requiere que se ejerza cierta presión sobre la malla para que la pasta pase a través de ella y se adhiera al sustrato, por medio de lo cual es posible obtener películas con diferentes espesores [McSweeney 1991]. El número de malla indica la cantidad de hilos por centímetro que esta posee, por ejemplo, la malla 140T posee 140 hilos por centímetro. La cantidad de pasta a través de la malla depende del número de malla, siendo que el espesor de película se controla por medio del número de malla y el número de impresiones serigráficas. En la Figura 4.6 se muestra un diagrama esquemático del proceso de depósito por serigrafía.

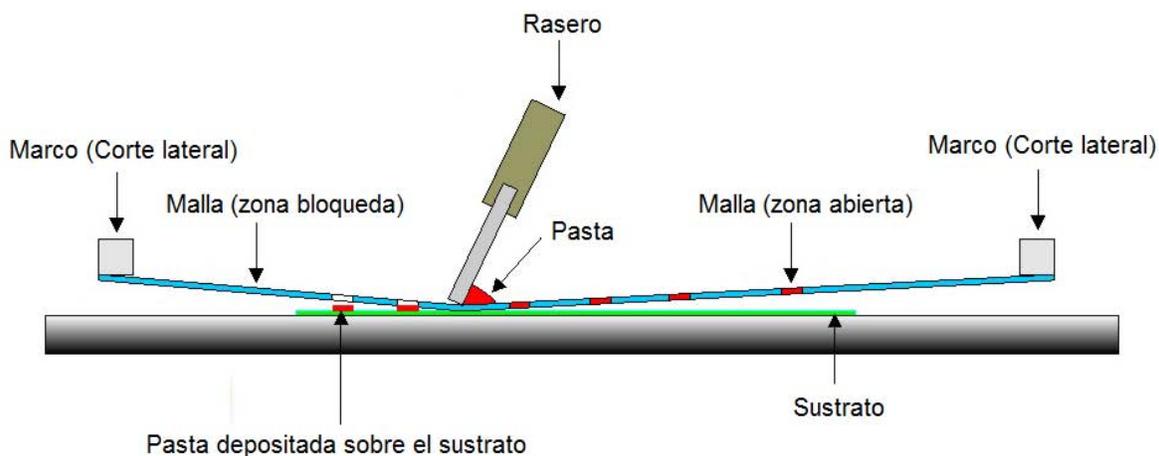


Figura 4.6 Diagrama esquemático del depósito por serigrafía (<http://ovrovo.wordpress.com/tag/ovrovo>)

El área de impresión serigráfica está delimitada por una película de polímero alrededor del área que se desea imprimir. La adhesión de la película al sustrato depende del método de secado que se aplique a la película (por ejemplo: evaporación, irradiación infrarroja, irradiación ultravioleta) [McSweeney 1991].

Para la fabricación de celdas solares tipo DSSC, se depositaron películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  de 8 y 18 impresiones serigráficas sobre la película compacta de  $\text{TiO}_2$  depositada previamente con el propósito de obtener espesores promedio de 4.7 y 12  $\mu\text{m}$  respectivamente (ver anexo A). Después de cada impresión serigráfica, las películas mesoporosas recibieron un tratamiento térmico a 130 °C durante 3 minutos para evaporar solventes. Una vez terminadas todas las impresiones serigráficas, se incrementó la temperatura de tratamiento en intervalos de 100 °C con descansos de 10 minutos entre cada incremento, como se muestra en la Figura 4.7. Al alcanzar una temperatura de 530 °C, todas las películas mesoporosas recibieron un tratamiento térmico a esta temperatura durante una hora. Con el propósito de evitar que la película "estalle" a causa de la evaporación "violenta" de compuestos orgánicos (etilcelulosa y terpineol), en la 9ª impresión serigráfica, las películas recibieron un tratamiento térmico intermedio a 400 °C durante una hora. Después del tratamiento térmico a 530 °C, las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  se dejaron enfriar hasta 80 °C y posteriormente se sumergieron en la solución de colorante con el fin de sensibilizarlas.

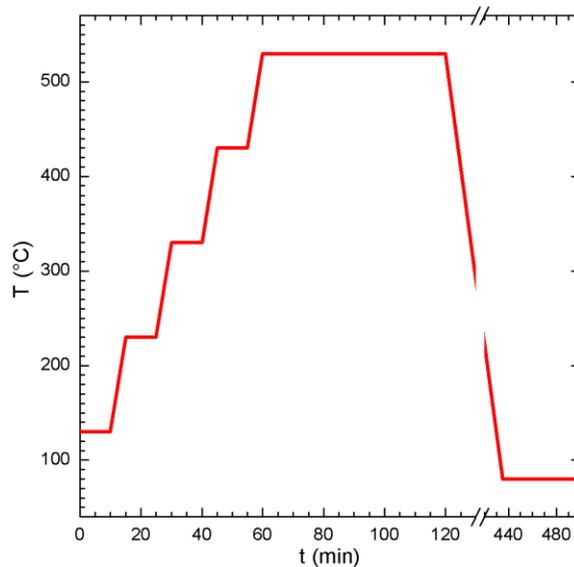


Figura 4.7 Rampa de calentamiento de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$

En la Figura 4.8 se muestra una fotografía de la técnica manual de serigrafía empleada para el depósito de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ .



Figura 4.8 Depósito por serigrafía de una película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$

#### 4.5 Sensibilización de las películas mesoporosas de $\text{TiO}_2$

Previo a la sensibilización, la temperatura de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  se estabilizó a 80 °C (de acuerdo a la Figura 4.7) para posteriormente sumergirlas en una solución 0.5 mM del colorante deseado por 20 horas. Con esto, el colorante es adsorbido sobre el  $\text{TiO}_2^m$ . En la literatura se ha reportado que el tiempo adecuado de adsorción del colorante es de 20 a 24 horas [Westermarck – et ál. 2002][Ito – et ál. 2008]. El solvente empleado fue etanol para el caso del ácido carmínico y del colorante N719, mientras que se empleó metanol para el carmín [Rosu – et ál. 2013]. Debido a que el carmín no es

completamente soluble en metanol, este se mantuvo en agitación durante el tiempo que las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  estuvieron inmersas en él. Los electrodos obtenidos se enjuagaron en el solvente empleado (etanol o metanol) y se secaron con nitrógeno antes de ensamblar la celda solar tipo DSSC.

### 4.6 Preparación del electrolito

La solución electrolítica fue preparada utilizando las siguientes concentraciones: 0.6 M de 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 0.1 M de yoduro de litio (LiI), 0.1 M de tiocianato de guanidina (GuSCN), 0.5 M de 4-tertbutilpiridina (TBP) y 0.05 M de yodo ( $\text{I}_2$ ) en una mezcla del 85% de acetonitrilo y 15% de valeronitrilo. Estas concentraciones están basadas en lo reportado en la literatura [Wang – et ál. 2003][Wang – et ál. 2005] [Gómez – et ál. 2010], siendo que se sustituyó el líquido iónico 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPII) por el PMII debido a que este último tiene mayor disponibilidad para nuestro país y su estructura molecular es similar. El GuSCN fue añadido de acuerdo a [Ito – et ál. 2008], debido a su efecto benéfico en la fotocorriente y el fotovoltaje de la celda solar tipo DSSC [Kopidakis – et ál. 2006][Zhang – et ál. 2009].

### 4.7 Preparación del contraelectrodo

A partir de una solución de 40 mM de ácido cloroplatinico en isopropanol, el catalizador de platino fue depositado con un pincel sobre el OCT de  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ , al cual posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico a 130 °C en aire durante 3 minutos con el propósito de evaporar el solvente. Se realizaron un total de 3 depósitos de catalizador de platino y dicho contraelectrodo fue sometido al final a un tratamiento térmico a 400 °C en aire durante 10 minutos [Ito – et ál. 2008][Fang – et ál. 2004]. Previo al depósito del contraelectrodo de platino, al  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$  se le realizaron dos perforaciones con una broca de carburo de tungsteno de 1.5 mm de diámetro para la posterior introducción del electrolito.

### 4.8 Ensamblado de celdas solares tipo DSSC

Las celdas solares tipo DSSC fueron ensambladas siguiendo los pasos mostrados en el diagrama de flujo de la Figura 4.9. La única variante en el proceso fue en los casos en que se empleó el OCT comercial TEC15, siendo que entonces no se llevó a cabo el depósito de FTO por rocío pirolítico ultrasónico. El área de captación de las celdas solares tipo DSSC fabricadas fue de  $0.5 \text{ cm}^2$  (1 x 0.5 cm).



Figura 4.9 Diagrama de flujo empleado para la fabricación de celdas solares tipo DSSC

## Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

---

En el capítulo 3 se mencionó que una celda solar tipo DSSC necesita un espaciador para garantizar que la interacción entre el electrodo activo y el contraelectrodo sea únicamente a través del electrolito. El espaciador empleado para la fabricación de las celdas solares tipo DSSC fue el polímero Surlyn® de Dupont con un espesor de 25  $\mu\text{m}$ . El ensamblado de la celda solar tipo DSSC consiste en juntar el electrodo activo con el contraelectrodo en forma de sándwich, colocando el polímero Surlyn® entre ellos.

Para poder sellar homogéneamente a la celda solar tipo DSSC empleando el polímero Surlyn®, es necesario sujetar el arreglo en forma de sándwich con unas pinzas para ejercer presión sobre el polímero y evitar que este mueva, entonces este arreglo se calienta a una temperatura de 215 °C por un periodo de tiempo de 90 s. Una vez que la celda solar tipo DSSC sellada regresa a la temperatura ambiente, se introduce el electrolito a través de una de las perforaciones hechas previamente en el contraelectrodo. Estas perforaciones se sellan posteriormente con el polímero Surlyn® presionándolo sobre ellas con un pedazo de vidrio Corning precalentado a 215 °C [Ito – et ál. 2008]. Con el propósito de mejorar la conductividad de los contactos de las celdas solares tipo DSSC, se aplicó pintura conductora de plata (VonRoll) en la zona donde se colocan dichos contactos. En la Figura 4.10 se muestran fotografías de un electrodo activo compuesto de una película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  sensibilizada con ácido carmínico soportada sobre una película compacta de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre un sustrato TEC15 ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), un contraelectrodo con capa catalizadora de platino sobre un sustrato TEC15 perforado y una celda solar tipo DSSC ensamblada.

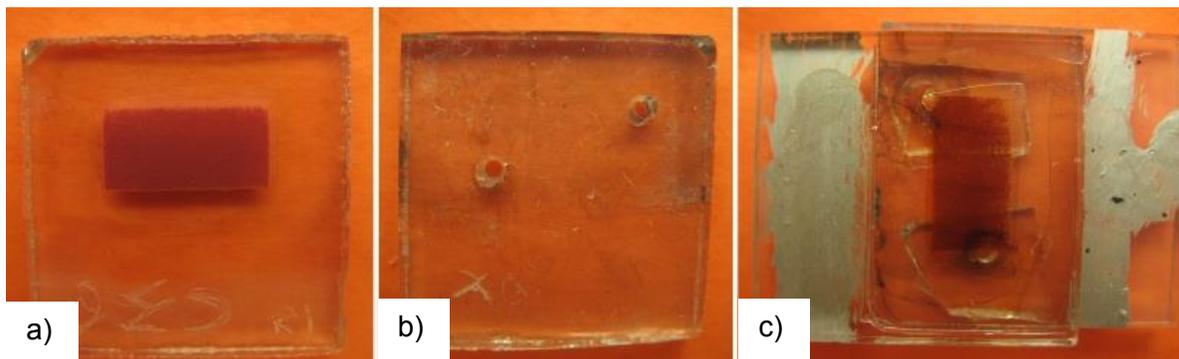


Figura 4.10 Fotografías de: a) electrodo activo sensibilizado con ácido carmínico, b) contraelectrodo con capa de platino y, c) celda solar tipo DSSC ensamblada.

## 4.9 Técnicas analíticas de caracterización de materiales empleadas

### 4.9.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para estudios de difracción de rayos X de las muestras aquí sintetizadas se utilizó un difractómetro Rigaku RINT 2200VK el cual utiliza radiación electromagnética con una longitud de onda de 1.54 Å proveniente de un ánodo de cobre Cu. La radiación incide sobre la muestra y la porción que es reflejada es recolectada por un detector de centelleo [Zhang – Li – Kumar 2009]. En un experimento de difracción de rayos-X, la porción reflejada del haz incidente dependerá del arreglo periódico de los átomos en el material y solo aquellos planos de átomos que cumplan la ley de Bragg producirán difracción, lo cual es representado por medio de la relación:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = m\lambda \quad \dots\dots\dots(4.5)$$

en donde  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz, m es un número entero y  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos [Brundle – et ál. 1992]. La figura 4.11 esquematiza dicho proceso de difracción de rayos-X y enfatiza el cumplimiento de la ley de Bragg.

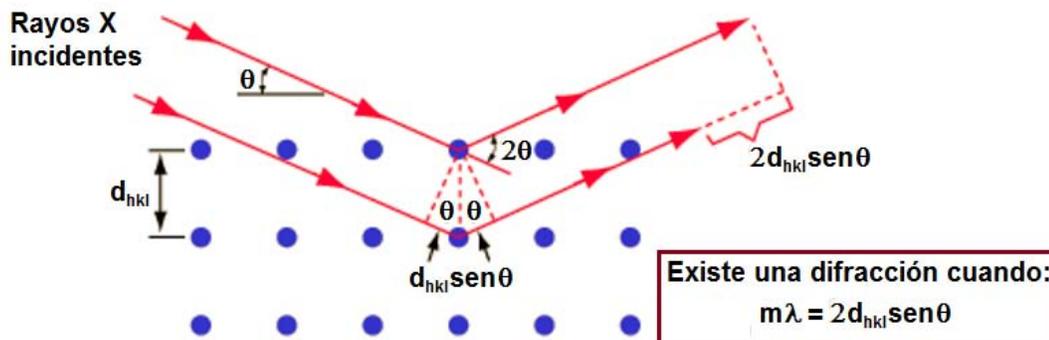


Figura 4.11 Diagrama esquemático de la difracción de rayos X en un material cristalino (editado de: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>)

La relación 4.5 solo se cumple en materiales cristalinos, los cuales se definen por tener un orden periódico de átomos a largo alcance. Para la identificación y análisis de los picos de difracción detectados es común apoyarse en la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

#### 4.9.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM por nombre en inglés “Scanning Electron Microscopy”) es un dispositivo que permite observar una imagen ampliada de la superficie de un material [Brundle – et ál. 1992]. El SEM utiliza un haz de electrones acelerados para generar la imagen de la muestra. Conforme el haz de electrones interactúa con átomos de la muestra, como se esquematiza en la Figura 4.12, ocasiona que se liberen varias partículas: a) electrones que sufren choques elásticos con la muestra, b) electrones secundarios generados al chocar electrones del haz primario contra otros electrones de la muestra, c) rayos X, d) electrones Auger, etc. Los electrones acelerados salen del cañón de electrones y son enfocados mediante las lentes de forma condensadora y objetiva hacia la muestra. Con las bobinas de escaneo se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. A partir de los electrones secundarios generados se reconstruye la imagen de la superficie de la muestra [Brundle – et ál. 1992]. Los electrones secundarios son altamente sensibles a la topografía de la muestra, debido a lo cual permiten obtener imágenes con alta resolución de la superficie de su superficie.

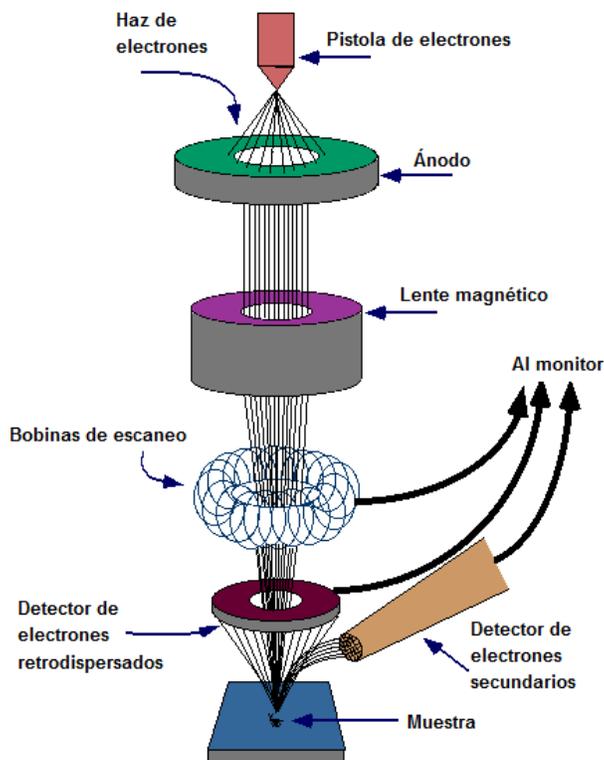


Figura 4.12 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (editado de: <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>)

## Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

---

Otra señal liberada por la muestra al entrar en contacto con el haz electrónico son los electrones retrodispersados los cuales, tal como su nombre lo sugiere, son aquellos electrones provenientes del haz que fueron reflejados o retrodispersados por la muestra. Los electrones retrodispersados son sensibles al número atómico  $Z$  de las muestras, siendo que los elementos con un mayor número atómico  $Z$  se verán con más brillo en la imagen de SEM. Es importante mencionar que tanto los electrones secundarios como los retrodispersados son dependientes del ángulo de inclinación de la muestra [Zhang – Li – Kumar 2009]. En la Figura 4.13 se puede observar la distribución espacial de cada una de estas señales.

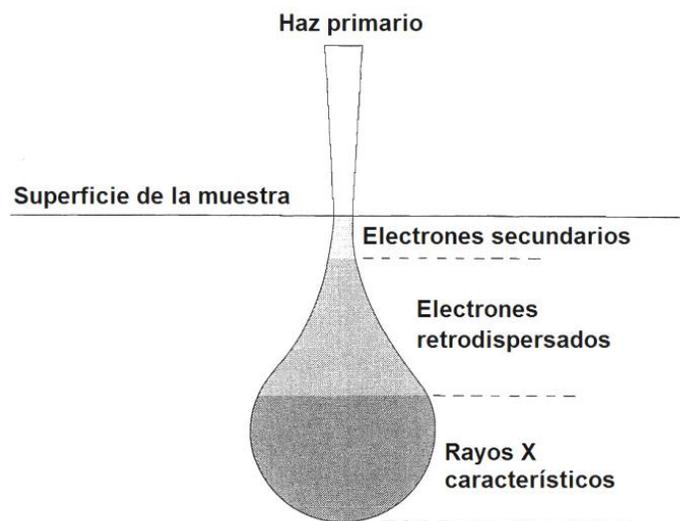


Figura 4.13 Distribución espacial de generación de señales durante una medición en SEM (editado de: Zhang – Li – Kumar 2009)

La técnica de análisis elemental Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) se basa en el hecho de que cuando los átomos dentro de un material son ionizados por radiaciones de alta energía, estos emiten una línea (energía) característica en la región de los rayos X [Brundle – et ál. 1992]. Es importante mencionar que un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM) permite una resolución mucho mayor a voltajes de aceleración bajos ( $\leq 5$  kV) que un sistema SEM convencional debido a que produce un haz de electrones mejor colimado y con menos impurezas al utilizar una pistola de emisión de campo en lugar de una termoiónica [Hawkes – Spence 2008]. Las muestras preparadas en este trabajo fueron analizadas por medio de un equipo Hitachi FE-SEM modelo S-5500 instalado en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM (IER-UNAM).

### 4.9.3 Espectrofotometría UV-Vis

Para la determinación de la propiedades ópticas de los materiales semiconductores aquí preparados se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu 2100UV–Vis–near. La espectrofotometría UV-Vis es una técnica que permite estudiar las propiedades ópticas de absorbancia, transmitancia y reflectancia óptica de los materiales en las regiones del ultravioleta y visible del espectro electromagnético [Zhang – Li – Kumar 2009]. En la Figura 4.14 se muestra el diagrama esquemático de la configuración óptica del Espectrofotómetro UV-Vis.

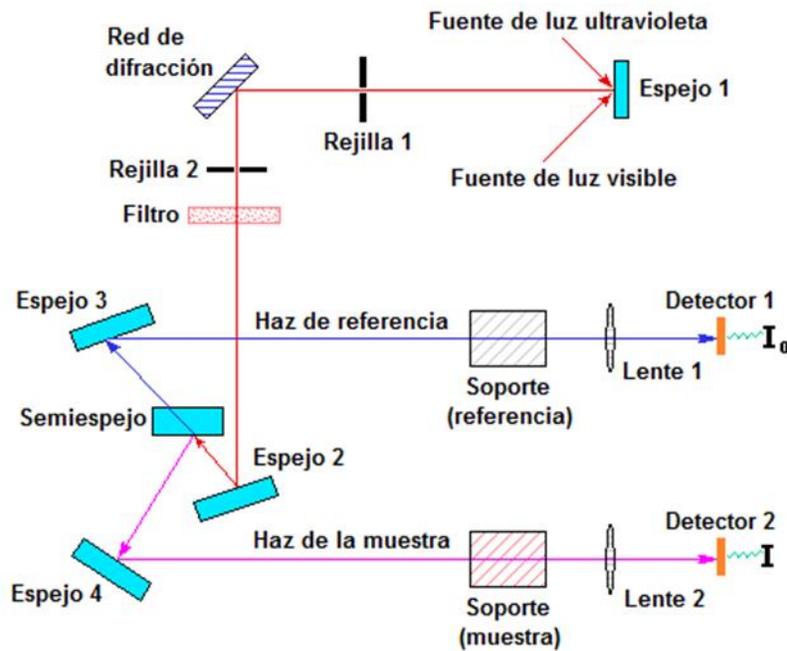


Figura 4.14 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de UV-Vis (editado de: <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>)

Utilizando datos provenientes del espectrofotómetro, es posible estimar el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la banda prohibida de energía  $E_g$  de los materiales analizados. Para ello es necesario calcular la energía del fotón  $h\nu$  a partir de su longitud de onda  $\lambda$  de acuerdo a la relación:

$$h\nu(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda[nm]} \dots\dots\dots(4.6)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón.

El coeficiente de absorción  $\alpha$  de un material se obtiene mediante la expresión:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{100 - R\%}{T\%}\right) \dots\dots\dots(4.7)$$

en donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $R\%$  es la reflectancia y  $T\%$  es la transmitancia. Con el propósito de calcular la banda prohibida de energía  $E_g$  de un semiconductor existe una expresión general que relaciona el coeficiente de absorción  $\alpha$  con la banda prohibida de energía, la cual está dada como  $(\alpha h\nu)^\beta$  frente a  $(E - h\nu)$ , donde  $\beta$  es un número entero o semi-entero,  $h$  es la constante de Planck,  $h\nu$  es la energía de la radiación electromagnética y  $E$  es la energía de los niveles cuánticos implicados en el semiconductor. Cuando  $(\alpha h\nu)^\beta = 0$  para cierta frecuencia  $\nu_0$ , entonces  $E = E_g = h\nu_0$ . Cuando  $\beta = 2$ , el semiconductor tiene una banda prohibida directa, y bajo excitación electromagnética, el electrón realiza una transición directa permitida desde de la banda de valencia a la banda de conducción. Cuando  $\beta = 1/2$ , el semiconductor tiene una banda prohibida indirecta y las transiciones permitidas son indirectas [Gelover – et ál. 2004][Jiménez – Gelover 2007][Tauc 1970].

#### 4.9.4 Curvas de fotorrespuesta

Una medición de fotorrespuesta tiene el propósito de cuantificar las propiedades fotoconductoras de un material semiconductor, es decir, determinar el incremento en su conductividad eléctrica debido a la irradiación con fotones de energía  $h\nu > E_g$  sobre su superficie y a la generación de pares electrón-hueco. La preparación de muestras para medidas de fotorrespuesta primeramente consiste en depositar 2 electrodos de plata sobre la muestra que se desea caracterizar como se muestra en el diagrama esquemático de la Figura 4.15 [Gelover – et ál. 2004]

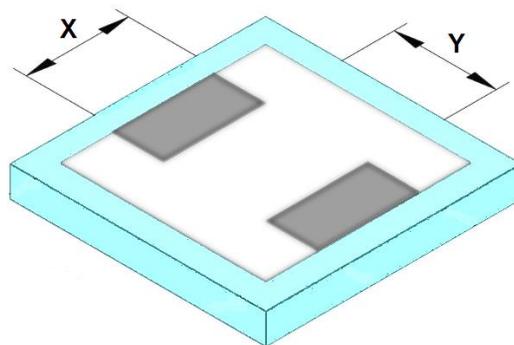


Figura 4.15 Configuración de la película mesoporosa de  $TiO_2$  en el experimento de fotorrespuesta

#### Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

---

En completa oscuridad, entre los electrodos pintados se aplica una diferencia de potencial fija y se mide la corriente generada de la muestra durante cierto tiempo. Posteriormente la muestra es iluminada por un período de tiempo, después del cual la muestra se deja en oscuridad nuevamente para observar el decaimiento de la corriente eléctrica. Los parámetros utilizados en este experimento son: una diferencia de potencial de 10 V, 60 segundos de espera antes de iluminar la muestra, 120 segundos en iluminación y finalmente 120 segundos nuevamente en oscuridad para un total de 5 minutos. Tomando los datos de corriente en oscuridad e iluminación, la conductividad en oscuridad y bajo iluminación de las muestras se calcula utilizando la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{1}{R_{\square} \cdot d} \cdot \frac{Y}{X} \dots\dots\dots(4.8)$$

en donde  $R_{\square}$  es la resistencia de cuadro (obtenida por la ley de Ohm  $V= R_{\square}I$ ) de la película mesoporosa de  $TiO_2$  y  $d$  es el espesor de la misma;  $X$  es la longitud del electrodo de plata y  $Y$  es la distancia entre ellos.

Utilizando los valores de conductividad eléctrica en oscuridad ( $\sigma_{osc}$ ) y bajo iluminación ( $\sigma_{ilum}$ ), se calculó la fotosensibilidad  $S$ , parámetro que permite determinar de forma cuantitativa que tan sensible es un material al ser expuesto a la radiación electromagnética que tiene una energía mayor al de su banda prohibida de energía [Jiménez – Gelover 2007]. Este parámetro se obtiene mediante la relación:

$$S = \frac{(\sigma_{ilum} - \sigma_{osc})}{\sigma_{osc}} \dots\dots\dots(4.9)$$

Considerando que la relación  $Y/X$ , el voltaje y el espesor son constantes en las películas mesoporosas durante el periodo de iluminación y oscuridad, en las condiciones experimentales empleadas durante este trabajo la Ecuación 5.7 también puede expresarse como:

$$S = \frac{(I_{ilum} - I_{osc})}{I_{osc}} \dots\dots\dots(4.10)$$

en donde  $I_{osc}$  y  $I_{ilum}$  representan a la corriente en oscuridad e iluminación respectivamente.

#### 4.10 Equipo de caracterización de la celda solar tipo DSSC

Con el propósito de determinar los parámetros experimentales que caracterizan las celdas solares tipo DSSC tales como el voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), la corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ), el factor de llenado ( $FF$ ) y la eficiencia de conversión ( $\eta\%$ ), se construyó un sistema de simulación solar y medición de curvas  $I$  vs  $V$ . La parte de simulación de luz solar utiliza una lámpara de halógeno ELH de 127 V a 300 W, calibrada utilizando un Variac (transformador variable) a una potencia de 1 sol (equivalente a  $100 \text{ mWcm}^{-2}$ ) con respecto a la  $I_{SC}$  de una celda solar comercial MP3-25 ( $V_{OC} = 4.1 \text{ V}$ ,  $I_{SC} = 35 \text{ mA @ } 100 \text{ mWcm}^{-2}$ ). Esta lámpara se instaló dentro de un gabinete de madera pintado en su interior de color negro mate para evitar la reflexión de luz dentro del mismo. La parte de medición de curvas  $I$  vs  $V$  utiliza un equipo Keithley 238, el cual es al mismo tiempo una fuente/medidor de corriente/voltaje. El equipo Keithley 238 es controlado y monitoreado por el programa en LabView, basado en los programas proporcionados por la compañía Keithley en su página web. En la Figura 4.16 se muestra una fotografía de este equipo y su diagrama de conexiones.

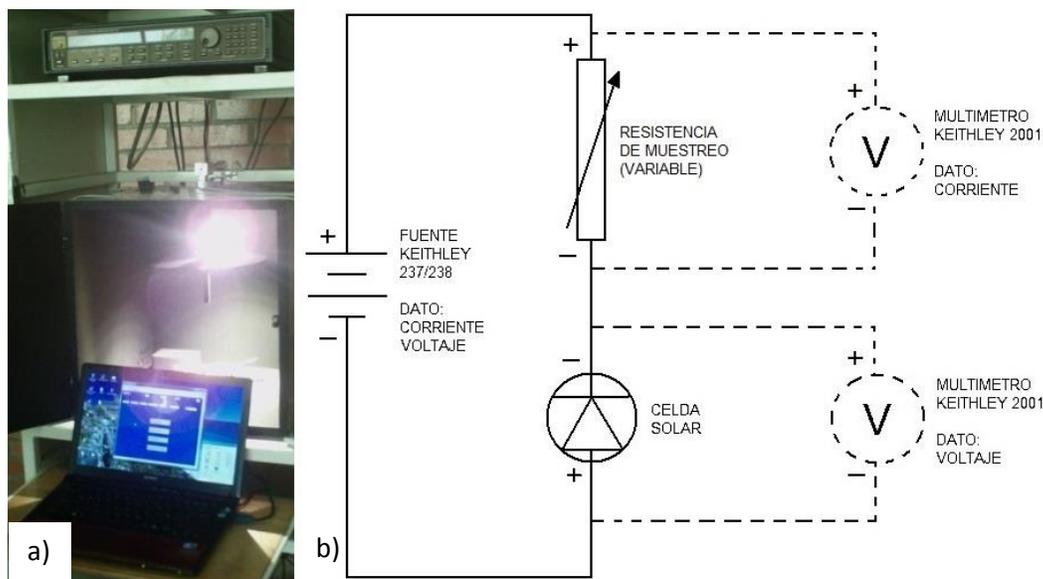


Figura 4.16 Equipo empleado para la medición de la curva  $I$ - $V$ : a) fotografía del equipo, b) diagrama de conexiones

Para corroborar los datos proporcionados por la fuente Keithley 238, se empleó un multímetro Keithley 2001 para monitorear el voltaje o la corriente de la celda solar. La corriente de la celda solar se obtiene al medir el voltaje en una resistencia de muestreo, la cual puede variar su valor para facilitar la calibración del equipo. Se observó que al usar

## Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

una resistencia de muestreo con un valor menor o igual a  $0.01 \Omega$  se puede considerar que el voltaje suministrado por la fuente es igual al suministrado por la celda solar, por lo cual se empleó este valor de resistencia durante las mediciones de curva  $I$  vs  $V$ . Debido a que solo es necesario observar el comportamiento de la celda solar tipo DSSC en un rango de  $-0.1$  V a un valor mayor a su voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), se emplearon dos rangos de medición: i) de  $-0.1$  a  $0.8$  V para las celdas solares tipo DSSC sensibilizadas con el colorante de N719 y, ii) de  $-0.1$  a  $0.5$  V para las celdas solares tipo DSSC sensibilizadas con carmín y de ácido carmínico. En la Figuras 4.17 se muestran capturas en pantalla de la interfaz del programa en LabView. Los parámetros principales del programa son:  $\Delta V[V]$ , el cual indica el incremento del voltaje suministrado,  $start\ V[V]$  y  $stop\ V[V]$ , los cuales son los valores de voltaje de inicio y fin del programa respectivamente y,  $comp\ I[A]$ , el cual indica la corriente máxima que puede suministrar la fuente. El programa almacena como máximo 69 datos por medición.

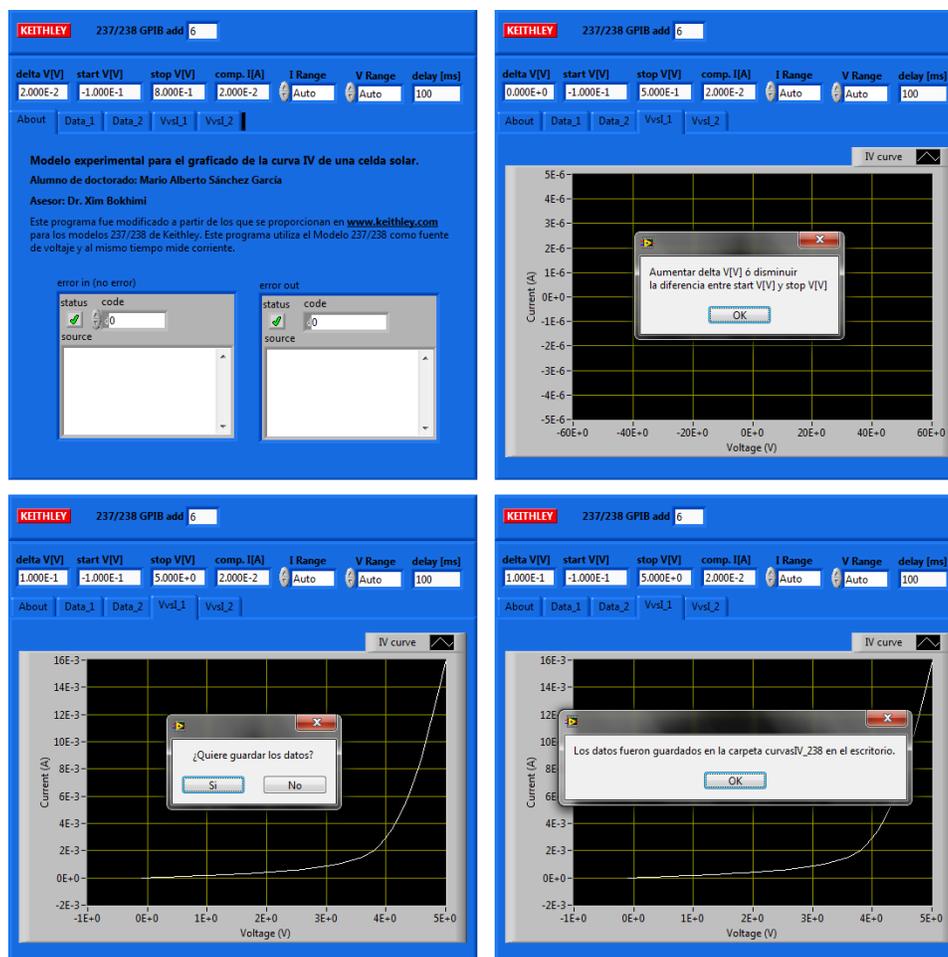


Figura 4.17 Capturas en pantalla de la interfaz del equipo empleado para la medición de curvas  $I$  vs  $V$

### Referencias

- [1] Gordon, Roy G. Criteria for Choosing Transparent Conductors. MRS Bulletin, 2000, vol. 25, no. 8, p. 52 – 57.
- [2] Hartnagel, H. L.; Dawar, A. L.; Jain, A.K.; Jagadish, C. Semiconducting transparent thin films. IOP Publishing, 1995.
- [3] Sánchez-García, Mario Alberto; Maldonado, Arturo; Castañeda, Luis; Silva-González, Rutilo; Olvera, María de la Luz. Characteristics of SnO<sub>2</sub>:F Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effect of Water Content in Solution and Substrate Temperature. Materials Sciences and Applications, 2012, vol. 3, no. 10, p. 690 – 696.
- [4] Klein, Lisa C. Sol-Gel Coatings. *Coatings Technology Handbook*. CRC Press, 2006.
- [5] Jiménez, A.; Gelover, S. Structural and optoelectronic characterization of TiO<sub>2</sub> films prepared using the sol-gel technique. Semiconductor Science and Technology, 2007, vol. 22, no. 7, p. 709 – 716.
- [6] Frenzer, Gerald; Maier, Wilhelm F. Amorphous porous mixed oxides: sol-gel ways to a highly versatile class of materials and catalysts. Annu. Rev. Mater. Res., 2006, vol. 36, no. 1, p. 281 – 331.
- [7] Ito, Seigo; Murakami, Takuro N.; Comte Pascal; Liska, Paul; Grätzel, Carol; Nazeeruddin, Mohammad K.; Grätzel, Michael. Fabrication of thin film Dye-Sensitized Solar Cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. Thin Solid Films, 2008, vol. 516, no. 14, p. 4613 – 4619.
- [8] Fan, Ke; Liu, Min; Peng, Tianyou; Ma, Liang; Dai, Ke. Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO<sub>2</sub> film for dye-sensitized solar cells. Renewable Energy, 2010, vol. 35, no 2, p. 555 – 561.
- [9] Kipphan, Helmut. Handbook of print media. Springer – Verlag, 2001.
- [10] McSweeney, Timothy B. Screen Printing. *Coatings Technology Handbook*. Marcel Dekker, 1991.
- [11] Ovrovo. diseño y desarrollo. Visitado el 31 de Julio del 2013 (<http://ovrovo.wordpress.com/tag/ovrovo/>)
- [12] Westermark, Karin; Rensmo, Hakan, Siegbahn, Hans; Keis, Karin; Hagfeldt, Anders, Ojamäe, Lars; Persson, Petter. PES Studies of Ru(dcbpyH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Adsorption on Nanostructured ZnO for Solar Cell Applications. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, vol. 106, no 39, p. 10102 – 10107.
- [13] Rosu, Marcela-Corina; Suciú, Ramona-Crina; Mihet, Maria; Bratu, Ioan. Physical–chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, vol. 16, no 6, p. 1551 – 1557.
- [14] Wang, Peng; Zakeeruddin, Shaik M.; Comte, Pascal; Charvet, Raphael; Humphry-Baker, Robin; Grätzel, Michael. Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO<sub>2</sub> Nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, vol. 107, no 51, p. 14336 – 14341.
- [15] Wang, Qing; Moser, Jaques-E.; Grätzel, Michael. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, vol. 109, no 31, p. 14945 – 14953.
- [16] Gómez, N. M.; Vázquez, I. A.; Pérez, A. R.; Mena, G. J.; Azamar, J. A.; Oskam, G. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, vol. 94, no 1, p. 40 – 44.

## Capítulo 4. Metodología de fabricación de componentes de celdas solares tipo DSSC y de caracterización

---

- [17] Kopidakis, Nikos; Neale, Nathan R.; Frank, Arthur J. Effect of an Adsorbent on Recombination and Band-Edge Movement in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Evidence for Surface Passivation. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, vol. 110, no 25, p. 12485 – 12489.
- [18] Zhang, Changneng; Huang, Yang; Huo, Zhipeng; Chen, Shuanghong; Dai, Songyuan. Photoelectrochemical Effects of Guanidinium Thiocyanate on Dye-Sensitized Solar Cell Performance and Stability. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, vol. 113, no 52, p. 21779 – 21783.
- [19] Fang, X.; Ma, T.; Guan, G.; Akiyama, M.; Abe, E. Perfomances characterisitics of dye-sensitized solar cells based on counter electrodes with Pt films of different thickness. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, vol. 164, no 1, p. 179 – 182.
- [20] Zhang, Sam; Li, Lin; Kumar, Ashok. Materials Characterization Techniques. CRC Press, 2009.
- [21] Brundle, C. R.; Evans, C. A. Jr.; Wilson, Shaun. Enciclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [22] Bragg's law. Visitado el 31 de Julio del 2013 (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>)
- [23] Scanning Electron Microscope. Visitado el 31 de Julio del 2013 (<http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>)
- [24] Hawkes, Peter W.; Spence, John C.H. Science of microscopy. Springer Science & Business Media, 2008.
- [25] UV-Visible Spectroscopy. Visitado el 31 de Julio del 2013 (<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>)
- [26] Gelover, Silvia; Mondragón, Pedro; Jiménez, Antonio. Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, vol. 165, no 1, p. 241 – 246.
- [27] Tauc, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. Materials Research Bulletin, 1970, vol. 5, no. 8, p. 721 – 730.
- [28] Keithley. Visitado el 26 de Julio del 2013. ([www.keithley.com](http://www.keithley.com))

**Capítulo 5. Resultados y discusión de  
componentes de una celda solar tipo  
DSSC**

- página intencionalmente en blanco -

### 5.1 Caracterización del OCT de SnO<sub>2</sub>:F

Como se mencionó en el capítulo 4, se depositaron películas del OCT de SnO<sub>2</sub>:F sobre vidrio Corning con una resistencia de cuadro R<sub>□</sub> alrededor de 8 y 16 Ω/□ mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (6 minutos de tiempo de depósito para obtener 16 Ω/□ y 12 minutos para obtener 8 Ω/□). El propósito de tener una película de SnO<sub>2</sub>:F con mayor resistencia y transmitancia óptica (FTO 16 Ω/□) para fabricar el electrodo activo y otra con menor resistencia y transmitancia (FTO 8 Ω/□) para fabricar el contraelectrodo es reducir la resistencia en serie (R<sub>S</sub>) de la celda solar tipo DSSC y a la vez permitir que una mayor cantidad de fotones lleguen a la unión TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> / colorante, ya que se ha comprobado que al iluminar la celda solar tipo DSSC a través del contraelectrodo la eficiencia es menor debido a que el electrolito también absorbe una parte de los fotones incidentes [Park – et ál. 2008]. Por lo tanto, se encuentra que es más conveniente que el OCT empleado en el electrodo activo tenga una mayor transmitancia mientras que el OCT empleado en el contraelectrodo presente una menor resistencia eléctrica debido a que la transmitancia de este último no es prioritaria y por lo tanto puede ser la mínima posible.

En la Figura 5.1 se muestra el patrón de difracción de rayos-X (DRX) de películas SnO<sub>2</sub>:F las cuales presentan la fase cristalina casiterita (PDF #41-1445). En dicho patrón se observa que existe un agudo pico dominante en intensidad correspondiente al reflejo (200) y además se observa que los demás picos que aparecen en el patrón son agudos lo que significa que se cuenta con tamaños de cristal alrededor de los 20 nm.

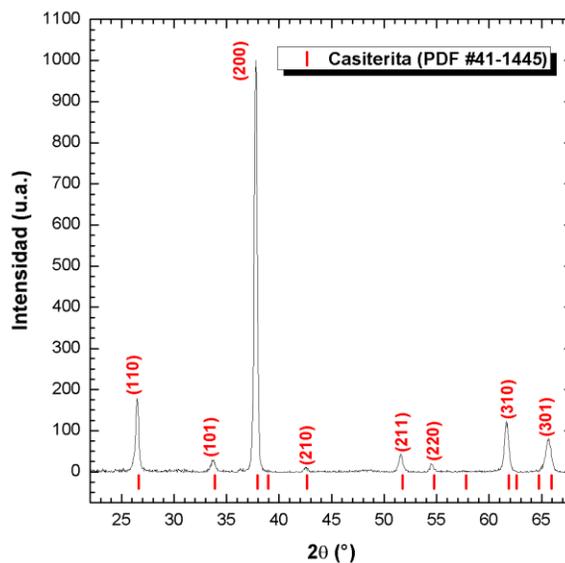
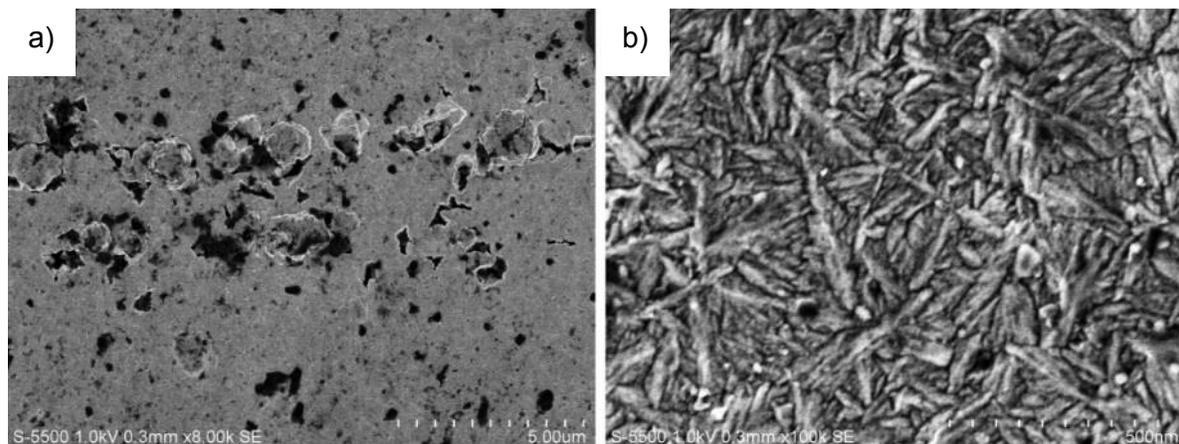


Figura 5.1 Resultado en DRX de la película de FTO (SnO<sub>2</sub>, PDF#41-1445) depositada sobre vidrio

Por otra parte, en la Figura 5.2 se muestran las imágenes en el equipo FE-SEM de las películas de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , en las cuales se puede apreciar su morfología superficial así como la presencia de los denominados “pinholes” (agujeros), los cuales son defectos generados por el proceso de Rocío Pirofítico Ultrasónico empleado [Licari – Enlow 1999].



**Figura 5.2** Imágenes en FE-SEM de la película de FTO depositada sobre vidrio: a) magnificación de 8k a 1kV de aceleración, b) magnificación de 100k a 1kV de aceleración.

En la Figura 5.3 se muestran las curvas de transmitancia y reflectancia óptica de las películas de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  con resistencia de cuadro ( $R_{\square}$ ) de  $16 \Omega/\square$ , las cuales arrojan valores promedio de transmitancia  $T\% < 70\%$ . Durante las mediciones de reflectancia se obtuvo tanto la reflectancia especular ( $R_e\%$ ) como la reflectancia difusa ( $R_d\%$ ), cuyas contribuciones promedio en el rango de los 260 a los 960 nm resultan ser  $R_e < 16\%$  y  $R_d\% < 6\%$ . En todas las curvas presentan ondulaciones en  $T\%$  y en  $R\%$  debido a interferencias ópticas en la región visible, entre la superficie de la película de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  y la interface  $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{vidrio}$  lo cual nos habla de una alta homogeneidad de película. Considerando que la película de  $16 \Omega/\square$  tiene un espesor promedio  $d = 600 \text{ nm}$  (ver anexo A), por medio de la ecuación 4.7 se obtuvo coeficiente de absorción y a partir de ello se determinó el valor de su banda prohibida de energía directa de acuerdo al procedimiento explicado en el capítulo 4.9.3. El valor de  $E_g^{dir}$  para el  $\text{SnO}_2\text{:F}$  es de 3.61 eV, tal como se muestra en la misma Figura 5.3. Este resultado es congruente con el valor de 3.6 eV reportado en la literatura [Delahoy – Guo 2011].

Para propósitos de comparación y armado de diferentes celdas solares tipo DSSC, también se empleó el OCT comercial TEC15 de Pilkington, el cual consiste en una película delgada de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  con un espesor  $d = 350 \text{ nm}$  y una resistencia de cuadro  $R_{\square}$  de

15  $\Omega/\square$  de acuerdo a [Allendorf – Bernard 1997].

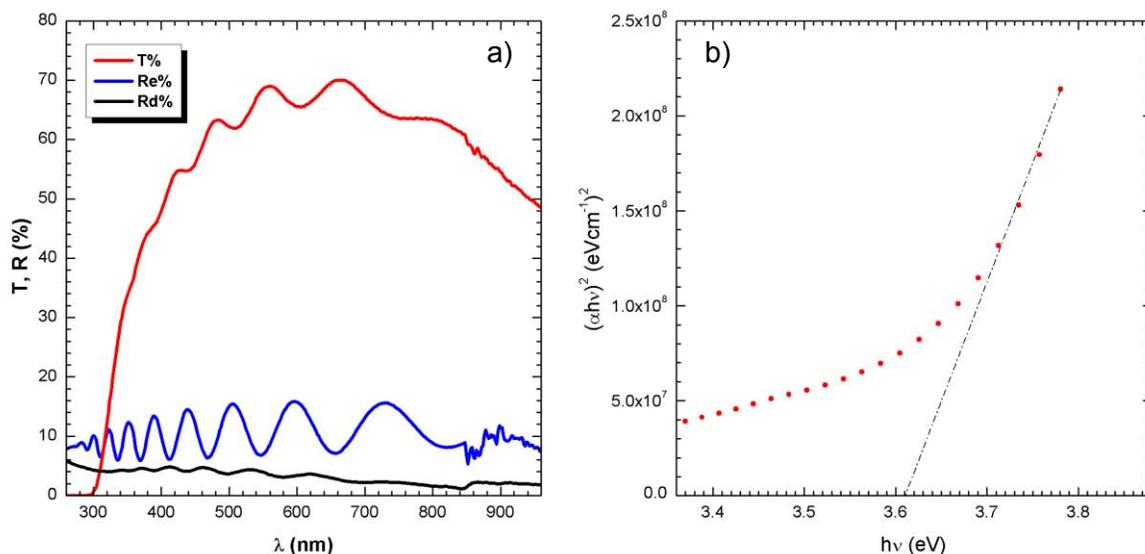
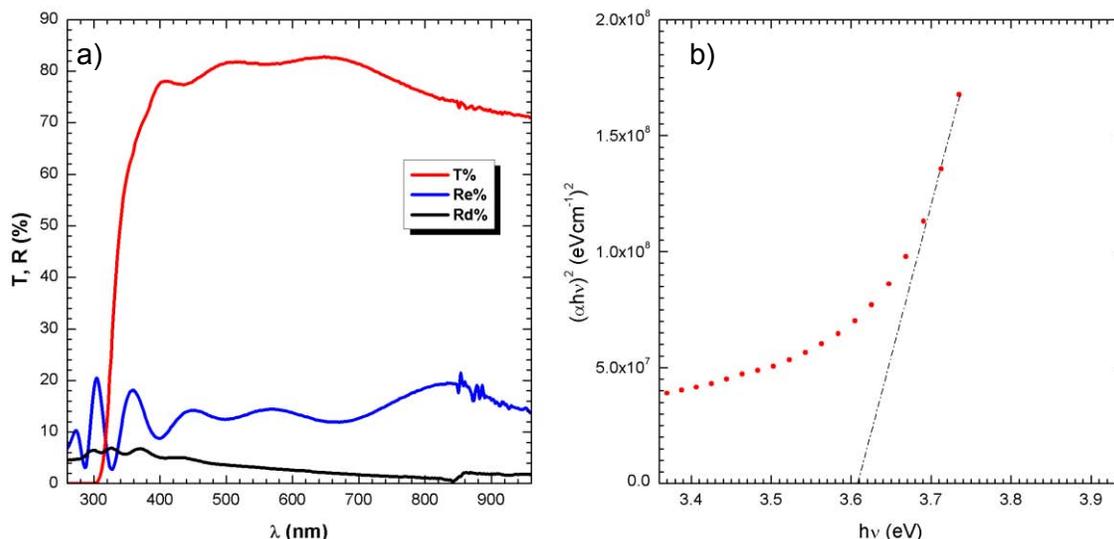


Figura 5.3 a) Curvas de transmitancia y reflectancia óptica de la película de FTO de 16  $\Omega/\square$  depositada sobre vidrio; b) Valor aproximado de la banda prohibida de energía del FTO (3.61 eV).

En la Figura 5.4 se muestran las curvas de transmitancia y reflectancia óptica del OCT comercial TEC15. En dichas curvas se observa que a diferencia de las películas de SnO $_2$ :F depositadas por rocío pirolítico ultrasónico, en el rango de los 260 a los 960 nm, el OCT comercial TEC15 presenta valores de T% < 85%, Re% < 22% y Rd% < 8%. Como en el caso anterior, se observan ondulaciones en T%, Re% y Rd%, lo cual nos habla de una alta uniformidad de la película de SnO $_2$ :F. Utilizando los datos de transmitancia y reflectancia óptica de la Figura 5.4, se obtuvo el valor de la banda prohibida de energía directa  $E_g^{dir}$  del OCT comercial TEC15, el cual fue de 3.61 eV, siendo congruente con el valor de 3.6 eV reportado en la literatura [Delahoy – Guo 2011]. El que las curvas de transmitancia y reflectancia óptica del OCT comercial TEC15 presenten pocas ondulaciones se atribuye a un menor espesor de esta película ya que únicamente longitudes de onda mayor interferirán de manera constructiva. Esto puede estar relacionado con el hecho de que las películas TEC15 reciben un tratamiento de “supresión de color” [Allendorf – Bernard 1997]. Relacionado con lo mencionado anteriormente, el hecho de que las curvas de transmitancia y reflectancia óptica del OCT comercial TEC15 no decaigan tan rápido en la región del infrarrojo significa que la longitud de plasma ( $\lambda_p$ ) en el OCT comercial TEC15 es mayor que la de las películas de SnO $_2$ :F depositadas por rocío pirolítico ultrasónico, y por lo tanto, su valor no es lo suficientemente bajo para que los electrones repelan la radiación electromagnética en la

región de infrarrojo.



**Figura 5.4 a) Curvas de transmitancia y reflectancia del OCT comercial TEC15; b) Valor aproximado de la banda prohibida de energía del OCT comercial TEC15 (3.61 eV).**

Con base en la comparación de propiedades entre ambos óxidos conductores transparentes se puede concluir lo siguiente:

- El  $\text{SnO}_2\text{:F}$  preparado en el presente trabajo puede ser mejorado en su síntesis con el propósito de eliminar los “pinholes” y de incrementar su transmitancia y reflectancia óptica.
- Los valores alcanzados en la resistencia de cuadro de 8 y 16  $\Omega/\square$  del  $\text{SnO}_2\text{:F}$  preparado en el presente trabajo y el hecho de que sus curvas de transmitancia y reflectancia óptica decaigan rápido en la región del infrarrojo se atribuye al mayor espesor de estas películas con respecto al TEC15, por lo que mejorando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico será posible óxidos conductores transparentes de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  de alta calidad, comparable y tal vez mejor que el OCT comercial TEC15.

### 5.2 Caracterización de las películas compactas de $\text{TiO}_2$

La Figura 5.5 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de la película compacta de  $\text{TiO}_2$ , también conocida en la literatura como película bloqueadora ( $\text{TiO}_2^b$ ), la cual fue depositada sobre vidrio Corning por la técnica de depósito químico sol-gel. De la Figura 5.5 se observa que la película compacta de  $\text{TiO}_2$  posee una fase cristalina anatasa (PDF #21-1272) con un reflejo dominante correspondiente al plano (101) con tamaño promedio de cristal de 12 nm.

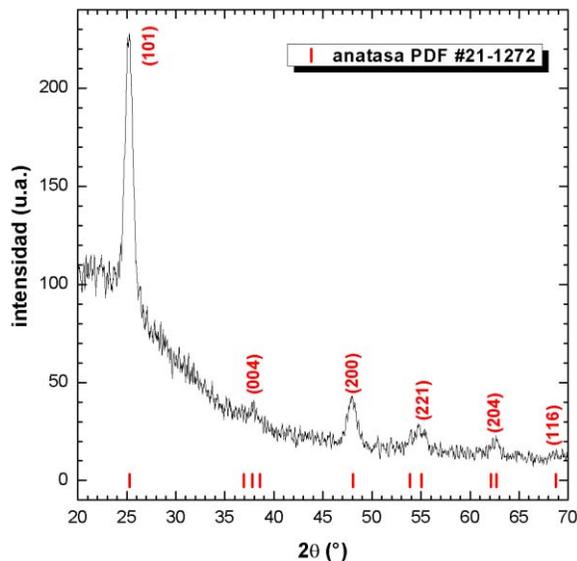


Figura 5.5 Resultado en DRX de la película compacta sobre vidrio (TiO<sub>2</sub> fase anatasa, PDF#21-1272)

Con relación a las propiedades ópticas de la película compacta de TiO<sub>2</sub>, la Figura 5.6 muestra las curvas de transmitancia T%, reflectancia especular Re% y reflectancia difusa Rd% en función de la longitud de onda  $\lambda$  de la película compacta fabricada mediante 4 inmersiones. Se observa que para esta película T% > 80%, el cual es un buen valor para su uso en celdas solares. Por otra parte, su Re% < 60% conforme se acerca hacia el rango UV y disminuye por debajo del 20% conforme se adentra en la región visible, mientras que su Rd% < 8% en la región UV-Vis.

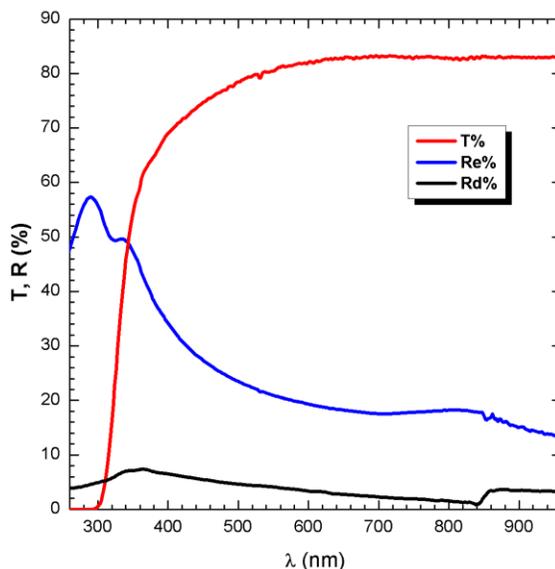
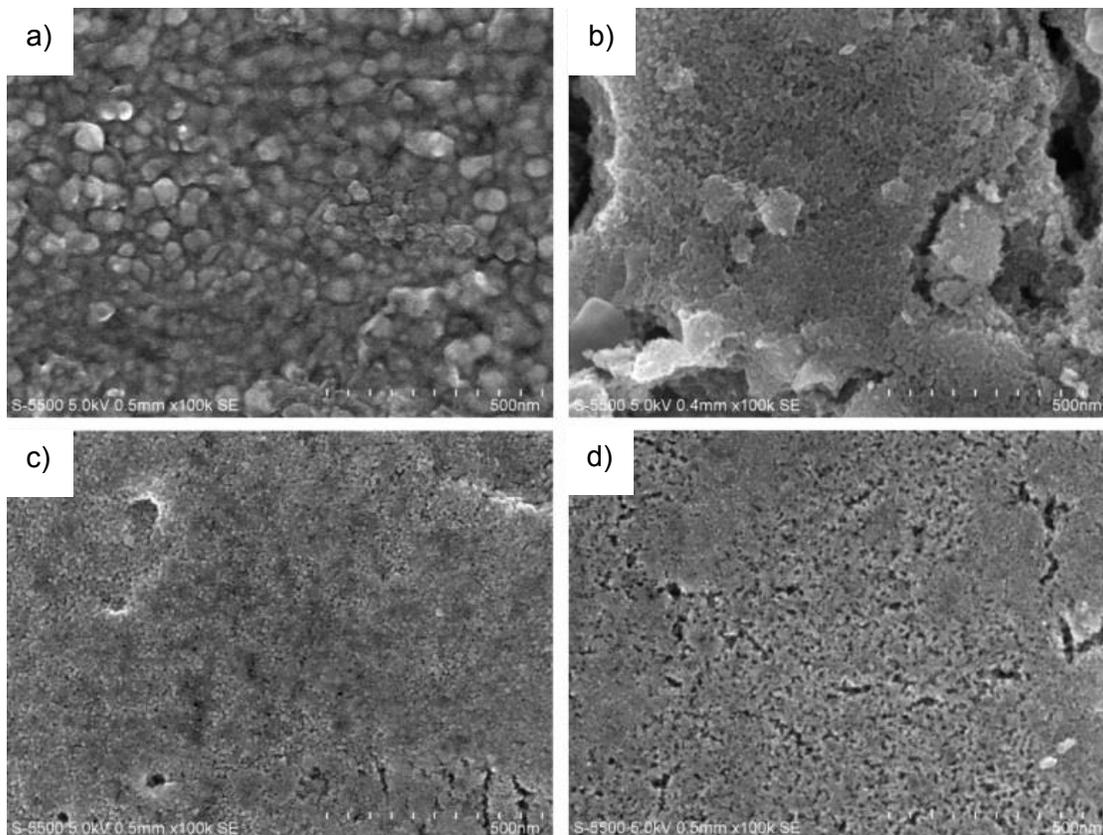


Figura 5.6 Curvas de transmitancia y reflectancia de la película compacta de TiO<sub>2</sub> depositada sobre vidrio mediante 4 inmersiones en la solución precursora

Asimismo, en la Figura 5.7 a)-d) se muestra el estudio de microscopía electrónica de barrido FE-SEM de la película compacta de  $\text{TiO}_2$  dependiendo del número de inmersiones. En la misma figura se observa que para las películas con dos inmersiones realmente no se aprecia un crecimiento de película, que a partir de la tercera inmersión se empieza a tener un crecimiento de la película y que es hasta la cuarta inmersión donde se obtiene una película realmente uniforme. En la quinta inmersión esta película empieza a agrietarse, probablemente por efectos del tratamiento térmico.



**Figura 5.7** Imágenes en FE-SEM de la película compacta de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa sobre vidrio variando el número de inmersiones: a) 2, b) 3, c) 4 y, d) 5 inmersiones. Magnificación de 100k a 5kV de aceleración.

Debido a la mayor uniformidad de la película depositada mediante 4 inmersiones, se eligió esta para la fabricación de la capa compacta de las celdas solares tipo DSSC, para lo cual se consideró que su espesor promedio es de 50 nm (ver anexo A). A esta película compacta de  $\text{TiO}_2$  le fue determinado el valor de su banda prohibida de energía de acuerdo al procedimiento explicado en el capítulo 4.9.3 [Tauc 1970]. Los resultados mostrados en la Figura 5.8 indican un valor de banda prohibida directa  $E_{g}^{\text{dir}} = 3.42$  eV, mientras que el valor para la banda prohibida indirecta  $E_{g}^{\text{ind}} = 3.32$  eV, siendo este último aproximado al valor reportado en la literatura de 3.2 eV [Banerjee – et ál. 2006].

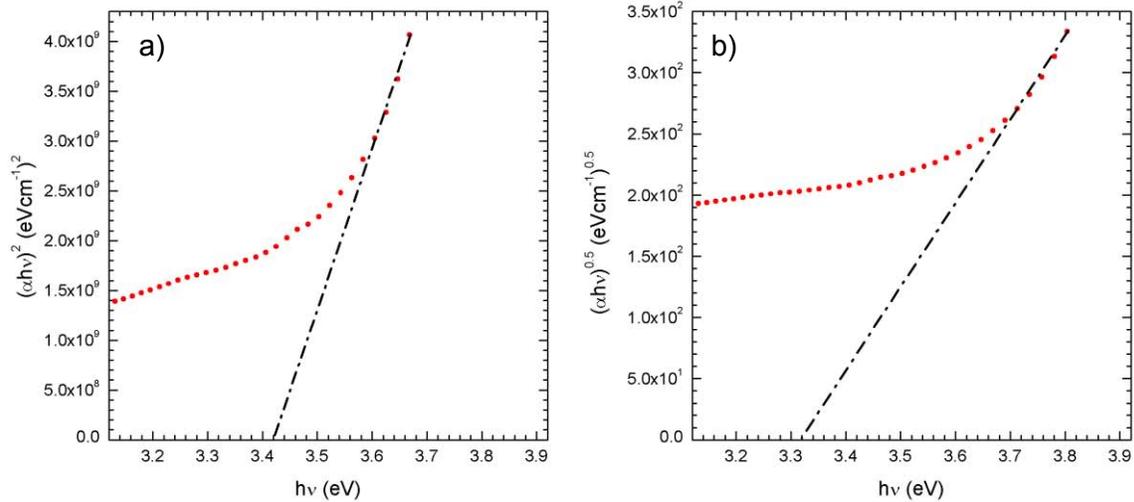


Figura 5.8 Valor de la banda prohibida de energía de la película compacta de TiO<sub>2</sub> fabricada mediante 4 inmersiones: a) directa (3.42 eV), b) indirecta (3.32 eV)

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que una película compacta de TiO<sub>2</sub> que vaya a ser empleada para la fabricación de celdas solares tipo DSSC puede ser fabricada mediante la técnica de depósito químico sol-gel con 4 inmersiones sobre el sustrato conductor transparente de SnO<sub>2</sub>:F, lo cual permite garantizar que este último no entre en contacto con el electrolito de la celda. Se concluye también que es necesario mejorar el depósito químico sol-gel de la capa compacta de TiO<sub>2</sub> para alcanzar una mayor homogeneidad y evitar el agrietamiento. Para su uso en celdas solares tipo DSSC, la capa compacta de TiO<sub>2</sub> se deposita sobre el sustrato conductor transparente de SnO<sub>2</sub>:F para crear la unión SnO<sub>2</sub>:F/TiO<sub>2</sub><sup>b</sup>.

### 5.3 Caracterización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

En esta sección se analizan los resultados obtenidos en las nanopartículas de anatasa nanocrystalina sintetizadas por medio del proceso hidrotermal en la autoclave, el cual se explicó en la sección 4.3 del capítulo anterior. La figura 5.9 muestra el comportamiento de la presión en el interior de la autoclave como función de la temperatura durante el proceso hidrotermal de síntesis de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, las cuales serán posteriormente utilizadas en la preparación de la pasta para impresión serigráfica de la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub>. Para medir la presión y temperatura en la autoclave se empleó un manómetro y un termómetro con la autoclave sellada utilizando un volumen de trabajo de 150 mL. De la curva P vs T mostrada en la figura 5.9a, se observa que para temperaturas inferiores a 150 °C, la presión decae por debajo de las 7 atm, a 100 °C se alcanza una presión

cercana a 1 atm y que para temperaturas por arriba de los 150 °C la presión crece rápidamente hasta alcanzar un valor de 81 atm a una temperatura de 210 °C. Un ajuste alométrico, representado por la Ecuación 5.1, permitió obtener una curva aproximada a los datos experimentales (línea negra discontinua en la figura 5.9a) que se asemeja mucho a las curvas de presión de vapor del agua (H<sub>2</sub>O) [Lide 2005], amoníaco (NH<sub>3</sub>) y mercurio (Hg) [Dean 1999].

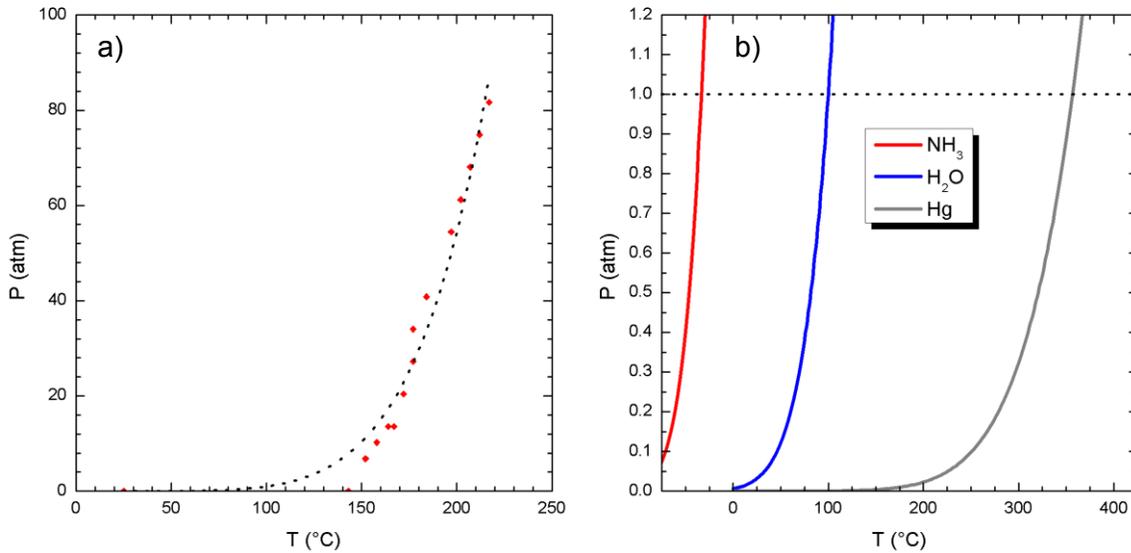


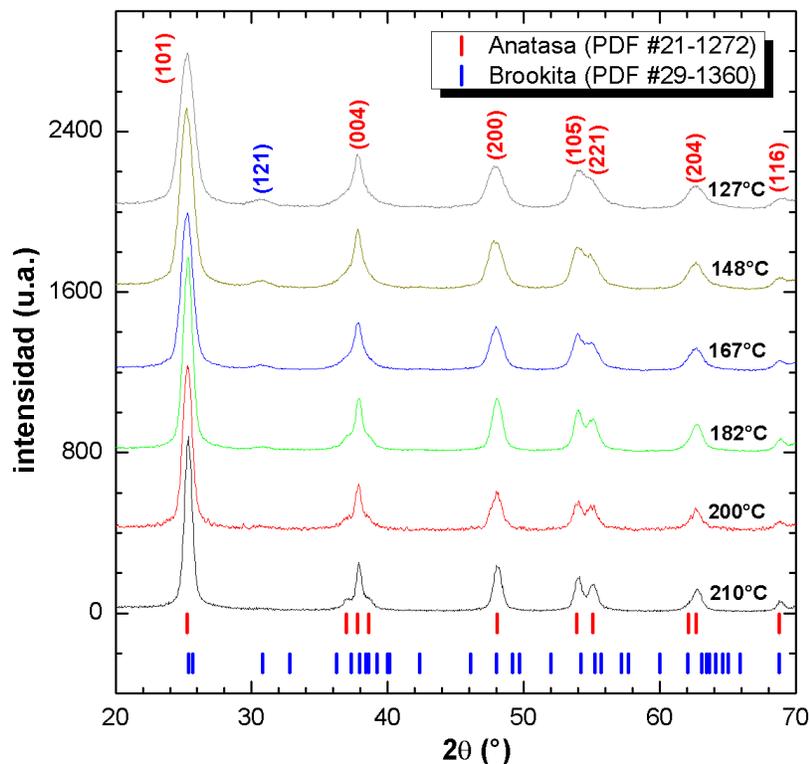
Figura 5.9 a) Curva P vs T (puntos rojos) y ajuste alométrico (línea negra discontinua) calculado a partir de las condiciones experimentales en la autoclave durante el proceso hidrotérmal y b) curvas de P vs T de diferentes sustancias (datos tomados de: Dean 1999, Lide 2005).

$$P(atm) = 2.928 \times 10^{-12} [T(^{\circ}C)]^{5.767} \dots\dots\dots(5.1)$$

Empleando esta autoclave, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> a temperaturas de trabajo de 127, 148, 167, 182, 200 y 210 °C.

En la Figura 5.10 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas en la autoclave a temperaturas de 127, 148, 167, 182, 200 y 210 °C. Para temperaturas inferiores a 200 °C se encontraron fases anatasa (PDF #21-1272) y brookita (PDF #29-1360) mientras que para temperaturas iguales o mayores a 200 °C únicamente se obtuvo la fase anatasa. Para todas las temperaturas, la fase cristalina predominante fue la anatasa cuyo pico de mayor intensidad corresponde al plano (101). Se observa que el pico de difracción (101) se hizo más estrecho conforme la temperatura de síntesis aumentó, lo que indica un crecimiento del tamaño de cristal. El tamaño de

crystal  $t$  (nm) de las nanopartículas de anatasa relacionados con sus condiciones de temperatura y presión de síntesis se describe en la tabla 5.1 donde los valores de presión se obtuvieron por medio de la Ecuación 5.1. De la tabla 5.1 es posible observar que conforme crece la temperatura se incrementa la presión dentro de la autoclave y al mismo tiempo se incrementa el tamaño de cristal  $t$  (nm).



**Figura 5.10** Patrones de difracción de rayos X de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en función de la temperatura de síntesis

Sin embargo, de la figura 5.11 se observa que la relación entre el tamaño de cristal y la presión no es lineal, lo cual es un resultado muy importante, y que significa que la presión en la autoclave es una variable experimental que delimita el tamaño del cristal y su configuración geométrica, y que impide que exista una agregación mayor de nanopartículas como se verá en los resultados de microscopía electrónica. La Figura 5.11 también muestra un ajuste alométrico (línea negra discontinua) al tamaño de cristal  $t$  (nm) representado por la Ecuación 5.2.

Estos resultados indicaron un crecimiento pequeño de nanopartículas en función de la presión dentro de la autoclave, donde el tamaño de cristal más pequeño obtenido fue de 9 nm a 4 atm (127 °C) mientras que el más grande obtenido de 13.8 nm a 71 atm (210 °C).

Temperatura de síntesis (°C)	Presión de síntesis, ajuste alométrico (atm)	Tamaño de cristal <i>t</i> (nm) de la anatasa
127	4	9
148	9.5	9.5
167	19.5	10
182	31.7	12
200	54	12
210	71	13.8

Tabla 5.1 Tamaño de cristal de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fase anatasa de acuerdo a las condiciones de síntesis (temperatura y presión de la autoclave)

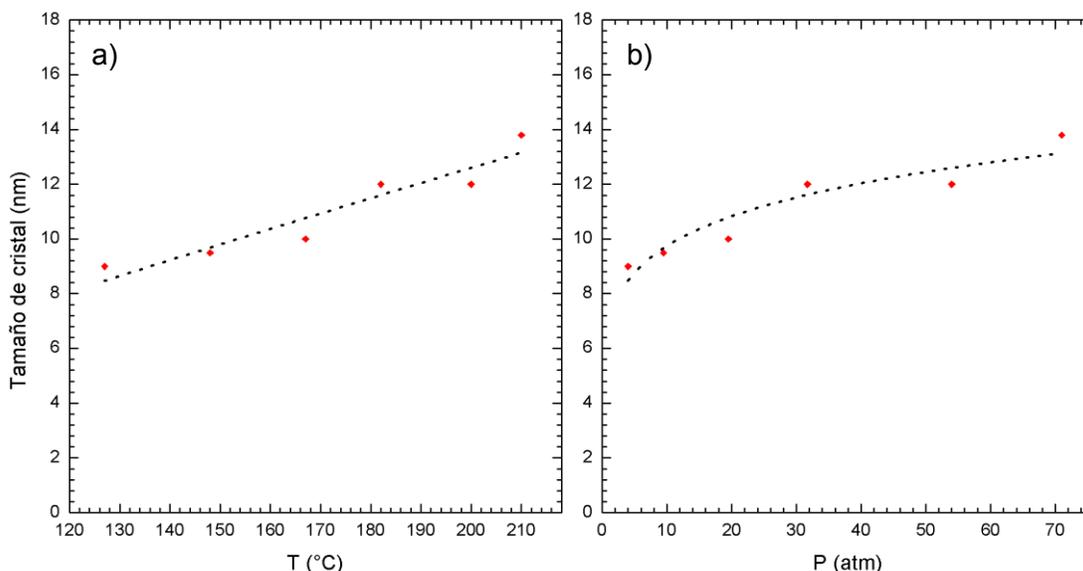


Figura 5.11 Comportamiento del tamaño de cristal de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fase anatasa de acuerdo a las condiciones de síntesis: a) temperatura de síntesis y, b) presión de síntesis.

$$t(nm) = 6.865[P(atm)]^{0.152} \dots\dots\dots(5.2)$$

#### 5.4 Análisis de películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>

Utilizando las nanopartículas analizadas en la sección 5.3, se fabricaron pastas para impresión serigráfica de TiO<sub>2</sub><sup>m</sup>. Estas pastas fueron etiquetadas de acuerdo a su temperatura de síntesis como: A127, A148, A167, A182, A200 y A210 donde el número a la derecha de esta notación representa la temperatura en la autoclave. Como se explicó en la sección 4.4 del capítulo 4, después de la impresión serigráfica sobre los sustratos de

vidrio o  $\text{SnO}_2\text{:F/TiO}_2^b$ , las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  se trataron térmicamente a  $530^\circ\text{C}$ . La Figura 5.12 muestra los patrones de difracción de rayos X de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  fabricadas con dichas pastas de donde se puede observar que la fase cristalina anatasa se mantuvo en todos los casos, y que una fase adicional de  $\text{TiO}_2$  identificada por el PDF #21-1236 con reflejos (111) y (112) estuvo presente en las muestras fabricadas con pastas A127, A148, A167 y A182, aunque dicha fase desaparece a temperaturas de síntesis iguales o mayores a  $200^\circ\text{C}$ . Para su uso en celdas solares tipo DSSC, la película mesoporosa  $\text{TiO}_2$  se deposita sobre el OCT recubierto con la película compacta de  $\text{TiO}_2$  para crear la unión  $\text{SnO}_2\text{:F/TiO}_2^b/\text{TiO}_2^m$ .

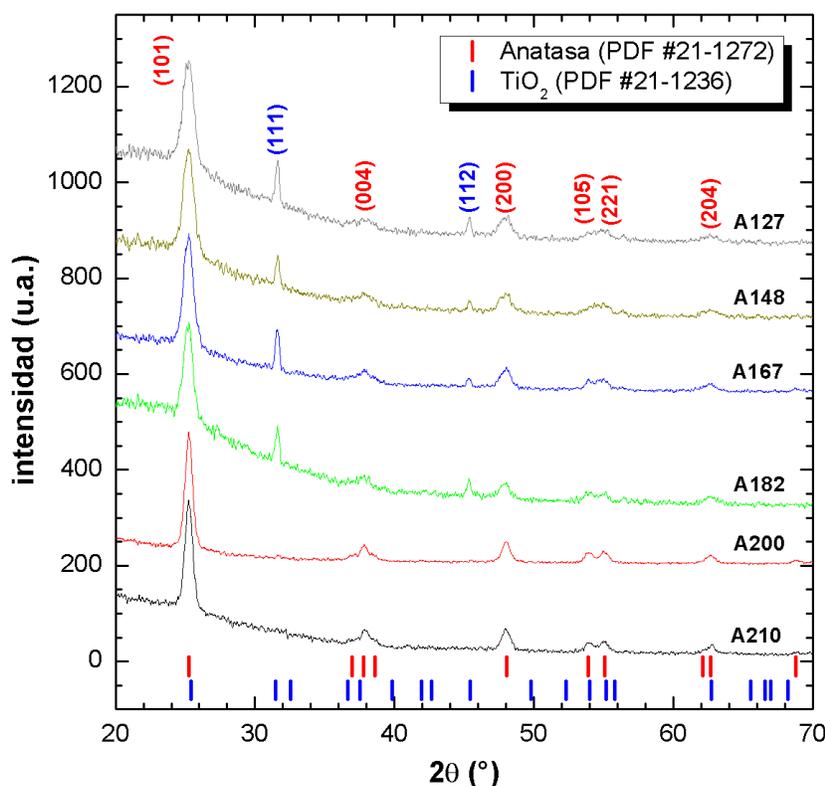
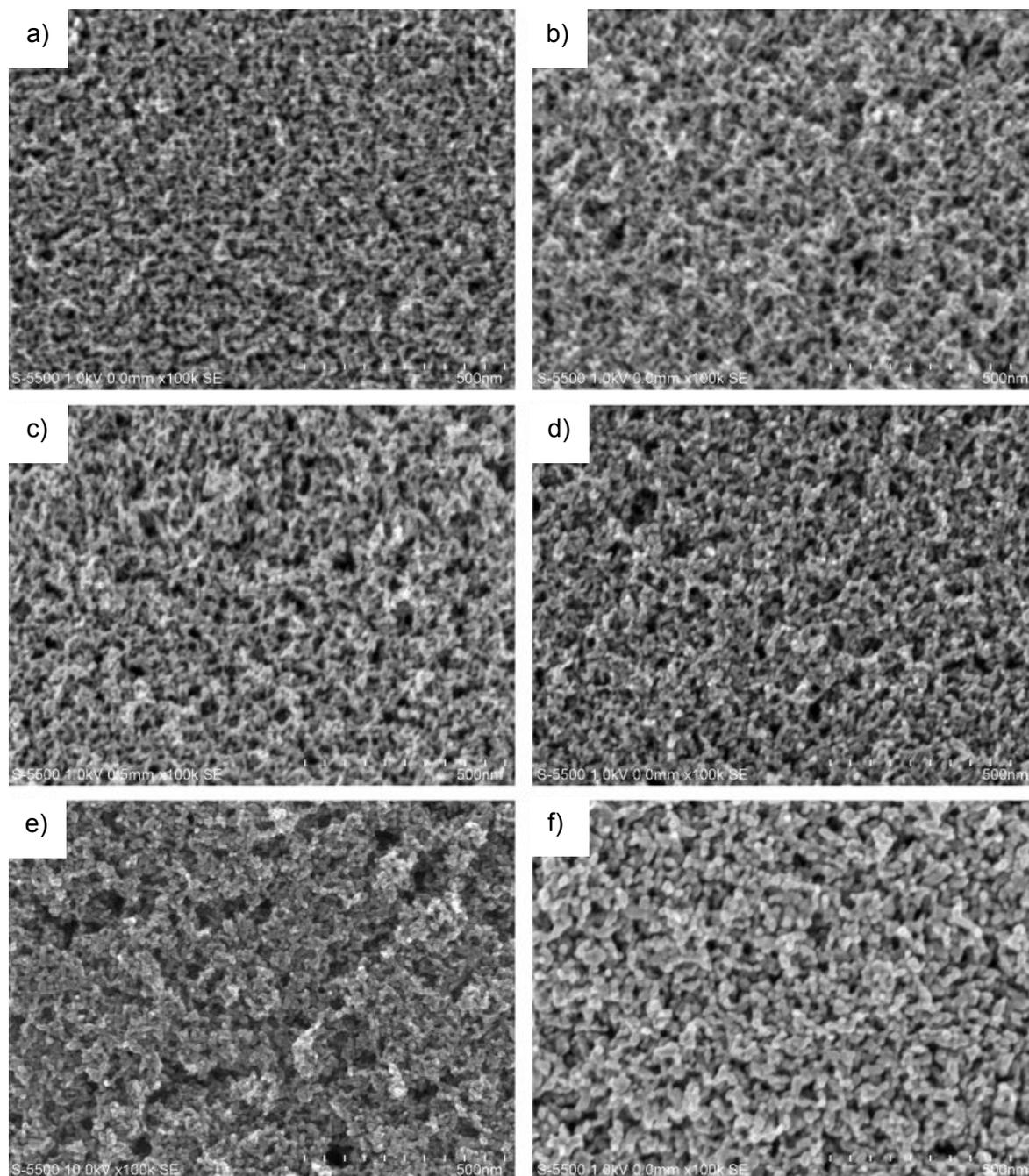


Figura 5.12 Patrones de difracción de rayos X de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio

En la figura 5.13 se puede observar la morfología superficial obtenida por microscopía electrónica de barrido en FE-SEM operado a 1kV de aceleración y 100k de magnificación de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  fabricadas con las pastas serigráficas y tratadas térmicamente en aire a  $530^\circ\text{C}$ . Para la muestra A127 se observa una película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  con cristales poco agregados y con poros de un tamaño promedio de 23.96 nm, mientras que para la muestra A210 se observa que el tamaño de cristal se ha

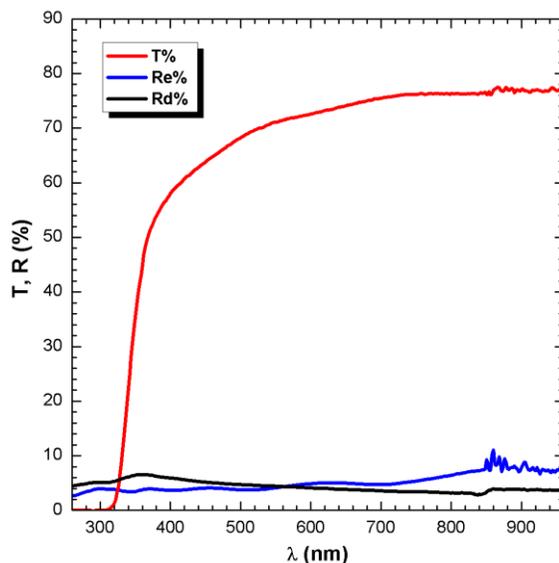
incrementado, se han agregado algunas partículas de  $\text{TiO}_2$  y el tamaño de poro promedio no cambia significativamente.



**Figura 5.13** Imágenes en FE-SEM de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre vidrio con diferentes pastas para serigrafía: a) A127, b) A148, c) A167, d) A182, e) A200 y f) A210. Magnificación de 100k a 1kV de aceleración.

Por medio del software QUARTZ PCI integrado en el equipo FE SEM S-5500 fue posible obtener una distribución de tamaño de poro de cada película mesoporosa y una estimación aproximada del tamaño de cristal de las mismas, cuyos valores se enlistaron en la tabla 5.2. Se observa que los tamaños de cristal obtenidos por medio de microscopía electrónica en películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  fueron ligeramente mayores que los obtenidos por medio de difracción de rayos X aunque la tendencia de crecimiento del tamaño de cristal observado tanto en las imágenes de FE-SEM como en DRX fue la misma. También se observó que el tamaño de poro de cada una de películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  toma valores en el rango de 20 a 30 nm, los cuales son inferiores a 50 nm, por lo que dichas películas de  $\text{TiO}_2^m$  en efecto pueden ser consideradas como mesoporosas según las normas de la IUPAC [McCusker – et ál. 2001].

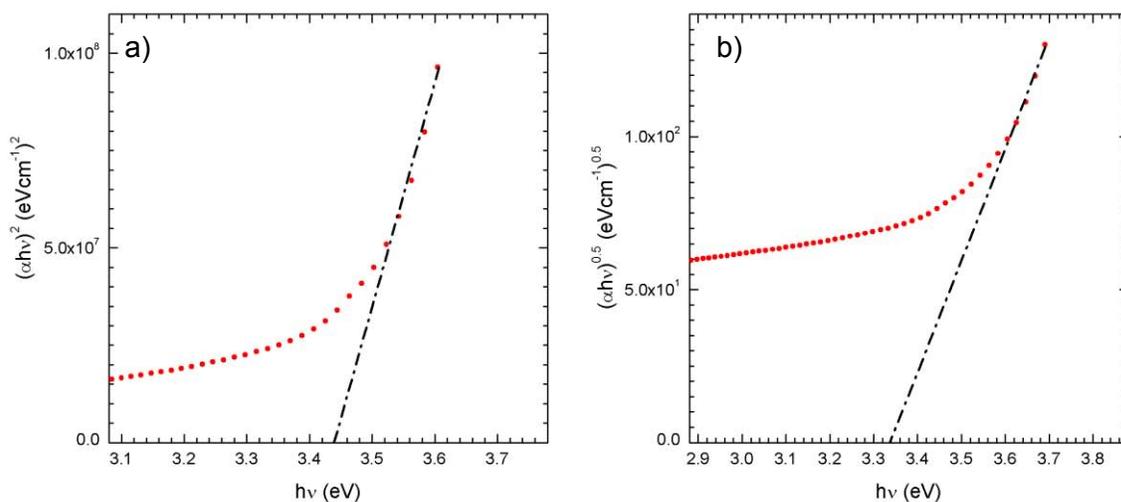
En la Figura 5.14 se muestran las curvas de transmitancia ( $T\%$ ) y reflectancia óptica ( $Re\%$  y  $Rd\%$ ) de la película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio fabricada con la pasta A200. En la misma figura se puede observar que, en el rango de los 260 a los 960 nm, su  $T\% < 78\%$ , mientras que  $Re\% < 12\%$  y  $Rd\% < 8\%$ , siendo que esta última incrementa su magnitud ligeramente conforme se acerca al rango UV.



**Figura 5.14** Curvas de transmitancia y reflectancia de la película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio fabricada con la pasta A200

Con los datos de transmitancia y reflectancia óptica de cada una de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  fabricadas con las diferentes pastas y con un espesor promedio de 600 nm (ver anexo A), se determinó el coeficiente de absorción, de acuerdo a la Ecuación

4.7 del capítulo 4. Posteriormente y con el propósito de determinar los valores aproximados de la banda prohibida de energía directa e indirecta de las muestras A127 a A210, se graficaron las curvas  $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$  y  $h\nu \sim (\alpha h\nu)^{0.5}$  respectivamente, de acuerdo al procedimiento explicado en el capítulo 4.9.3 [Tauc 1970]. En la figura 5.15 se muestran los valores de banda prohibida a) directa (3.44 eV) e b) indirecta (3.34 eV) de la película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fabricada con la pasta A200. Los valores de banda prohibida directa e indirecta con respecto al tamaño de cristal de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> fueron enlistados en la Tabla 5.2.



**Figura 5.15** Gráficas  $h\nu \sim (\alpha h\nu)^2$  y  $h\nu \sim (\alpha h\nu)^{0.5}$  para determinación de valores de banda prohibida de energía a) directa (3.44 eV) e b) indirecta (3.34 eV) de la película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fabricada con la pasta A200.

Utilizando los datos de la Tabla 5.2, en la Figura 5.16 se grafican el comportamiento de la banda prohibida de energía con el tamaño de cristal; los puntos azules corresponden a valores de banda prohibida directa y los rojos a la banda prohibida indirecta. Se observa que para tamaños de cristal menores a 11.8 nm ambas bandas prohibidas de energía crecen abruptamente. Lo cual corresponde a un efecto cuántico al disminuir el tamaño de cristal, tal como se explicó en la sección 2.1 del capítulo 2. Las bandas prohibidas directa e indirecta de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> alcanzan valores de  $E_g^{\text{dir}} = 3.69$  eV y  $E_g^{\text{ind}} = 3.52$  eV. Para tamaños de cristal mayores a 11.8 nm el valor de la banda prohibida directa  $E_g^{\text{dir}}$  e indirecta  $E_g^{\text{ind}}$  tiende a 3.44 eV y a 3.34 eV, respectivamente.

Muestra	Temperatura de síntesis en autoclave (°C)	Presión de síntesis en autoclave (atm)	Tamaño de cristal t (nm), DRX	Tamaño promedio de cristal t (nm), FE-SEM	Tamaño promedio de poro (nm), FE-SEM	Banda prohibida directa (eV)	Banda prohibida indirecta (eV)
A127	127	4	10.8	12.37	23.96	3.69	3.52
A148	148	9.5	11	12.57	26.36	3.48	3.40
A167	167	19.5	11.8	13.49	25.04	3.44	3.34
A182	182	31.7	12.3	13.78	21.35	3.44	3.34
A200	200	54	12.4	13.86	23.12	3.44	3.34
A210	210	71	14.1	14.854	21.407	3.44	3.34

Tabla 5.2 Distribución del tamaño de cristal y poro de acuerdo a la pasta empleada para el depósito de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> y efecto en su valor de Eg

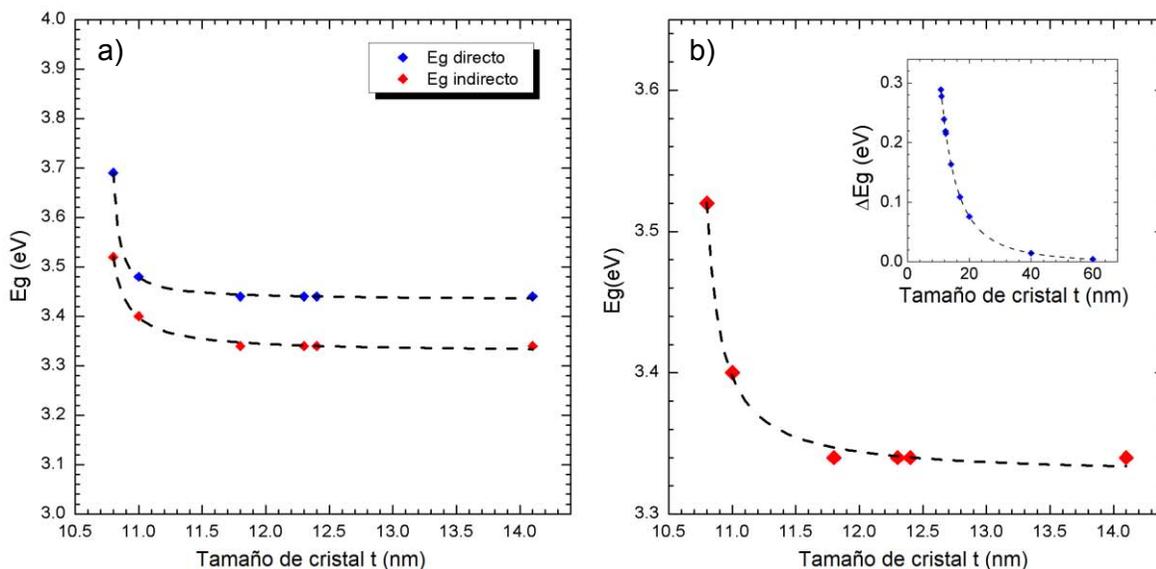


Figura 5.16 a) Gráficas  $Eg^{dir}$  vs t (puntos azules) e  $Eg^{ind}$  vs t (puntos rojos) de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>. b) acercamiento de la grafica  $Eg^{ind}$  vs t (puntos rojos). Inserto en la Fig. 5.16b), cambio en  $Eg^{ind}$  del TiO<sub>2</sub> con respecto a t de acuerdo a la Ecuación 5.3.

El TiO<sub>2</sub> en su fase cristalina anatasa posee una banda de energía prohibida indirecta  $Eg^{ind} = 3.2$  eV [Jiménez – Gelover 2007], lo cual contrasta un poco con los resultados anteriormente encontrados. Esto será en breve explicado. El efecto cuántico encontrado

en el comportamiento de banda prohibida con el tamaño de cristal  $t$  del semiconductor mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  puede ser representado a través de la ecuación (2.1) del capítulo 2 re-escrita en la siguiente forma al considerar que  $r = t/2$  [Brus 1986].

$$\Delta E_g(eV) = E_g(eV) - E_g^b = \frac{2h^2}{t^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{3.6e^2}{t\varepsilon} \quad \dots\dots\dots(5.3)$$

Tomando en consideración una fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$  y los valores numéricos de las magnitudes expresadas en la Ecuación 5.3, esto es,  $h = 4.14 \times 10^{-15} (\text{eV}\cdot\text{s})$ ,  $e^2 = (1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2$ , y  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} (\text{kg})$ ,  $m_e^* = 0.8m_e$ ,  $m_h^* = 0.2m_e$ , y  $\varepsilon = 180$ ,  $E_g^b = 3.2 \text{ eV}$ , y el tamaño de cristal  $t$  como lo indicado en la Tabla 5.2 (valores por DRX), en el inserto de la figura 5.16b se bosqueja el corrimiento en energía que la banda de energía prohibida indirecta experimenta con la disminución de su tamaño de cristal. En total se registra un ensanchamiento promedio de la banda de energía prohibida de 0.12 eV con relación a su valor de bulto cuando el tamaño de cristal disminuye de 12.4 a 10.8 nm. El corrimiento en energía  $\Delta E_g(eV)$  que experimenta la banda prohibida de energía con relación a su valor de bulto  $E_g^b$  cuando decrece el tamaño de cristal ya ha sido reportado en nanocristales de rutilo, anatasa, oro, etc. [Anpo – et ál. 1987]. La pequeña diferencia en el valor de banda prohibida encontrada en las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  con la reportada en la literatura ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) radica en que el tamaño de cristal es todavía pequeño (14.1 nm) y que para acercarse a los valores reportados en la literatura este debe crecer.

Empleando la pasta A200, se estudió la fotosensibilidad de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  de acuerdo al procedimiento indicado por Gelover [Gelover – et ál. 2004] para muestras con 8 impresiones serigráficas (espesor promedio de 4.7  $\mu\text{m}$ , ver anexo A) bajo un incremento de horneado de 350 a 530 °C. Primeramente, la Figura 5.17a muestra las curvas de fotorrespuesta del  $\text{TiO}_2^m$ . Se observa que con relación a la corriente en oscuridad promedio de aprox.  $1 \times 10^{-10} \text{ A}$ , la corriente bajo iluminación se incrementa de  $5.74 \times 10^{-10}$  a  $7 \times 10^{-8} \text{ A}$  cuando la temperatura de tratamiento se incrementa de 350 a 400 °C, y que para temperaturas de tratamiento superiores (450 y 530°C) la corriente bajo iluminación disminuye a  $3.79 \times 10^{-8} \text{ A}$  y a  $2.25 \times 10^{-8} \text{ A}$ , respectivamente. En la Tabla 5.3 se enlistan los valores de corriente en oscuridad e iluminación de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ , así como su fotosensibilidad  $S = (I_{ilum} - I_{osc})/I_{osc}$  para cada una de las

temperaturas de tratamiento indicadas. La figura 5.17b se muestra una gráfica de la fotosensibilidad de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> en función de la temperatura de tratamiento. Se observa un valor máximo de fotosensibilidad  $S = 7.25 \times 10^2$  para una temperatura de tratamiento de 400 °C.

T (°C)	Corriente en oscuridad promedio, $I_{osc}$ (A)	Corriente en iluminación promedio, $I_{ilum}$ (A)	Fotosensibilidad, S
350	$1.62 \times 10^{-10}$	$5.74 \times 10^{-10}$	$2.54 \times 10^0$
400	$9.79 \times 10^{-11}$	$7.11 \times 10^{-8}$	$7.25 \times 10^2$
450	$1.51 \times 10^{-10}$	$3.79 \times 10^{-8}$	$2.50 \times 10^2$
530	$8.15 \times 10^{-11}$	$2.25 \times 10^{-8}$	$2.75 \times 10^2$

Tabla 5.3 Corrientes en oscuridad y bajo iluminación promedio y, fotosensibilidad de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio fabricadas con la pasta A200 con respecto a su temperatura de horneado

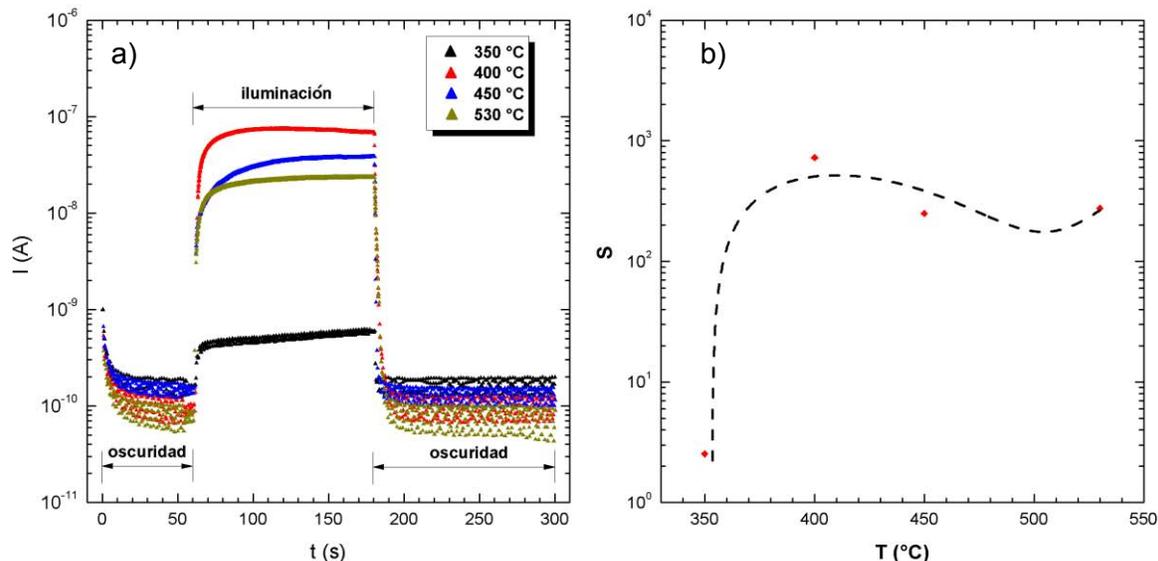


Figura 5.17 a) Curvas de fotorrespuesta y b) fotosensibilidad de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> con respecto a su temperatura de horneado

### 5.5 Los colorantes N719, ácido carmínico y carmín

Como se mencionó en el capítulo 4, las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> fueron sensibilizadas por inmersión en una solución 0.5 mM de colorante (N719, ácido carmínico ó carmín) por 20 horas. En la Figura 5.18 se muestran las curvas de absorbancia del colorante de rutenio N719 comparado con el ácido carmínico y el carmín. El rango de

absorción de los mismos se consideró de los 350 a los 780 nm debido a que los fotones con valores de  $\lambda$  menores a 350 nm son absorbidos por el  $\text{SnO}_2\text{:F}$  y el  $\text{TiO}_2$  cuando estos colorantes son empleados en una estructura del tipo  $\text{SnO}_2\text{:F} / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m / \text{colorante}$ . Por otra parte, el colorante N719 absorbe por debajo de los 740 nm, mientras que el ácido carmínico y el carmín absorben por debajo de los 610 nm. En la misma figura se observa que el primero posee dos máximos de absorción en la región visible del espectro (aprox. en 390 y 540 nm), además de que su región de absorción es mucho mayor que la del ácido carmínico y el carmín. El ácido carmínico solo presenta un máximo de absorción en la región visible (aprox. en 500 nm). Por otra parte, el carmín también posee dos máximos de absorción en la región visible (aprox. en 520 y 560 nm), sin embargo también posee el menor nivel de absorbancia de los tres. Si se integra la curva de absorbancia, se encuentra una relación aproximada de intensidad de colorantes en el siguiente orden: carmín (7%) < ácido carmínico (40%) < N719 (100%). Esta relación de intensidades de absorbancia de la radiación electromagnética debe de afectar el desempeño de las celdas solares tipo DSSC.

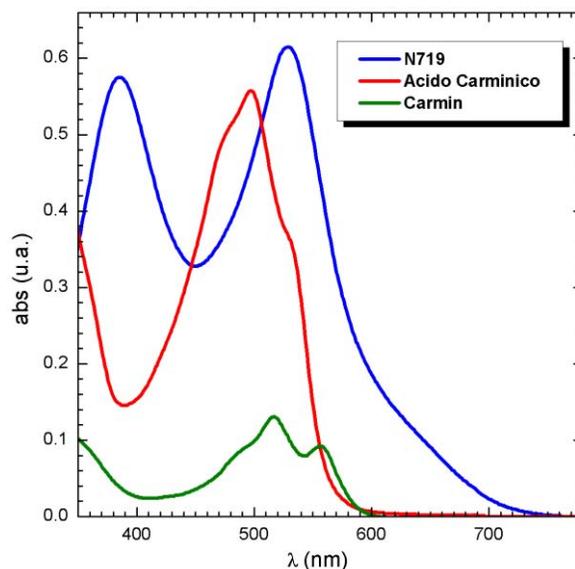


Figura 5.18 Curvas de absorción de los colorantes N719, ácido carmínico y carmín.

### 5.6 El electrolito

Como se mencionó en el capítulo 4, la solución electrolítica se prepara utilizando 0.6 M de 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 0.1 M de yoduro de litio (LiI), 0.1 M de tiocianato de guanidina (GuSCN), 0.5 M de 4-tertbutilpiridina (TBP) y 0.05 M de yodo ( $\text{I}_2$ )

en una mezcla del 85% de acetonitrilo y 15% de valeritrilo. En la Figura 5.19 se observa que este electrolito empieza absorber la radiación electromagnética a partir de los 490 nm, asimismo se observa una intensidad de absorbancia máxima alrededor de los 365 nm [Park – et ál. 2008] (ver sección 5.1). Comparando las figuras 5.18 y 5.19 se encuentra que el valor máximo de absorbancia del electrolito (2.6 unidades de absorbancia) sobrepasa por un factor de aprox. 4 veces a los correspondientes en N719 y ácido carmínico (aprox. 0.6 unidades de absorbancia) lo cual también debe de afectar el desempeño de las celdas solares tipo DSSC.

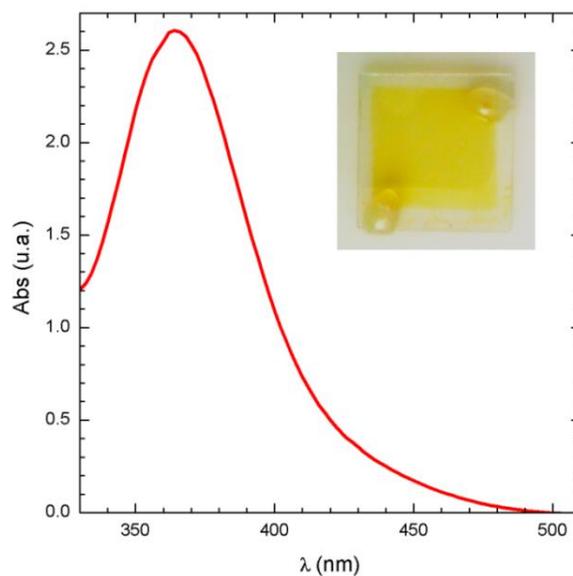


Figura 5.19 Curva de absorción de electrolito empleado y arreglo experimental para su medición

### 5.7 Caracterización del contraelectrodo de Pt/SnO<sub>2</sub>:F

En la Figura 5.20 se muestran las imágenes en FE-SEM del contraelectrodo a) sin y b) con capa catalizadora de platino sobre el SnO<sub>2</sub>:F. Claramente se observa que la capa de Pt modifica y suaviza la estructura superficial SnO<sub>2</sub>:F. Con el propósito de verificar la presencia de platino en la unión SnO<sub>2</sub>:F/Pt, se realizó una medición de EDS tanto al sustrato de SnO<sub>2</sub>:F como al contraelectrodo SnO<sub>2</sub>:F/Pt, como se muestra en las figuras 5.21 y 5.22, encontrando que al comparar ambos espectros, la línea de platino en el segundo espectro EDS los 2 y 9.4 keV es muy evidente, lo cual confirma su presencia en el contraelectrodo SnO<sub>2</sub>:F/Pt. En ambas mediciones se observó la presencia de estaño (Sn), oxígeno (O) y flúor (F), elementos pertenecientes al SnO<sub>2</sub>:F. El platino (Pt) presentó una concentración del 4.29% cuando se normalizó la detección únicamente a Sn, O, F y Pt. Adicionalmente, utilizando la técnica de EDS en la muestra de SnO<sub>2</sub>:F se observaron

## Capítulo 5. Resultados y discusión de componentes de una celda solar tipo DSSC

impurezas de sodio, cloro y nitrógeno en concentraciones en peso (wt%) menores al 1% mientras que en la película de Pt/SnO<sub>2</sub>:F dichas impurezas no se observaron.

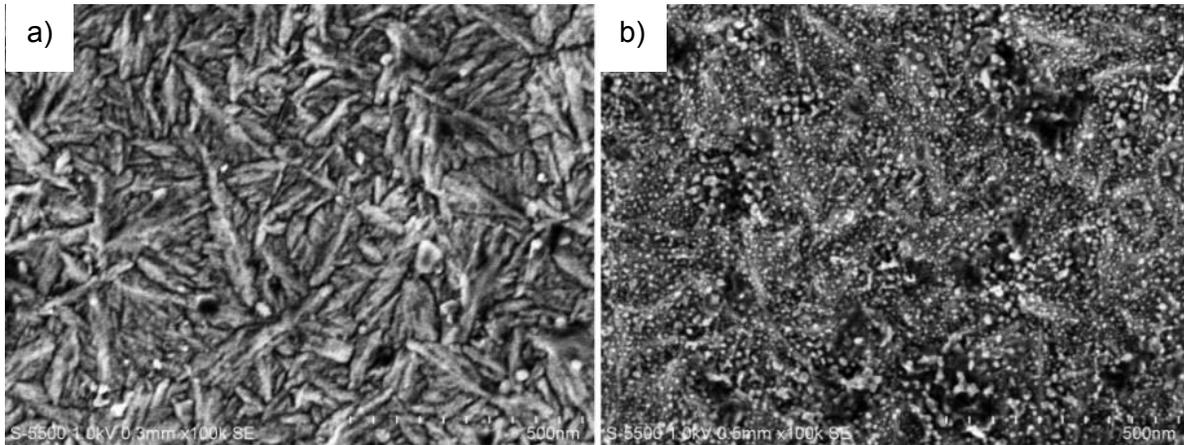


Figura 5.20 Fotografías del contraelectrodo en FE-SEM: a) SnO<sub>2</sub>:F solo y, b) SnO<sub>2</sub>:F con capa de platino

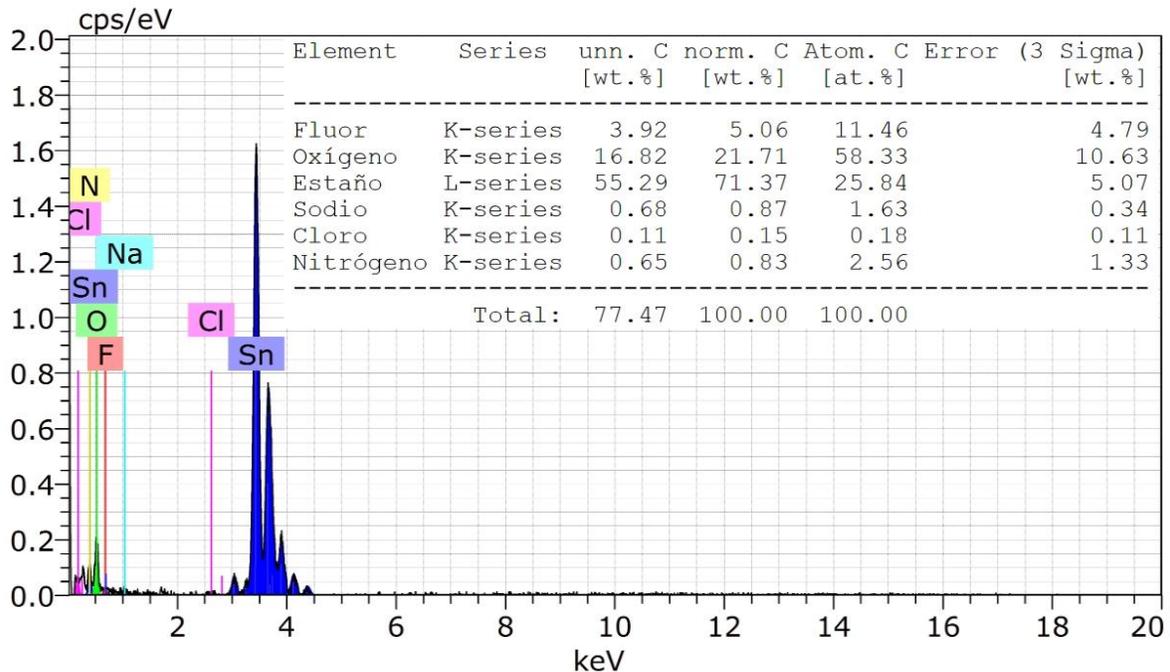


Figura 5.21 Resultados en EDS del contraelectrodo sin capa catalizadora de platino (FTO solo)

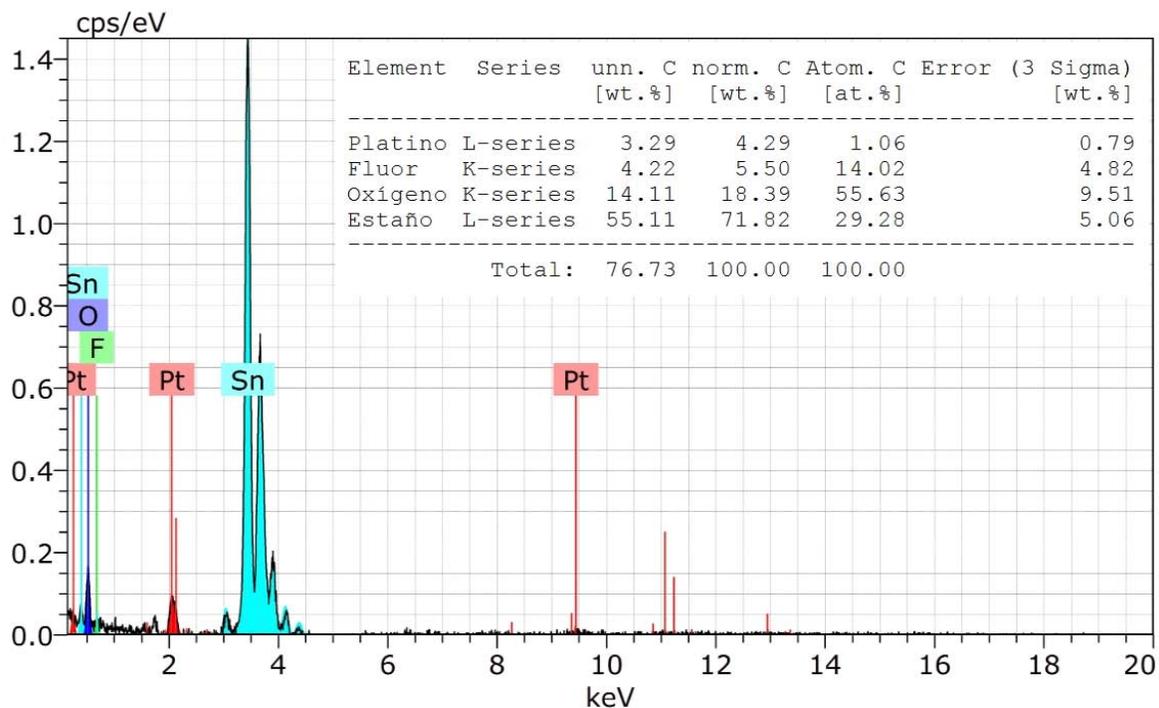


Figura 5.22 Resultados en EDS del contraelectrodo con capa catalizadora de platino sobre un sustrato de FTO (SnO<sub>2</sub>:F)

### Referencias

- [1] Park, Jong Hyeok; Jun, Yongseok; Yun, Ho-Gyeong; Lee, Seung-Yup; Kang, Man Gu. Fabrication of an Efficient Dye-Sensitized Solar Cell with Stainless Steel Substrate. Journal of The Electrochemical Society, 2008, vol. 155, no 7, p. F145 – F149.
- [2] Licari, James J.; Enlow, Leonard R. Hybrid Microcircuit Technology Handbook. Materials, processes, design, testing and production. Noyes Publications, 1998
- [3] Delahoy, Alan E.; Guo, Sheyu. Transparent conducting oxides for photovoltaics. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [4] Allendorf, Mark Donald; Bernard, Claude. Chemical Vapor Deposition: Proceedings of the Fourteenth International Conference and EUROCVI-11. The Electrochemical Society, 1997
- [5] Tauc, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. Materials Research Bulletin, 1970, vol. 5, no. 8, p. 721 – 730.
- [6] Banerjee, S.; Gopal, Judy; Muraleedharan, P.; Tyagi, A.K.; Raj, Baldev. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. Current Science, 2006, vol. 90, no 10, p. 1378 – 1383.
- [7] Lide, David R. Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2005.
- [8] Dean, John A. Lange's handbook of chemistry. McGraw-Hill, 1999.
- [9] McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). Pure and Applied Chemistry, 2001, vol. 73, no 2, p. 381 – 394.
- [10] Jiménez, A.; Gelover, S. Structural and optoelectronic characterization of TiO<sub>2</sub> films prepared using the sol-gel technique. Semiconductor Science and Technology, 2007, vol. 22, no. 7, p. 709 – 716.
- [11] Brus, Louis. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. The Journal of Physical Chemistry, 1986, vol. 90, no. 12, p. 2555 – 2560.
- [12] Anpo, Masakazu; Shima, Takahito; Kodama, Sukeya; Kubokawa, Yukata. Photocatalytic Hydrogenation of CH<sub>3</sub>CCH with H<sub>2</sub>O on Small-Particle TiO<sub>2</sub>: Size Quantization Effects and Reaction Intermediates. The Journal of Physical Chemistry, 1987, Vol. 91, No. 16, p. 4305 – 4310.
- [13] Gelover, Silvia; Mondragón, Pedro; Jiménez, Antonio. Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, vol. 165, no 1, p. 241 – 246.

# **Capítulo 6. Resultados y análisis en celdas solares tipo DSSC**

- página intencionalmente en blanco -

### 6.1 Resultados en celdas solares tipo DSSC con colorante N719

#### 6.1.1 El OCT de SnO<sub>2</sub>:F en la celda solar tipo DSSC

Con el propósito de comparar el desempeño de los óxidos conductores transparentes de SnO<sub>2</sub>:F fabricados en el presente trabajo y los adquiridos de manera comercial (TEC15), en la configuración general de celdas solares tipo DSSC (Electrodo activo / Electrolito / contraelectrodo) se desarrollaron de manera específica los electrodos activos (SnO<sub>2</sub>:F / TiO<sub>2</sub><sup>b</sup> / TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> / N719) y los contraelectrodos (Pt / SnO<sub>2</sub>:F), que son los componentes en los que se integra a los óxidos conductores transparentes, manteniendo constantes en la estructura de la celda solar tipo DSSC a la capa compacta (TiO<sub>2</sub><sup>b</sup>), a la capa mesoporosa (TiO<sub>2</sub><sup>m</sup>), al colorante (N719), al electrolito (I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>) y a la capa catalizadora (Pt). Considerando la estructura de las celdas solares tipo DSSC arriba mencionada, en específico se fabricaron celdas solares tipo DSSC con dos estructuras:

a) SnO<sub>2</sub>:F – 16 Ω/□ / TiO<sub>2</sub><sup>b</sup> / TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> / N719 / (I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>) / Pt / SnO<sub>2</sub>:F - 8 Ω/□.

b) TEC15 – 15 Ω/□ / TiO<sub>2</sub><sup>b</sup> / TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> / N719 / (I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>) / Pt / TEC15 - 15 Ω/□.

La estructura del inciso a) toma en cuenta las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de SnO<sub>2</sub>:F fabricadas en el presente trabajo (SnO<sub>2</sub>:F de 16 Ω/□ y 8 Ω/□) mientras que el inciso b) toma en cuenta las del OCT TEC15 (SnO<sub>2</sub>:F de 15 Ω/□) adquirido de manera comercial. De acuerdo al procedimiento de ensamblado de celdas solares tipo DSSC descrito en el capítulo 4, se fabricaron las celdas solares descritas en los incisos a) y b) con el propósito de conocer el efecto que los óxidos conductores transparentes de SnO<sub>2</sub>:F de 16 Ω/□, 8 Ω/□ y TEC15 (15 Ω/□) tienen sobre los parámetros experimentales V<sub>OC</sub>, J<sub>SC</sub>, FF y η% que describen su comportamiento.

En la Tabla 6.1 se enlistan las condiciones experimentales empleadas para la fabricación de las celdas solares tipo DSSC, donde la capa compacta de TiO<sub>2</sub> fue depositada por la técnica sol-gel (4 inmersiones) mientras que la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue depositada por la técnica de serigrafía a partir de la pasta A200. Se depositaron 8 impresiones serigráficas de TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> las cuales acumularon un espesor promedio de 4.7 μm para la película tratada térmicamente en aire a 530 °C. La capa mesoporosa en ambos casos a) y b) fue sensibilizada con el colorante N719 de acuerdo al procedimiento indicado en la sección 4.5 del capítulo 4. Para ambas celdas descritas en los incisos a) y b), se utilizó el electrolito I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>. En la Tabla 6.1 se enlistan los mejores valores de V<sub>OC</sub>, J<sub>SC</sub>, FF y η%

## Capítulo 6. Resultados y análisis en celdas solares tipo DSSC

obtenidos en las celdas solares tipo DSSC, mientras que en la Figura 6.1 se muestran sus curvas  $I$ - $V$  obtenidas bajo las condiciones experimentales arriba indicadas. En el anexo B se pueden consultar los parámetros experimentales obtenidos por cada una de las celdas solares tipo DSSC fabricadas durante este trabajo.

Electrodo activo	Contraelectrodo	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	FF	$\eta\%$
$\text{SnO}_2\text{:F} - 16 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$ (A200, $4.7 \mu\text{m}$ , $530 \text{ }^\circ\text{C}$ ) / N719	Pt / $\text{SnO}_2\text{:F} - 8 \Omega/\square$	0.71	10.48	0.56	4.18
TEC15 / $\text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$ (A200, $4.7 \mu\text{m}$ , $530 \text{ }^\circ\text{C}$ ) / N719	Pt / TEC15	0.66	10.30	0.66	4.51

Tabla 6.1 Condiciones y parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con sustratos de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  fabricados por rocío pirolítico ultrasónico (FTO 16 –  $8 \Omega/\square$ ) y comerciales (TEC15)

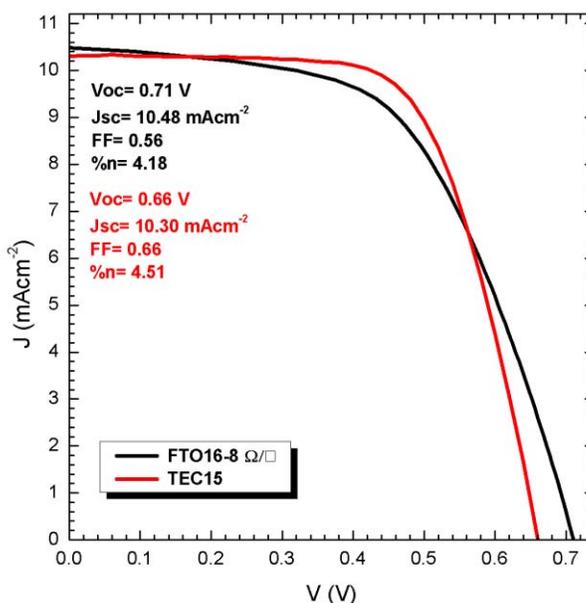


Figura 6.1 Comparación de las curvas  $I$ - $V$  de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con sustratos de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  fabricados por rocío pirolítico ultrasónico (FTO16 –  $8 \Omega/\square$ ) y comerciales (TEC15)

a) De la Tabla 6.1 y Figura 6.1 se observa que el voltaje de circuito abierto  $V_{OC}$  de la celda solar tipo DSSC que utiliza el  $\text{SnO}_2\text{:F}$  fabricado en el presente trabajo ( $\text{SnO}_2\text{:F} 16 - 8 \Omega/\square$ ) es ligeramente mayor ( $V_{OC} = 0.71 \text{ V}$ ) que el correspondiente a la celda solar que utiliza el OCT comercial TEC15 ( $V_{OC} = 0.66 \text{ V}$ ). Este incremento de  $V_{OC}$  se atribuye a la diferencia de funciones de trabajo entre  $\text{SnO}_2\text{:F} - 16 \Omega/\square$  y  $\text{SnO}_2\text{:F} - 8 \Omega/\square$  [Cahen – et ál. 2000].

b) Se observa que la densidad de corriente de corto circuito es aprox. la misma por rocío pirolítico ultrasónico y TEC15,  $J_{SC} = 10.48$  y  $10.30 \text{ mAcm}^{-2}$ , respectivamente. Sin embargo, las celdas solares tipo DSSC fabricadas con el OCT comercial TEC15 mostraron un factor de llenado ( $FF = 0.66$ ) y una eficiencia ( $\eta\% = 4.51\%$ ) ligeramente mayores a los correspondientes en celdas solares en las que se utilizó el OCT preparado por rocío pirolítico ultrasónico ( $FF = 0.56$  y  $\eta\% = 4.18\%$ ). Este decremento de  $FF$  y  $\eta\%$  se atribuye a un mayor valor de resistencia interna en serie ( $R_s$ ) de las celdas con la estructura  $\text{SnO}_2:\text{F} - 16 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m / \text{N719} / (\text{I}^- / \text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{SnO}_2:\text{F} - 8 \Omega/\square$  debido a la presencia de “pinholes” en la superficie de las películas de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  fabricadas por rocío pirolítico ultrasónico.

Debido a estos resultados ligeramente mejores, en los experimentos subsecuentes se utilizó al TEC15 como sustrato conductor transparente. No obstante se considera que los óxidos conductores transparentes  $\text{SnO}_2:\text{F} - 16 \Omega/\square$  y  $\text{SnO}_2:\text{F} - 8 \Omega/\square$  preparados por rocío pirolítico ultrasónico tienen mucho potencial de ser utilizados en celdas solares tipo DSSC para lo cual se debe mejorar el proceso de síntesis con los objetivos siguientes:

- a) Eliminar los “pinholes” del OCT de  $\text{SnO}_2:\text{F}$
- b) Mejorar las propiedades ópticas (transmitancia y reflectancia) del OCT de  $\text{SnO}_2:\text{F}$

De acuerdo a los resultados obtenidos, se considera que superando estos inconvenientes es posible igualar y hasta superar el desempeño del OCT comercial TEC15 en la fabricación de celdas solares tipo DSSC.

### **6.1.2 Efecto del tratamiento térmico de la capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$ sobre el desempeño de la celda solar tipo DSSC**

La temperatura de tratamiento de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor tipo-n juega un papel fundamental sobre el desempeño de la celda solar tipo DSSC. Para ello, la unión  $\text{TEC15}/\text{TiO}_2^b/\text{TiO}_2^m$  preparada con una capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  con un espesor promedio de  $4.7 \mu\text{m}$ , obtenido mediante 8 impresiones serigráficas de la pasta A200, se sometió a diferentes tratamientos térmicos en aire cuyas temperaturas de horneado varían de los  $350$  a los  $530 \text{ }^\circ\text{C}$ . Después se ensamblaron celdas solares tipo DSSC con una estructura de capas del tipo  $\text{TEC15} - 15 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m / \text{N719} / (\text{I}^- / \text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{TEC15} - 15 \Omega/\square$  correspondientes a cada una de las temperaturas de tratamiento de la unión. En la Tabla 6.2 se describe el efecto que dicho tratamiento tiene sobre cada uno de

## Capítulo 6. Resultados y análisis en celdas solares tipo DSSC

los parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$  de las mejores celdas solares tipo DSSC fabricadas (ver anexo B). La Figura 6.2 muestra la gráficas de dichos parámetros en función de la temperatura de tratamiento de la unión  $TEC15 / TiO_2^b / TiO_2^m$ .

Temperatura de horneado ( $^{\circ}C$ )	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $mAcm^{-2}$ )	$FF$	$\eta\%$
350	0.67	6.53	0.72	3.16
400	0.66	9.38	0.69	4.31
450	0.68	9.73	0.67	4.45
530	0.66	10.30	0.66	4.51

**Tabla 6.2** Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC de acuerdo a la temperatura de horneado de la capa mesoporosa de  $TiO_2$

De la Figura 6.2 se observa que el voltaje de circuito abierto  $V_{OC}$  se mantuvo prácticamente constante (entre 0.66 y 0.68 V) al incrementar la temperatura de horneado de la unión  $TEC15 / TiO_2^b / TiO_2^m$ . En el caso de la corriente de corto circuito  $J_{SC}$ , esta se incrementa con el tratamiento de 6.53 a 10.30  $mAcm^{-2}$  conforme la temperatura de horneado de la capa mesoporosa de  $TiO_2$  se incrementa de 350 a 530  $^{\circ}C$ . Por otra parte, el factor de llenado  $FF$  disminuye de 0.72 a 0.66 conforme se incrementa la temperatura de horneado de dicha unión. Finalmente, la eficiencia de conversión  $\eta\%$  experimentó un incremento de 3.16% a 4.51%, donde aparentemente alcanza un valor de saturación, conforme se incrementa la temperatura de horneado de la unión  $TEC15 / TiO_2^b / TiO_2^m$ , hecho que es muy similar a lo reportado en la literatura [Lee – et ál. 2005].

Es importante mencionar que el comportamiento en la  $J_{SC}$  y en la  $\eta\%$  mostrado en la Figura 6.2 contrasta con los resultados de fotorrespuesta y fotosensibilidad de las películas mesoporosas de  $TiO_2$ , el cual fue reportado en la sección 5.4 del capítulo 5, donde la fotorrespuesta y la fotosensibilidad en  $TiO_2^m$  mostraron su valor óptimo a una temperatura de tratamiento de 400  $^{\circ}C$  en aire. Esta diferencia puede atribuirse a que a pesar de existir una mayor generación de portadores de carga (electrón y huecos) en las

## Capítulo 6. Resultados y análisis en celdas solares tipo DSSC

bandas de conducción y de valencia de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  horneadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (mayor fotosensibilidad), en la celda solar tipo DSSC cuando la unión  $\text{TEC15}/\text{TiO}_2^b/\text{TiO}_2^m$  es horneada a  $530\text{ }^\circ\text{C}$  se favorece el transporte del electrón proveniente del estado excitado del colorante, una vez que este ha sido inyectado a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2^m$  y que migra hacia el electrodo colector (TEC15).

En conclusión, se encuentra que para la fabricación de las celdas solares tipo DSSC la temperatura óptima de tratamiento térmico en aire de la unión  $\text{TEC15}/\text{TiO}_2^b/\text{TiO}_2^m$  es de  $530\text{ }^\circ\text{C}$ . Razón por la cual esta temperatura de tratamiento seguirá siendo utilizada para la fabricación de las siguientes celdas solares tipo DSSC.

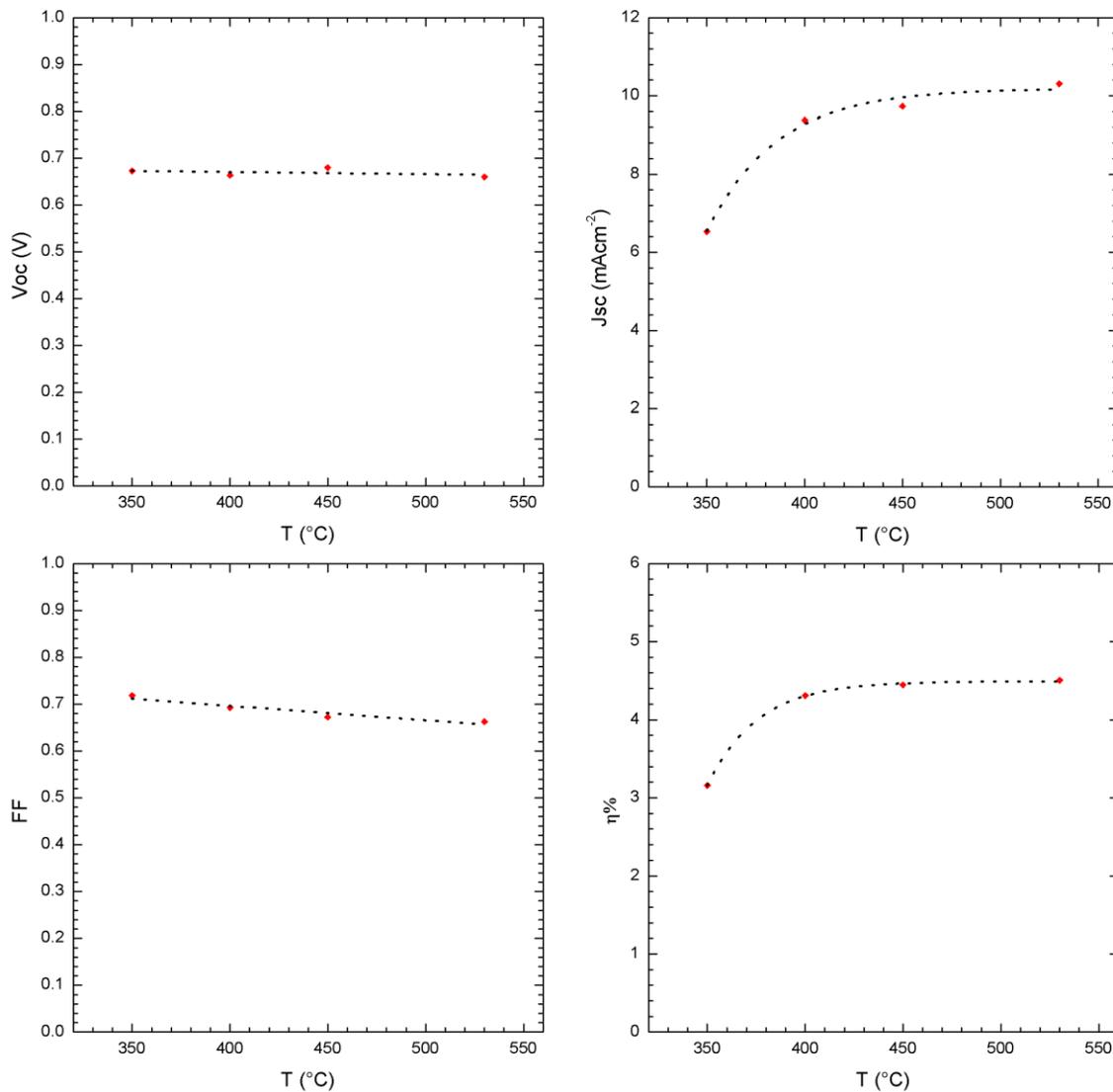


Figura 6.2 Comportamiento de los parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC de acuerdo a la temperatura de horneado de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$

### 6.1.3 Efecto del espesor de la capa de $\text{TiO}_2^m$ en la eficiencia de la celda solar tipo DSSC

El espesor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  depositada por serigrafía a partir de la pasta A200 sobre la unión  $\text{TEC15} / \text{TiO}_2^b$  juega un papel muy importante en el diseño de celdas solares DSSC, razón por la cual se prepararon celdas solares tipo DSSC con dos espesores distintos de capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ : i) con un espesor promedio de  $4.7 \mu\text{m}$  obtenido por medio de 8 impresiones serigráficas y, ii) con un espesor promedio de  $12 \mu\text{m}$ , obtenido por medio de 18 impresiones serigráficas. En la Tabla 6.3 se describen los parámetros experimentales obtenidos en las mejores celdas solares con estructura  $\text{TEC15} - 15 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m (\text{A200}, 530 \text{ }^\circ\text{C}) / \text{N719} / (\text{I}^- / \text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{TEC15} - 15 \Omega/\square$  cuando se varía el espesor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (ver anexo B), mientras que en la Figura 6.3 se comparan las curvas I-V de dichas celdas solares.

Como se puede observar de la figura 6.3, el  $V_{\text{OC}}$  de estas celdas solares se mantuvo prácticamente constante cuando se incrementa el espesor de  $4.7$  a  $12 \mu\text{m}$  de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . También se observó que al incrementar el espesor de la capa mesoporosa de  $4.7$  a  $12 \mu\text{m}$  genera un incremento en la  $J_{\text{SC}}$  de esta celda solar de  $10.30$  a  $14.56 \text{ mAcm}^{-2}$  mientras que el factor de llenado  $FF$  disminuye de  $0.66$  a  $0.59$  con el mismo incremento de espesor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, la eficiencia de conversión  $\eta\%$  presentó un aumento cercano al  $1\%$  al incrementar el espesor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , lo cual es congruente con los resultados reportados en la literatura [Huang – et ál. 2006].

Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )	$V_{\text{OC}}$ (V)	$J_{\text{SC}}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	FF	$\eta\%$
4.7	0.66	10.30	0.66	4.51
12	0.66	14.56	0.59	5.64

Tabla 6.3 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC con un espesor promedio de  $4.7$  y  $12 \mu\text{m}$  en la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$

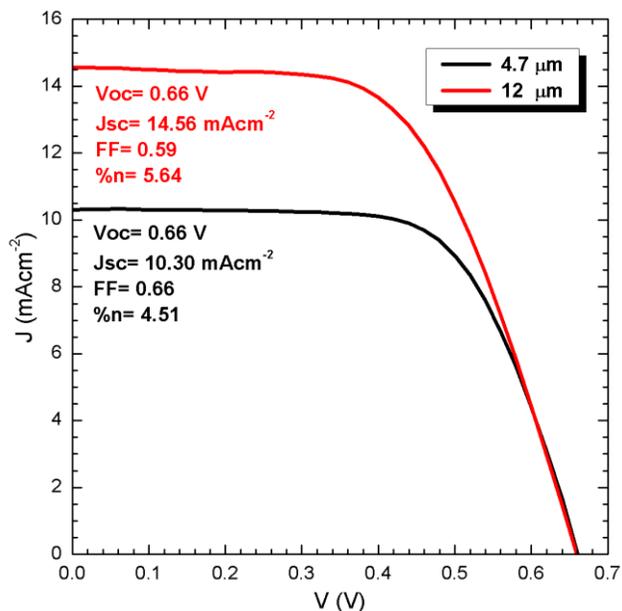


Figura 6.3 Comparación de las curvas I-V de las mejores celdas solares tipo DSSC con un espesor promedio de 4.7 y 12  $\mu\text{m}$  en la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$

Un incremento en el espesor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor tipo-n tiene dos efectos importantes:

- Incremento de la resistencia interna en serie ( $R_s$ ) debido al carácter semiconductor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ .
- Incremento del área superficial y porosidad de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ .

Los efectos a) y b) con el incremento de espesor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  son opuestos, ya que mientras un incremento en  $R_s$  ocasionado por el incremento de la resistencia interna de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  tendería a disminuir la densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$ , el incremento en área superficial y porosidad favorece la adsorción del colorante N719 y con ello la fotogeneración de un mayor número electrones inyectados a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2^m$  a partir del estado excitado del colorante, y con ello un mayor incremento en la densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc}$ . Dados los incrementos obtenidos en corriente de corto circuito y eficiencia al incrementar el espesor, es obvio que el efecto b) domina sobre el efecto a).

Con base en el incremento de eficiencia (a  $\eta= 5.64\%$ ) de las celdas solares tipo DSSC obtenido al aumentar el espesor de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  (18 impresiones

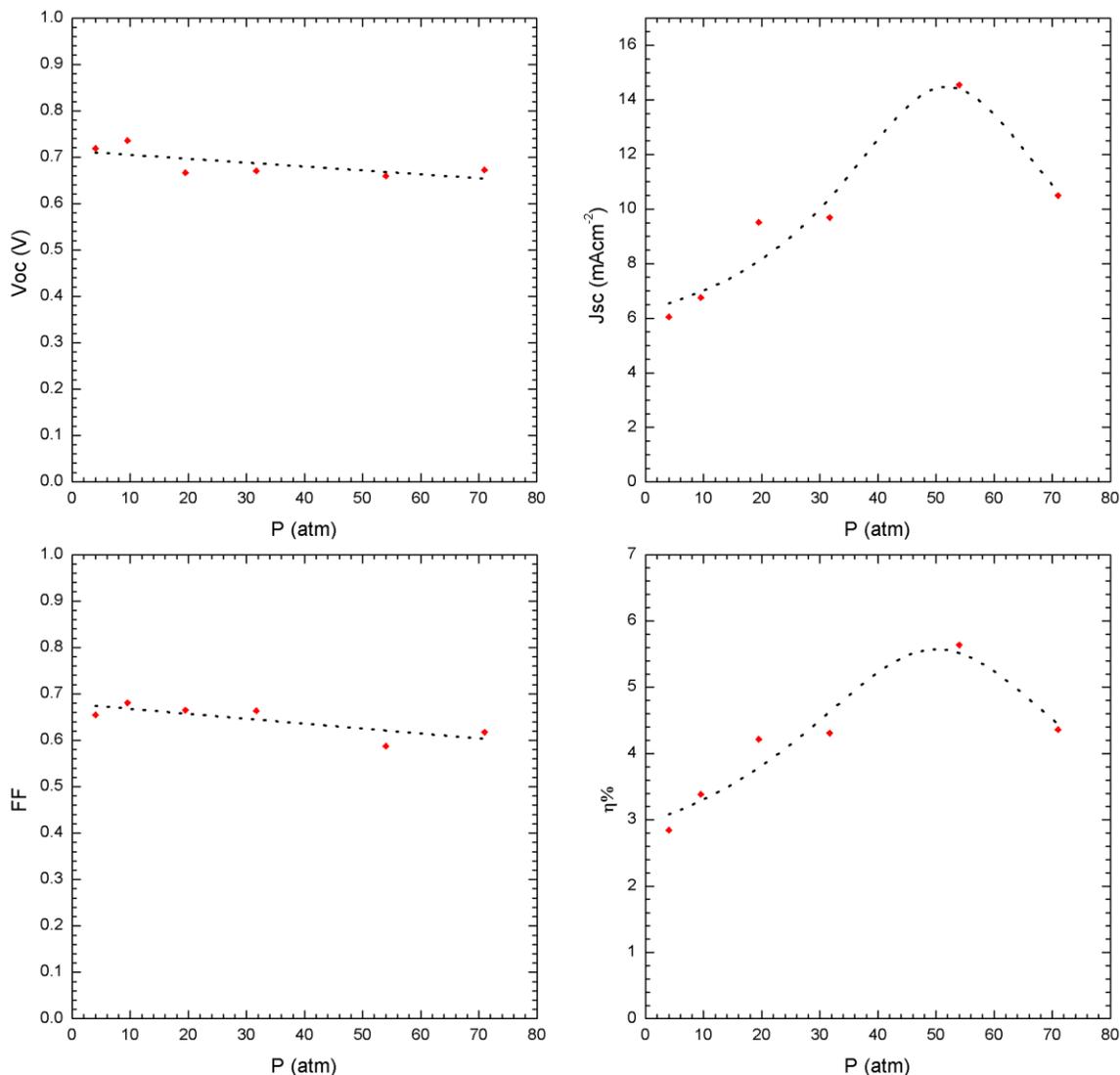
serigráficas; 12  $\mu\text{m}$ ), para la posterior la fabricación de las celdas solares tipo DSSC se elegirá este espesor como el óptimo.

### 6.1.4 Efecto de la síntesis en los parámetros de la celda solar tipo DSSC

Una vez que se obtuvieron las mejores condiciones de espesor (12  $\mu\text{m}$ ) y temperatura de horneado (530  $^{\circ}\text{C}$ ) de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  en la unión  $\text{TEC15} / \text{TiO}_2^{\text{b}} / \text{TiO}_2^{\text{m}}$ , se procedió a obtener los parámetros experimentales ( $V_{\text{OC}}$ ,  $J_{\text{SC}}$ ,  $FF$ ,  $\eta\%$ ) de las celdas solares tipo DSSC con configuración  $\text{TEC15} - 15 \Omega/\square / \text{TiO}_2^{\text{b}} / \text{TiO}_2^{\text{m}} / \text{N719} / (\text{I}^- / \text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{TEC15} - 15 \Omega/\square$  cuya capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  fue fabricada empleando cada una de las pastas de serigrafía preparadas durante este trabajo de tesis (A127 a A210), tal como se describió en la sección 5.4 del capítulo 5. En la Tabla 6.4 se enlistan los valores de los parámetros experimentales obtenidos para las mejores celdas solares tipo DSSC desarrolladas (ver anexo B), mientras que en la Figura 6.4 se muestran los valores de los parámetros de desempeño ( $V_{\text{OC}}$ ,  $J_{\text{SC}}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$ ) de las celdas solares tipo DSSC correspondientes en función de la presión en la autoclave durante el proceso hidrotermal de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Pasta/ Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Presión de síntesis (atm)	$V_{\text{OC}}$ (V)	$J_{\text{SC}}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	FF	$\eta\%$
A127	4	0.72	6.05	0.65	2.84
A148	9.5	0.73	6.76	0.68	3.38
A167	19.5	0.67	9.51	0.66	4.22
A182	31.7	0.67	9.69	0.66	4.31
A200	54	0.66	14.56	0.59	5.64
A210	71	0.67	10.50	0.62	4.36

Tabla 6.4 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas de acuerdo a la pasta/temperatura empleada para la fabricación de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$



**Figura 6.4** Comportamiento de los parámetros experimentales  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$  de celdas solares DSSC en función de la presión durante el proceso hidrotérmal de síntesis de las nanopartículas de  $TiO_2$  utilizadas en la elaboración de la pasta empleada para el depósito de la capa mesoporosa

De la Tabla 6.4 y de la Figura 6.4 se puede observar que los valores de  $V_{OC}$  de estas celdas solares disminuyen ligeramente y de manera aproximadamente lineal de 0.73 a 0.66 V, con un incremento en la temperatura (de 127 a 210°C) y presión (4 a 71 atm) del proceso hidrotérmal. En cuanto a la densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC}$ , esta muestra valores crecientes hasta alcanzar una temperatura de 200 °C y una presión de 54 atm donde alcanza su valor máximo para posteriormente decrecer. Por otro lado, los valores del factor de llenado  $FF$  oscilaron entre 0.59 y 0.68 en los rangos de temperatura (127 a 210°C) y presión (4 a 71 atm) descritos. Por último, los valores de eficiencia  $\eta\%$

obtenidos mostraron una tendencia muy similar a la mostrada por la densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC}$ , esto es, la eficiencia de conversión muestra valores crecientes hasta alcanzar una temperatura de 200 °C (pasta A200) y una presión de 54 atm donde alcanza su valor máximo  $\eta = 5.64\%$  para posteriormente decrecer. Con relación a un incremento en la temperatura de síntesis del proceso hidrotérmal, los valores de eficiencia  $\eta\%$  son muy similares a los reportados en la literatura [Huang – et ál. 2006][Barbé – et ál. 1997].

De la Figura 6.4 se puede concluir que las condiciones óptimas de síntesis de nanopartículas durante el proceso hidrotérmal que proporcionan la mayor eficiencia de conversión ( $\eta\% = 5.64\%$ ) de las celdas solares tipo DSSC aquí preparadas, son una temperatura de 200 °C y una presión de 54 atm. Con dichas nanopartículas se prepara la pasta A200 la cual es posteriormente utilizada para la impresión serigráfica de la capa mesoporosa de  $TiO_2$  en la unión  $TEC15 / TiO_2^b$  para formar la heterounión  $TEC15 / TiO_2^b / TiO_2^m$  como componente esencial de la celda solar tipo DSSC.

### 6.2 Resultados en celdas solares tipo DSSC de ácido carmínico y carmín.

Una vez que se obtuvieron las mejores condiciones para la fabricación de celdas solares sensibilizadas con el colorante N719, esto es, temperatura de síntesis hidrotérmal (200 °C) de las nanopartículas de  $TiO_2$ , temperatura de horneado (530 °C) y espesor (12  $\mu m$ ) de la capa mesoporosa de  $TiO_2$ , electrolito de  $I^- / I_3^-$  y contraelectrodo de Pt / TEC15 – 15  $\Omega/\square$ , se procedió a fabricar celdas solares tipo DSSC con la estructura general electrodo activo/colorante/electrolito/contraelectrodo utilizando como colorantes el ácido carmínico y el carmín. Para ello considérese que antecedentes y propiedades ópticas de estos colorantes fueron ampliamente mencionados en el capítulo 3 de este trabajo de tesis.

Manteniendo constantes todos los valores de los componentes de las celdas solares tipo DSSC y variando únicamente el tipo de colorante, se fabricaron los dos tipos de celdas solares siguientes:

- a)  $TEC15 - 15 \Omega/\square / TiO_2^b / TiO_2^m / \text{Ácido Carmínico} / (I^- / I_3^-) / Pt / TEC15 - 15 \Omega/\square$ .
- b)  $TEC15 - 15 \Omega/\square / TiO_2^b / TiO_2^m / \text{Carmín} / (I^- / I_3^-) / Pt / TEC15 - 15 \Omega/\square$ .

En la Figura 6.5 se muestra una fotografía en la que se comparan los electrodos activos fabricados con los colorantes empleados en este trabajo de tesis.



Figura 6.5 Fotografías del electrodo activo sensibilizado con el colorante: a) N719, b) ácido carmínico y, c) carmín

En la Tabla 6.5 se muestran los valores de los parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$  obtenidos a partir de las mejores celdas solares tipo DSSC (ver anexo B) cuya estructura es descrita a través de los incisos a) y b). Para propósitos de comparación se incluyen los valores respectivos obtenidos en una celda solar sensibilizada con el colorante N719.

Colorante	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	FF	$\eta\%$
Carmín	0.46	0.17	0.74	0.06
Ácido Carmínico	0.46	0.45	0.72	0.15
N719	0.66	14.56	0.59	5.64

Tabla 6.5 Parámetros experimentales  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$  de la mejor celda solar tipo DSSC de carmín, la mejor de ácido carmínico y la mejor de N719

En la Figura 6.6 se muestran las curvas I-V de las celdas solares sensibilizadas con ácido carmínico y las sensibilizadas con carmín.

De los resultados obtenidos se observa que en el caso de la celda solar sensibilizada con carmín se obtuvieron voltaje de circuito abierto  $V_{OC}= 0.46$  V, densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC}= 0.17 \text{ mAcm}^{-2}$ , factor de llenado  $FF= 0.74$ , y eficiencia de conversión  $\eta = 0.06\%$ , los cuales son valores relativamente bajos. Es importante mencionar que aún no existen reportes sobre celdas solares sensibilizadas con carmín, únicamente se ha caracterizado la heterounión  $\text{TiO}_2^m/\text{carmín}$  [Rosu – et ál. 2013].

## Capítulo 6. Resultados y análisis en celdas solares tipo DSSC

Para la celda solar sensibilizada con ácido carmínico, se obtuvieron voltaje de circuito abierto  $V_{OC} = 0.46$  V, densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC} = 0.45$   $\text{mAcm}^{-2}$ , factor de llenado  $FF = 0.72$ , y eficiencia de conversión  $\eta = 0.15\%$ , los cuales son relativamente mejores a los valores reportados en la literatura ( $V_{OC} = 0.51$  V,  $J_{SC} = 0.78$   $\text{mAcm}^{-2}$ ,  $FF = 0.25$ ,  $\eta\% = 0.10$ ) por [Park – et ál. 2014].

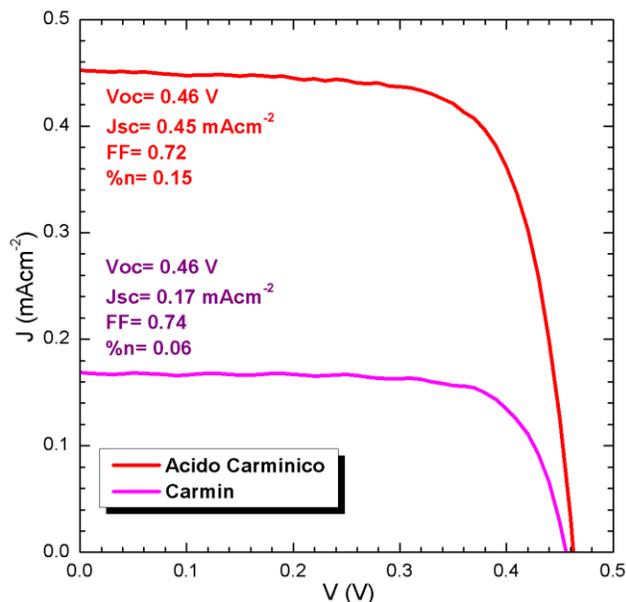


Figura 6.6 Comparación de las curvas I-V de la mejor celda solar tipo DSSC de ácido carmínico y la mejor de carmín fabricadas durante este trabajo de tesis

Al comparar los resultados obtenidos en las celdas solares sensibilizadas con carmín con respecto a las sensibilizadas con ácido carmínico, se puede observar que sus valores de  $V_{OC}$  son similares. Sin embargo, la densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC}$ , fue mayor (2.66 veces) para las celdas solares sensibilizadas con ácido carmínico que las sensibilizadas con carmín. Como se observó en la sección 5.5 del capítulo 5, la absorbancia óptica del carmín es aproximadamente 6 veces menor que la del ácido carmínico, lo cual tiene por consecuencia una menor fotogeneración de portadores de carga y por consiguiente una menor densidad de corriente de corto circuito. Por otra parte, el valor del factor de llenado  $FF$  obtenido fue similar para ambas celdas solares (0.72 y 0.74), mientras que la eficiencia de conversión  $\eta\%$  de la celda solar sensibilizada con ácido carmínico fue aproximadamente 2.6 veces superior a la sensibilizada con carmín. Estos resultados indican que la diferencia en eficiencia  $\eta\%$  entre las celdas solares sensibilizadas con ácido carmínico y las sensibilizadas con carmín es determinada principalmente por la diferencia entre sus densidades de corriente de corto circuito  $J_{SC}$ .

Otro análisis importante es comparar los parámetros de la celda solar sensibilizada con ácido carmínico ( $V_{OC} = 0.46$  V,  $J_{SC} = 0.45$  mAcm<sup>-2</sup>, factor FF = 0.72, y  $\eta = 0.15\%$ ) con los obtenidos en la celda solar sensibilizada con el colorante N719 ( $V_{OC} = 0.66$  V,  $J_{SC} = 14.56$  mAcm<sup>-2</sup>, FF= 0.59 y  $\eta\% = 5.64$ ). El primer valor a discutir es el bajo valor del voltaje de circuito abierto  $V_{OC}$  de la celda solar sensibilizada con ácido carmínico ( $V_{OC} = 0.46$  V) con respecto al obtenido en la celda solar sensibilizada con N719 ( $V_{OC} = 0.66$  V). Esta diferencia se atribuye al hecho de que el nivel LUMO del ácido carmínico (-1.05 V referenciados a un NHE [Gaweda – et ál. 2008]) se localiza muy por arriba del nivel LUMO del N719 (-0.85 V referenciados a un NHE [Lee – et ál. 2007]), siendo esta diferencia la causa de que el valor de  $V_{OC}$  del primero sea menor. El hecho de que la densidad de corriente de corto circuito  $J_{SC}$  de la celda solar sensibilizada con ácido carmínico ( $J_{SC} = 0.45$  mAcm<sup>-2</sup>) sea muy pequeña, se debe principalmente a dos razones: a) la posición del nivel LUMO del ácido carmínico no favorece la inyección electrónica de este nivel hacia a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> y b) la absorbancia óptica del ácido carmínico es menor que la del colorante N719. En conjunto con un voltaje de circuito abierto bajo ( $V_{OC} = 0.46$  V), ambos hechos a) y b) son los responsables de una disminución drástica en la eficiencia de conversión  $\eta\%$  de la celda solar sensibilizada con ácido carmínico en comparación con la sensibilizada con el colorante N719.

A pesar de las bajas eficiencias obtenidas en las celdas solares sensibilizadas con carmín y sensibilizadas con ácido carmínico, las contribuciones al conocimiento en el diseño de dichas celdas solares son las siguientes:

1. Innovación en el diseño de nuevas celdas solares con colorantes naturales precolombinos como el ácido carmínico, cuyo nombre Nahuatl es Nocheztli, y el carmín.
2. Incremento en la eficiencia de conversión en celdas solares DSSC sensibilizadas con ácido carmínico de  $\eta = 0.10\%$ , reportada en la literatura [Park – et ál. 2014], a  $\eta = 0.15\%$  alcanzada en este trabajo.

### Referencias

- [1] Cahen, David; Hodes, Gary; Grätzel, Michael; Guillemoles, Jean Francois; Riess, Ilan. Nature of photovoltaic action in dye-sensitized solar cells. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, vol. 104, no. 9, p. 2053 – 2059.
- [2] Lee, Won Jae; Lee, Dong Yoon; Song, Jae Sung; Min, Bok Ki. Effects of Process Parameters on the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. Metals and Materials International, 2005, vol. 11, no. 6, p. 465 – 471.
- [3] Huang, Chung-Yi; Hsu, Ying-Chan; Chen, Jian-Ging; Suryanarayanan, Vembu; Lee, Kun-Mu; Ho, Kuo-Chuan. The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO<sub>2</sub> film on the performance of a dye-sensitized solar cell. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, vol. 90, no. 15, 2391 – 2397.
- [4] Barbé, Christophe J.; Arendse, Francine; Comte, Pascal; Jirousek, Marie; Lenzmann, Frank; Shklover, Valery; Grätzel, Michael. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. Journal of the American Ceramic Society, 1997, vol. 80, no. 12, p. 3157 – 3171.
- [5] Rosu, Marcela-Corina; Suci, Ramona-Crina; Mihet, Maria; Bratu, Ioan. Physical-chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, vol. 16, no 6, p. 1551 – 1557.
- [6] Park, Kyung-Hee; Kim, Tae-Young; Han, Shin; Ko, Hyun-Seok; Lee, Suk-Ho; Song, Yong-Min; Kim, Jung-Hun; Lee, Jae-Wook. Light harvesting over a wide range of wavelength using natural dyes of gardenia and cochineal for dye-sensitized solar cells. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, vol. 128, no. 1, p. 868 – 873.
- [7] Gaweda, Sylwia; Stochel, Grazyna; Szacilowski, Konrad. Photosensitization and photocurrent switching in carminic acid/titanium dioxide hybrid material. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, vol. 112, no 48, p. 19131-19141.
- [8] Lee, Youngju; Jang, Song-Rim; Vittal, R.; Kim, Kang-Jin. Dinuclear Ru(II) dyes for improved performance of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. New Journal of Chemistry, 2007, vol. 31, no 12, p. 2120 – 2126.

# **Capítulo 7. Conclusiones y Perspectivas**

- página intencionalmente en blanco -

### 7.1 Conclusiones

Tomando en consideración la estructura de la celda solar DSSC tipo “sándwich” aquí estudiada, esto es, el arreglo electrodo activo / electrolito / contraelectrodo donde el electrodo activo está compuesto por el arreglo SnO<sub>2</sub>:F / capa compacta (bloqueadora) de TiO<sub>2</sub> / capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> / colorante, el electrolito por el par Redox I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>, y el contraelectrodo por la unión Pt / SnO<sub>2</sub>:F, a continuación se describen las conclusiones alcanzadas:

#### a) Óxido conductor transparente (OCT)

Durante el presente trabajo se utilizaron dos óxidos conductores transparentes: a) el OCT comercial TEC15 (SnO<sub>2</sub>:F de 15 Ω/□) y b) el OCT de preparación propia (SnO<sub>2</sub>:F de 8 y 16 Ω/□), obteniendo las siguientes conclusiones:

1) Debido a una mayor transmitancia óptica y a los resultados obtenidos, se optó por utilizar el OCT TEC15 en la fabricación de las celdas solares tipo DSSC.

2) El OCT de SnO<sub>2</sub>:F preparado en el presente trabajo por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico puede ser mejorado en su proceso de síntesis con el propósito de eliminar “pinholes” y de incrementar su transmitancia y reflectancia óptica. Asimismo se encuentra que sus propiedades eléctricas son adecuadas (resistencias de cuadro de 8 y 16 Ω/□), por lo que mejorando su proceso de síntesis será posible obtener óxidos conductores transparentes de SnO<sub>2</sub>:F de alta calidad comparable o mejor que el OCT comercial TEC15.

#### b) Capa compacta (bloqueadora) de TiO<sub>2</sub>

De acuerdo a los estudios realizados a la capa compacta de TiO<sub>2</sub>, aquellas películas de TiO<sub>2</sub><sup>b</sup> fabricadas mediante 4 inmersiones en la solución precursora presentaron una morfología y propiedades ópticas (transmitancia y reflectancia) adecuadas para permitir que los fotones lleguen a la heterounión TiO<sub>2</sub><sup>m</sup>/colorante y al mismo tiempo evitar la recombinación de portadores de carga debida al contacto directo entre el OCT de SnO<sub>2</sub>:F y el electrolito con par redox I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### c) Capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub>

Una contribución importante durante este trabajo ha sido la síntesis de la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> como semiconductor tipo-n:

1) Se desarrolló una metodología de síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> a través de un proceso hidrotermal en un rango de temperaturas de 127 a 210 °C y de presión de 4 a 71 atm por medio de la cual fue posible obtener nanopartículas con fase cristalina predominantemente anatasa con tamaño de cristal de 9 a 13.8 nm.

2) Por medio de difracción de rayos X, se realizó un estudio de crecimiento del tamaño de cristal de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por medio del proceso hidrotermal. Dicho estudio revela que la dependencia entre el tamaño de cristal y la presión no es una relación lineal, como ocurre con la temperatura, sino que sigue un comportamiento del tipo  $t(nm) = 6.865[P(atm)]^{0.152}$ . Este es un resultado muy importante, y significa que la presión en la autoclave es una variable experimental que delimita el tamaño del cristal y que impide que exista una agregación mayor de nanopartículas como lo revelan estudios de microscopía electrónica.

3) Con las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se prepararon las pastas A127 a A210 para la impresión serigráfica de películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>, las cuales después de un tratamiento térmico a 530 °C incrementaron su tamaño de cristal (de 10.8 a 14.1 nm). El tamaño de poro de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> se mantuvo en un rango entre 20 y 30 nm, confirmando que pueden ser denominadas como películas mesoporosas.

4) Un estudio de la banda prohibida de energía a las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> reveló un efecto de confinamiento cuántico para nanopartículas con tamaño de cristal menor a 11.8 nm a partir del cual los valores de la banda prohibida indirecta de energía  $E_g^{ind}$  se incrementa de 3.34 a 3.52 eV.

5) Con relación a sus valores de corriente en iluminación y en oscuridad, estudios de fotosensibilidad a las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> revelaron un incremento en su factor de sensibilidad de 10<sup>2</sup> cuando estas fueron iluminadas, lo cual significa que las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> son muy fotosensibles y adecuadas para su uso en celdas solares.

6) Por medio de la técnica de serigrafía fue posible depositar películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$  optimizadas para construir las heterouniones:

a)  $\text{SnO}_2:\text{F} - 16 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$

b)  $\text{TEC15} - 15 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$

### d) Los colorantes

1) El colorante N719 fue utilizado de manera exitosa para sensibilizar la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  de las heterouniones a)  $\text{SnO}_2:\text{F} - 16 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$  y b)  $\text{TEC15} - 15 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$ . Las heterouniones sensibilizadas con el colorante N719 constituyen el electrodo activo utilizado para la fabricación de celdas solares tipo DSSC.

2) Siendo una de las primeras aplicaciones reportadas en la literatura, los colorantes ácido carmínico (Nocheztli) y carmín fueron utilizados para sensibilizar la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  de la heterounión  $\text{TEC15} - 15 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$ . Las heterouniones sensibilizadas con ácido carmínico y las sensibilizadas con carmín constituyen los electrodos activos utilizados para la fabricación de celdas solares tipo DSSC.

### e) El electrolito

Se encontró que la solución electrolítica que contiene el par redox  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$  fue capaz de regenerar de manera adecuada los colorantes N719, ácido carmínico (Nocheztli) y carmín en sus respectivas celdas solares tipo DSSC.

### f) El contraelectrodo

Se encontró que el contraelectrodo de platino  $\text{Pt} / \text{TEC15} - 15 \Omega/\square$  fue capaz de regenerar el par redox  $\text{I}^- / \text{I}_3^-$  en cada una de las celdas solares sensibilizadas con los colorantes N719, ácido carmínico (Nocheztli) y carmín.

### g) Celdas solares DSSC sensibilizadas con el colorante N719

1) Por medio de un estudio dependiente de la temperatura de tratamiento (entre 350 y 530 °C) y del espesor (4.7 y 12  $\mu\text{m}$ ) de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  se determinó que una temperatura de tratamiento de 530 °C para una película mesoporosa con un espesor de

12  $\mu\text{m}$  permite que las celdas solares tipo DSSC alcancen sus mayores valores la eficiencia de conversión  $\eta\%$ .

2) A partir de un análisis comparativo de los parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$  de las celdas solares tipo DSSC con estructura:

a)  $\text{SnO}_2:\text{F} - 16 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$  (A200, 530 °C, 12  $\mu\text{m}$ ) / N719/ ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ) / Pt /  $\text{SnO}_2:\text{F} - 8 \Omega/\square$ .

b) TEC15 – 15  $\Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$  (A200, 530 °C, 12  $\mu\text{m}$ ) / N719/ ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ) / Pt / TEC15 - 15  $\Omega/\square$ .

se determinó que las celdas solares tipo DSSC con la estructura b), en la cual se emplea el OCT comercial TEC15, arroja parámetros  $FF$  y  $\eta\%$  ligeramente mayores ( $FF = 0.66$  y  $\eta\% = 4.51\%$ ) que los correspondientes a la estructura a), en la cual se empleó el OCT fabricado por rocío pirolítico ultrasónico ( $FF = 0.56$  y  $\eta\% = 4.18\%$ ). Debido a esta razón se eligió el OCT comercial TEC15 para la fabricación de las posteriores celdas solares.

3) Con el propósito de identificar las mejores condiciones de temperatura y presión de síntesis de nanopartículas por medio del proceso hidrotermal, se llevó a cabo un estudio de los parámetros  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  y  $\eta\%$  en función de la temperatura (127 a 210 °C) y presión de síntesis (4 a 71 atm) de las celdas solares tipo DSSC con estructura:

TEC15 – 15  $\Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m$  (A127 a A210, 530 °C, 12  $\mu\text{m}$ ) / N719/ ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ) / Pt / TEC15 – 15  $\Omega/\square$ .

en el cual se observó que los valores de  $V_{OC}$  y  $FF$  se mantuvieron prácticamente constantes, mientras que los valores de  $J_{SC}$  y  $\eta\%$  alcanzaron su máximo ( $J_{SC} = 14.56 \text{ mAcm}^{-2}$  y  $\eta\% = 5.64\%$ ) para la pasta A200 ( $T = 200 \text{ °C}$  y  $P = 54 \text{ atm}$ ). De este estudio se determina que las condiciones óptimas de síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  durante el proceso hidrotermal son una temperatura de 200 °C y una presión de 54 atm.

### **h) Celdas solares sensibilizadas con ácido carmínico y sensibilizadas con carmín**

Como parte innovadora y utilizando las mejores condiciones obtenidas para la fabricación de celdas solares sensibilizadas con el colorante N719, se fabricaron celdas solares sensibilizadas con a) ácido carmínico y, b) con carmín:

a) TEC15-15  $\Omega/\square$  /  $\text{TiO}_2^b$  /  $\text{TiO}_2^m$  (A200, 12  $\mu\text{m}$ , 530  $^\circ\text{C}$ ) / Ácido Carmínico / ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) / Pt / TEC15-15  $\Omega/\square$ .

b) TEC15-15  $\Omega/\square$  /  $\text{TiO}_2^b$  /  $\text{TiO}_2^m$  (A200, 12  $\mu\text{m}$ , 530  $^\circ\text{C}$ ) / Carmín / ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) / Pt / TEC15-15  $\Omega/\square$ .

en donde se observó que las celdas solares tipo DSSC con estructura a) y b) presentaron un valor de  $V_{\text{OC}}$  idéntico ( $V_{\text{OC}} = 0.46 \text{ V}$ ) y un FF similar ( $0.72 \leq \text{FF} \leq 0.74$ ), mientras que los valores de  $J_{\text{SC}}$  y  $\eta\%$  de la celda solar sensibilizada con ácido carmínico ( $J_{\text{SC}} = 0.45 \text{ mAcm}^{-2}$  y  $\eta\% = 0.15\%$ ) fueron aproximadamente 2.6 veces mayores a los obtenidos por la celda solar sensibilizada con carmín ( $J_{\text{SC}} = 0.17 \text{ mAcm}^{-2}$  y  $\eta\% = 0.06\%$ ).

El hecho de que los parámetros  $J_{\text{SC}}$  y  $\eta\%$  de las celdas solares tipo DSSC de ácido carmínico sea mayor a las de carmín se atribuye principalmente a una mayor capacidad de absorción de fotones y generación de portadores de carga. En el caso de la celda solar sensibilizada con ácido carmínico, se encuentra dichos parámetros son relativamente mejores a los valores reportados en la literatura.

### 7.2 Perspectivas

Para continuar con la investigación en el desarrollo de celdas solares tipo DSSC se sugiere lo siguiente:

1. Realizar en este tipo de celdas solares estudios más especializados como son la espectroscopia de impedancias, esto con el propósito de conocer con mayor detalle los procesos de transporte que ocurren dentro de una celda solar tipo DSSC.
2. Utilizar un sistema semiautomático de serigrafía para tener un mayor control en el depósito de las películas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ , ya que el con el equipo manual de serigrafía con el que se cuenta, el espesor y homogeneidad de las películas mesoporosas dependen de la habilidad del operador.
3. Emplear diferentes electrolitos en la fabricación de celdas solares DSSC con estructura Electrodo activo / Ácido carmínico o carmín / Electrolito / Contraelectrodo con el propósito de estudiar si existe un efecto benéfico en los parámetros experimentales al cambiar la interacción de los niveles HOMO y LUMO de estos colorantes con el nivel Redox del electrolito.

- página intencionalmente en blanco -

**Anexo A. Mediciones de espesor de  
las películas de SnO<sub>2</sub>:F y de TiO<sub>2</sub>  
fabricadas**

- página intencionalmente en blanco -

## Anexo A. Mediciones de espesor de las películas de SnO<sub>2</sub>:F y de TiO<sub>2</sub> fabricadas

---

En esta sección se muestran las mediciones del espesor en FE-SEM de la película de SnO<sub>2</sub>:F de 16 Ω/□ depositada sobre vidrio por rocío pirolítico ultrasónico, de la capa compacta de TiO<sub>2</sub> depositada mediante 4 inmersiones en sol-gel y de la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> depositada mediante 1 impresión serigráfica, siendo que estas últimas fueron depositadas sobre silicio para poder observar su corte transversal. También se empleó un perfilómetro (AMBIOS XP-200) para medir el espesor de las capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub> depositadas mediante 8 y 18 impresiones serigráficas.

### A) Medición del espesor de la película de SnO<sub>2</sub>:F de 16 Ω/□

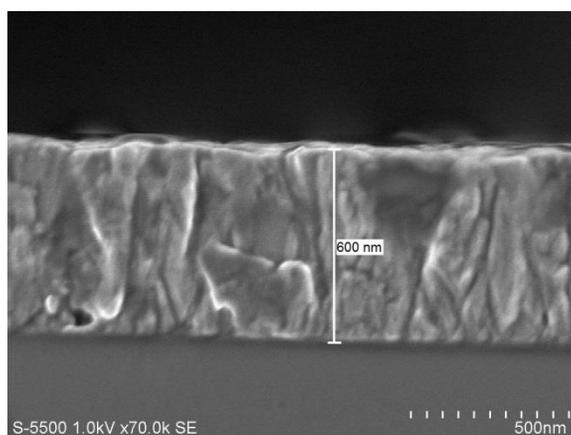


Figura A.1 Imagen en FE-SEM del corte transversal de la película de SnO<sub>2</sub>:F de 16 Ω/□ sobre vidrio (espesor promedio: 600 nm). Magnificación de 70k a 1kV de aceleración.

### B) Medición del espesor de la película compacta de TiO<sub>2</sub>

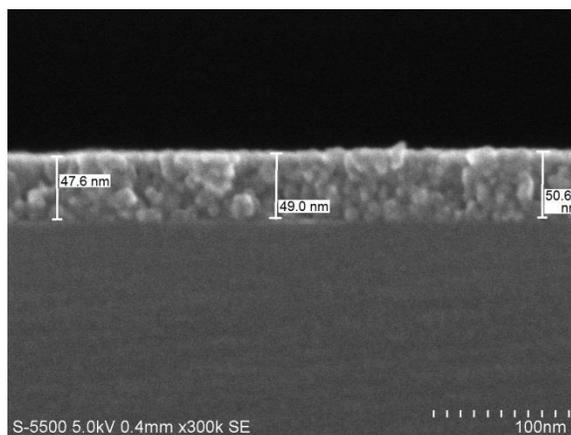


Figura A.2 Imagen en FE-SEM del corte transversal de la película compacta de TiO<sub>2</sub> sobre silicio (espesor promedio: 50 nm). Magnificación de 300k a 5kV de aceleración.

C) Medición del espesor de las películas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>

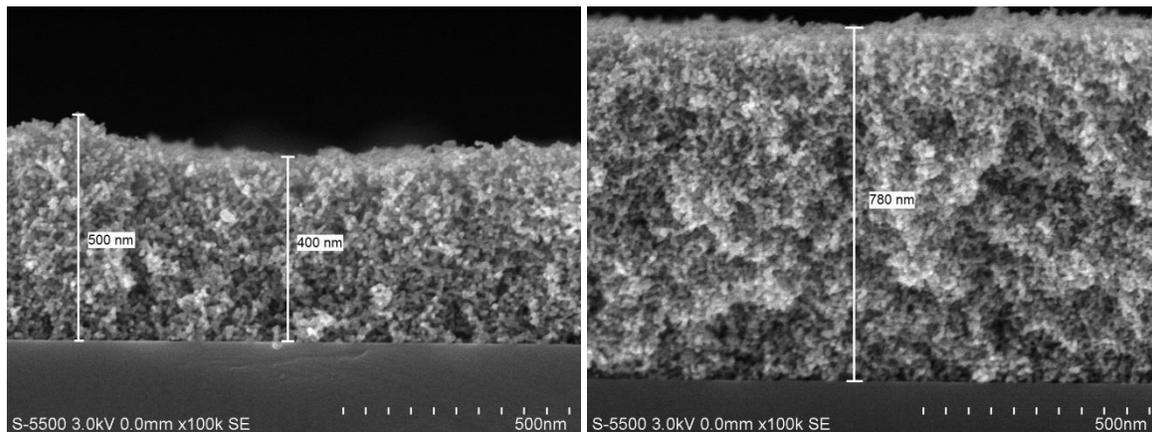


Figura A.3 Imágenes en FE-SEM del corte transversal de la película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> sobre silicio, depositada mediante 1 impresión serigráfica con la pasta A200 (espesor promedio: 600 nm). Magnificación de 100k a 3kV de aceleración.

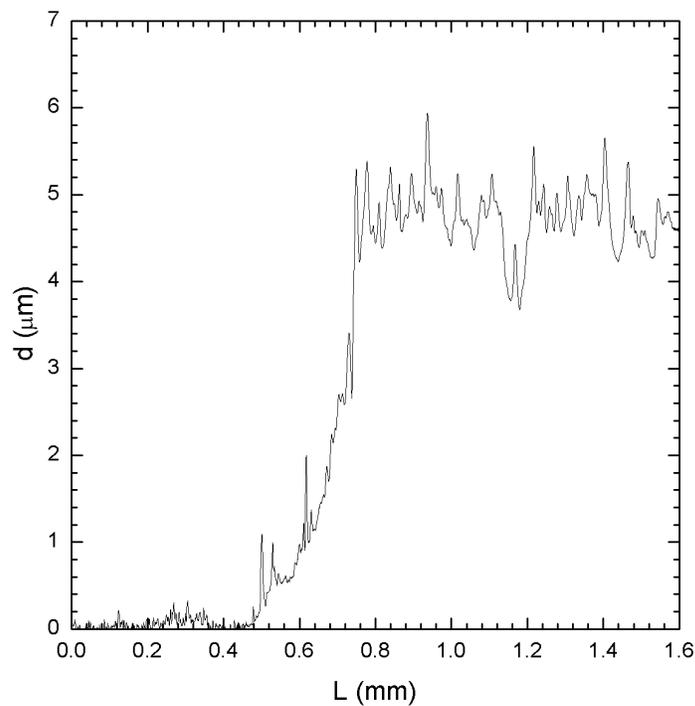
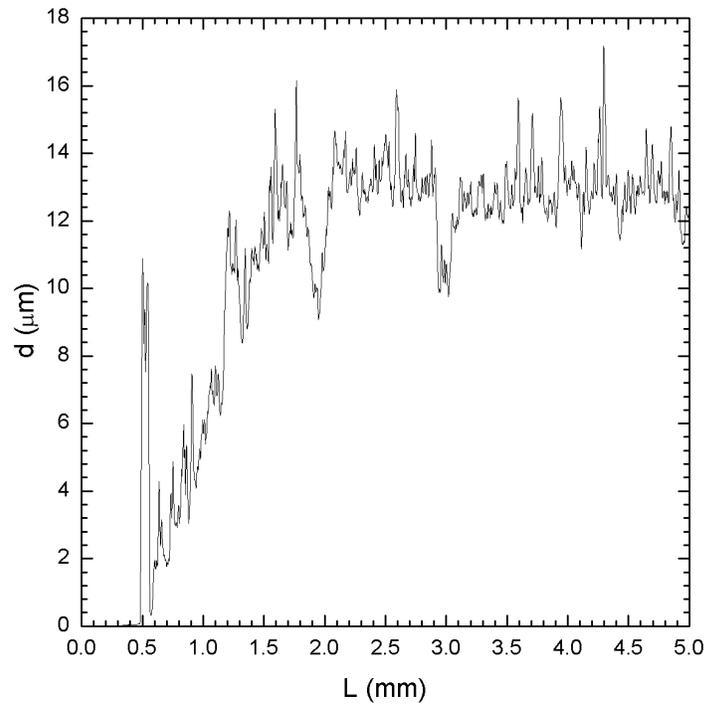


Figura A.4 Medición del espesor de la película mesoporosa sobre vidrio, depositada mediante 8 impresiones serigráficas con la pasta A200 (rango de desplazamiento de la aguja de 0 a 1.6 mm, espesor promedio: 4.7  $\mu\text{m}$ )



**Figura A.5** Medición del espesor de la película mesoporosa sobre vidrio, depositada mediante 18 impresiones serigráficas con la pasta A200 (rango de desplazamiento de la aguja de 0 a 5 mm, espesor promedio: 12 μm)

- página intencionalmente en blanco -

**Anexo B. Parámetros experimentales  
de las celdas solares tipo DSSC  
fabricadas**

- página intencionalmente en blanco -

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

En esta sección se enlistan los parámetros experimentales ( $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF,  $\eta\%$ ) de las celdas solares tipo DSSC fabricadas durante la realización de este trabajo de tesis doctoral. En estas celdas solares siempre se empleó la estructura  $\text{SnO}_2\text{:F} / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m / \text{colorante} / (\text{I}^+/\text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{SnO}_2\text{:F}$ , empleado un área activa para esta celda solar de  $0.5 \text{ cm}^2$  ( $0.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ). Se fabricaron lotes de 4 celdas para cada experimento, siendo que debido al hecho de que las impresiones serigráficas se realizaron de forma manual y a que el sellado de las celdas solares tipo DSSC fabricadas no es completamente eficiente, siempre existió la posibilidad de obtener celdas solares tipo DSSC defectuosas. Con el propósito de facilitarle al lector la comprensión de estos datos, el orden de aparición en esta lista fue designado de acuerdo al orden de los experimentos mostrados en el capítulo 6 de esta tesis doctoral.

### A) Celdas solares tipo DSSC Lote FTO16 $\Omega$ -A200-4.7 $\mu\text{m}$ -530 $^\circ\text{C}$ -N719-FTO8 $\Omega$

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	Técnica empleada: rocío pirolítico ultrasónico, tiempo de depósito: 6 minutos, temperatura de depósito: 450 $^\circ\text{C}$
$\text{TiO}_2^b$	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 $^\circ\text{C}$ , t= 1 h
$\text{TiO}_2^m$	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotermal a 200 $^\circ\text{C}$ ), 8 impresiones serigráficas (espesor promedio: 4.7 $\mu\text{m}$ ), tratamiento térmico: T= 530 $^\circ\text{C}$ , t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de $\text{I}_2$ , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 $^\circ\text{C}$ , t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	Técnica empleada: rocío pirolítico ultrasónico, tiempo de depósito: 12 minutos, temperatura de depósito: 450 $^\circ\text{C}$

**Tabla B.1 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con la estructura  $\text{SnO}_2\text{:F} - 16 \Omega / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m / \text{N719} / (\text{I}^+/\text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{SnO}_2\text{:F} - 8 \Omega$**

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.68	8.84	0.59	3.57
2	0.72	8.88	0.59	3.79
3	0.71	10.48	0.56	4.18
4	0.58	8.51	0.36	1.76

Tabla B.2 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con la estructura

$\text{SnO}_2:\text{F} - 16 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m / \text{N719} / (\text{I}^-/\text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{SnO}_2:\text{F} - 8 \Omega/\square$

### B) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A200-4.7 $\mu\text{m}$ -530°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
$\text{TiO}_2^b$	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
$\text{TiO}_2^m$	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotermal a 200 °C), 8 impresiones serigráficas (espesor promedio: 4.7 $\mu\text{m}$ ), tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de $\text{I}_2$ , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.3 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

con la estructura  $\text{TEC15} - 15 \Omega/\square / \text{TiO}_2^b / \text{TiO}_2^m / \text{N719} / (\text{I}^-/\text{I}_3^-) / \text{Pt} / \text{TEC15} - 15 \Omega/\square$

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.66	10.30	0.66	4.51
2	0.66	10.29	0.65	4.43
3	0.66	10.10	0.59	3.92
4	0.67	8.78	0.62	3.64

Tabla B.4 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas con la estructura  
TEC15 – 15  $\Omega/\square$  / TiO<sub>2</sub><sup>b</sup> / TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> / N719 / (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) / Pt / TEC15 – 15  $\Omega/\square$

### C) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A200-4.7 $\mu$ m-350°C

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotérmico a 200 °C), 8 impresiones serigráficas (espesor promedio: 4.7 $\mu$ m), tratamiento térmico: T= 350 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.5 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 350 °C

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.68	6.51	0.71	3.14
2	0.67	6.53	0.72	3.16
3	0.67	1.78	0.64	0.76
4	--	--	--	--

Tabla B.6 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 350 °C

### D) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A200-4.7µm-400°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotérmico a 200 °C), 8 impresiones serigráficas (espesor promedio: 4.7 µm), tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelónitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.7 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 400 °C

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.66	8.51	0.67	3.77
2	0.67	8.82	0.70	4.12
3	0.66	9.38	0.69	4.31
4	--	--	--	--

Tabla B.8 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 400 °C

### E) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A200-4.7µm-450°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotérmico a 200 °C), 8 impresiones serigráficas (espesor promedio: 4.7 µm), tratamiento térmico: T= 450 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelónitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.9 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 450 °C

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.68	9.05	0.66	4.05
2	0.68	8.99	0.68	4.15
3	0.68	9.73	0.67	4.45
4	--	--	--	--

Tabla B.10 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> recibió un tratamiento térmico a 450 °C

### F) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A200-12μm-530°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotermal a 200 °C), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 μm), tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelónitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.11 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A200 mediante 18 impresiones serigráficas

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	FF	n%
1	0.66	12.36	0.60	4.90
2	0.66	14.56	0.59	5.64
3	0.65	13.15	0.59	5.08
4	--	--	--	--

Tabla B.12 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  fue fabricada con la pasta A200 mediante 18 impresiones serigráficas

### G) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A127-12 $\mu\text{m}$ -530 $^\circ\text{C}$ -N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
$\text{TiO}_2^b$	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 $^\circ\text{C}$ , t= 1 h
$\text{TiO}_2^m$	Técnica empleada: serigrafía, pasta A127 (proceso hidrotermal a 127 $^\circ\text{C}$ ), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 $\mu\text{m}$ ), tratamiento térmico: T= 530 $^\circ\text{C}$ , t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de $\text{I}_2$ , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 $^\circ\text{C}$ , t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.13 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  fue fabricada con la pasta A127 (tratamiento hidrotermal a 127  $^\circ\text{C}$ )

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.72	6.05	0.65	2.84
2	0.72	5.90	0.63	2.68
3	0.73	5.12	0.57	2.05
4	--	--	--	--

Tabla B.14 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A127 (tratamiento hidrotermal a 127 °C)

### H) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A148-12µm-530°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A148 (proceso hidrotermal a 148 °C), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 µm), tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.15 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A148 (tratamiento hidrotermal a 148 °C)

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.72	5.99	0.67	2.86
2	0.73	6.76	0.68	3.38
3	0.73	3.90	0.65	1.85
4	--	--	--	--

**Tabla B.16** Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A148 (tratamiento hidrotermal a 148 °C)

### I) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A167-12µm-530°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A167 (proceso hidrotermal a 167 °C), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 µm), tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

**Tabla B.17** Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A167 (tratamiento hidrotermal a 167 °C)

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.66	8.85	0.67	3.92
2	0.66	8.44	0.70	3.90
3	0.67	9.51	0.66	4.22
4	--	--	--	--

**Tabla B.18** Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A167 (tratamiento hidrotermal a 167 °C)

### J) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A182-12µm-530°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A182 (proceso hidrotermal a 182 °C), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 µm), tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

**Tabla B.19** Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A182 (tratamiento hidrotermal a 182 °C)

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.67	9.60	0.65	4.16
2	0.67	9.69	0.66	4.31
3	0.67	9.76	0.65	4.24
4	--	--	--	--

Tabla B.20 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A182 (tratamiento hidrotermal a 182 °C)

### K) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A210-12µm-530°C-N719

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A210 (proceso hidrotermal a 210 °C), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 µm), tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de N719 en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.21 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A210 (tratamiento hidrotermal a 210 °C)

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.66	10.19	0.64	4.32
2	0.67	10.50	0.62	4.36
3	0.67	9.57	0.64	4.07
4	--	--	--	--

Tabla B.22 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue fabricada con la pasta A210 (tratamiento hidrotermal a 210 °C)

### L) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A200-12µm-530°C-ácido carmínico

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotermal a 200 °C), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 µm), tratamiento térmico: T= 530 °C, t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de ácido carmínico en etanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de I <sub>2</sub> , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 °C, t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

Tabla B.23 Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue sensibilizada con ácido carmínico

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	FF	n%
1	0.46	0.45	0.72	0.15
2	0.46	0.36	0.69	0.11
3	0.45	0.40	0.72	0.13
4	0.47	0.34	0.70	0.11

**Tabla B.24** Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  fue sensibilizada con ácido carminico

### M) Celdas solares tipo DSSC Lote TEC15-A200-12 $\mu\text{m}$ -530 $^\circ\text{C}$ -carmin

Capa	Observaciones
OCT (electrodo)	OCT comercial TEC15
$\text{TiO}_2^b$	Técnica empleada: inmersión en sol-gel, 4 inmersiones, tratamiento térmico: T= 530 $^\circ\text{C}$ , t= 1 h
$\text{TiO}_2^m$	Técnica empleada: serigrafía, pasta A200 (proceso hidrotermal a 200 $^\circ\text{C}$ ), 18 impresiones serigráficas (espesor promedio: 12 $\mu\text{m}$ ), tratamiento térmico: T= 530 $^\circ\text{C}$ , t= 1 h
Colorante	Técnica empleada: impregnación, solución 0.5 mM de carmin en metanol, tiempo de inmersión: 20 horas
Electrolito	0.6 M de PMII, 0.1 M de LiI, 0.1 M de GuSCN, 0.5 M de TBP, 0.05 M de $\text{I}_2$ , en 85% de acetonitrilo y 15% de varelonitrilo
Catalizador	3 depósitos con pincel de una solución 40 mM de $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ en isopropanol, tratamiento térmico: T= 400 $^\circ\text{C}$ , t= 10 min
OCT (contraelectrodo)	OCT comercial TEC15

**Tabla B.25** Observaciones sobre las capas componentes de las celdas solares tipo DSSC cuya capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  fue sensibilizada con carmin

## Anexo B. Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC fabricadas

---

número de celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	FF	n%
1	0.46	0.15	0.64	0.04
2	0.45	0.16	0.68	0.05
3	0.46	0.17	0.74	0.06
4	--	--	--	--

Tabla B.26 Parámetros experimentales de las celdas solares tipo DSSC cuya película mesoporosa de TiO<sub>2</sub> fue sensibilizada con carmin

## **Anexo C. Planos de la autoclave**

- página intencionalmente en blanco -

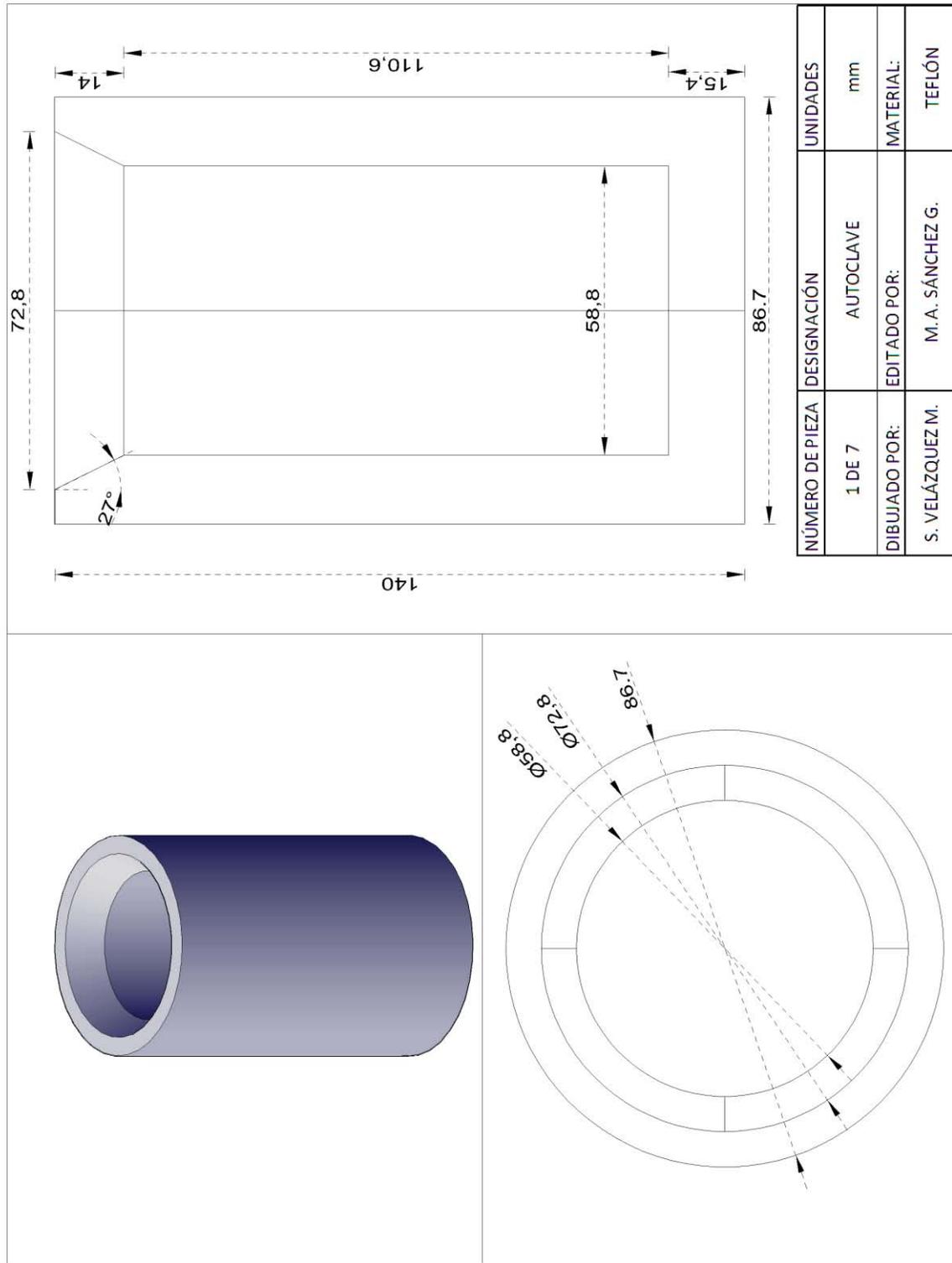


Figura C.1 Planos de la autoclave, pieza 1 de 7.

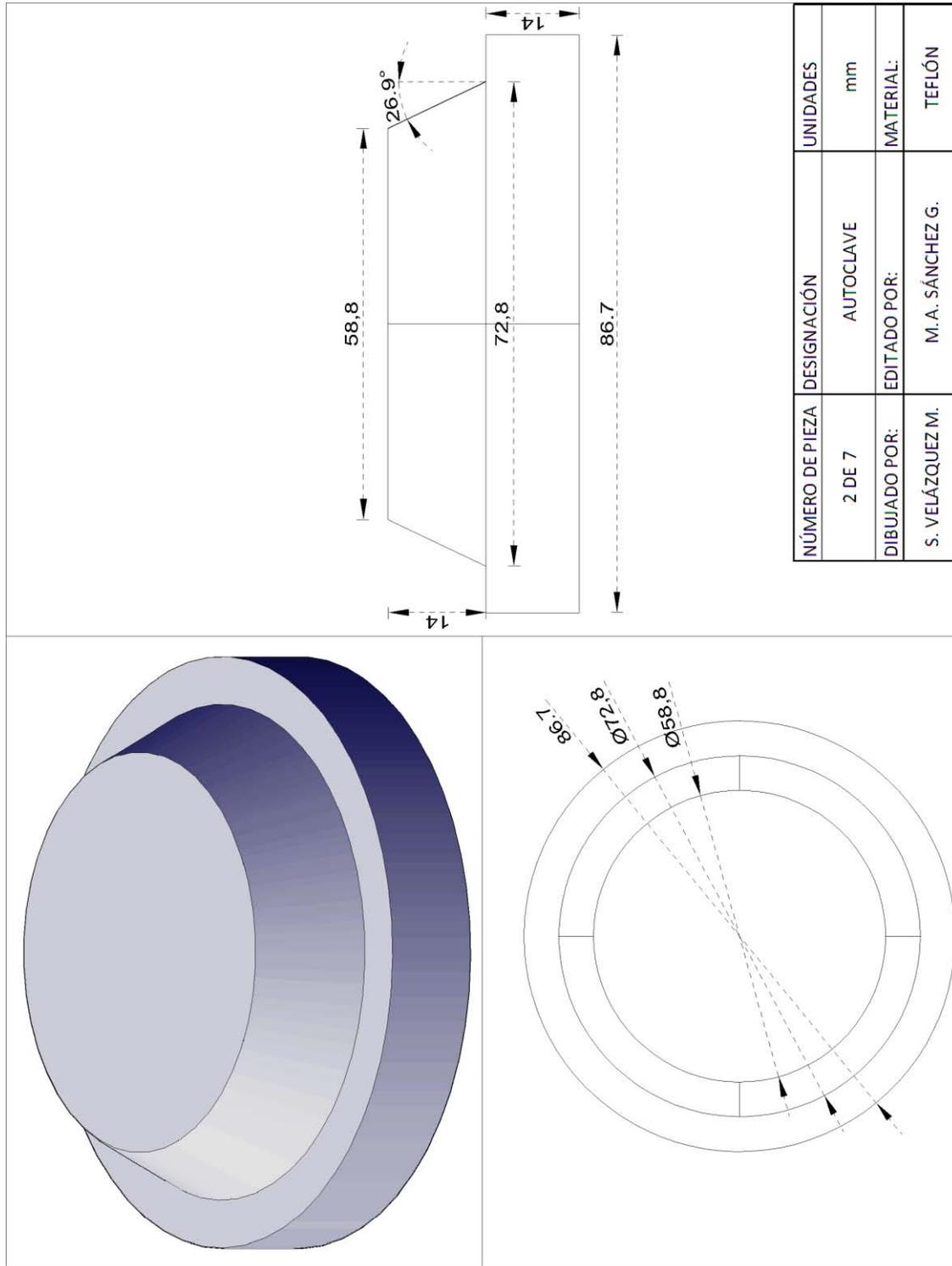


Figura C.2 Planos de la autoclave, pieza 2 de 7.

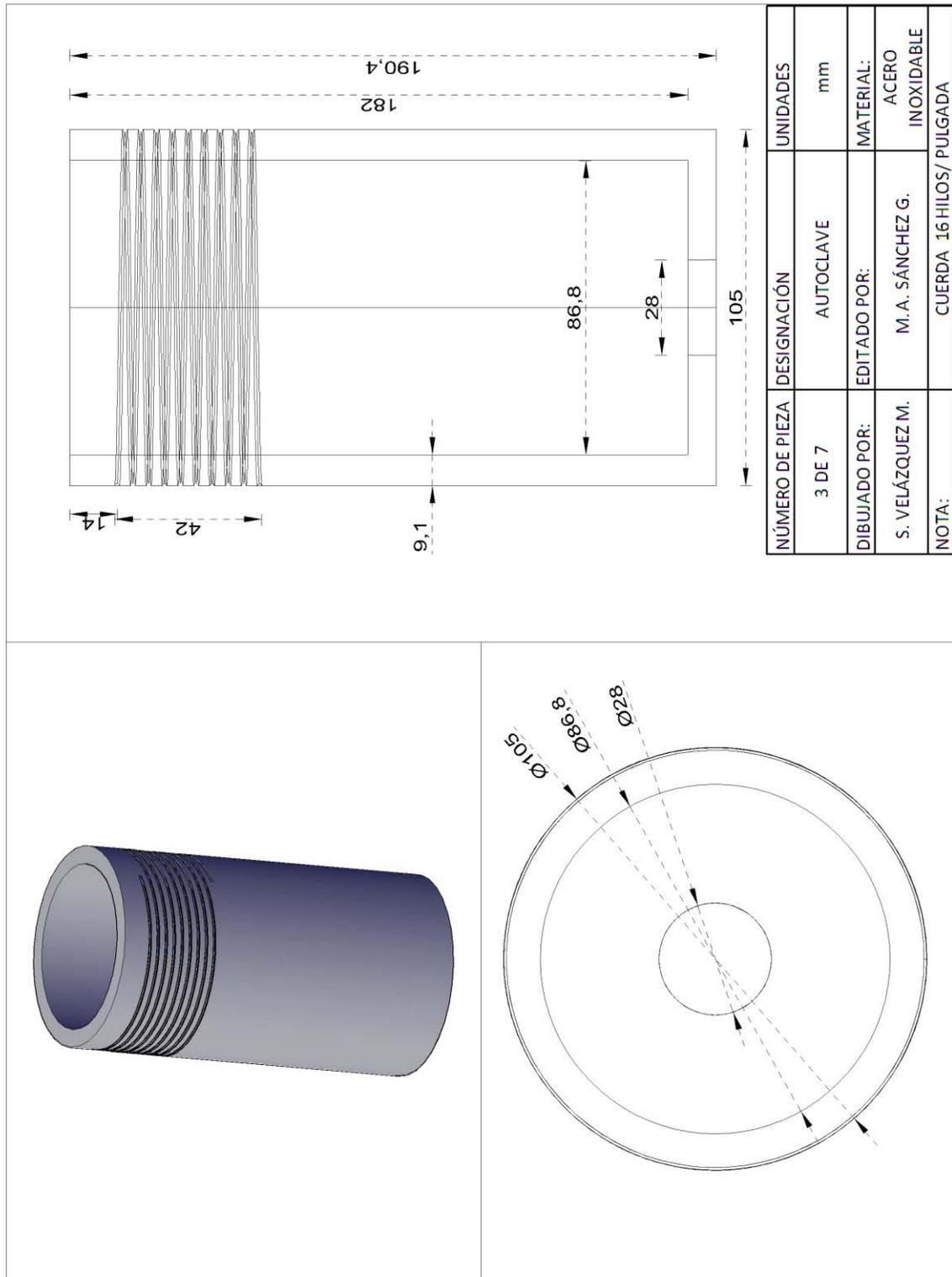


Figura C.3 Planos de la autoclave, pieza 3 de 7.

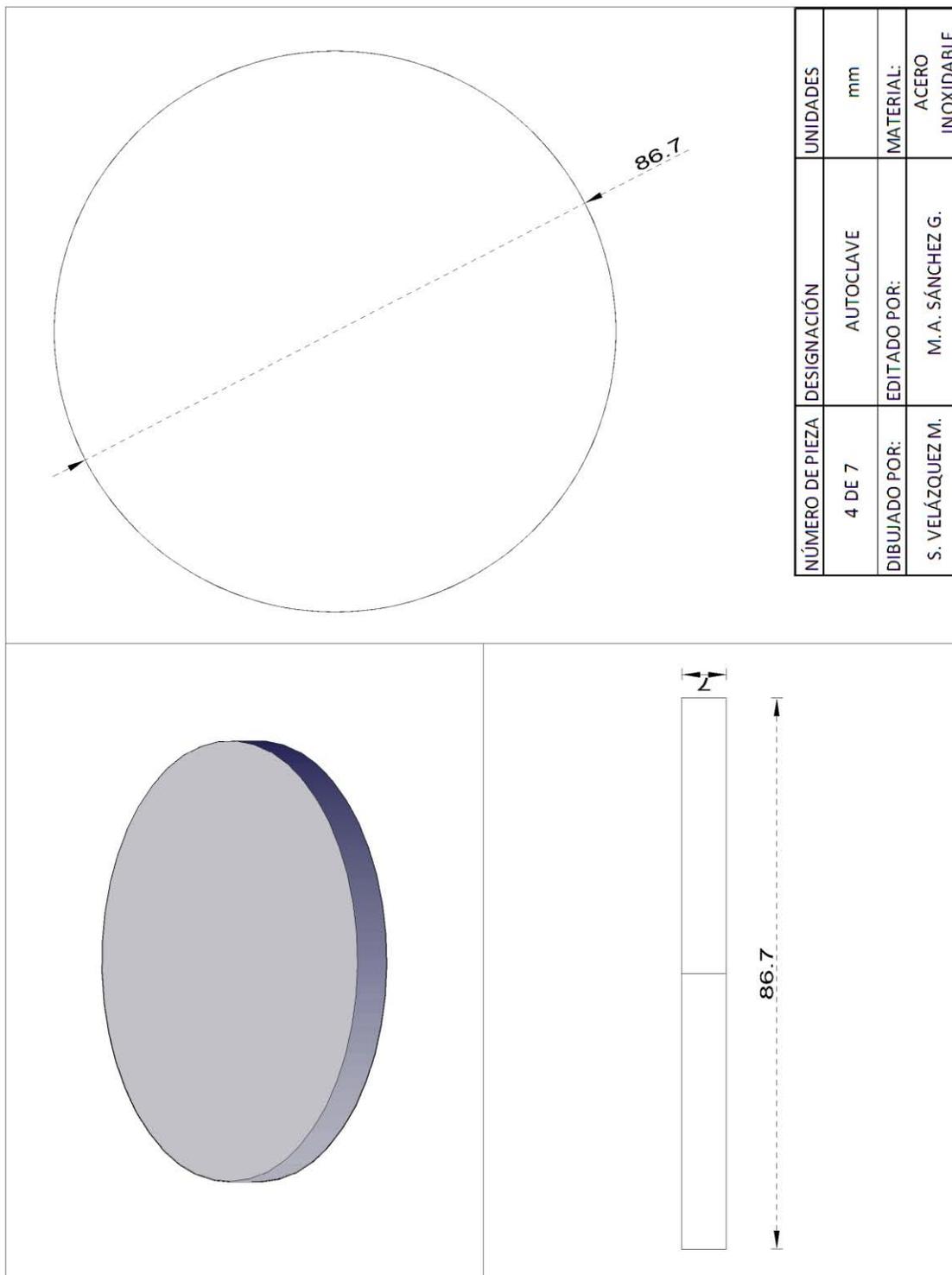


Figura C.4 Planos de la autoclave, pieza 4 de 7.

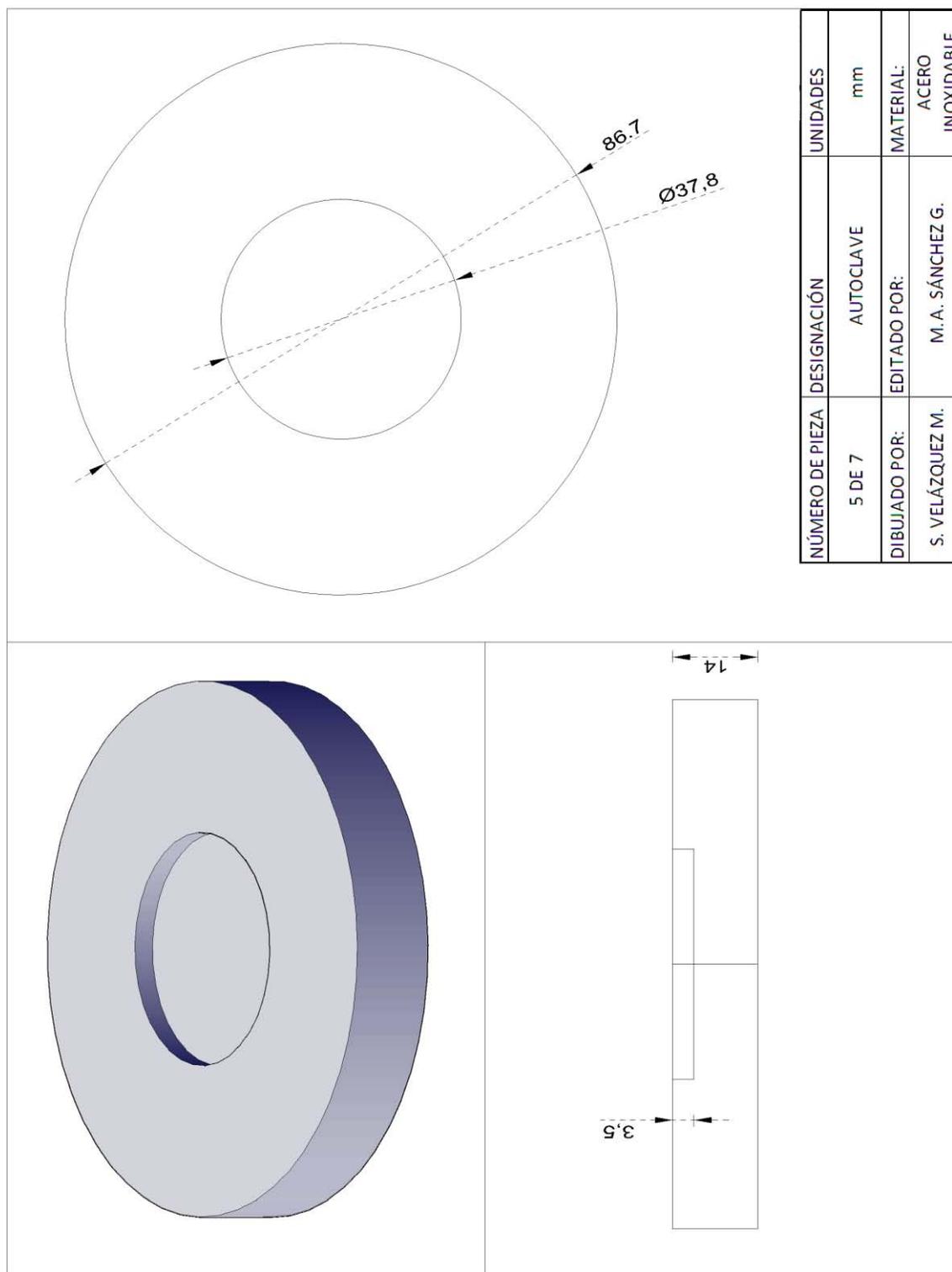


Figura C.5 Planos de la autoclave, pieza 5 de 7.

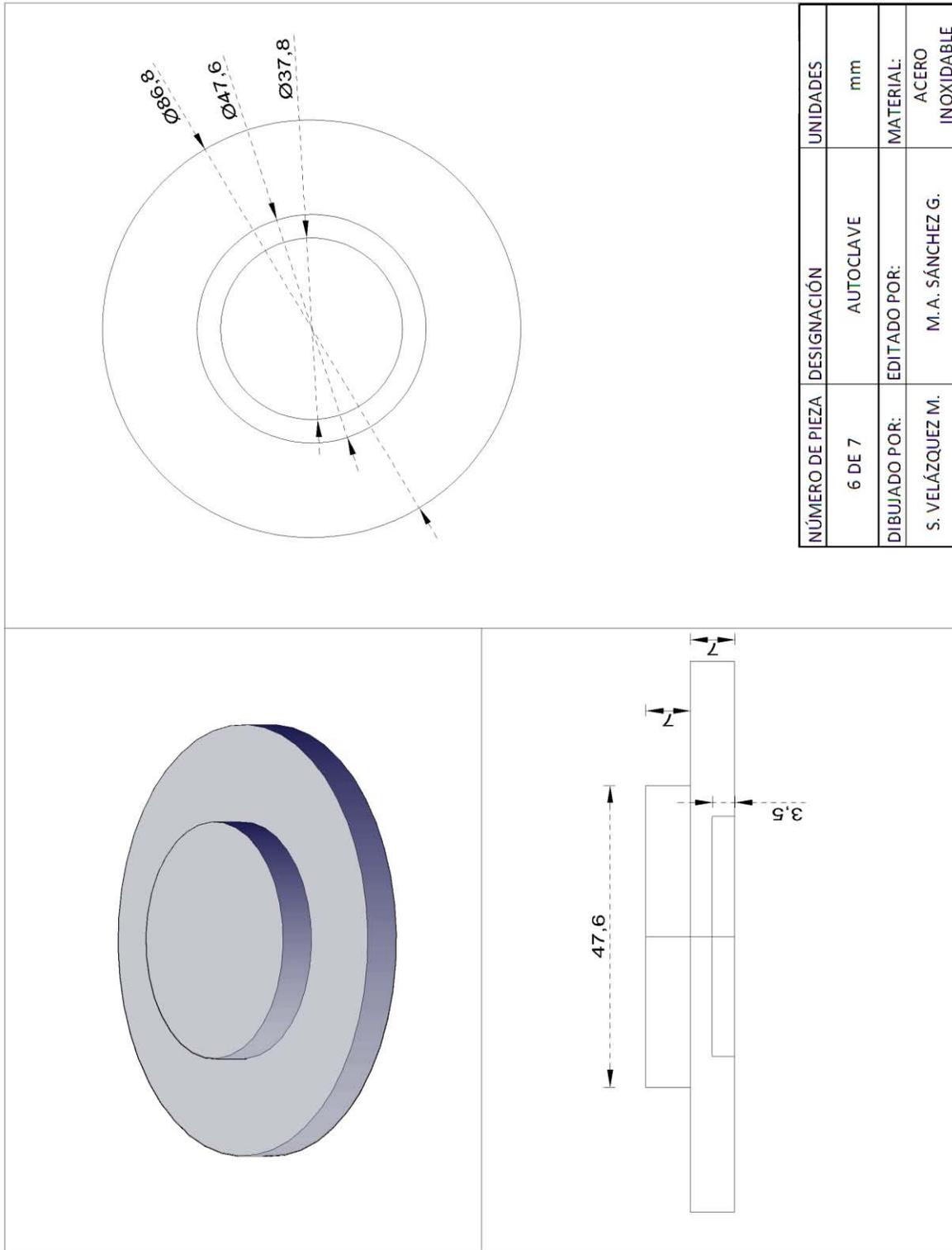


Figura C.6 Planos de la autoclave, pieza 6 de 7.

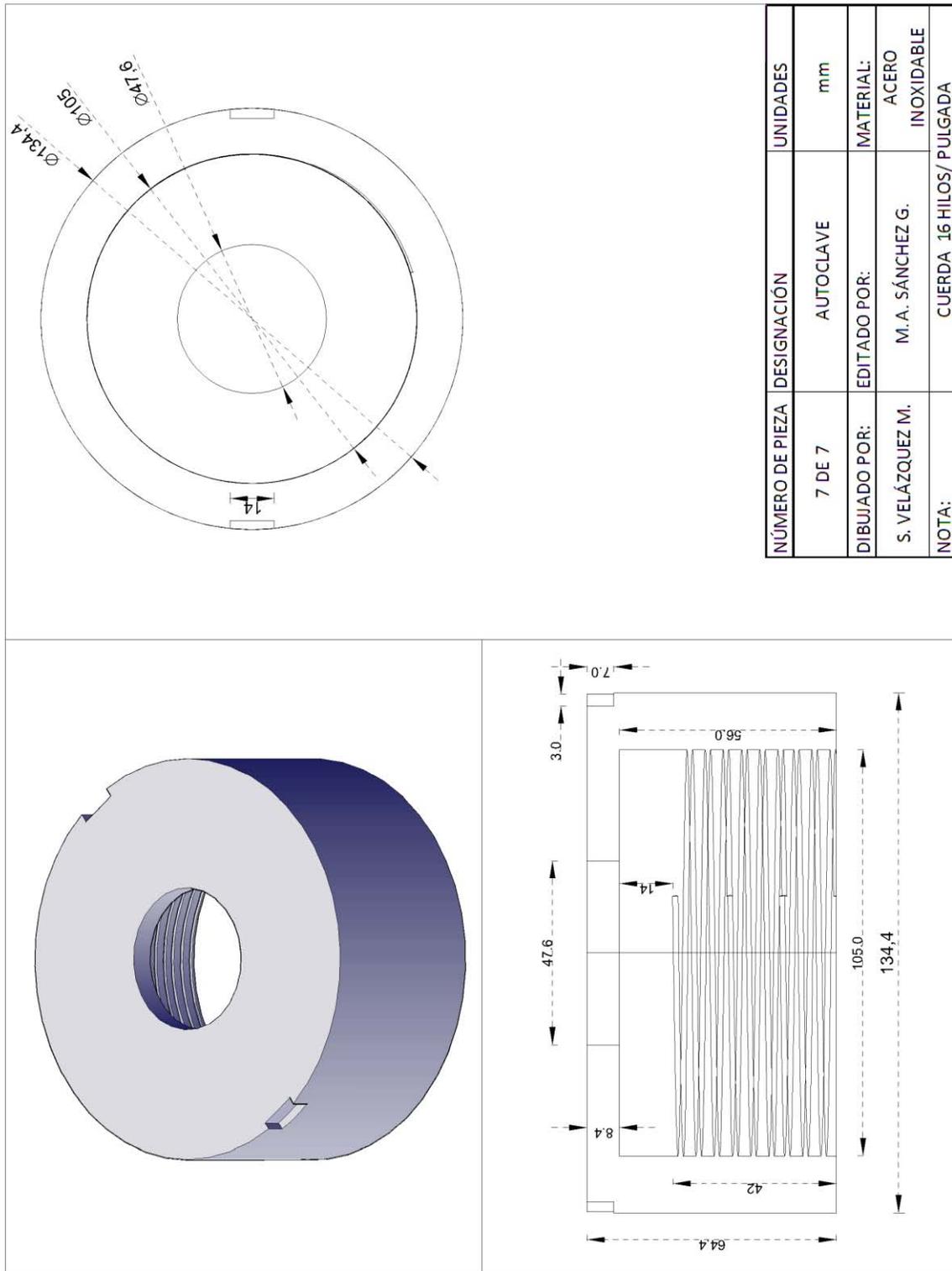


Figura C.7 Planos de la autoclave, pieza 7 de 7.

- página intencionalmente en blanco -

**Anexo D. Programa en LabView para  
la adquisición de datos de la celda  
solar tipo DSCC**

- página intencionalmente en blanco -

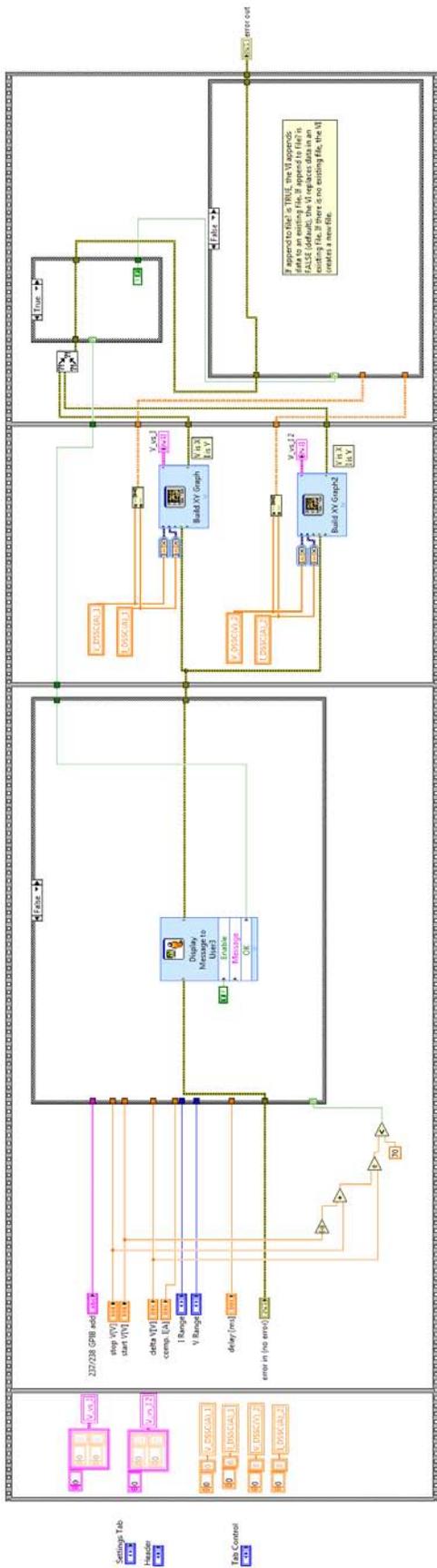


Figura D.1 Captura en pantalla del programa principal en LabView, caso en el que se piden más mediciones que las que soporta el equipo

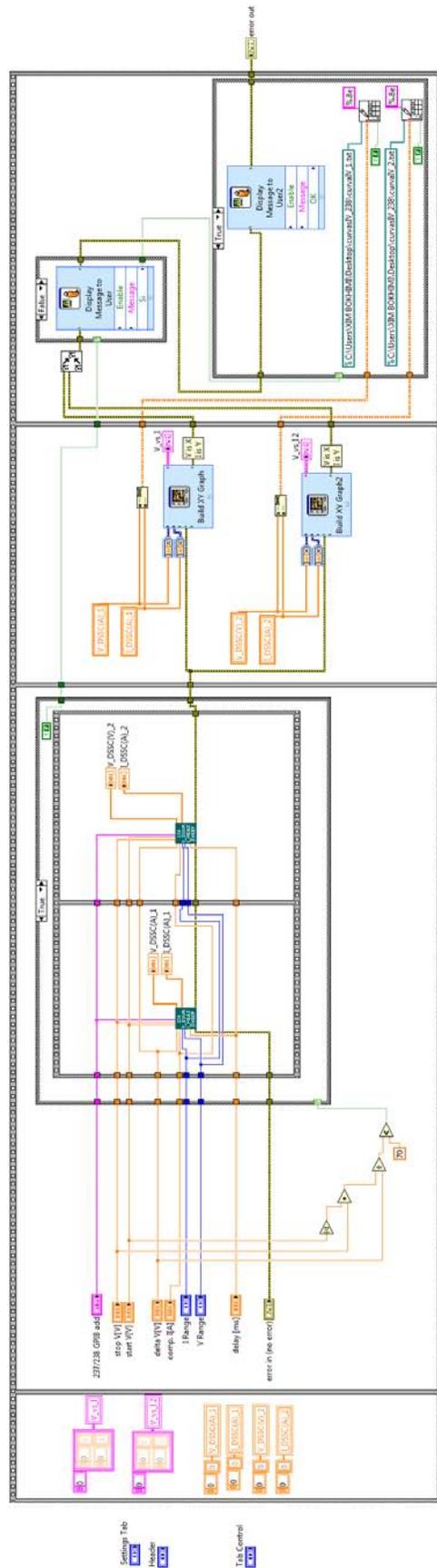


Figura D.2 Captura en pantalla del programa principal en LabView, caso en el que se realizan las mediciones y se pide al programa guardar los datos

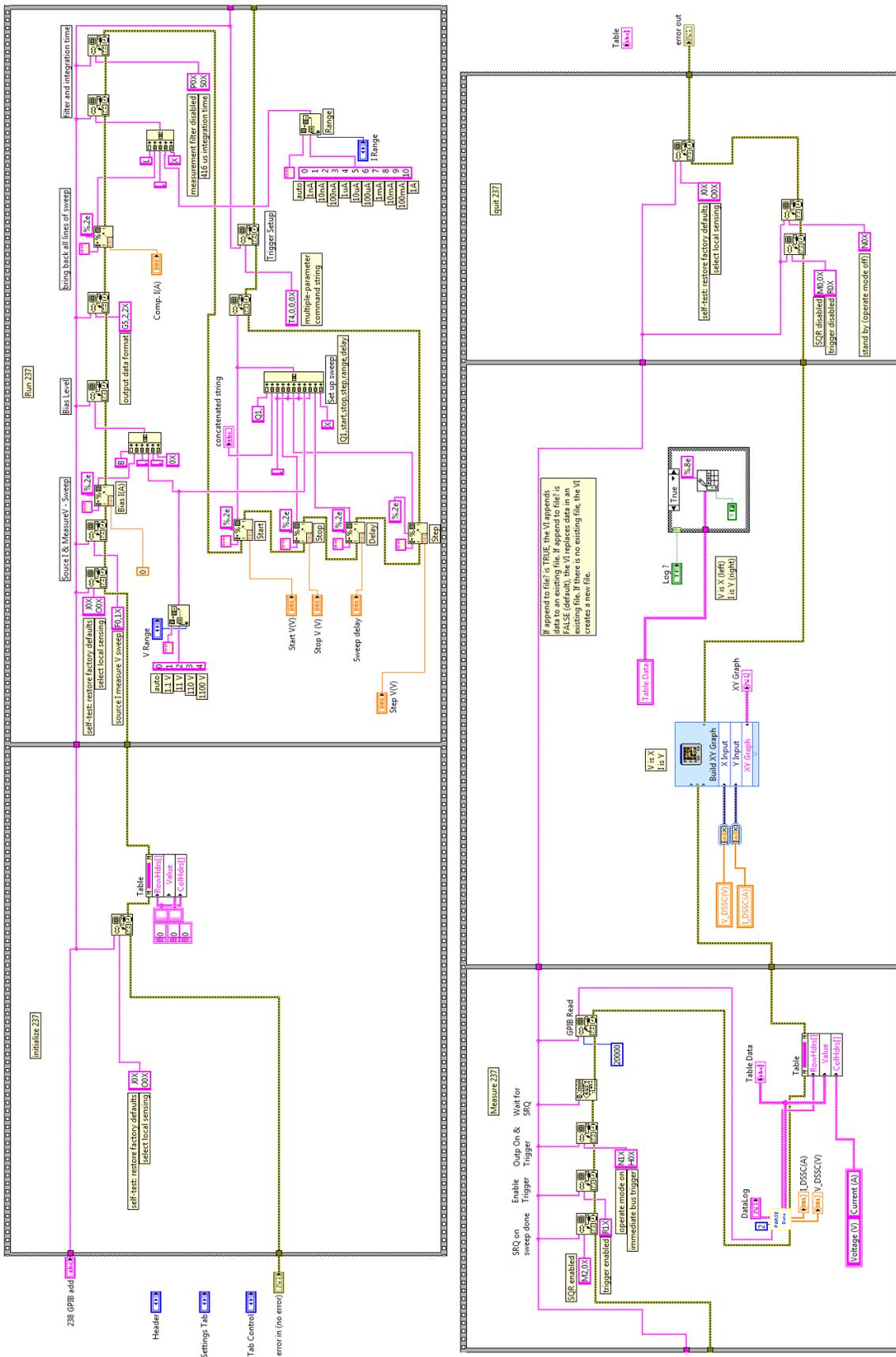


Figura D.3 Captura en pantalla del subprograma 238\_V\_sour\_l\_meas\_sweep (cuadros verdes en el programa principal)