

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

Facultad de Ciencia

Departamento de Física



**Síntesis y caracterización de Celdas Solares de Pigmento
(DSSC), utilizando láminas de Grafeno y sus derivados**

Ariel Ignacio Núñez Salinas

Profesor Guía: Dinesh Pratap Singh

*Trabajo de graduación presentado en
conformidad a los requisitos, para optar
al título de Ingeniero Físico.*

Santiago - Chile

2017

© Ariel Ignacio Núñez Salinas, 2017.
Algunos derechos reservados. Esta obra está bajo
Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial
Chile 3.0

Síntesis y caracterización de Celdas Solares de Pigmento (DSSC), utilizando láminas de Grafeno y sus derivados

Ariel Ignacio Núñez Salinas

Este trabajo de titulación fue elaborado bajo la tutela y guía del profesor titular Dr. Dinesh Pratap Singh y ha sido aprobado por la siguiente comisión calificadora.

Dr. Felipe Herrera _____

Dra. Claudia Duran _____

Dr. Ernesto Gramsh _____

Dr. Daniel Serafini
Jefe de Carrera

Dedico éste trabajo a todos quienes hicieron posible mi paso por la Universidad, a mi familia, amigos y compañera. Por la energía y el apoyo entregado en los momentos de mayor desaliento.

Agradecimientos

Este trabajo fue gracias a un conjunto de personas que formaron parte del desarrollo de ésta tesis. Primero a mi profesor guía Dr. Dinesh Pratap quien siempre estuvo presente y me orientó dándome una gran libertad. A todos mis compañeros de laboratorio quienes me apoyaron en conocimiento e ideas, a los profesores Dr. Juan Scrig, Dra. Daniela Alburquenque y a los integrantes del Laboratorio Metrología Óptica del departamento de física de la Universidad de Santiago, que me ayudaron con la facilitación de instrumentación. A don Nelsón por estar siempre dispuesto a ayudarme en el diseño y fabricaron del montaje. Y finalmente a todos quienes dediqué éste trabajo.

Índice general

	Página
Agradecimientos	IV
1. Introducción	3
2. Los Nanomateriales y sus propiedades	6
2.1. El Grafeno y sus propiedades	6
2.2. Nanomateriales de Dióxido de Titanio	10
3. Introducción Teórica a las DSSC	14
3.1. Composición de las DSSC	14
3.1.1. Sustrato Conductor transparente (SCT)	14
3.1.2. Material Mesoporoso	15
3.1.3. Pigmentos	16
3.1.4. Electrolitos	16
3.1.5. Contra-Electrodos	18
3.2. Introducción al funcionamiento de las DSSC	18
3.2.1. Ecuación del Diodo: Una aproximación semi-clásica	20
3.2.2. Transferencia de Portadores	23
3.2.3. Coeficientes del Transporte de Electrones	24
Capacitancia Química	25
Coeficiente de Difusión Química y de Cinético	26
Percolación	27
3.2.4. Mecanismos de Recombinación y Pérdidas en las DSSC	28
Pérdidas en el Fotoánodo	28
Recombinación en el Material Activo.	28
Recombinación Material Activo/Electrolito.	29
Pérdidas en el Contra Electrodo	32

4. Consideraciones para la Fabricación de las DSSC	33
4.1. Técnicas de Deposición	33
4.1.1. Deposición por Centrifugación (DPC)	33
4.1.2. Doctor Blade	34
4.2. Consideraciones para una mejor Eficiencia	36
5. Técnicas de Modelado y Caracterización de las DSSC	41
5.1. Curva Voltaje - Corriente (Curva I-V o J-V).	41
5.1.1. Densidad Corriente de Corte (J_{sc}) y Voltaje de Circuito Abierto (V_{oc})	42
5.1.2. Factor de Llenado (FF) y Eficiencia (η)	42
5.1.3. Modelado de las Celdas	43
5.2. Tiempo de vida	46
6. Procedimiento Experimental	47
6.1. Síntesis de Nanomateriales	47
6.1.1. Óxido de Grafeno (GO)	48
6.1.2. Nanopartículas (NP) de Dióxido de Titanio	49
6.1.3. Submicropartículas (SMP) de Dióxido de Titanio	50
6.2. Fabricación de las DSSC	51
6.2.1. Construcción del Fotoánodo	51
Diseño de Pastas	51
Deposición de Capas	53
Experimentos para el Fotoánodo	55
Efectos en la Preparación de la Pasta.	56
Variación en los procesos de Temperatura.	56
Deposición diferenciada de Capas.	57
6.2.2. Construcción del Contraelectrodo (CE)	57
Experimentos para el Contra Electrodo	58
6.2.3. Ensamblaje	59
6.3. Instrumentación para la Caracterización.	60
6.3.1. Caracterización de Materiales y DSSC	61
6.3.2. Diseño y Construcción del Montaje	61
7. Resultados y Análisis	65
7.1. Caracterización del Montaje	65
7.1.1. Mediciones de Prueba	68
7.2. Caracterización de los Nanomateriales	71

7.2.1. Nanopartículas y Submicropartículas de TiO_2	71
7.2.2. Óxido de Grafeno Reducido (RGO)	76
7.3. Caracterización de las DSSC	78
7.3.1. Diferencias en el diseño de las Pastas.	79
7.3.2. Variación en los procesos de Temperatura.	80
7.3.3. Deposición diferenciada de Capas.	81
7.3.4. Variaciones en el CE.	82
7.3.5. Análisis de las DSSC	83
7.3.6. Otras mediciones	85
Conclusiones	88
Glosario de Abreviaciones	91
Referencias bibliográficas	92

Índice de cuadros

2.1. Algunas propiedades del Grafeno.	6
2.2. Propiedades y Fases Cristalinas del Dióxido de Titanio.	10
4.1. Resumen de Electrolitos y Pigmentos.	40
6.1. Reactantes utilizados en la Fabricación de los Nanomateriales.	47
6.2. Instrumentos necesarios para la Fabricación de los Nanomateriales.	48
6.3. Proceso de Calcinación.	50
6.4. Materiales e Instrumentos requeridos en la Fabricación de las DSSC.	51
6.5. Cantidades requeridas para la fabricación de Pastas de TiO_2	52
6.6. Instrumentación necesaria para la caracterización de los nanomateriales y las DSSC.	60
6.7. Materiales utilizados para la construcción del Montaje para caracterizar DSSC.	62
7.1. Irradiaciones obtenidas a partir del Ajuste de Curva.	67
7.2. Resumen de información obtenida para la celda de prueba BPW 34.	69
7.3. Tamaño de partículas a partir de Ec. Debye-Scherrer.	71
7.4. Grosos típicos de las películas depositadas en los fotoelectrodos.	79
7.5. Resumen de eficiencia para la experiencia en la variación en el proceso de temperatura	80
7.6. Resumen de eficiencia para la experiencia en los procesos relacionados con deposición de capas.	82
7.7. Resumen de eficiencia para la experiencia en los procesos relacionados con cambios en el CE.	83

Índice de figuras

1.1. Fotografía de M. Grätzel y una celda de pigmento.	4
2.1. Típicas morfologías en base a grafeno.	7
2.2. Principales métodos de Fabricación y su relación con Calidad (G), Costo (C), Escalabilidad (E), Pureza (P) y Rendimiento (R)	8
2.3. Método de Reducción del Óxido de Grafeno.	9
2.4. Principales fases del TiO_2 , (a) Rutila, (b) Broquita y (c) Anatasa.	11
2.5. Fabricación de TiO_2 por Técnica de Sol-Gel.	12
2.6. Variantes del método Sol-gel.	13
3.1. Esquema de una típica celda DSSC.	15
3.2. Pigmentos basados en Ru más utilizados.	17
3.3. Proceso de transferencia electrónica y recombinación en las DSSC.	20
4.1. Proceso de deposición mediante DPC.	35
4.2. Proceso de deposición mediante Doctor Blade.	36
4.3. Capas necesarias para un óptimo fotoánodo.	37
4.4. Niveles de Energía para N_3 y un electrolito basado en la pareja I_3^-/I^-	39
5.1. Típica curva Voltaje (V)- Densidad de Corriente (J).	43
5.2. Modelamiento de Celdas Solares.	44
5.3. Curvas para estimar r_{sh} y r_s	45
6.1. Proceso general para la obtención de pastas de TiO_2	53
6.2. Proceso de dispersión con revolvedor manual.	54
6.3. Montaje para el proceso de Calcinación del fotoánodo.	55
6.4. Método experimental para deposición de fotoánodos.	56
6.5. Esquema del ensamblaje de las DSSC.	60
6.6. Diseño del montaje para el testeo de las DSSC.	61
6.7. Digrama del circuito para la Fotopuerta.	62
6.8. Diagrama de operación para la fuente-medidora, el microcontrolador y sensores.	63

7.1. Imagen real del montaje construido para la caracterización de las DSSC.	65
7.2. Imagen real de las conexiones implementadas para el Montaje.	66
7.3. Espectro de Emisión e Irradiancia del simulador solar.	66
7.4. Caracterización del movimiento con respecto a la irradiancia.	67
7.5. Celda de prueba BPW34, utilizada para las mediciones de prueba.	68
7.6. Curvas densidad de corriente y voltaje para celda de prueba.	68
7.7. Medición de prueba para mediciones de OCDV y tiempo de recombinación.	69
7.8. Curvas para la estimación de la resistencia en serie y la resistencia de desvío para la celda BPW34.	69
7.9. XRD de NP150 calcinados con aire caliente en forma de película sobre vidrio.	71
7.10.XRD de NP250 calcinados con aire caliente en forma de película sobre vidrio.	72
7.11.Diferencias a partir del método de calcinación.	72
7.12.XRD para sub-micropartículas de Dióxido de Titanio.	73
7.13.Imágenes SEM de NP150	73
7.14.Imágenes SEM de NP250	74
7.15.Imágenes SEM de la Capa de Dispersión Trasera	75
7.17.Imágenes SEM del RGO sintetizado	76
7.18.Imágenes SEM del RGO con tratamiento de secado en frío (RGO-SF)	77
7.19.Imagen real de una DSSC fabricada.	78
7.20.Algunos electrodos utilizados en la fabricación de DSSC.	78
7.21.Películas depositadas con diferentes pastas.	79
7.22.Imagen microscópica de las películas depositadas con diferentes pastas.	80
7.23.Curva j-v y p-v para diferentes tratamiento de Temperatura	81
7.24.Curva j-v y p-v para diferentes procesos de Deposición	82
7.25.Cambios en el Contra electrodo de Grageno.	83
7.26.Mediciones para estimar tiempos de recombinación.	85
7.27.Resistencias en serie y de desvío para la DSSC <i>RGO-C-i</i> . (a) Curvas medidas a distintas intensidades para estimar R_s . (b) Curva $j - v$ con polaridad invertida para estimar R_{sh}	86
7.28.Resistencias en serie y de desvío para la DSSC <i>RGO-C-ii</i> . (a) Curvas medidas a distintas intensidades para estimar R_s . (b) Curva $j - v$ con polaridad invertida para estimar R_{sh}	86
7.29.Resistencias en serie y de desvío para la DSSC <i>RGO-C-iii</i> . (a) Curvas medidas a distintas intensidades para estimar R_s . (b) Curva $j - v$ con polaridad invertida para estimar R_{sh}	87

Resumen y Objetivos

Resumen

El propósito de éste trabajo es la síntesis de Nanopartículas de Dióxido de Titanio, Óxido de grafeno, su utilización en la fabricación de celdas solares de pigmento (DSSC) y la caracterización mediante curvas de voltaje-corriente de éstas últimas. Buscando identificar un proceso para la fabricación de celdas solares de pigmento y un montaje que permita su caracterización.

Mediante el método sol-gel se sintetizaron las nanopartículas utilizando TTIP como percusor. Fueron tratadas con un proceso hidrotermal a dos diferentes temperaturas 150 y 250°C, con el fin de generar dos tipos de NP de diferente tamaño. Para luego ser depositado y utilizado como fotoelectrodo.

Con un método modificado de Hummers, se sintetizó GO a partir de grafito, para luego reducirlo con calor u otro tratamiento y obtener láminas de grafeno o RGO. El grafeno, puede ser utilizado en varias partes de las DSSC, en éste trabajo se utilizó como contra electrodo.

La fabricación de DSSC constó de varios pasos. El primero fue la construcción de los electrodos utilizando vidrios conductores ITO como sustratos. En el caso del FA, se tuvo que diseñar una pasta con las NP para depositarlas mediante doctor blade, utilizando Triton-X100, terpineol y etil celulosa, como surfactante y aglutinantes. Para el caso del CE el RGO fue generalmente depositado mediante DPC y su disolución tuvo algunas variaciones, como el secado en frío del GO, adhesión de terpineol y su reducción con ácido yodhídrico.

Lo segundo fue el proceso de pigmentación para el fotoelectrodo, se utilizó N719 como pigmento en una solución con etanol. Y tercero, el ensamblaje que constó del el sellado de la celda y la inyección de un electrolito adquirido comercialmente.

Finalmente para la caracterización, se diseño y construyo un montaje que permita medir curvas voltaje corriente y otras características paras las DSSC. Para ello, se diseñaron las piezas, se fabricaron y se diseñaron los programas en distintos constructores para calibración, medición y tratamiento de datos.

Como conclusión se logro diseñar un proceso de fabricación de DSSC aún con bajas eficiencias, pero que funcionan, sintetizar todos lo materiales y probarlos, y finalmente la construcción exitosa del montaje para la caracterización de las DSSC.

Objetivos

Objetivo Principal

Sintetizar Óxido de Grafeno y Nanopartículas de Dióxido de Titanio para el diseño de Celdas Solares de Pigmento (DSSC). Diseñar y construir un montaje para su caracterización.

Objetivos Secundarios

- (I). Diseñar e implementar un sistema para caracterizar DSSC, bajo AM 1.5 y a otras distancias. Diseñar conjunto de programas para medir y para tratar los datos.
- (II). Caracterizar el montaje, el simulador de luz solar, y el sistema mecánico. Realizar Mediciones de prueba.
- (III). Sintetizar Óxido de Grafeno Reducido (RGO) y nanopartículas de TiO_2 . Depositarlos en sustratos de vidrios cubiertos con ITO.
- (IV). Caracterizar los nanomateriales sintetizados mediante XRD y SEM.
- (V). Construir DSSC a partir de los materiales sintetizado y caracterizarlas.

Capítulo 1

Introducción

A pesar de el avance tecnológico en eficiencia y políticas de ahorro en energía, el consumo energético está muy lejos mantenerse constante, y aún más de disminuir. Según un estudio de la EIA, se estima que para el 2040, se incrementará en un 48 % con respecto al 2012, llegando a ser de 854 cuatrillones de *btu* ($25,03 \times 10^{24}$ Wh)¹ anuales (Conti et al., 2016, p. 7), mientras que la dependencia energética se mantendrá relativamente constante, es decir, las principales fuente seguirán siendo de origen fósil (carbón, petróleo, gas natural y combustibles líquidos) (Conti et al., 2016, p. 10) la razón es que el aumento en el consumo energético, obliga a una mayor generación, evitando que fuentes de energías de origen fósil y nuclear dejen de utilizarse y finalmente se siga dependiendo de fuentes nocivas para el medio ambiente y perjudicando conduciendo a ciclos de inestabilidad económica (Jäger et al., 2014, p. 9).

Por su parte el humano para vivir requiere de todos los días una energía promedio de 115,7 W (Jäger et al., 2014, p. 7), si se estima una población mundial² de $7,5 \times 10^9$ se espera un consumo energético anual de $2,28 \times 10^{15}$, sin embargo, al compararlo con el consumo anual mundial las sociedades humanas consumen casi 11 billones de veces lo necesario para vivir.

Considerando el actual contexto y con el fin de proyectarse hacia vidas más sustentables se hace necesario tomar consciencia de los recursos energéticos que se consumen. Las energías solares no sólo son una fuente de energía con gran potencial por ser prácticamente inagotable, sino también porque permitirían un cambio cultural al relacionarnos con ella de manera directa, a través de por ejemplo que cada vivienda, fábrica, medio de transporte y dispositivo, pueda en algún momento hacerse cargo de su propio consumo energético en su totalidad.

Las energías renovables y en particular las basadas en la fotoelectricidad, comenzaron a notarse luego de la crisis del petróleo en la década de los 70 en US, debido a una caída en la producción

¹ 1 *btu* corresponde a 293,1 mWh

² Dato obtenido de www.worldometers.info

(Fraas, 2014). La crisis coincide con varias mejoras e investigaciones en curso, de la época, relacionadas con la construcción de celdas y su uso como fuente energética (Fraas, 2014, p. 15).

La primera celda solar con eficiencia del 6 % fue desarrollada por los laboratorios Bell, US, en el año 1955, con fines netamente espaciales, posteriormente en los 60 la compañía Hoffman crea una comercialmente disponible de 14 % de eficiencia, a principio de los 70 en la URSS, Zhorev Alferov desarrolla la primera celda GaAs de heteroestructura (Fraas, 2014, pp. 1-7), en el marco de desarrollo en tecnología espacial. Durante los 70 ocurre la crisis del petróleo, generando el segundo gran impulso, luego de la carrera espacial que involucró a US y URSS, para que otros gobiernos de diversos países comenzaran a desarrollar éste tipo de energía y expandir el campo de investigación en el uso de energía fotovoltaica.

En 1989-90, un grupo de investigadores liderados por M. Grätzel (figura 1.1) desarrollo la primera celda solar basado en componentes moleculares (O'Regan y Grätzel, 1991). La creciente motivación relacionada con éstos dispositivos, se debe, por ejemplo al mecanismo de operación, haciéndolo bajo condiciones de luz difusa y directa, a la posibilidad de trabajar a altas temperaturas (test de 1000 horas a 80 °C), versatilidad en el diseño (más flexibles, más colores, diversas transparencias), prometedora estabilidad, durabilidad, bajo costo, facilidad de producción y ambientalmente amigable (Hagfeldt et al., 2010).

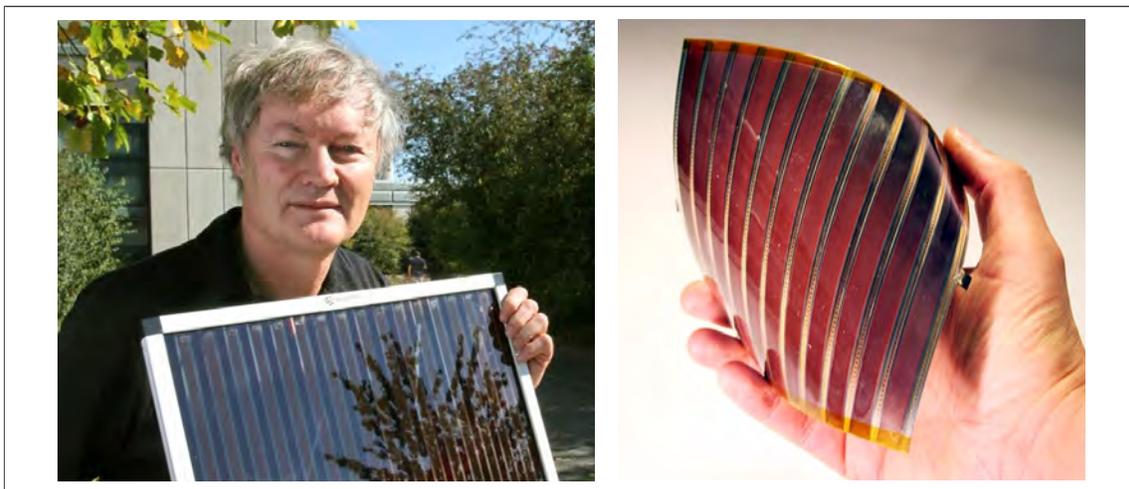


Figura 1.1. Fotografía de M. Grätzel y una celda de pigmento. A la derecha una DSSC flexible.

Las Celdas solares de pigmento, son un ejemplo del funcionamiento sistemático de un dispositivo, en donde cada componente es clave y depende de la buena interacción entre todas las partes (Hagfeldt et al., 2010), en ésta línea, se ha desarrollado un variado conocimiento en el área de simulación, síntesis de nuevos nanomateriales, síntesis de electrólitos e ingeniería molecular para el diseño de pigmentos, entre otras (Bahers et al., 2013; Anchondo et al., 2010).

La motivación de éste tesis, es aportar con el entendimiento de éstos dispositivos, aplicar el grafeno y/o algún derivado junto con nanopartículas de TiO_2 para la construcción éstos dispositivos y con ello establecer un procedimiento inicial para la fabricación de DSSC desarrollando un conocimiento local entorno a éste campo.

Capítulo 2

Los Nanomateriales y sus propiedades

A partir de los años 60, el desarrollo de nanomateriales se ha incrementado debido a su alto potencial en cuanto a propiedades y su multitud de aplicaciones en diversos campos.

En ésta sección se hablarán de aquellos utilizados en éste trabajo para la fabricación de las celdas de pigmento, detallando sus propiedades y maneras generales de obtención.

2.1. El Grafeno y sus propiedades

El grafeno se ha convertido en uno de los materiales más estudiado luego del descubrimiento de sus prometedoras propiedades que comenzaron a darse a partir del 2004 (Brownson y Banks, 2014), aunque su descubrimiento y desarrollo partieron muy temprano, en 1840 - 1940 ya se preparaba Grafito oxidado (Brownson y Banks, 2014, p. 3).

El grafeno puro es una nanoestructura de dos dimensiones con enlaces sp^2 , con forma de *panal de abeja* y es considerada la estructura básica que da forma a varias morfologías con base de carbón (ver figura 2.1), entre ellas el grafito que corresponde a varias láminas de grafeno (≥ 8

Tabla 2.1. Algunas propiedades del Grafeno. Fuente: Elaboración propia

<i>Propiedad</i>	<i>Detalle</i>	<i>Unidades</i>
Transparencia Óptica	97,7 %	—
Movilidad Electrónica	200 000	$cm^2V_{-1}s^{-1}$
Conductividad Térmica	5 000	$Wm^{-1}K^{-1}$
Área superficial específica	2 630	m^2g^{-1}
Tensión de Rotura	42	Nm^{-1}
Módulo Elástico	0,25	TPa
Conductividad	64	$mScm^{-1}$

capas), separadas a 0.335 nm y mantenidas por fuerzas de atracción débiles¹ (Brownson y Banks, 2014). Otra importante forma del grafeno es el *Óxido de Grafeno*, *GO*, que corresponde a grafeno que ha sido oxidado en el mismo proceso de fabricación o espontáneamente al contacto con el aire, para luego ser reducido (RGO), y adquirir las propiedades de grafeno, su utilidad radica es que a través de ésta forma es más versátil poder depositarlo y además combinarlo con otras especies, mejorando o cambiando sus propiedades (Raccichini et al., 2015). La tabla 2.1 detalla algunas propiedades del grafeno (Brownson y Banks, 2014). La estabilidad química, bajo costo, su gran Ventana de Potencial², Área superficial, gran movilidad electrónica y Actividad electro-catalizadora propio de los materiales en base a carbón, hacen del grafeno un material atractivo para el uso en electrodos (Brownson y Banks, 2014). Para la fabricación del grafeno

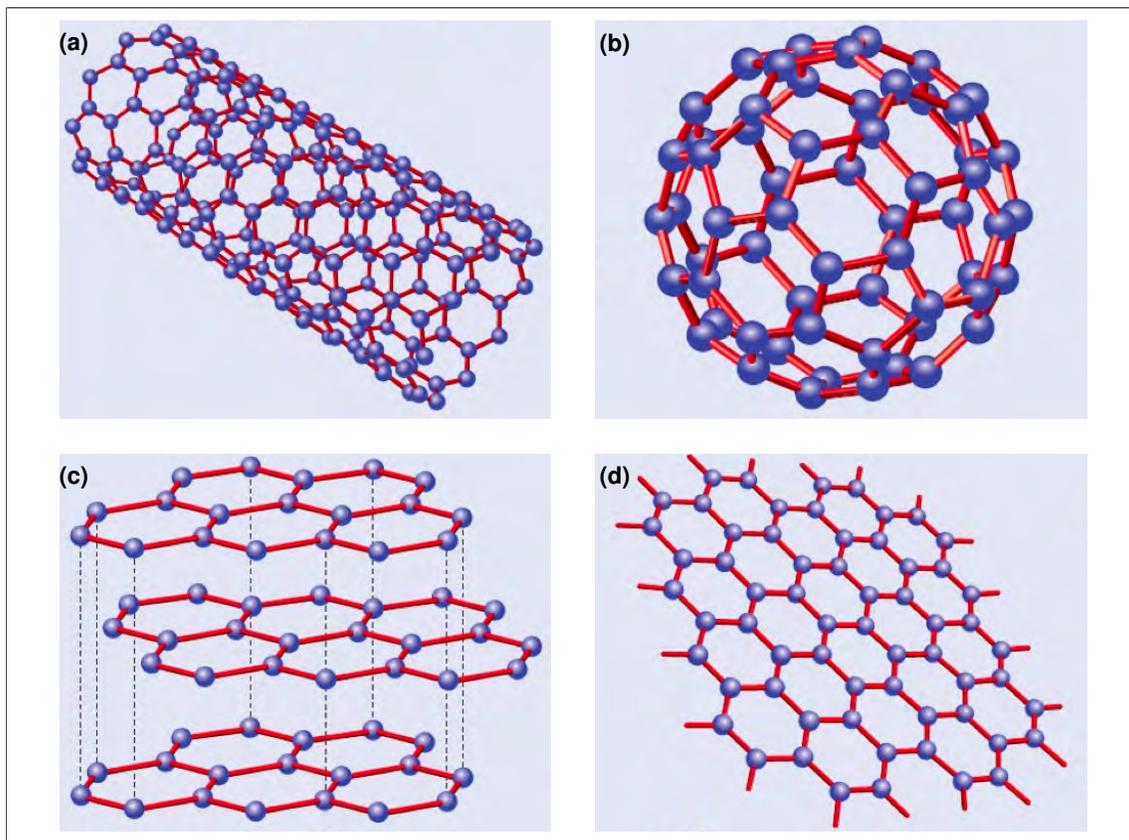


Figura 2.1. Típicas morfologías en base a grafeno. **(a)** Nanotubos de Carboono (CNT), **(b)** Fullerenno (C₆₀), **(c)** Grafito, **(d)** Nanopelícula de Grafeno (GNS). Fuente: (Brownson y Banks, 2014)

existen distintos métodos, para compararlos es necesario tener en cuenta 5 puntos claves; Calidad, Costo, Escalabilidad, Pureza y Rendimiento (Raccichini et al., 2015; Brownson y Banks, 2014). Los métodos se dividen en Deposición Química de Vapor (CDV), Exfoliación mecánica, Reducción del

¹Corresponden a las Fuerzas de Van der Waals.

²Corresponde al rango de voltaje en el cuál la sustancia es oxidada o reducida.

GO, Síntesis *Bottom up*, Síntesis en sustrato SiC y Exfoliación en fase líquida (ver figura 2.2).

El método con mayor calidad, pureza y tamaño de grano (del orden de los milímetros) ha sido con el método de CDV (Brownson y Banks, 2014), sin embargo su alto costo y bajo rendimiento no le permiten ser un método viable más que para pruebas en laboratorios. El método de reducción de Óxido de grafeno, es un método escalable, de bajo costo y buen rendimiento, aunque sin la máxima calidad y pureza, por esto varios procedimientos se han realizado con el fin de mejorar la calidad de éste método que puede ser industrialmente viable. El método de exfoliación en fase líquida también se presenta como una buena alternativa (Monajjemi, 2017; Raccichini et al., 2015).

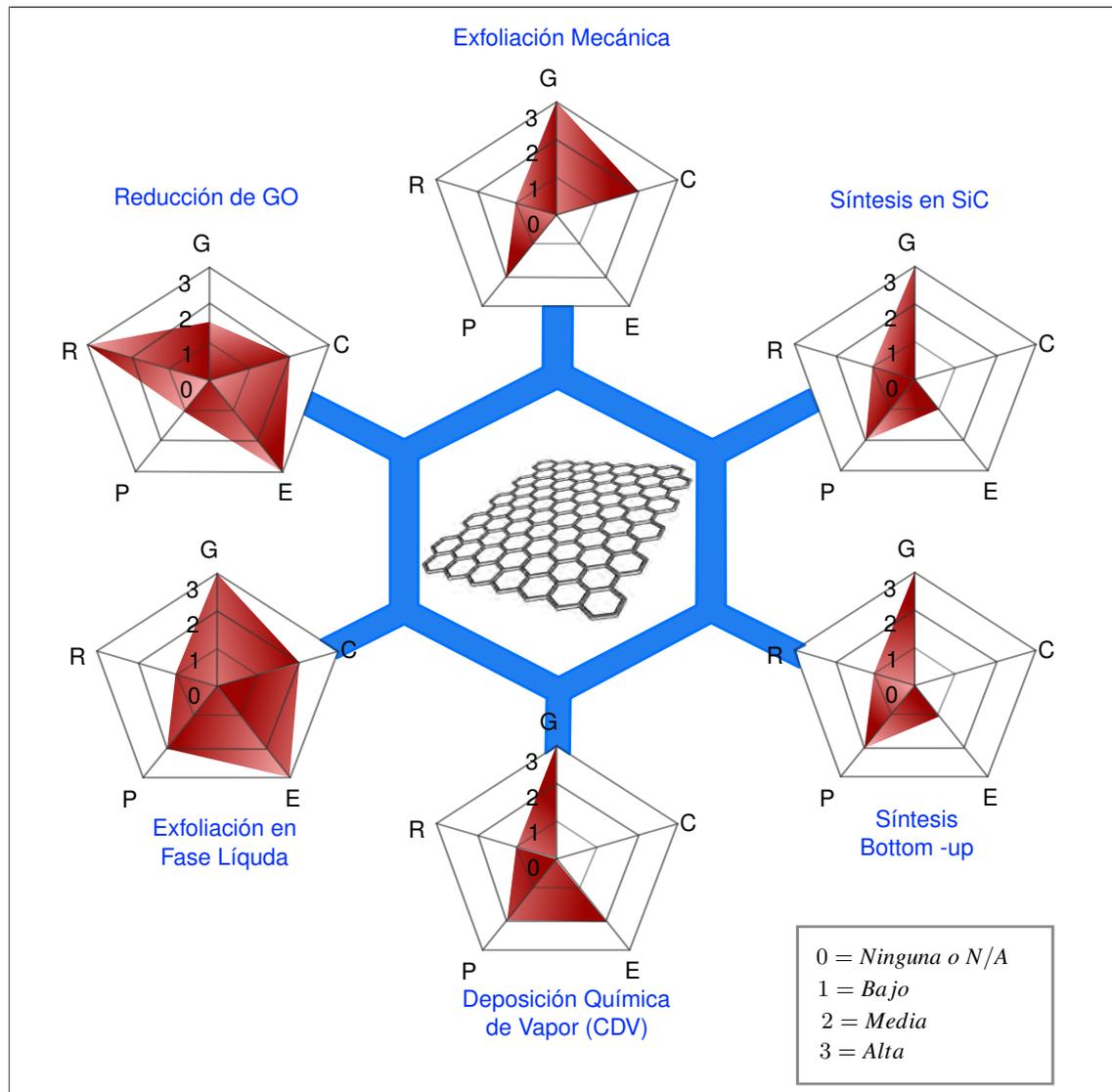


Figura 2.2. Principales métodos de Fabricación y su relación con Calidad (G), Costo (C), Escalabilidad (E), Pureza (P) y Rendimiento (R). Para el costo, un mayor valor significa un menor costo de producción. Fuente: (Raccichini et al., 2015).

Debido a su bajo costo y fácil implementación, el método de reducción de GO se ha escogido para el desarrollo de éste trabajo. El método consiste básicamente en oxidar el grafito por algún método particular, para luego dispersarlo con un tratamiento ácido, seguido por diferentes rutas de dispersión, involucrando soluciones en H_2O , para producir láminas solitarias de GO, esto se logra debido a que el grupo funcional del GO es hidrofílico, asociándose con grupos OH y dispersándose ampliamente en el H_2O .

Finalmente el GO es reducido térmicamente, químicamente o mecánicamente, formándose grafeno o RGO (Brownson y Banks, 2014). Debido a que el grafeno es funcionalizado con otro grupo, su pureza no es la mejor, ya que estos no pueden reducirse del todo generando estructuras híbridas, además el proceso no permite una formación ordenada, lo que implica varios defectos de vacancias, bordes y deformación (Raccichini et al., 2015). A pesar de lo anterior, éste es el método más utilizado para aplicaciones Electroquímicas, debido a su simpleza y bajo costo (Raccichini et al., 2015).

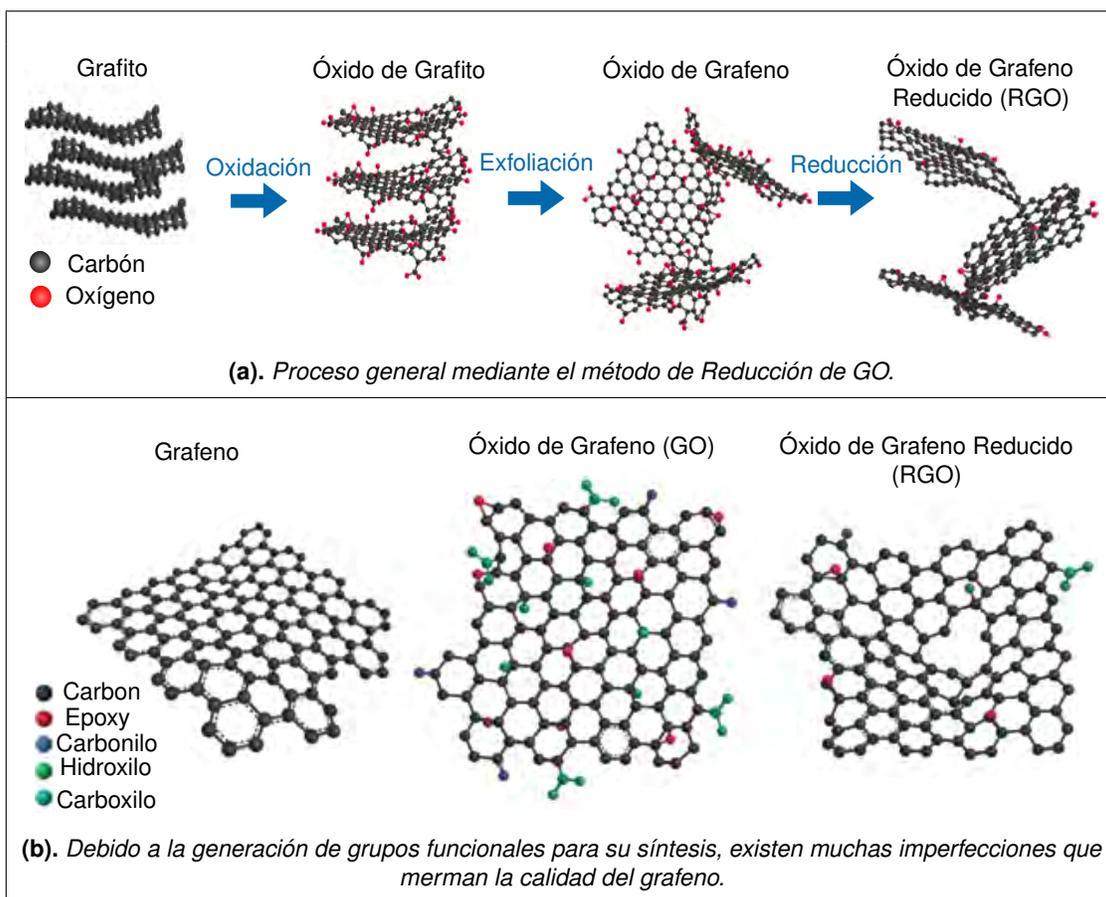


Figura 2.3. Método de Reducción del Óxido de Grafeno. (a) Proceso esquemático para la producción de RGO. (b) Diferencias entre grafeno idealmente puro, grafeno oxidado (GO) y grafeno reducido (RGO). Fuente: Amieva et al. (2016).

2.2. Nanomateriales de Dióxido de Titanio

Uno de los materiales claves en el diseño de las DSSC, son los denominados óxidos de metales, tales como el óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), y óxido de estaño (SnO_2). Todos los anteriores han sido utilizados en las celdas como material mesoporoso para el fotoelectrodo, siendo el TiO_2 aquel que ha obtenido mayores eficiencias (Umer et al., 2014; Kalyanasundaram, 2010; Hagfeldt et al., 2010). Este último puede encontrarse generalmente en alguna de las siguientes 3 fases, anastasia, rutila o broquita. Existen otras fases como TiO_2 (B), TiO_2 (II), TiO_2 (H), y TiO_2 -Pirita por nombrar algunas (Gupta y Tripathi, 2012; Kalyanasundaram, 2010).

Tabla 2.2. Propiedades y Fases Cristalinas del Dióxido de Titanio. Fuente: Gupta y Tripathi (2012).

Fase	Rutila	Anastasia	Broquita
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Constante de Red	$a = b = 4,5936$ $c = 2,9587$	$a = b = 3,784$ $c = 9,515$	$a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,154$
Grupo Espacial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Ancho de Banda (eV)	3,02 ^a	3,2 ^a	2,96 ^b
Volumen/molecula (Å^3)	31,2160	34,061	32,172

a. Obtenidos en (Kalyanasundaram, 2010).

b. Obtenido en Leal et al. (2017)

El TiO_2 posee un ancho de banda grande $\approx 3eV$, los estados de conducción se encuentran principalmente en los orbitales $3d$ Ti mientras que los de valencia en los orbitales $2p$ O (Kalyanasundaram, 2010, p.47). La rutila posee un ancho de banda directo, mientras que la anatasa y la broquita es primordialmente³ indirecto (Kalyanasundaram, 2010; Gupta y Tripathi, 2012). En la realidad no todos los átomos de Ti poseen oxígeno, existe una pequeña deficiencia de O tanto en el TiO_2 sintetizado como natural, es decir, TiO_{2-x} con ($x \sim 0,01$), esta deficiencia es conocida como dopaje de Ti^{3+} y convierte al TiO_2 en un semiconductor de tipo n, pues las cargas minoritarias serán los e^- .

La fotoactividad del TiO_2 crece inversamente con el tamaño del cristal⁴, cuando éste llega a un límite de aproximadamente 10 nm, entonces el cristal actúa como una trampa para el electrón, análogo al caso de *una partícula en una caja*, separando los estados de conducción y valencia, y generando un ancho de banda más definido, mejorando considerablemente la fotoactividad (Gupta

³En la literatura leída se hayan diversas observaciones. Algunos establecen que tanto la Anatasa como la Broquita poseen anchos de bandas directos como indirectos, pero en ambas la directa es mucho más grande que la indirecta. Ver ResearchGate: Discusión Band-Gap TiO_2 .

⁴En alguna literatura se utiliza también el concepto de grano, que se diferencia porque se encuentra depositado en alguna película. Ver ResearchGate: Discusión sobre Grano, Partícula y Cristal.

y Tripathi, 2011).

Las nanopartículas corresponden a aglomeraciones de cristales (2 o más), con tamaños del orden de los 10 a 100 nm con diversas formas. A partir de los cristales o nanopartículas (si son lo suficientemente pequeñas) es que se pueden sintetizar distintas nanoestructuras. Los métodos

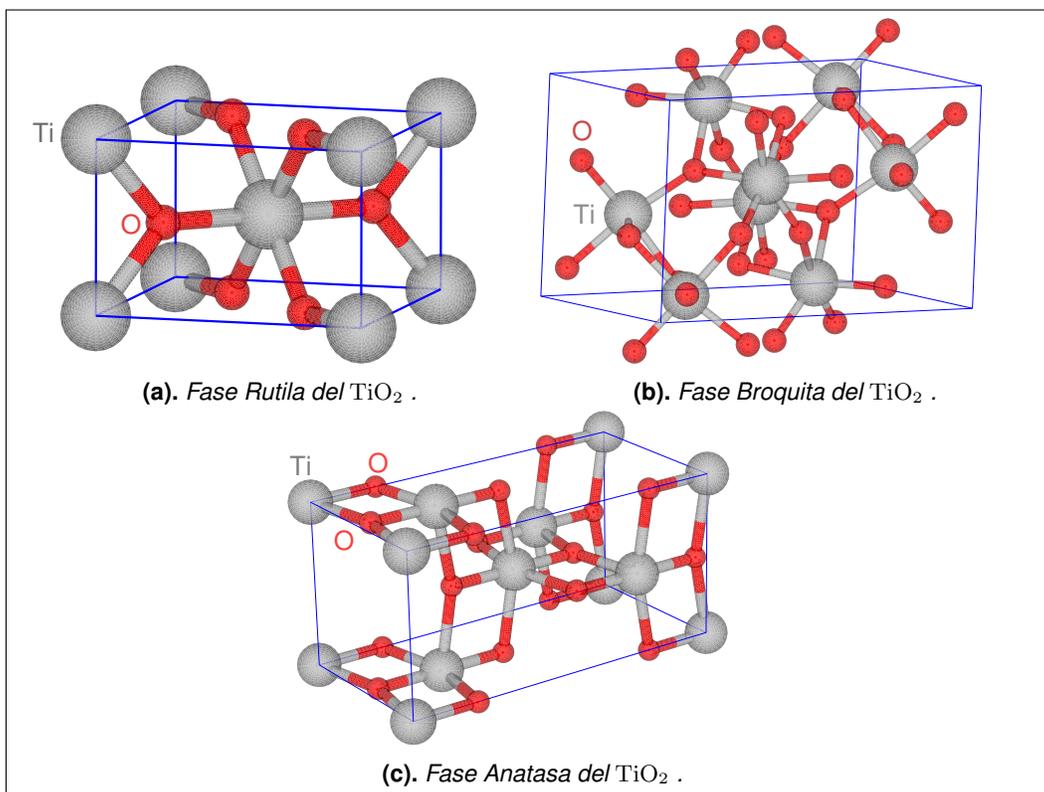


Figura 2.4. Principales fases del TiO_2 , (a) Rutila, (b) Broquita y (c) Anatasa. Las figuras fueron diseñadas en VESTA, a partir de la base de datos en American Mineralogist.

de síntesis dependen de la morfología deseada para la nanoestructura, se han podido sintetizar nanopartículas, nanoesférmas, nanotubos y nanohilos, entre otras (Gupta y Tripathi, 2011). La gran mayoría ha sido utilizada como fotoánodos en las DSSC, demostrando que la morfología de las nanoestructuras de TiO_2 poseen un factor importante en la eficiencia de las celdas, que radica en la capacidad para absorber o anclar moléculas de pigmento (área superficial) y su interconexión con otras partículas en la misma lámina, afectando la transferencia electrónica hacia el OCT (Hagfeldt et al., 2010; Ahmadi et al., 2014).

En general para la síntesis de nanoestructuras de TiO_2 los principales métodos son Sol-Gel, Micro Emulsión, electroquímico, solvotermal, hidrottermal y procesos biológicos. Además están las síntesis físicas como Bolas de Milling, Deposición en Fase de Vapor y Litografía entre otras (Gupta y Tripathi, 2012; Chen y Mao, 2007).

Entre los métodos más habituales se encuentra la técnica por Sol-Gel se, que se ilustra en la

figura 2.5. Luego de la hidrólisis se formará una solución de $Ti(OH)_4$ a partir de TTIP o algún otro precursor como tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) y Butoxido de titanio ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) (Karkare, 2014), dependiendo del proceso puede formarse una precipitación o un polímero dando forma al Gel. Para que se forme la precipitación, es necesario mantener el solvente y producir un cambio en la temperatura o la acidez (Chen y Mao, 2007). Para el Gel, es necesario que se evapore algo del solvente, y se propicie la unión de los grupos hidroxilos, formándose un polímero viscoso que corresponde al Gel (Chen y Mao, 2007). Otras variantes del método se pueden ver en la figura 2.6. La reacción general involucrada en todas las posibles rutas con disolución de un precursor, en la formación de nanoestructuras de TiO_2 es,



donde R corresponde a un grupo radical alquilo. El control del pH, así como la temperaturas en los tratamientos de calor (hidrotermal, solvotermal u otro) y temperatura de calcinación para la alineación de fases, permitirían controlar el tamaño y crear nanopartículas monodispersivas (Karkare, 2014; Chen y Mao, 2007; Chae et al., 2003).

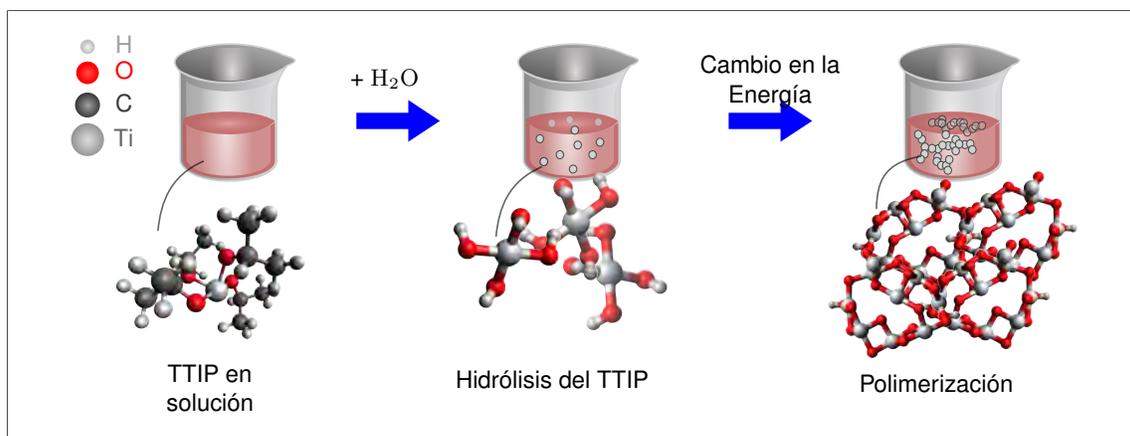


Figura 2.5. Fabricación de TiO_2 por Técnica de Sol-Gel. El precursor corresponde al alcóxido TTIP. Luego de la hidrólisis pueden haber distintas variaciones, como precipitación, secado rápido, entre otras, en particular para la técnica de sol-gel, se realiza una fuerte agitación que luego de algunas horas, forma el gel.

Dentro de los tratamientos habituales de calor, para el control del tamaño y calidad, se encuentra el tratamiento hidrotermal debido a la facilidad para implementarlo y la calidad de su resultado (Chae et al., 2003). Consiste en colocar la solución con H_2O y el precursor⁵, generalmente ya hidrolizado

⁵El tratamiento Solvotermal corresponde al mismo que el hidrotermal, solo que utiliza un solvente distinto al H_2O .

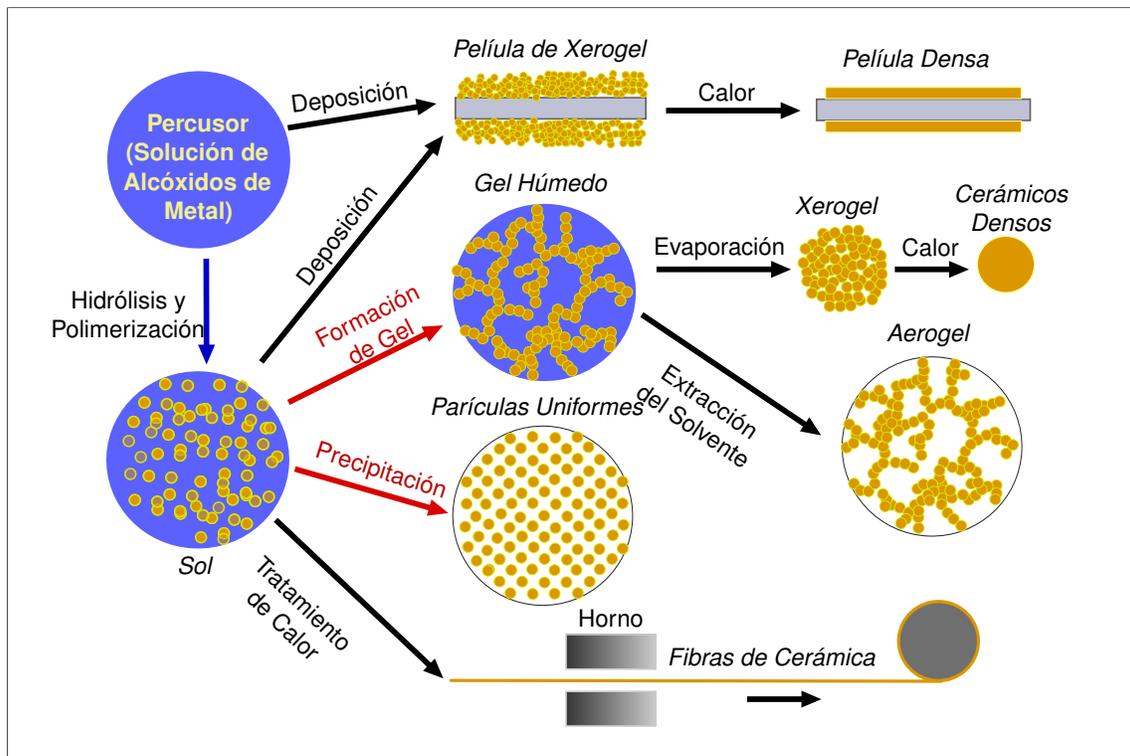


Figura 2.6. Variantes del método Sol-gel. Entre los percusores más habituales se encuentran el tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) y el Butoxido de titanio ($C_{16}H_{36}O_4Ti$) y el TTIP ya nombrado.

y polimerizado, en un autoclave de teflón y aumentar la temperatura a T a una presión P . Para el caso de nanopartículas, $100 < T \leq 200$ °C, y $P < 100$ bar (Gupta y Tripathi, 2012; Ito et al., 2007). Este método también sirve para nanotubos, nanofibras y otras nanoestructuras (Gupta y Tripathi, 2012).

La temperatura de calcinación también es un factor importante, temperaturas entre los 300 a 500 °C son las más utilizadas, aunque también existen registros de hasta 800 °C en donde se obtiene broquita (Chen y Mao, 2007). En general el tiempo de duración a dichas temperaturas es de 20 a 120 min, pero con una muy lenta subida de temperatura (~ 2 °C/min), ya que una subida muy rápida provocaría el colapso de la nanoestructura y aglomeraciones indeseadas, resultando en un tiempo de 2 a 12 horas (Chou et al., 2007; Chen y Mao, 2007).

Capítulo 3

Introducción Teórica a las DSSC

3.1. Composición de las DSSC

Las DSSC están compuestas de 5 materiales¹ un material mesoporoso que servirá para el transporte de electrones y trampa de fotones (MTE) un Material Transparente Conductor (TCM) que se deposita sobre un sustrato que puede ser un vidrio o un polímero flexible y transparente, formando un sustrato conductor transparente o SCT, un pigmento que actúa como fotosintetizador, un electrolito que actúa como transportador de agujeros (MTA) y un material conductor depositado sobre un segundo SCT que permite cerrar el ciclo de conducción, llamado Contra Electrodo (CE) (Umer et al., 2014). La figura 3.1 esquematiza una típica DSSC.

De manera general, las celdas solares de pigmento, generan un potencial y una corriente, a partir de un sistema complejo que relaciona principalmente los niveles de energía y el ancho de banda del material mesoporoso y el pigmento, con el del electrolito, pero que también involucra la viscosidad, la movilidad de los portadores de los materiales, los coeficientes de absorción de cada uno de los componentes, así como la relación química entre ellos (Kalyanasundaram, 2010, pp. 11-37).

3.1.1. Sustrato Conductor transparente (SCT)

El sustrato conductor, está compuesto por una película muy delgada de un material conductor (del orden de los nm), generalmente es un óxido conductor transparente (OCT) sobre sustrato por lo general no conductor y con excelente transparencia (Umer et al., 2014; Hagfeldt et al., 2010). Entre los más destacados se encuentran el ITO y el FTO depositados sobre vidrio, también se han realizado deposiciones con otros óxidos de metal, como titanía y silica (Hagfeldt et al., 2010). Otros sustratos corresponden a los polímeros como el PET (Tereftalato de polietileno, $C_{10}H_8O_4$) al que

¹Otros artículos lo resumen como tres materiales principales: un material MTE, uno MTA y un material sintetizador o absorbente (Bisquert y Marcus, 2013).

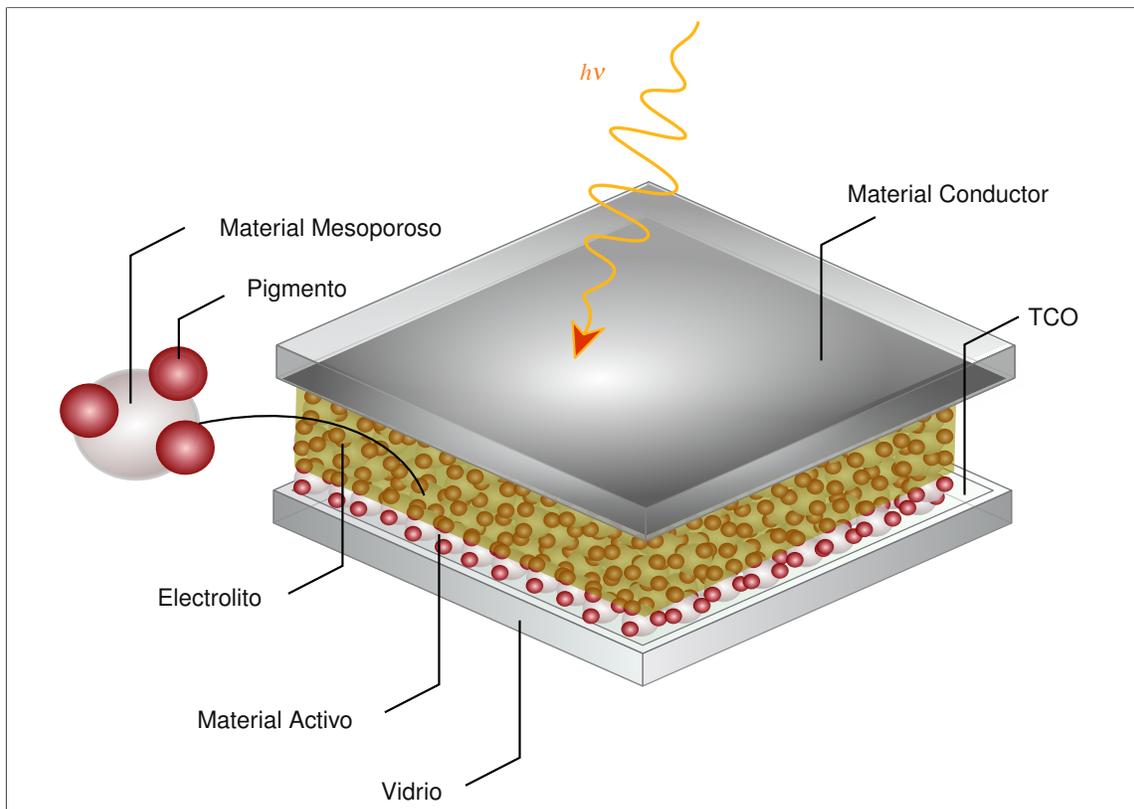


Figura 3.1. Esquema de una típica celda DSSC con los principales componentes. Fuente: Elaboración propia.

se les deposita un material conductor. Tanto el FTO como ITO han sido probados resultando en mejores eficiencias para el primero. Entre los nuevos nanomateriales, el grafeno aparece como una alternativa a los dos anteriores, debido a su gran conductividad, flexibilidad y alta transparencia (sobre 90 %, tabla 2.1) (Guo et al., 2015).

3.1.2. Material Mesoporoso

El material mesoporoso junto con el pigmento formarán lo que se denomina material activo de la celda. Son dos las funciones de éste material, la de atrapar fotones, y la de transferir los electrones al SCT (Umer et al., 2014). Lo primero se relaciona con el espectro de absorción del material, mientras que lo segundo, con la tasa de transferencia electrónica (Kalyanasundaram, 2010). Entre los más utilizados se encuentran el TiO_2 , el ZnO y en menor medida el SiO_2 , todas en diferentes morfologías (Umer et al., 2014; Ahmadi et al., 2014).

3.1.3. Pigmentos

Los pigmentos se pueden dividir en 3 grupos, Pigmento de Complejo Metálico, Orgánicos sin Metales y Naturales. Los primeros son fabricados a partir de algún metal de transición que actúa como núcleo y que alberga algún ligando, generalmente un complejo piridínico, pudiendo tener una ligación primaria (directa, ACL²), o secundaria (indirecta, ALL³) y una de las principales características es la transferencia electrónica o de carga *Metal - Ligando (MLCT)*. En la síntesis se utiliza generalmente ambos tipos de ligaciones las primeras se destacan por influir en el anclaje con el TiO₂ y por lo tanto absorción de pigmento de éste último (Umer et al., 2014), mientras que el segundo tipo influye en la actividad fotocatalizadora del pigmento. Su variación en los ligandos a derivado en muchos tipos de pigmento (Pashaei et al., 2016). El metal más utilizado corresponde al Rutenio (Ru) con distintos complejos, Hagfeldt et al. (2010) y Kalyanasundaram (2010, pp.83 - 113) resumen detalladamente los diversos pigmentos construidos a partir del Ru, los más convencionales pueden verse en la figura 3.2.

Por su parte los pigmentos libre de metales u Orgánicos, son una opción al uso del Ru, reduciendo el costo y mejorando su seguridad ambiental, aunque sus eficiencias aún no logran alcanzar a las basadas en metales (Umer et al., 2014), más de éstos pigmentos pueden verse en Hagfeldt et al. (2010) y Kalyanasundaram (2010, pp.83-113).

Finalmente los pigmentos naturales son aquellos extraídos de algún vegetal sin mayor procesamiento, se mejora considerablemente la seguridad ambiental y el costo asociado a su síntesis, sin embargo sus eficiencias son muy bajas, del orden del 1 - 5% (Calogero et al., 2015; Hug et al., 2014). Los pigmentos naturales pueden dividirse en *Carotenoides* y *Flavonoides*, los últimos pueden subdividirse en Antocianinas, Proantocianidinas y Flavonoles, siendo el subgrupo antocianina el más abundante y estudiado (Umer et al., 2014). Entre los vegetales más habituales se encuentran los derivados de la Baya (frutilla, frambuesa, mora, y hasta se ha utilizado maqui, fruto típico de Chile (Leyrer et al., 2016).), repollo de color, frutos de calafate, entre otros (Umer et al., 2014; Calogero et al., 2015).

3.1.4. Electrolitos

El electrolito cumple la función de Regenerar el pigmento y cerrar el ciclo de generación de electrón, tomando un electrón del contra electrodo, de él depende gran parte de la estabilidad de la celda e influye directamente en la eficiencia fotoeléctrica (Wu et al., 2015). Un buen electrolito debe tener alta conductividad eléctrica, baja viscosidad, no causar desorción del pigmento y no absorber luz

² *Anchoring Ligands (ACLs)*

³ *Ancillary Ligand (ALL)*

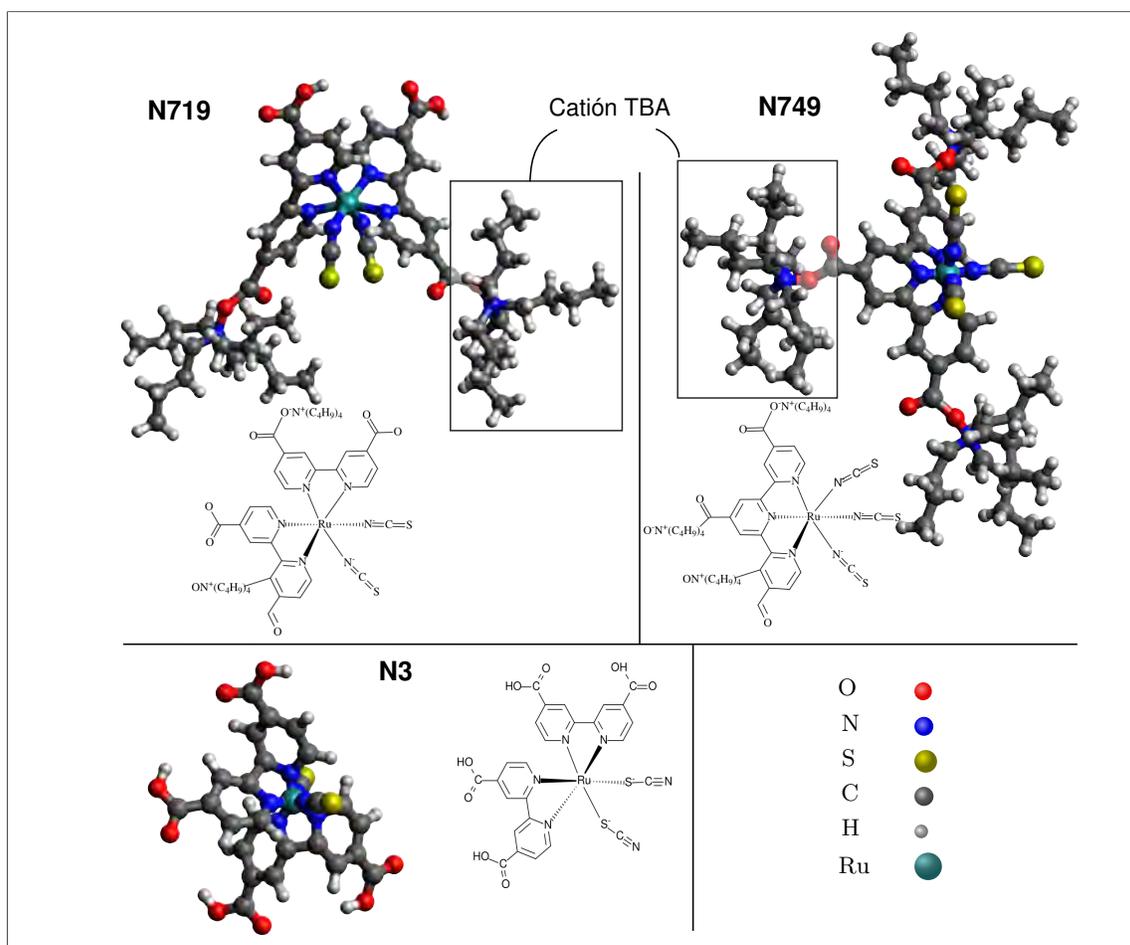


Figura 3.2. Pigmentos basados en Ru más utilizados, TBA: Tetrabutylamonio, el pigmento **N749** también se conoce como Black Dye o Pigmento Negro. Fuente: Elaboración propia con datos obtenidos de PubChem.

en el rango de la luz visible (Umer et al., 2014). Existen tres clases de electrolitos, líquidos, sólidos y cuasi-sólidos. Los primeros a su vez, se subdividen en iónicos y Orgánicos.

Los *líquidos orgánicos* se componen de una pareja redox y un solvente que es responsable de las propiedades de difusión y disolución de la pareja redox (Umer et al., 2014). Entre las parejas redox más habituales se encuentran I_3^-/I^- , Br^-/Br_3^- y $SCN^-/(SCN)_2$, entre otros. Mientras que entre los solventes se encuentran el Acetonitrilo (AN), Agua, Etanol y Gutaronitrilo (GN), entre otros. Un aspecto importante en la selección es el *Número de Donores* en el solvente, mientras mayor sea, mayor será capacidad de entregar electrones (Wu et al., 2015), además de la temperaturas de ebullición viscosidad, solubilidad y estabilidad química. De los solventes el que mayor cumple éstas expectativas es el AN (Wu et al., 2015). Es habitual a estos electrolitos agregar aditivos que mejoran la conductividad y estabilidad, tales como 4-Tert-butilpiridina (TBP) o el N-Metilbencimidazol (NMBI) (Umer et al., 2014).

Por su parte los electrolitos iónicos son sales en estado líquido (Umer et al., 2014; Wu et al.,

2015), su desarrollo buscan minorar los efectos de evaporación y pérdidas por derrame en las DSSC. Entre las sales habituales se encuentran las sales de piridino, imidazolio y de la familia Haluros/Seudohaluros (Umer et al., 2014; Wu et al., 2015). El mayor problema de éstos electrolitos es su alta viscosidad (Wu et al., 2015).

Los electrolitos sólidos pueden ser orgánicos o inorgánicos y son desarrollados buscando evitar la pérdidas por derrame y estabilidad, para ello la pareja redox es reemplazada con un semiconductor del tipo p (Wu et al., 2015), que puede ser orgánico o inorgánico (Umer et al., 2014).

Finalmente los electrolitos Cuasi-sólidos, son aquellos que utilizan un polímero en combinación con un electrolito del tipo líquido. Existen en una gran variedad que se han desarrollado, buscando estabilidad, no absorción de luz visible y buena conductividad eléctrica (Wu et al., 2015).

3.1.5. Contra-Electrodos

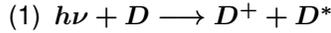
La función del contra electrodo es regenerar el electrolito, debe ser un buen conductor, tener una alta actividad electrónica, y un buen catalizador. El más utilizado corresponde al platino (Pt), pero en presencia de electrolitos basados en I^-/I_3 comienza a decrecer su actividad. Debido a la conductividad y área superficial del grafeno, es que también puede utilizarse como contra electrodo (Brownson y Banks, 2014; Raccichini et al., 2015). Se han utilizado combinaciones de Carbón con algún semiconductor como nanotubos de carbón con TiO_2 , en reemplazo al Pt, logrando eficiencias cercanas pero que aún no superan al Pt (Qiao, 2011; Tang et al., 2011).

3.2. Introducción al funcionamiento de las DSSC

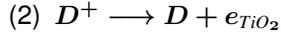
El proceso en las DSSC se resume como sigue, la luz incide sobre el vidrio cubierto de SCT, incidiendo también con el material mesoporoso y el pigmento ligado a éste. Los electrones saltan desde el HOMO al LUMO del pigmento. Los átomos del semiconductor que poseen estados energéticos que se encuentran en la banda de conducción del material (BC), en los orbitales $3d$ Ti en el caso del TiO_2 (Umer et al., 2014)⁴ y que están ligeramente inferior al LUMO del pigmento posibilitan el salto desde el LUMO hacia la BC del material mesoporoso y desde éste al SCT, donde es conducido a una carga exterior. El pigmento excitado es regenerado mediante un electrolito cuyos iones poseen energías superiores al HOMO del pigmento, permitiendo que los iones cedan un electrón a través de una reacción redox llamada *Reacción de Regeneración*, los iones del electrolito que cedieron un electrón, viajan hasta el electrodo opuesto para reaccionar con éste, y recuperar el electrón cedido al pigmento, recuperando su estado base para continuar regenerando al pigmento.

⁴Los estados de valencia corresponden principalmente a los orbitales $2p$ del oxígeno (Kalyanasundaram, 2010, p. 47)

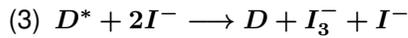
La figura 3.3 detalla el proceso de producción de electrones al incidir un haz de luz sobre la superficie. A continuación se resume el camino que debiera realizar una DSSC ideal,



El fotón excita a un electrón del HOMO que salta al LUMO generando un par electrón hueco en el pigmento.

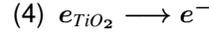


El nivel de energía del Material Mesoporoso es un poco menor que el nivel del LUMO por lo que el electrón salta desde el pigmento excitado hacia el material mesoporoso, oxidando al pigmento.

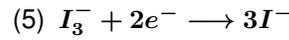


El pigmento oxidado recupera su estado base

mediante un electrolito, el cuál contiene agentes donores (reductores) que se oxidan entregando un electrón al pigmento.

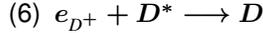


El electrón que se encuentra en el semiconductor (e_{TiO_2}), es inyectado al material conductor SCT y sale en dirección a una carga exterior.

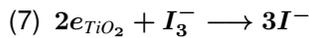


Finalmente el electrolito oxidado se difunde hacia el contra electrodo donde es reducido por un electrón externo, volviendo a su estado inicial y cerrando el ciclo de la celda.

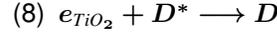
Sin embargo, una DSSC real posee pérdidas debido a que los electrones pueden tomar otros camino y recombinarse (ver figura 3.3), las principales desviaciones del electrón son,



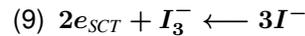
El electrón del LUMO se recombina directamente con un hueco del HOMO, dentro del mismo pigmento.



El contacto entre el pigmento y el semiconductor además de regenerar el pigmento, pueden también provocar recombinaciones mediante el salto del electrón al electrolito oxidado en vez de al SCT.



El electrón no alcanza a saltar al SCT y lo hace desde el material semiconductor mesoporoso al pigmento, recombinandose antes que el electrolito pueda regenerar al pigmento y evitar éste tipo de recombinación.



Una mala dispersión del material mesoporoso y sin una capa bloqueadora, expondrán el SCT al electrolito, provocando que electrones ya inyectados al SCT reaccionen con los iones del electrolito.

Los tiempos de reacción son un factor muy importante a la hora de considerar la importancia en las recombinaciones. El tiempo de vida del electrón por ejemplo, en el estado LUMO dentro del pigmento, es de unos pocos *ms*, mientras que el tiempo de transferencia electrónica, es decir, el salto hacia la BC del TiO_2 (reacción (2)) es del orden de los femtosegundos (Pazoki et al., 2017), por lo que una recombinación LUMO-HOMO es casi improbable (reacción (6)).

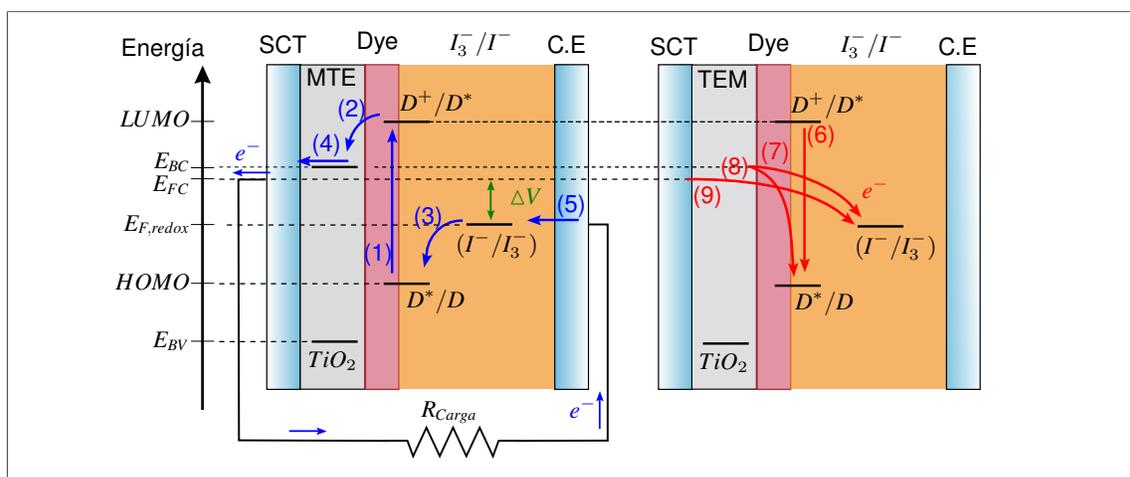


Figura 3.3. Proceso de transferencia electrónica (1-5) y sus respectivas pérdidas o recombinaciones (6 - 8). Fuente: Elaboración propia a partir de Umer et al. (2014)

La reacción (8) compite con la reacción (3), y ambas son del orden de los milisegundos, pero el tiempo de recombinación (reacción (8)) es del orden de los cientos de milisegundos, mientras que la de regeneración (reacción (3)), es del orden de unos pocos milisegundos (Pazoki et al., 2017)⁵.

La reacción (5) por su parte, compite con la reacción (7) y está indirectamente implicado en la reacción (8), pues sin una regeneración del electrolito lo suficientemente rápida, el pigmento tampoco podrá ser regenerado rápidamente y asistirá a que la reacción (8) ocurra. La reacción (5) depende de la velocidad de reacción que exista entre el CE y el electrolito.

3.2.1. Ecuación del Diodo: Una aproximación semi-clásica

Para la derivación de la ecuación se debe tomar en cuenta el funcionamiento detallado anteriormente, donde se seguirá considerando a la pareja redox I_3^-/I^- como transportador de agujeros (h^+). Se estimará que el tiempo de transferencia electrónica del pigmento al MTE es muy rápida, por lo que la reacción (6) puede ser despreciada. Se usará también la aproximación del electrolito ideal, donde el tiempo de regeneración del pigmento es mucho más corto que el tiempo de vida de los electrones en la banda CB del *semiconductor/SCT*, por lo que la reacción (8) es también despreciada. Finalmente el vidrio conductor poseerá un aislante especial prohibiendo la recombinación por efecto del contacto entre el SCT y el electrolito (reacción (9)), entonces sólo se tendrán aquellas recombinaciones debido a la interfase *Semiconductor/Electrolito*, tal como desarrollan Kalyanasundaram (2010) y Bisquert y Marcus (2013).

Bajo las condiciones anteriores al iluminar la DSSC el cambio en la densidad de electrones

⁵Naturalmente depende de los niveles de energía tanto del pigmento como del electrolito, y también del solvente que se utiliza en el electrolito (Pazoki et al., 2017; Kyung-Jun et al., 2015).

estará dada por el balance entre la tasa de reacción de regeneración del pigmento, y la tasa de inyección de electrones al SCT. En la medida que la densidad de electrones aumente debido a los fotones incidentes, la reacción de regeneración de pigmento balanceará el aumento, mediante la generación de cationes (agujeros) en el electrolito, (Kalyanasundaram, 2010, pp. 324-331). La recombinación se deberá a electrones inyectados que se devuelven y recombinan con el electrolito produciendo la reacción (7) de la sección 3.2.

A partir de la ecuación de continuidad y suponiendo que los electrones y agujeros llegan al equilibrio (aproximación cuasi-estática) el cambio en la densidad de electrones está dada por la ec. (3.1),

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{dj_e(x)}{dx} + G_{e,inj}(x) - R_{e,reg}(x) = 0 \quad (3.1)$$

donde $j_e(x)$ es el flujo de electrones, $G_{e,inj}$ corresponde a la tasa de electrones inyectados desde el pigmento al semiconductor, y de este último al SCT, mientras que $R_{e,reg}$ corresponden a la tasa de electrones que saltan desde el semiconductor al electrolito. Para un grosor L del semiconductor TiO_2 con una distribución homogénea para los electrones recombinados ($R_{e,reg}(x) = R_{e,reg}$), la integración con respecto a x de ec. (3.1) da el flujo de electrones que existirá en el semiconductor (Bisquert y Marcus, 2013),

$$0 = -j_e(L) + j_e(0) + \int_0^L G_{e,inj}(x) dx - R_{e,reg} \int_0^L dx \quad (3.2a)$$

$$J = -qj_e(0) \quad (3.2b)$$

$$J = q \int_0^L G_{e,inj}(x) dx - qLR_{e,reg} \quad (3.2c)$$

donde J es la densidad de corriente en $[mA/cm^2]$ y q es la carga del electrón. Se estableció la condición de borde $j_e(L) = 0$, y se establece la ec. (3.2b), que da cuenta que en el contacto SCT/semiconductor, la densidad de corriente es aquel flujo que se dirige hacia el exterior del dispositivo, de ahí el signo negativo (Kalyanasundaram, 2010). De las dos ecuaciones anteriores se tiene la ec. (3.2c) que detalla tres procesos; (1) Salida de los electrones del dispositivo (DSSC) a través del contacto del semiconductor con el SCT en $x = 0$. (2) Generación e inyección de e^- al TiO_2 debido a la absorción de fotones y (3) Recombinación producto del contacto Electrolito/Semiconductor (Bisquert y Marcus, 2013).

Un modelo fenomenológico (Bisquert y Marcus, 2013) para la recombinación es definido como,

$$R_{e,reg} = k_{rec} \left(n_e^\beta - n_e^{o\beta} \right) \quad (3.3)$$

donde k_{rec} es la velocidad de reacción entre el electrolito y el electrón libre ⁶ y β es un factor de recombinación, al que se le han encontrado valores desde 0,6 – 0,75. El modelo anterior es conocido como Modelo de Recombinación β . El primer término da cuenta de la recombinación propiamente, mientras que el segundo, es la generación en condiciones de oscuridad, es decir, por efectos de la temperatura. A partir del modelo de recombinación, se definen la densidad corriente corriente oscura inversa (J_o) y la densidad de corriente de recombinación (J_{rec}), en ec. (3.4).

$$\begin{aligned} J_o &= qLk_{rec}n_e^{o\beta} \\ J_{rec} &= qLk_{rec}n_e^\beta \end{aligned} \quad (3.4)$$

La fotocorriente se define como aquella corriente derivada de la absorción de fotones, entonces

$$J_{ph} = q \int_0^L G_{e,inj}(x) dx \quad (3.5)$$

Por otro lado, si se toman en cuenta los estados energéticos, la densidad de electrones que estaría en la banda de conducción (BC) del semiconductor en condiciones de oscuridad y por lo tanto en equilibrio, esta dada por ec. (3.6),

$$n_e^o = N_C \exp \left[-\frac{E_C - E_{F0}}{kT} \right] \quad (3.6)$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura en kelvin, E_C es el nivel de energía de la BC del semiconductor, N_C corresponde a la densidad efectiva $E_{F0} = E_{F,redox}$, es la energía de Fermi en equilibrio y que en el caso de la DSSC es igual a la energía de transformación asociado al electrolito ($E_{F,redox}$) ⁷. En condiciones de iluminación, se produce un desbalance generando una variación en las densidades y permitiendo los cuasi niveles de Fermi, que para la banda de conducción corresponde E_{FC} , las densidades estarán ahora dadas por,

$$n_e = N_C \exp \left[-\frac{E_C - E_{FC}}{kT} \right] \quad (3.7)$$

El voltaje debido a la condición de luminosidad o *fotovoltaje* (V) está determinado por la diferencia entre el cuasi Nivel de Fermi en estado iluminado (E_{FC}) y la energía de transformación de la

⁶ k_{rec} corresponde a la constante de velocidad de la reacción (7) de la sección 3.2.

⁷Dicha energía puede calcularse a partir de la Ec. de Nerst.

reacción redox del electrolito (E_{F0}) mediante la ec. (3.8).

$$qV = E_{FC} - E_{F0} \quad (3.8)$$

De las ec. (3.8), ec. (3.7) y ec. (3.6), se obtiene la ec. (3.9)

$$n_e = n_e^o \exp\left(\frac{qV}{mkT}\right) \quad (3.9)$$

donde m es el factor de no-idealización y corresponde a $m = 1/\beta$. Finalmente a partir de ecs. (3.2), (3.4), (3.5) y (3.9) se puede escribir,

$$J(V) = J_{ph} + J_o \left[1 - \exp\left(\frac{qV}{mkT}\right) \right] \quad (3.10)$$

que corresponde a la ec. de Shockley para un diodo ideal.

3.2.2. Transferencia de Portadores

Siguiendo el desarrollo por Kalyanasundaram (2010) y Laurence (2007), la fuerza que permite el transporte de los electrones está determinado por el potencial electroquímico de la celda (ec. (3.11)),

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^o + kT \ln\left(\frac{n_i}{n_i^o}\right) + z_i q \phi \quad (3.11)$$

donde μ_i^o y $\hat{\mu}_i$, son el potencial químico intrínseco y total de la especie i , n_i y n_i^o son las densidades de la especie en un estado determinado y en equilibrio respectivamente, $z_i q$ es la carga de la especie i con valores ± 1 , mientras que ϕ corresponde al potencial generado debido al desequilibrio en las densidades de cargas en el medio (potencial interno). El gradiente de la *energía libre* a temperatura y volumen constantes o fijos es equivalente al flujo (ec. (3.12)),

$$j = \frac{-u_i kT}{q} \frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial x} \quad (3.12)$$

en donde u_i es la movilidad que tiene la especie ' i ' y se ha utilizado la relación de Einstein $D_i = \frac{-u_i kT}{q}$, D_i se denomina Coeficiente de difusión. La ec. (3.12) junto con la ec. (3.11) dan como

resultado la ec. (3.13).

$$j_i = D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - z_i u_i n_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.13)$$

La ec. (3.13), se conoce como la primera Ley de Fick de Difusión, el flujo depende de dos mecanismos, el primero es debido a un gradiente en la concentración, representada en el primer término, y donde influye principalmente la facilidad que tiene la especie de moverse en el medio. El segundo término corresponde al segundo mecanismo, éste depende del potencial que se genera debido a diferencias en las densidades de estado⁸. Tanto en las celdas convencionales como las DSSC, es el primer término el dominante, pero desde aproximaciones distintas. En las de primera generación el origen se encuentra en el dopaje; la concentración de los portadores mayoritarios es mucho mayor que la minoritaria, generando el flujo a partir de la diferencia en las concentraciones de portadores (Jäger et al., 2014; Bisquert y Marcus, 2013), mientras que en las DSSC la explicación recae en el efecto que provoca la concentración de iones del electrolito sobre el desbalance. Al saltar los e⁻ a la BC del TiO₂, los iones positivos de la disolución del electrolito se acercan a las nanopartículas de TiO₂ con exceso de electrones, neutralizando el campo electrostático de largo alcance (Bisquert y Marcus, 2013).

Un segundo argumento, es el desarrollado por Laurence (2007), según él, un potencial electrostático se generará en las interfases SCT/TiO₂ producido por la separación de cargas debido a la diferencia en los niveles de Fermi entre los dos materiales. Se podría esperar lo mismo para las interfases SCT/Electrolito y TiO₂/Electrolito. Según sus cálculos, el grosor del campo electrostático producido por una red bien interconectada de TiO₂ es de unos pocos nanómetros, que son despreciables en comparación con el grosor que posee el material activo, del orden de entre las 1 a 15 micras, por lo que el potencial electrostático tiene un efecto meramente local.

Sumando los dos argumentos, se tiene como consecuencia que ϕ es despreciable y que el transporte de electrones sea por difusión (Bisquert y Marcus, 2013; Kalyanasundaram, 2010; Lin, 2011).

3.2.3. Coeficientes del Transporte de Electrones

Las principales interfases de las DSSC corresponden a las intersecciones de TiO₂, Pigmento y Electrolito, debido a que la absorción, generación e inyección de electrones ocurre ahí (Dominici, 2011; Bisquert y Marcus, 2013; Kalyanasundaram, 2010). Estas se caracterizan por contener un alto grado de desorden, tanto por el material activo, como por las múltiples interfaces que se originan,

⁸La absorción de fotones genera nuevos estados de equilibrio (los cuasi-estados de fermi) para los electrones y agujero, permitiendo que se separen ambas especies y construyan un potencial interno.

generando que las cantidades como *tiempo de vida* de los electrones, la constante de difusión anteriormente nombrada, la movilidad, entre otros coeficientes, se alejen considerablemente de la mirada clásica de los semiconductores (Bisquert, 2008).

Siguiendo la idea de (Laurence, 2007, pp.32-34) la interacción de múltiples fases, generará una deflexión en los niveles de energía de Fermi que permitirá restaurar el balance a través de la separación de portadores y generará estados energéticos localizados. Éstos estados localizados pueden estar más o menos cerca de las bandas de conducción y valencia (*Bordes de movilidad*⁹), afectando enormemente las propiedades de conducción, difusión y movilidad electrónica del material. Éstos estados localizados se conocen como trampas, al igual que los estados de valencia y conducción, poseen una distribución de estados ($g_i(E)$).

Según Bisquert (2008), es importante diferenciar entre la *Capacitancia Química* (C_μ), el *Coefficiente de difusión química* (D_n), el *Coefficiente de Difusión Cinético*¹⁰ (D_j) y el factor termodinámico (χ_n). A continuación se nombrarán cada uno pues se considera importante tener éstos conceptos en mente, sin embargo no se profundizará mucho, mayor detalle se puede encontrar en (Bisquert, 2008).

Capacitancia Química

Se origina a partir del desplazamiento en la energía de Fermi, y también se conoce como capacitancia redox (Bisquert, 2008). Para una distribución de Fermi-Dirac y en el límite de la temperatura zero, la capacitancia química se define como,

$$C_\mu = q^2 \frac{\partial n}{\partial \mu} \quad (3.14)$$

también puede escribirse en términos de la Densidad de Estados mediante ec. (3.15), y que sirve para estimar la distribución de estados mediante la medición de la capacitancia química.

$$C_\mu = q^2 g(E_F) \quad (3.15)$$

Ésta cantidad es medible mediante técnicas como Espectroscopia de Impedancia (Bisquert et al., 2014). Hay que destacar que la ec. (3.15) no es general para toda distribución, es más bien una aproximación para altas densidades de portadores (Bisquert, 2008).

⁹En ingles mobility edge

¹⁰También conocido como Coeficiente de Difusión de Salto, o jump diffusion coefficient

Coefficiente de Difusión Química y de Cinético

El coeficiente de difusión química difiere del de salto, mediante el factor termodinámico (ec. (3.16)). El primero está relacionado con la primera ley de Fick, anteriormente nombrada, deriva de un gradiente de la concentración, mientras que el segundo refleja la difusión de N partículas con respecto a su centro de masa, a través de la distancia,

$$D_n = \chi_n D_j \quad (3.16)$$

sin embargo, según el mismo autor (Bisquert, 2008), la Difusión Química es definida a partir de una modificación a la relación generalizada de Einstein,

$$\frac{D_n}{u_n} = \chi_n \frac{k_B T}{q} \quad (3.17)$$

El factor termodinámico es definido como, $\chi_n = \frac{n}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial n}$, pero puede ser escrito mediante la ec. (3.18)

$$\chi_n = \frac{q^2 n}{k_B T C_\mu} \quad (3.18)$$

Ahora bien, siguiendo a (Bisquert, 2008), el modelo de múltiples trampas, propone la siguiente aproximación,

$$n\langle v \rangle = n_0 \langle v_0 \rangle \quad (3.19)$$

donde $n = n_0 + n_L$ corresponde al total de portadores, mientras que n_0 , a los portadores en con energías superiores a la bandas de movilidad, y n_L a aquellos portadores, en estados localizados o trampas, es decir, inferiores a los de movilidad, mientras que v y v_0 sus respectivos saltos de frecuencia promedio. La idea principal acá, es que el número de transiciones es el mismo tanto para *todos los portadores* como para sólo los portadores en los niveles de transporte, es decir, no importa la dinámica ni los caminos de atrape-desatrape de los electrones, puesto que son tan rápidos que llegan prontamente a un equilibrio con la banda de movilidad, por eso esta es una *aproximación cuasi-estática* (Bisquert, 2008). Finalmente a partir de las ecuaciones (3.16) a (3.19) se puede derivar a la ec. (3.20),

$$D_n = \left(1 + \frac{\partial n_L}{\partial n_0}\right)^{-1} D_n^0 \quad (3.20)$$

donde D_n^0 es la difusión de los electrones en estados de movilidad, mientras que D_n es la difusión de todo el sistema (considerando a los electrones atrapados) y es el que es medido mediante técnicas de impedancia. La ec. (3.20) establece que el coeficiente de difusión de los electrones varía inversamente con los electrones atrapados.

De ésta misma forma se espera que el tiempo de vida de los electrones que se mide en las pruebas (τ_n) no sea constante y dependa así mismo de la densidad de electrones atrapados, es decir (Kalyanasundaram, 2010),

$$\tau_n = \left(1 + \frac{\partial n_L}{\partial n_0}\right) \tau_0 \quad (3.21)$$

donde τ_0 corresponde al tiempo de vida de los electrones libres. Por su parte el *Longitud de Difusión* (L_n) de los electrones es constante ((Kalyanasundaram, 2010)), y sigue siendo dada por,

$$L_n = \sqrt{\tau_n D_n} \quad (3.22)$$

Para la existencia de múltiples trampas, $\frac{\partial n_L}{\partial n_0} \gg 1$, por lo tanto,

$$D_n = \left(\frac{\partial n_0}{\partial n_L}\right) D_n^0 \quad (3.23)$$

$$\tau_n = \left(\frac{\partial n_L}{\partial n_0}\right) \tau_0 \quad (3.24)$$

las ecuaciones en ecs. (3.23) y (3.24) dan cuenta del efecto de las trampas en los coeficientes de difusión y tiempo de vida de los electrones. Mayores trampas implican menor difusión, pero mayor tiempo de vida. También refleja que éstos coeficientes serán dependientes de la intensidad lumínica con la que se testen (Kalyanasundaram, 2010).

Percolación

La percolación es el proceso por el cual los electrones se difunden hacia el SCT y hacia el exterior de la celda. Como se nombró anteriormente, en las DSSC el material activo es un material mesoporoso, con nanopartículas de TiO_2 con tamaños de 10 a 20 nm, las cuales, producto de las condiciones de deposición y su tamaño, pueden formar aglomeraciones que tengan una mayor o menor conectividad. Cuando existen aglomerados lo suficientemente conectados, dado por el *umbral de percolación*, entonces habrá un flujo o percolación de electrones a lo largo del material mesoporoso, permitiendo que los electrones salgan hacia el SCT (Kalyanasundaram, 2010; Bisquert, 2008).

La percolación es un aspecto importante en la teoría de salto ¹¹ y en lo relacionado con simulaciones Monte Carlos para describir los procesos de transferencia electrónica en materiales con alto grado de desorden. La morfología de las nanopartículas, así como su tamaño y el tamaño de los cristales son factores importantes en el proceso de percolación y por lo tanto influyen en la eficiencia de las DSSC (Pazoki et al., 2017). Es bastante aceptado que la transferencia electrónica es un proceso del tipo *Caminata Aleatoria*¹².

3.2.4. Mecanismos de Recombinación y Pérdidas en las DSSC

Ya se ha nombrado los principales mecanismos que tienen las DSSC para balancear el desequilibrio provocado por la absorción de un fotón, éstas son las principales pérdidas que se pueden provocar en el fotoánodo. Además de éstas pérdidas, existen las pérdidas en el Contra Electrodo. Ambas serán detalladas con mayor profundidad a continuación.

Pérdidas en el Fotoánodo

Los principales caminos de recombinación para DSSC están dados para cualquier, SCT, pigmento, MTE y pareja redox o MTA, sin perder generalidad se expondrán utilizando como MTE un semiconductor de TiO_2 , como MTA un electrolitola basado en la pareja redox I^-/I_3^- y finalmente ITO como SCT para dar continuidad con la sección experimental,



Recombinación en el Material Activo. Como se puede apreciar en la figura 3.3 se dan dos clases de recombinación. La primera es cuando el electrón se devuelve desde el LUMO al HOMO directamente dentro del pigmento mismo. Mientras la segunda se produce cuando el electrón ya sale desde el LUMO y se encuentra en la BC del TiO_2 , en vez de saltar al ITO (vidrio conductor), se devuelve hacia el HOMO del pigmento (ec. (3.25)). Como se dijo anteriormente, el tiempo de transferencia electrónica *Pigmento*/ TiO_2 es del orden de los *fs* mientras que el tiempo de vida en el LUMO es de los *ms*, por consiguiente es muy poco probable que se dé el primer tipo

¹¹La teoría de saltos o hopping theory, es la segunda teoría que explica el mecanismo de transporte de los electrones en medios con alto grado de desorden. En condiciones de alta densidad de estados trampas, ésta ecuación deriva en la teoría de múltiples trampas mencionada anteriormente (Bisquert, 2008).

¹²También conocida como *Random Walk*

de recombinación, por lo que es despreciado en comparación al segundo tipo (Dominici, 2011; Kalyanasundaram, 2010). La reacción ec. (3.25) es la contraria a la reacción de *Regeneración*, dada por,



Considerando las reacciones ec. (3.25) y ec. (3.28), la tasa de recombinación estará dada por (Laurence, 2007),

$$v_{D^+} = v_{inj} \left(\frac{k_{D^+} n}{k_{D^+} n + k_{reg} [I^-]} \right) \quad (3.29)$$

donde k_{S^+} y k_{reg} , son las tasas o velocidades de reacción para ec. (3.25) y ec. (3.28) respectivamente, mientras que n es la concentración de electrones libres y v_{inj} es la tasa de inyección de electrones, que por su parte puede ser descrita mediante ((Kalyanasundaram, 2010)),

$$v_{inj} = \frac{\eta_{iph} \eta_{inj} I_o}{d} \quad (3.30)$$

donde η_{iph} es la fracción de fotones *no reflejados* por el ITO y el TiO_2 , η_{inj} , es la eficiencia de inyección luego de ser producidos los electrones, I_o , es la radiación incidente y d el grosor del TiO_2 . A mayor grosor se espera mayor masa para que el pigmento sea absorbido, y por lo tanto, mayor cantidad de fotones absorbidos podrán ser convertidos en electrones libres (Kyung-Jun et al., 2015), sin embargo, a mayor grosor se disminuye la tasa de transferencia electrónica, lo que refleja que debe existir un grosor adecuado para cada sistema del material activo, que dependerá de la morfología, tamaño de las nanopartículas y fase de los cristales, los grosores en las DSSC para las películas de nanopartículas de TiO_2 , se encuentran desde los 1 hasta los 15 μm (Ito et al., 2008).

Recombinación Material Activo/Electrolito. Acá también se dan dos clases de recombinación ecs. (3.26) y (3.27), pero debido a los tiempos característicos de ambas, son igual de importantes (del orden de los *ms*). La primera corresponde al contacto entre el material activo, compuesto del pigmento más las nanopartículas de TiO_2 y los iones del electrolito que ya han sido oxidados. El segundo tipo de recombinación corresponde a la interfase *ITO/Electrolito*, la generación de ésta interfase es más prominente cuando no existe una buena dispersión del TiO_2 . Esto último no es algo trivial como se verá más adelante, debido a que el tamaño de las nanopartículas, las hace

muy susceptibles a aglomeraciones y a fuerzas capilares que posibilitan la existencia de zonas en el ITO sin cubrir. Por ello es habitual colocar una pequeña capa de material de TiO_x que actúa como capa bloqueadora (Kang et al., 2007; Umer et al., 2014; Park et al., 2008) también lo es el tratamiento con $TiCl_4$ tanto previo a la deposición de TiO_2 para generar una capa bloqueadora y como postratamiento para crear una capa más compacta y mejor interconectada de TiO_2 (Park y Lee, 2015; Sommeling et al., 2006). Según Sommeling et al. (2006), el principal cambio debido al postratamiento es en el nivel de energía del TiO_2 .

Para el primer tipo de recombinación (ec. (3.26)), sólo se puede disminuir eligiendo una buena pareja redox a partir de sus niveles de energía tanto de oxidación como reducción y también de los niveles de energía (HOMO y LUMO) del pigmento escogido (Pazoki et al., 2017; Umer et al., 2014), es decir, según el tipo de pigmento, es que se optimiza el electrolito (Kalyanasundaram, 2010, p.27), lo que la convierte en el mecanismo más difícil de evitar y por lo tanto la principal fuente de recombinación. La tasa está dada por (Laurence, 2007),

$$v_{I_3^-} = k_{I_3^-} n [I_3^-] \quad (3.31)$$

se puede definir el tiempo de vida de los electrones para ésta tasa ($\tau_{I_3^-}$) (Kalyanasundaram, 2010, p. 326),

$$\tau_{I_3^-} = \frac{1}{k_{I_3^-} [I_3^-]} \quad (3.32)$$

Para el segundo tipo de recombinación en ésta interfase (ec. (3.27)) el proceso puede ser descrito mediante la cinética de Butler Volmer (Laurence, 2007). Básicamente, la interfase *ITO/electrolito* es tratado como un electrodo donde ocurre la reacción de la ec. (3.27). En oscuridad, el nivel de energía del electrolito se balancea con el nivel de energía del ITO dando como resultado un nivel $E_{f,redox}$, que es el nivel de energía de equilibrio de la reacción. Al iluminar y en condiciones de circuito abierto, se producirá un voltaje y por lo tanto, un cambio en el nivel de energía igual a $E - E_{f,redox} = qV_{foto}$,¹³ donde q es la carga del electrón, éste cambio en el voltaje, producirá a su vez un flujo de corriente que estará determinado por, (Laurence, 2007)

$$j_{sus} = j_{sus}^0 \left[\exp \left(\frac{-(1-\alpha)qV_{foto}}{k_B T} \right) - \exp \left(\frac{\alpha q V_{foto}}{k_B T} \right) \right] \quad (3.33)$$

¹³Acá se asume que las energías de activación tienen la forma de Arrhenius, que corresponde a una función exponencial. Más detalles puede encontrarse en Bard y Faulkner (2007).

donde α es el coeficiente de transferencia y j_{sus}^0 es la densidad de corriente de intercambio, el cuál depende de las constantes de reacción para el electrón y la concentración de los componentes redox. El primer término de la ec. (3.33) corresponde a la *Densidad de Corriente de Oxidación*, y son electrones que aún no han reaccionado con los iones I_3^- , mientras que el segundo, corresponde a iones ya reaccionados, es decir, recombinados y se denomina *Densidad de Corriente de Reducción* (Laurence, 2007).

Siguiendo a Bard y Faulkner (2007) se puede entender que la capa bloqueadora, o el pre tratamiento de $TiCl_4$ mencionado anteriormente, cumplen el objetivo de variar el nivel de energía a través de un sobrepotencial (el necesario para percolar la capa bloqueadora) permitiendo reducir el flujo de reducción, y eso estaría acorde a lo establecido por Sommeling et al. (2006).

Finalmente, juntando todas las pérdidas considerables se tiene,

$$v_{rec} = v_{S^+} + v_{I_3^-} + \frac{j_{sus}}{qd} \quad (3.34)$$

donde d es el grosor de la capa de TiO_2 . El último término puede ser despreciado sólo si se considera una capa bloqueadora entre el ITO y el electrolito, el primer término también puede ser despreciado si se escoge bien el electrolito y su solvente ¹⁴ por consiguiente la ec. (3.34) queda,

$$v_{rec} = v_{I_3^-} \quad (3.35)$$

utilizando el Principio de Equilibrio detallado, se puede escribir,

$$v_{inj} - v_{rec} = 0 \quad (3.36)$$

$$v_{inj} = k_{I_3^-} n [I_3^-] \quad (3.37)$$

y la densidad electrónica puede escribirse como,

$$n = v_{inj} \tau_n \quad (3.38)$$

donde utilizando la ec. (3.32), es decir, $\tau_n = \tau_{I_3^-} = \frac{1}{k_{I_3^-} [I_3^-]}$ y corresponde al tiempo de recombinación de los electrones, que en condiciones de iluminación, es afectado por los estados trampa.

¹⁴Tal como se dijo anteriormente, la reacción de regeneración puede ser de unos pocos *ms* mientras que la de recombinación de unos cientos de *ms* (Pazoki et al., 2017), lo que hace despreciable éste tipo de recombinación en el mejor de los casos.

Pérdidas en el Contra Electrodo

Cuando los agentes oxidados (iones I_3^-) llegan al cátodo por difusión y deben ser reducidos, es necesario para que los electrones salten desde el cátodo al ión un *Voltaje de Conducción*¹⁵ el sobrepotencial requerido para el voltaje de conducción ($\eta = E - E_0$), es obtenido de la diferencia entre los niveles de energía del electrolito oxidado y el nivel de energía del equilibrio de la reacción (Equilibrio de Nernst), que dependerá de las concentraciones iónicas de la interfase *electrolito/CE* (Laurence, 2007). Nuevamente la cinética de Volmer Butler permite describir éste proceso. Ahora las especies transportadoras serán los iones I^- (especies reductoras) y I_3^- (especies oxidantes), con densidades n_R^σ y n_O^σ respectivamente (Laurence, 2007),

$$j_{cat} = zqk_0 \left[n_R^\sigma \exp\left(\frac{(1-\alpha)zq\eta}{k_B T}\right) - n_O^\sigma \exp\left(-\frac{\alpha zq\eta}{k_B T}\right) \right] \quad (3.39)$$

donde k_0 es la constante de velocidad para la reacción y α es el coeficiente de transferencia electrónica catódica. A mayor flujo se puede interpretar que existen mayores reacciones de regeneración del electrolito en el cátodo. Un mayor valor para k_0 ¹⁶ significan menores pérdidas en el voltaje de la celda, que se ve reflejado en la forma del factor de llenado más cercano a 1 (FF) (Laurence, 2007).

Debido a que cuando $V = V_{oc}$ el flujo de corriente es cero no hay pérdidas de voltaje en el CE, por lo que el V_{oc} no es afectado entonces por el k_0 del CE. Sin embargo cuando $V < V_{oc}$ entonces hay flujo de electrones y es donde comienza a hacer efecto el sobrepotencial que requiere el cátodo para regenerar el pigmento, por lo que si no se tiene un buen k_0 , el voltaje producido por la celda será disminuido.

¹⁵En inglés se conoce como "*Driving Voltage*".

¹⁶Lo que se traduce en una mayor velocidad de transferencia a los iones I_3^- en el CE, contrario a lo que sucede en el FA, donde la transferencia debe ser más lenta para mantener los niveles de iones I^- en la interfase TiO_2 / Electrolito que aseguren la regeneración del pigmento.

Capítulo 4

Consideraciones para la Fabricación de las DSSC

4.1. Técnicas de Deposición

Los métodos de fabricación de celdas solares varían bastante, puesto que existe una gran gama de técnicas para la deposición de materiales, entre las técnicas comunes se encuentran la deposición por electroplatinado, electro-spray, sputtering, deposición por centrifugado y doctor blade, por nombrar algunas (Ahmadi et al., 2014). La celda al componerse de un material distinto para cada electrodo, ambos pueden usar un método particular para su deposición, es más, siendo que cada electrodo puede componerse de varias capas, cada una de estas puede ser producida con una técnica y material distinto (Kalyanasundaram, 2010; Ahmadi et al., 2014). Para éste trabajo en particular se utilizaron dos técnicas, Deposición por Centrifugación (DPC) y Doctor Blade.

4.1.1. Deposición por Centrifugación (DPC)

Éste método utiliza la fuerza centrífuga que actúa con mayor incidencia sobre cuerpos no-rígidos. Al rotar un cuerpo no-rígido el movimiento deformará la geometría producto de la diferencia de tensiones internas generadas por el movimiento, que a su vez dependen de la posición dentro del mismo cuerpo. Si el cuerpo fuese una gota de una disolución coloidal, la gota se esparcirá a lo largo y ancho de la superficie, ya que entre más alejado del sustrato menos resistencia tendrá a las deformaciones, formando una capa, cuando ésta llegue a un grosor determinado en donde el movimiento ya no pueda deformar y esparcir más la disolución, los efectos de evaporación del solvente serán más importante. El proceso se puede dividir en 4 partes, tal como se ve en figura 4.1.

1. **Etapa de Suministro**, en ésta etapa el material dispersado con una concentración conocida en algún solvente, puede ser depositado de dos maneras *estática* o *dinámica*. En la primera la deposición se realiza sin rotación, mientras que en la segunda, el sustrato gira a una velocidad

angular baja ($\omega \approx 500 \text{ rpm}$) (Tyona, 2013, p. 196). El primer método es más recomendable para soluciones con bajas concentración y viscosidad, mientras que el segundo, es para materiales con poca humectación y por lo tanto con mayor viscosidad (Tyona, 2013, p. 196).

2. **Aceleración del Sustrato**, en ésta etapa el sustrato es acelerado angularmente, provocando una fuerte expulsión de suspensión desde el sustrato. Las cantidades físicas dominantes, son la fuerza centrífuga y la viscosidad¹.
3. **Rotación a ω cte.**, en ésta fase las fuerzas producto de la viscosidad dominan completamente el comportamiento, permitiendo adelgazar la capa depositada. Mayores velocidades y tiempos de rotación, mayor es el adelgazamiento (Tyona, 2013). Entre más newtoniano² es el fluido, mayor será la uniformidad (en superficies planas, de ahí la importancia de una buena dispersión.) (Tyona, 2013).
4. **Rotación a ω cte. con Evaporación**, en la última fase las fuerzas viscosas comienzan a decaer y empiezan a ser dominantes los efectos de evaporación del solvente, que en fases anteriores era despreciable (Hayes y O'Brien, 2003). Geralmente, una bomba de vacío ocasiona que el gas está interactuando con el sustrato y el material, presione el material depositado hacia la superficie. Entre mayor es el tiempo de secado, mayor será la uniformidad, mientras que cambios en la humedad, generan abruptos cambios en el grosor y pérdida de uniformidad (Tyona, 2013).

En general el grosor es medido experimentalmente, dado que el método es fuertemente afectado por condiciones de humedad, temperatura, tipo de solvente y tipo de material que se quiere dispersar. Para una caracterización más completa y posibles estimaciones, existe una relación general dada por ec. (4.1) (Ahmadi et al., 2014).

$$h = A\omega^{-B} \quad (4.1)$$

donde A y B son parámetros a determinar, con valores cercanos a 0.7 y 0.4 respectivamente (Tyona, 2013; Ahmadi et al., 2014).

4.1.2. Doctor Blade

El término deriva de un tipo de paleta (en inglés *Blade*) utilizado en la prensa tipográfica en el rodillo conductor (*ductor roll*), derivando en *Ductor Blade*, para luego transformarse en Doctor

¹Esto es verdad para materiales planos, aquellos que poseen irregularidades, las fuerzas capilares deben ser consideradas, más detalles en Hayes y O'Brien (2003).

²Un fluido newtoniano es aquel en donde las fuerzas viscosas son lineales, proporcionales a la deformación local de un elemento del fluido (White, 2011).

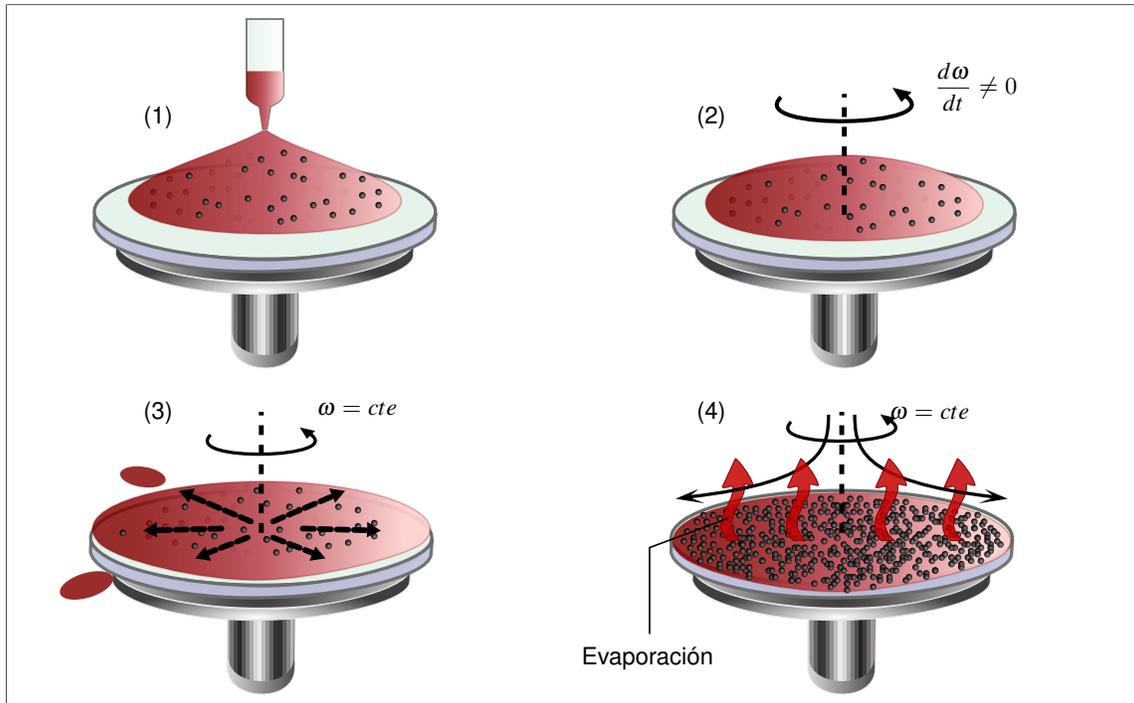


Figura 4.1. Proceso de deposición mediante DPC.

Blade (Yu, 2011). También se conoce como *Método de Colado* o *Casting-Tape Method* (Ahmadi et al., 2014).

El proceso consiste básicamente en colocar una cantidad de material a lo largo y ancho de algún sustrato, para que luego pase una paleta a una altura deseada y a un ángulo optimizado, al hacerlo el material sobrante se irá colocando sobre los espacios sin cubrir y lo sobrante será expulsado del sustrato (Ahmadi et al., 2014). La figura 4.2 describe el proceso.

Puede dividirse en 3 pasos, (1) deposición, (2) dispersión del Material y (3) secado. El principal factor que determina la calidad de la película está dado por la pasta, una buena pasta implica una dispersión homogénea, sin fisuras luego del secado y una buena adherencia al sustrato (Yu, 2011; Ahmadi et al., 2014). Según Arunkumar et al. (2010) y Yu (2011) una buena pasta debe tener los siguientes elementos:

- Dispersante; tales como terpineol, Triton x-100, xileno, entre otros. La dispersión también es llevada a cabo mecánicamente mediante algún tipo de revoledor o sistema dispersor (magnético, ultrasónico o eléctrico, entre otros).
- Surfactante; luego de la dispersión, es necesaria que las partículas del material no se vuelvan a aglomerar, para ello se utiliza un surfactante como Tritón x-100, Oleiamina, entre otros. Este proceso y la dispersión, son claves para evitar que la película se agriete dejando expuesto al sustrato.

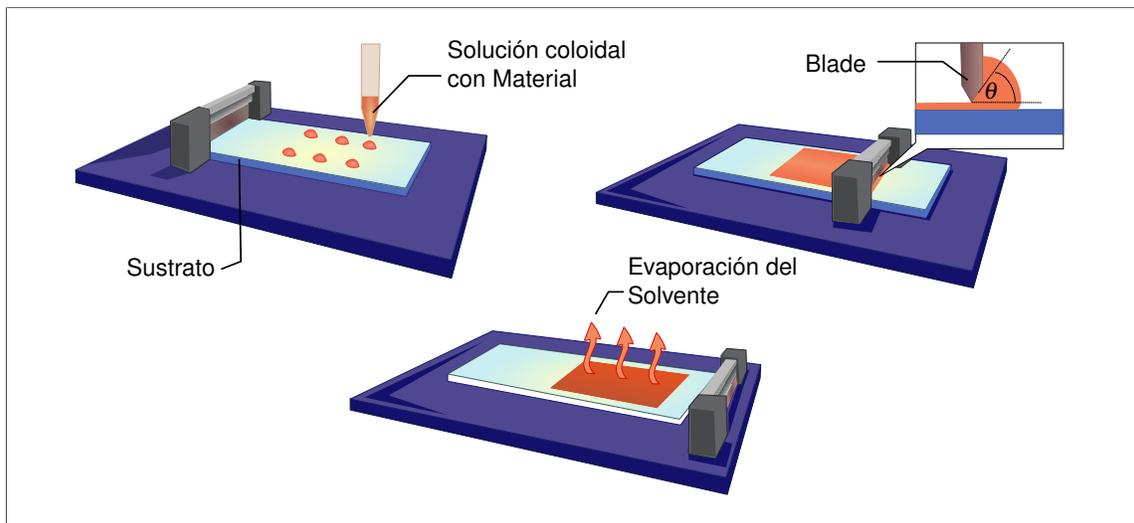


Figura 4.2. Proceso de deposición mediante Doctor Blade. La altura es controlada habitualmente con alguna especie de máscara o topes al costado de donde se deposita el material.

- Aglutinante, su función es permitir mayores grosores del TiO_2 , por lo general es un polímero. Los más usados son el glicol etileno y la Etilcelulosa, mejorando la capacidad de absorber pigmento y luz de la película.
- Plastificante; con éste se tiene una pasta más espesa, mejorando la facilidad para la deposición, según (Yu, 2011) éstos no evitarían la generación de grietas. No es extremadamente necesario, ya que con una buena dispersión y el surfactante bastaría. Como plastificantes se utilizan polímeros con un gran peso molecular tales como el PEG o el PEO.
- Homogenizador; algunas pastas utilizan un químico como homogenizador, como la Ciclohexanona pero la mayoría de las veces se realiza mecánicamente mediante rodillos (Ito et al., 2007).
- Solvente, finalmente, se necesita algún líquido que contenta y permita disolver toda la mezcla para formar una buena pasta. El mejor solvente es etanol para el caso de TiO_2 .

Luego de obtener una buena pasta, otro factor que afecta la calidad de la deposición, es el ángulo de contacto con la paleta (ver figura 4.2), un ángulo entre $20 - 45^\circ$ es óptimo, si es muy pequeño o grande, el material será mal esparcido (Ahmadi et al., 2014).

4.2. Consideraciones para una mejor Eficiencia

Las DSSC han sido mejoradas bastante luego de sus primeros reportes, a continuación se rescatarán las optimizaciones más importantes para su fabricación. La elección de los materiales no es

al azar, varios experimentos han demostrado que algunos materiales funcionan mejor con otros, un ejemplo ya nombrado es la elección del electrolito que depende directamente del pigmento escogido (Kalyanasundaram, 2010; Wu et al., 2015), el proceso de fabricación, en particular el del fotoánodo tiene varios detalles que consideran los aspectos teóricos ya mencionados. El análisis a continuación está basado en los trabajos de Kalyanasundaram (2010, pp. 251-265) e Ito et al. (2007).

Fotoánodo. Para la fabricación del fotoánodo como se mencionó, se debe disponer de una buena pasta, el secado debe ser lento y así evitar fisuras producto de fuerzas capilares (Arunkumar et al., 2010), luego del secado, es necesaria una etapa de calcinación de 300 - 500 °C por 15 - 60 min, que permita una adhesión permanente al sustrato con el ITO y la alineación de fases entre Anastasia y Rutila ³.

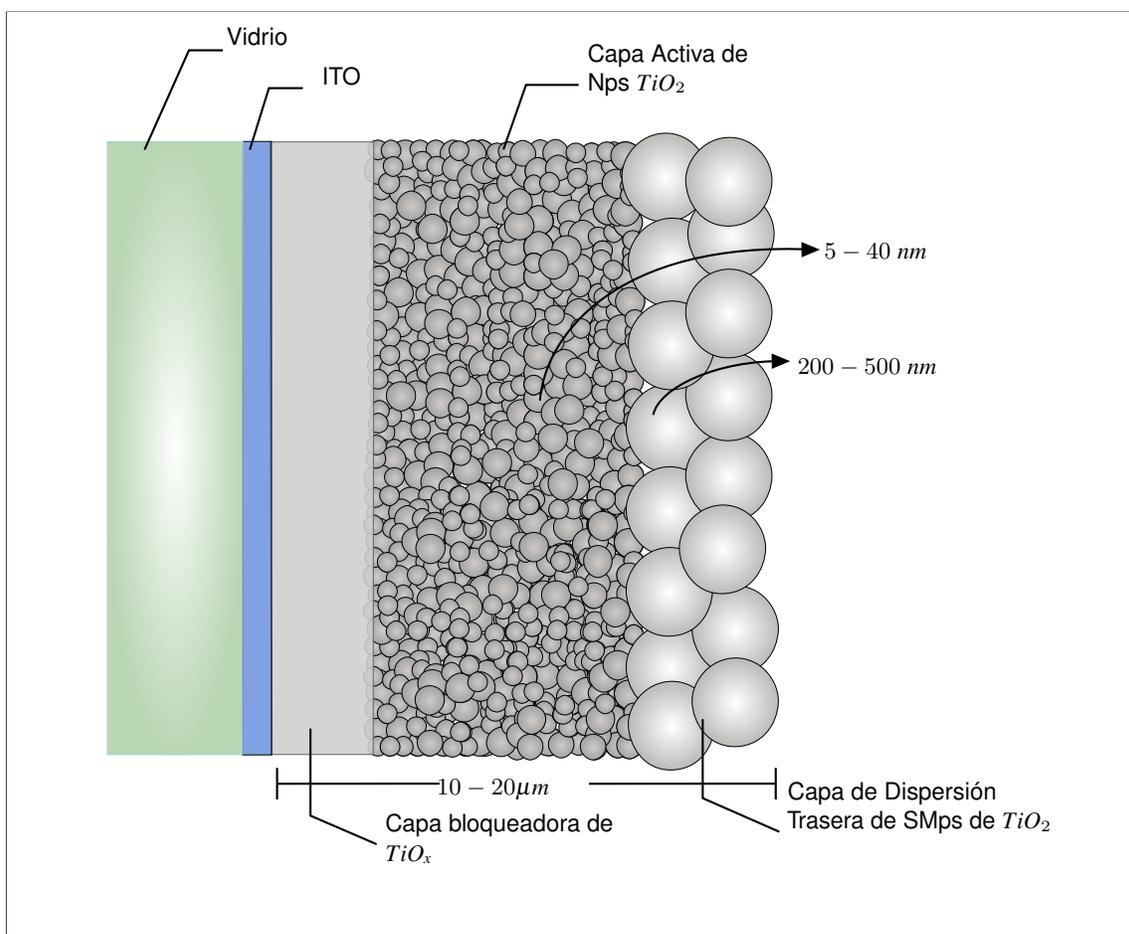


Figura 4.3. Capas necesarias para un óptimo fotoánodo.

Se deben considerar distintas capas; una capa bloqueadora luego del SCT compuesta de TiO_x ,

³La fase rutila comienza a aparecer luego de los 450 °C de calcinación (Gupta y Tripathi, 2012).

luego la capa del material activo que puede estar compuesto de TiO_2 con distintos tamaños y morfología, tales como nanopartículas, nanoesferas, nanotubos, o una mezcla de las anteriores. Por último habrá una capa de *dispersión trasera*, que permitirá reflejar los rayos de luz no absorbidos por el material activo hacia éste, constituida por sub-micropartículas de TiO_2 (SMps), del orden de los 400 nm. La figura 4.3 esquematiza las capas que debiese tener el fotoánodo en orden de tener un óptimo funcionamiento.

El tratamiento de TiCl_4 , permite crear potenciales para reducir los efectos de recombinación y mejorar la densidad de corriente, su aplicación puede ser previa a la deposición como pretratamiento y/o luego de ella, como postratamiento (Sommeling et al., 2006; Park y Lee, 2015). El pretratamiento creará una capa de TiO_x que puede obtenerse también con otros percusores y soluciones, como 0,1 M de Isopropóxido de Titanio o Butóxido de Titanio en solución de etanol (Kang et al., 2007). Como postratamiento, el efecto corrosivo del TiCl_4 parece ser clave, por lo que un tratamiento con ácidos o bases también podría llevarse a cabo, esperando cambios nuevamente en los niveles de energía y sobrepotenciales. Moungsrijun y Sujinnapram (2017) realizó un estudio para ZnO , estableciendo que el tratamiento con ácido mejoraría la porosidad del material, permitiendo mejor absorción de pigmento y fotones.

Electrolito y Pigmento. Estos elementos deben ser elegidos en conjuntos, debido a que los niveles de energía deben coincidir muy bien para un funcionamiento óptimo. La figura 4.4 detalla los niveles de energía para el pigmento N3 y un electrolito basado en la pareja I_3^-/I^- (Boschloo y Hagfeldt, 2009), mientras que la tabla 4.1 presenta algunos ejemplos de distintas combinaciones Electrolito-pigmento.

Por su parte el principal aspecto a desarrollar en los pigmentos es su absorción, mientras más cercano al infrarojo lo haga, mejor será la celda. La razón se debe a la forma que tiene espectro solar luego de los efectos de absorción de la atmósfera (Umer et al., 2014). Los pigmentos basados en complejos de Rutenio (Ru) han sido los primeros pigmentos en mostrar gran estabilidad y un buen espectro de absorción además de un veloz transporte de electrones desde el LUMO al material mesoporoso. Sin embargo debido a su costo y su posible riesgo ambiental, son varios los trabajos para desarrollar alternativas más naturales y escalables, basados en vegetales o en elementos orgánicos no-metálicos (Calogero et al., 2015), aunque aún sin mostrar resultados como los obtenidos en base a Ru (Hagfeldt et al., 2010).

Contraelectrodo. Para este último elemento se debe considerar un material que sea un buen conductor y catalizador electrónico, es decir, con una área superficial grande y excelente transferencia electrónica. De la sección 3.2.4 se puede rescatar que es necesario considerar el nivel de equilibrio del electrolito escogido, por lo que en cualquier estudio de Contraelectrodo, se debe tener

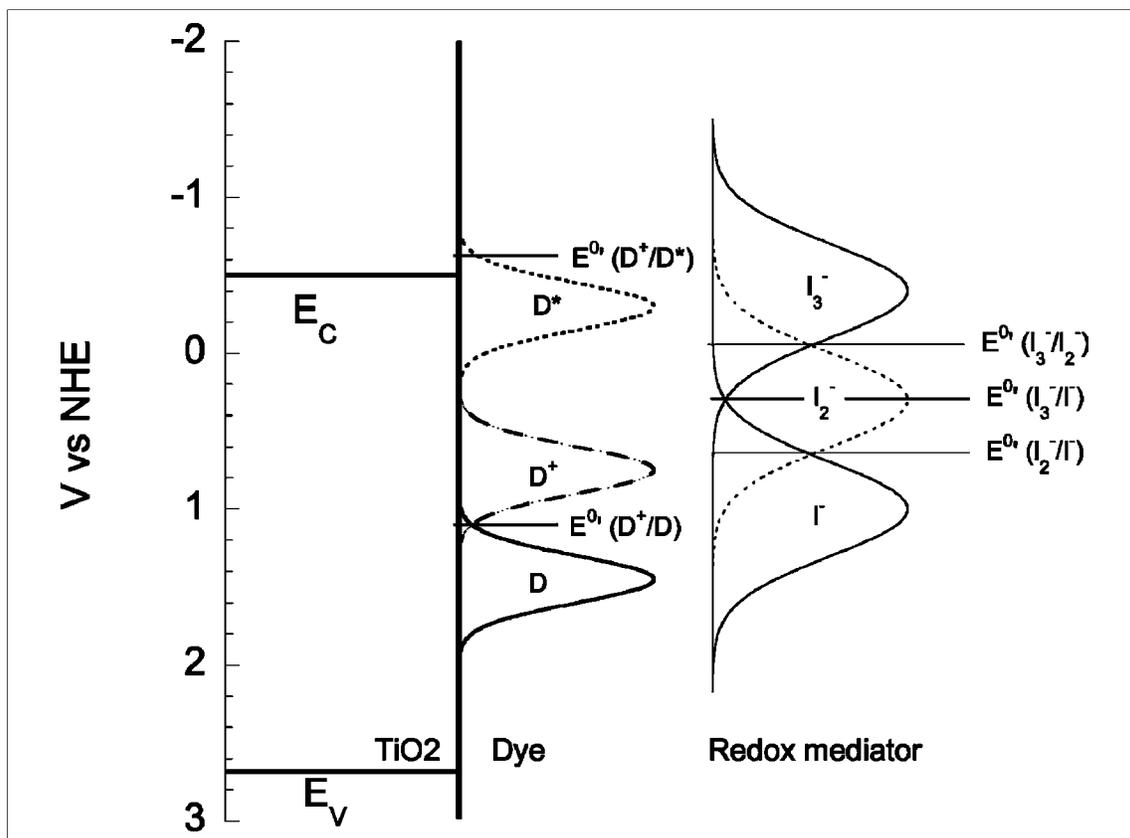


Figura 4.4. Niveles de Energía para N3 y un electrolito basado en la pareja I_3^-/I^- . Fuente: Boschloo y Hagfeldt (2009)

en cuenta el electrolito ⁴. Un detalle importante si se utiliza sustrato rígido como vidrio o mica, es la perforación de uno o dos⁵ pequeños orificios, de aproximadamente 1 mm de diámetro, realizar los lavados correspondientes, y luego depositar el material. El fin del agujero es poder introducir el electrolito posterior a la junta de los dos electrodos (Kalyanasundaram, 2010; Ito et al., 2007). Es importante también que la junta esté sellada, para eso una película de polietileno permitirá adherir de buena forma ambos electrodos, y sellar la celda evitando que el electrolito se seque (Kalyanasundaram, 2010; Ito et al., 2007).

⁴A pesar de que en el contra electrodo el electrolito tiene importancia, la elección de éste será prioritariamente definido por el pigmento.

⁵Dependerá del procedimiento. En algunos se utiliza un agujero y una máquina de vacío para que la gota de electrolito depositada, entre por succión al interior de la celda (Ito et al., 2007).

Tabla 4.1. Resumen de Electrolitos y Pigmentos utilizados en algunas DSSC. Fuente: Wu et al. (2015)

Electrolito	Tipo	Dye	η (%)	FF
0,12M I ₂ , 0,5M KI, 0,9M BMIMI ^a en GBL ^b	Líquido	N3	6.16	0.58
0,12M I ₂ , 0,5M KI, 0,9M BMIMI en GBL,35 wt% de PVP ^c	Cuasi-Sólido	N3	5.41	0.55
PEAI ^d	Cuasi-Sólido	N3	5.29	0.65
0,1M I ₂ , 0,5M NBB ^e , 0,1M GNCS ^f , EMII/PMII/EMISCN ^g (rzn vol. 6/6/7) en poly[BVIm][HIm][TFSI] (25 wt%)	Cuasi-Sólido	N3	5.92	0.678
0,05M [Co((MeIm - Bpy)PF ₆) ₃] ²⁺ , 0,02M NOBF ₄ , 0,14M GuNCS, 0,5M TBP ^h en PMII/EMISCN (rzn vol 13/7)	Líquido	N719	7.37	0.691
0,1M I ₂ , 0,1M LiI, 0,1M ILBOBs ⁱ en PMII/EmimBOB ^j (rzn vol 3/1)	Líquido	N719	5.38	0.65
I ₂ , TBAI ^k , EMII, EC/PC ^l (vol ratio 4/1), PEG ^m	Cuasi-Sólido	N719	7.13	0.52
0,1M LiI, 0,9M EMII/SN ⁿ , 0,1M I ₂ , 0,5MTBP en ACN/MPN ^ñ (rzn vol 1/4)	Cuasi-Sólido	N719	7.46	0.75
1M DMII, 0,15M I ₂ , 0,5M NBB, 0,1M GuNCS, 50 mM NaI en BN	Líquido	C106	10	0.76
1M DMII, 0,15M I ₂ , 0,5M NBB, 0,1M GNCS en MPN	Líquido	C103	9.6	0.709

a. **BMIMI**: 1-Butyl-3-methylimidazolium iodide.

b. **GBL**: Gama - Butirolactona.

c. **PVP**: Polivinilpirrolidona.

d. **PEAI**: poly(1-ethyl-3-(acryloyloxy) hexylimidazolium iodide

e. **NBB**: N-butyl-benzimidazole

f. **GNCS, GuNCS, GITS**: Tiocianato de guanidinio, Guanidinium thiocyanate.

g. **TBP**: 4-tert- butylpyridine

h. **EMII/PMII/EMISCN**: 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Iodide/ 1-methyl-3-Propylimidazolium Iodide/

1-Ethyl-3-Methylimidazolium Thiocyanate.

i. **ILBOBs**: bis(oxalate)borate ionic liquids

j. **EmimBOB**: 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(oxalate)Borate.

k. **TBA**: Tetrabutylammonium iodide.

l. **EC/PC**: ethylene carbonate/ propylene carbonate.

m. **PEG, PEO**: Polietilenglicol *Polyethylene glycol, oxide*, se diferencian en el peso molecular.

n. **SN**: Succinonitrile.

ñ. **ACN/MPN**: Acetonitrile/ 3-methoxypropionitrile

Capítulo 5

Técnicas de Modelado y Caracterización de las DSSC

Existe una variada gama de técnicas que han permitido caracterizar cada una de las interfases y componentes de las DSSC, optimizando la fabricación y el tipo de material utilizado. Cantidades como el coeficiente de capacitancia química, los tiempos de recombinación y regeneración, niveles de energía, morfología, tamaño de partículas y cristales, bandas de energía, grosor de las capas depositadas, porosidad y cantidad de pigmento absorbido, son alguno de los elementos importantes a saber para poder establecer distintas mejoras en las DSSC y poder optimizarlas.

A pesar de las distintas técnicas, la que tiene mayor peso debido a su utilidad práctica y comercial, corresponde aquella que mide la eficiencia solar (η) a través de una curva $J - V$, que a continuación se expondrá. Para conocer más técnicas de caracterización, se puede revisar el trabajo de Pazoki et al. (2017) quien ofrece un detallado resumen de las que se han utilizado para caracterizar las DSSC.

5.1. Curva Voltaje - Corriente (Curva I-V o J-V).

La curva voltaje - corriente ($I - V$) o voltaje - densidad de corriente ($J - V$), está relacionada con la ecuación del diodo ideal mencionada anteriormente y corresponde a la técnica más utilizada para caracterizar celdas solares de cualquier tipo (Lin, 2011; Umer et al., 2014). Con ella se pueden obtener principalmente las *características externas* de la celda como la eficiencia de conversión solar (η), el factor de llenado (FF), los voltajes de circuito abierto (V_{oc}) y las densidades de corriente de corte circuito (J_{sc}). También se puede obtener información de la recombinación y transferencia electrónica que corresponden a *Características Internas*, pero sin mayor precisión. Para éstas últimas son preferibles otras técnicas, que se modifica dependiendo de las característica internas que se quiera medir, por ejemplo es común medir las bandas de energía de los electrodos con

ciclos de voltametría, mientras que para los tiempos de recombinación y resistencias de la celda se utiliza espectroscopia de impedancia, o técnicas de luminiscencia, entre otras (Pazoki et al., 2017).

Para la caracterización de J-V es común colocarle a la celda una máscara opaca o absorbente de luz, para evitar efectos de sobregeneración debido a reflexiones internas en el sustrato y poder medir de manera precisa la eficiencia (Ito et al., 2006). La iluminación tiene una intensidad de $100mW/cm^2$, que corresponde a una radiación típica para un sol ubicado a 45° del cenit del recorrido solar y que ya ha sido afectada por efectos de absorción y dispersión de luz de la atmósfera, ésta condición es conocida como *AM 1.5*¹.

5.1.1. Densidad Corriente de Corte (J_{sc}) y Voltaje de Circuito Abierto (V_{oc})

La densidad de corriente de corte circuito (*shunt Current*) corresponde a la corriente en donde $V = 0$, mientras que el voltaje de circuito abierto corresponde al voltaje en que $J = 0$. Los instrumentos por lo general entregan corriente (I), pero para poder comprar celdas de distintos tamaños, es preferible trabajar con la densidad de corriente (J) ec. (5.1).

$$I = \int_S \vec{J} \cdot d\vec{A} \quad (5.1)$$

La figura 5.1 muestra una típica curva corriente-voltaje, los puntos J_{mp} y V_{mp} de la curva $J - V$, corresponden a la densidad de corriente y el voltaje a la máxima potencia (P_{max}) de la curva de potencia - voltaje. Para V_{oc} a partir de la ec. (3.10), con $J(V) = 0$, se llega a ec. (5.2),

$$V_{oc} = \frac{mkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_o} + 1 \right) \quad (5.2)$$

La ec. (5.2), permite conocer el factor de no-idealización (m) conociendo V_{oc} , la temperatura, la fotocorriente y la densidad corriente oscura o de recombinación.

5.1.2. Factor de Llenado (FF) y Eficiencia (η)

El factor de llenado y la eficiencia son características externas de las celdas y por lo tanto permiten comparar distintas celdas. El factor de llenado está definido como el cociente entre la potencia máxima (P_{max}) entregada por la celda con la máxima potencia teórica que corresponde a $J_{sc}V_{oc}$, es

¹AM es por *Masa de Aire* y considera el efecto del aire sobre el espectro solar que a su vez depende del ángulo con respecto al cenit que se encuentra el sol.

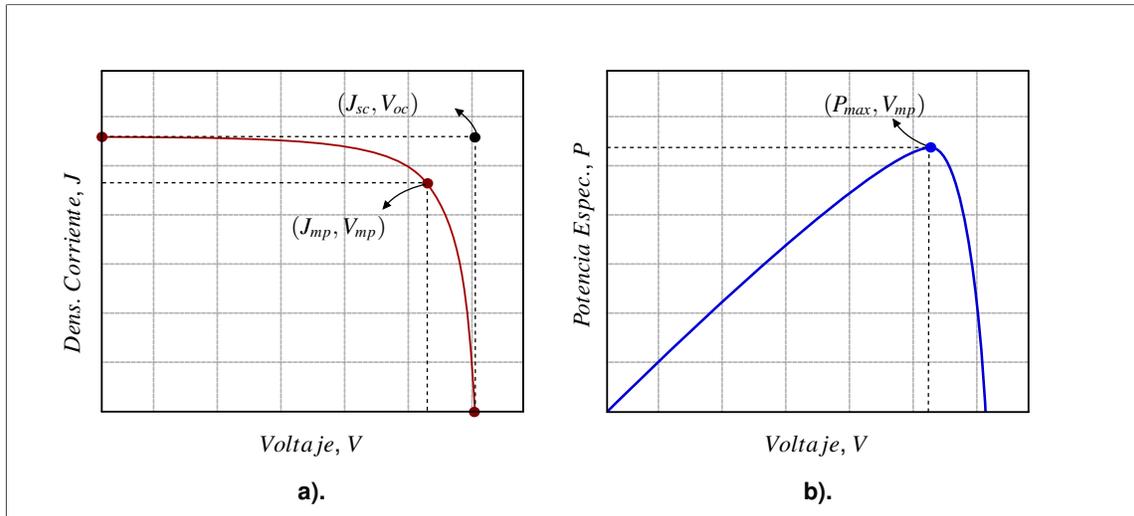


Figura 5.1. Típica curva Voltaje (V)- Densidad de Corriente (J) **(a)** y Potencia específica (P) y Voltaje **(b)**. La segunda se obtiene directamente de la primera mediante la multiplicación de J y V.

decir,

$$FF = \frac{J_{mp}V_{mp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (5.3)$$

se relaciona con la forma de la curva J - V, entre más semejante a un rectángulo sea la forma de ésta, más cercano a 1 será FF (Hagfeldt et al., 2010). Por su parte la eficiencia solar (η) es la máxima conversión de energía solar a eléctrica por parte del dispositivo,

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{max}V_{max}}{P_{in}} \quad (5.4)$$

Existen otras eficiencias que se relacionan con la celda pero corresponden a características internas, tales como la eficiencia cuántica², la eficiencia de colección, y la eficiencia de inyección. La eficiencia de absorción³ por su parte está relacionado con los coeficientes de reflexión y refracción del material y es generalmente considerada en la eficiencia cuántica.

5.1.3. Modelado de las Celdas

Dependiendo del método de caracterización las celdas pueden ser modeladas de variadas formas. Por ejemplo en espectroscopia de impedancias, existen varios modelos que entregan distinta

²A ésta se relacionan los factores EQE (External Quantum Efficiency), IPCE (Incident Photon to Converted Electron) y APCE (Absorbed Photon to Converted Electron).

³A éste se asocia el factor LHE (Light Harvesting Efficiency)

información con respecto a la celda, siendo el más usado el correspondiente al modelo de Transmisión Lineal, que entrega información detallada acerca de las resistencias internas, externas, tiempos de recombinación y regeneración, entre otras (Pazoki et al., 2017).

Para mediciones de curvas J-V, la celda puede ser modelada como un circuito donde cada elemento representa un parámetro del que depende la eficiencia de la celda. La figura 5.2 esquematiza el modelo con fuente continua, conocida como *Modelo del Diodo Simple*. En el circuito r_s corresponde a la resistencia en serie, r_{sh} a la resistencia de desvío, I_L a la fotocorriente y D_1 es un diodo que genera la corriente de saturación, y de éste último deriva su nombre con la que es conocida ésta técnica (Application Note B1500A-14, 2009; Keithley, 2011). También existe un modelo donde se utilizan dos diodos, *Modelo de Dos Diodos*, pero no existen muchos reportes que lo utilicen (Kalyanasundaram, 2010).

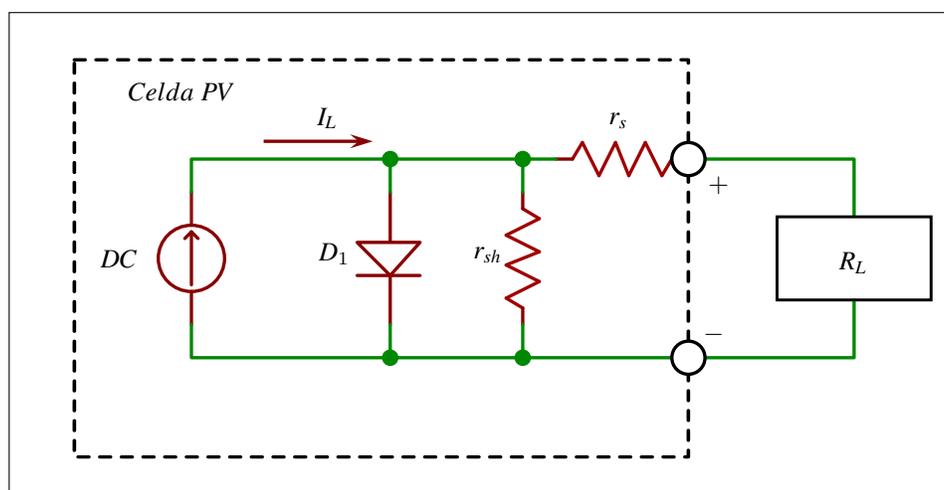


Figura 5.2. Modelamiento de Celdas Solares.

La resistencia de desvío (r_{sh}) representa todas las pérdidas debido a resistencias paralelas a lo largo de la DSSC incluyendo las fugas de corriente (Pazoki et al., 2017), r_s representa todas las pérdidas de resistencias en serie, es decir, contactos entre el OCT el material mesoporoso, entre el cable que lleva la corriente hacia el exterior de la celda y el TCO. En éste modelo considera a las resistencias independientes del voltaje, lo que está bien para celdas monocristalinas, pero como se describió en la sección 3.2, para las DSSC la difusión y las densidades electrónicas varían considerablemente debido a los estados trampa, haciendo que las resistencias paralelas y en serie sean dependientes del voltaje, tanto el generado por iluminación como el aplicado (Kalyanasundaram, 2010, p.468).

La estimación de r_{sh} se hace generalmente a partir de una curva $J - V$ en reverse-bias y en condiciones no-iluminación (Application Note B1500A-14, 2009; Keithley, 2011). Bajo este panorama se obtiene una curva típica como la que se ve en la figura 5.3 la pendiente de la parte lineal de la

dicha curva corresponde a r_{sh} , es decir (Application Note B1500A-14, 2009),

$$r_{sh} \approx \frac{\Delta V}{\Delta J} \quad (5.5)$$

El cálculo de la resistencia en serie se puede hacer de dos formas, la primera es a partir de una

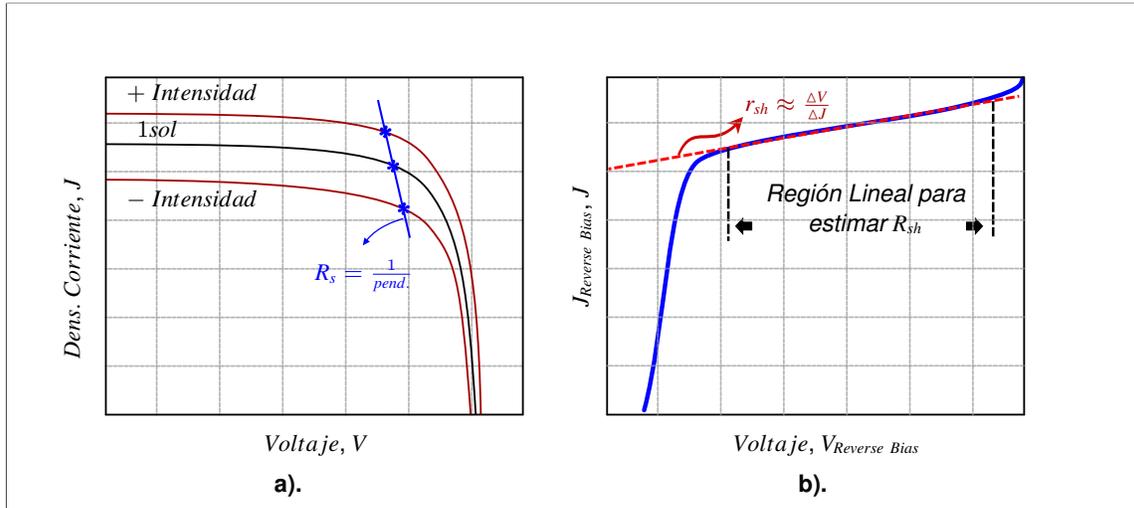


Figura 5.3. Curvas para estimar r_{sh} y r_s . **(a)** Típica curva en Reverse Bias para la estimación de la resistencia de Derivación. **(b)** Curvas a distintas intensidades lumínicas en Foward bias, para la estimación de la resistencia en Serie.

sola curva $J - V$ y la segunda a partir de múltiples curvas con distintas intensidades de luz (Fong et al., 2011), conocida como *Método de Multi-Intensidades (MLM)*.

$$R_s = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})(J_i - \bar{J})} \quad (5.6)$$

donde \bar{V} y \bar{J} corresponden al voltaje y densidad de corriente a 1 sol, ($100 [mW/cm^2]$), mientras que V_i y J_i corresponden a las densidades de corriente y voltajes a intensidades mayores o menores.

En las celdas tradicionales los efectos de la resistencia en serie y de desvío se reflejan en el *factor de llenado (FF)*. La resistencia r_s disminuye los voltajes característicos, mientras que r_{sh} disminuye las corrientes características, reduciendo el factor de llenado y la eficiencia, e idealmente $r_{sh} = \text{inf}$ y $r_s = 0$. Sin embargo en las DSSC es difícil hacer esta distinción por todos los procesos simultáneos que ocurren, por ello la estimación de éstos parámetros da una idea de las pérdidas pero no de manera detallada (Kalyanasundaram, 2010).

5.2. Tiempo de vida

Para medir el tiempo de vida de los electrones existen varias técnicas tales como espectroscopia de impedancias (EIS), Pequeñas Modulaciones de Luz, Espectroscopia de Laser (SLM), Espectroscopia resuelta en el tiempo, entre otras (Pazoki et al., 2017; Kyung-Jun et al., 2015), que dan información tanto de los tiempos de regeneración, como de inyección. Otras formas alternativas son las técnicas de decaimiento de V_{oc} , que pueden ser en condiciones de iluminación, o en condiciones de oscuridad con un pulso de corriente, en las DSSC estas técnicas son distintas y proveen diferente información, debido a que para cada técnica la concentración de especies oxidadas difiere considerablemente.

En condiciones de oscuridad las moléculas del pigmento no serán principalmente oxidadas, y el impulso eléctrico excitará más a los electrones del TiO_2 , por lo que la recombinación se deberá a la interacción entre las nanopartículas de TiO_2 y el electrolito. Mientras que en iluminación, las moléculas del pigmento si serán oxidadas, produciéndose el fenómeno de regeneración, haciendo que la recombinación sea más dinámica que en condiciones de oscuridad y por lo tanto el tiempo de recombinación dependerá de más mecanismos (Pazoki et al., 2017).

El tiempo de recombinación puede obtenerse mediante la ec. (5.7), a partir de la medición del tiempo (t) y el voltaje en condiciones de circuito abierto, esto es, sin aplicar un voltaje contrario (V_{oc}), al derivarlo y conociendo la temperatura de la celda, se obtiene la curva de tiempo de recombinación.

$$\tau_n = \frac{k_B T}{q} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (5.7)$$

esta técnica es bastante simple y es una buena estimación para estudiar el tiempo de recombinación, pero no en forma detallada, pues involucra más de un proceso. Para obtener mayor información son necesarias técnicas de luminiscencia que permitan separar los tiempos de regeneración e inyección, con estas cantidades es posible establecer en detalle que proceso pudiera ser afectado por algún cambio en algún material (Pazoki et al., 2017; Kyung-Jun et al., 2015).

Capítulo 6

Procedimiento Experimental

6.1. Síntesis de Nanomateriales

Los reactantes y solventes utilizados en la fabricación de los nanomateriales están detallados en la tabla 6.1 tanto para la fabricación de óxido de grafeno (GO) como de NP de TiO_2 ¹. Por su parte la tabla 6.2 detalla los instrumentos y otros elementos que se necesitaron para la síntesis de los materiales.

Tabla 6.1. Materiales químicos utilizados en la Fabricación de los Nanomateriales. Algunos materiales son requeridos a lo largo de todos los procesos.

Reactante	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Abastecedor
<i>Fabricación de sub micropartículas y nanopartículas de TiO_2</i>			
Isopropóxido de Titanio (TTIP)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	284.22	Sigma-Aldrich, 97 %
Etanol	C_2H_6O	46.07	Baker, 99.9 %
Acetona	C_3H_6O	58.08	Baker, 99.6 %
Agua Destilada (D- H_2O)	H_2O	18.02	-
Ácido Nítrico	HNO_3	63.01	Fermount, 70 %
Ácido Acético			Baker, 99.9 %
<i>Fabricación de Grafeno</i>			
Grafito en polvo	C	12.01	Sigma-Aldrich, > 99 %
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98.08	Baker, 97,8 %
Permanganato de Potasio	$KMnO_4$	158.03	Chemix 99.44 %
Agua Oxigenada	H_2O_2		30 %

¹Así también para la síntesis de otros materiales que se detallarán posteriormente.

Tabla 6.2. Instrumentos necesarios para la Fabricación de los Nanomateriales. Algunos instrumentos son necesarios a lo largo de los otros procedimientos además de la síntesis de nanomateriales.

<i>Instrumento</i>	<i>Nombre Comercial</i>	<i>Modelo</i>	<i>Marca</i>	<i>Comentario</i>
Limpiador Ultrasonico	Ultrasonic Cleaner	SB-3200DTD	BiosLab	$P_{max} \leq 180 W$
Horno	Muffle	LEF-130S	Labtech	$T_{max} \leq 1200^{\circ}C$
Balanza	AS/X	AS 220/C/2	Radwag	$10 mg \leq M \leq 200 g$
Termómetro	-	-	MC	$1 \leq T \leq 100^{\circ}C$
Agitador Magnético	C-MAG HS 4	-	IKA	Rango de Vel: 100 - 1500 rpm
Medidor de pH	pH 2700 BM	ph 2700	Oakton	Temperatura: 0,5°C , pH: 1 - 7
Beaker 50, 250 y 1500 ml	-	-	BiosLab	-

<i>Material</i>	<i>Nombre Comercial</i>	<i>Marca</i>	<i>Comentario</i>
Película de Polietileno	Parafilm		Para el tapado de muestras y sellado de celdas solares.
Película de Aluminio	foil de Aluminio		Utilizado para tratamientos de calor, y tapado de muestras.

6.1.1. Óxido de Grafeno (GO)

En una síntesis normal se colocan 50 ml de H_2SO_4 en un vaso precipitado de 250 ml colocado en un baño de hielo sobre un agitador magnético. Se agrega 1 g de grafito en polvo y se deja agitar por 5 minutos. Posterior a la dispersión del grafito, se agregan 3 g de $KMnO_4$ muy lentamente, manteniendo la temperatura de la solución bajo los $10^{\circ}C$, evitando la explosión del permanganato. Dejar durante 15 min más de agitación, y quitar el baño de hielo, se deja agitando por otros 25 min más a temperatura ambiente.

La solución anterior es colocada en ultrasonificación por 5 min a 99 % de potencia y es nuevamente agitado por 15 min. Esto se repite por 12 veces. Completado lo anterior se agregan 200 ml de D- H_2O rápidamente, la solución libera gases y calor (reacción exotérmica) y se coloca de un color marrón, correspondiente al color característico del GO. Es sonicada 2 horas más y luego se vuelve a agitar otros 15 min, se agregan lentamente 20 ml al 30 % de H_2O_2 , nuevamente se emitirán gases y cambiará a un color amarillo, se agitó hasta que la emisión de gases cesara.

La solución es dejada en reposo a temperatura ambiente, produciéndose la precipitación del óxido de grafeno, luego de un día la precipitación se encuentra en el fondo y se extrae la solución acuosa transparente, para luego llenar el vaso con D- H_2O . Este proceso de precipitación-lavado, se repite

por lo menos 4 veces.

Finalmente, 30 ml de la solución fueron centrifugados a 9000 rpm durante 1 hora, extrayendo la solución flotante y guardándola, mientras que lo restante es nuevamente dispersado en D-H₂O agitado-sonicado durante 30 min. La solución es guardada en forma líquida para utilizarla en la fabricación de DSSC.

6.1.2. Nanopartículas (NP) de Dióxido de Titanio

El procedimiento está basado en el trabajo de Ito et al. (2008) con algunas variaciones. En resumen, se pesaron 58.6 g de TTIP en un vaso precipitado de 200 ml, en un segundo vaso de 50 ml se pesó con cuidado, 12 g de ácido acético (AA). En el agitador magnético, mientras se agita suavemente los 58.6 g de TTIP se agregaron los 12 g de ácido, dejándolo durante 1 hr más agitando y tapado con parafilm para no perder solvente.

En un tercer beaker de 800 ml se agregaron 250 ml de D-H₂O. Cumplida la hora de agitación para el beaker de 200 ml, se sacó de la agitación magnética y se colocó el tercer beaker con los 250 ml de D-H₂O, se subió la potencia, con la precaución de que no salte solvente, y se agregaron los 60.6 g de la solución TTIP + AA, lo más rápido posible, formándose un precipitado de color blanco (hidrólisis del TTIP), se dejará por 1.5 hr más para disolver el precipitado y quede una solución blanca opaca.

Se agregan 4 ml de ácido nítrico concentrado (70%) y se deja por 20 min más agitándose, posteriormente se coloca en el secador durante 40 min a una temperatura de 80°C y con ello la formación de las nanopartículas. Luego del aumento de temperatura la solución se colocó transparente turbia, y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 75 min (peptización). Posterior al enfriado, se formarán pequeños precipitados, fue nuevamente agitado durante 30 min, vaciado a un autoclave de 470 ml para realizar un tratamiento hidrotermal.

Se realizaron dos tipos de tratamientos, uno a 250°C y otro 150°C, para obtener dos tamaños distintos de nanopartículas denominadas NP250 y NP150, luego del tratamiento, se formó un precipitado blanco, la solución y el precipitado fue vaciado a un beaker de 1500 ml y agitado durante 30 min hasta disolver toda la precipitación. Mientras se agita se agregan 3.5 ml de Ácido Nítrico (70%), y se dejó por 30 min más, se agregan 100 ml de Etanol, dejándolo 1 hora más de agitación. Con papel aluminio se envuelve toda la superficie del beaker y se calienta a 40°C, controlándolo con el termómetro, y agitando de forma lenta y constante. El volumen de la solución disminuirá de 500 ml a 190 ml, lo que toma aproximadamente entre 6 a 10 hr. Se llena con etanol para lavarlo y repite el proceso anterior, posteriormente, es traspasado a un beaker de 200 ml y guardado.

6.1.3. Submicropartículas (SMP) de Dióxido de Titanio

Basado en Wang et al. (2011) las submicropartículas (SMP) se sintetizaron como sigue. En un beaker de 50 ml se pesaron 10.23 g de TTIP. En un segundo beaker de 200 ml, se agregaron 40 ml de acetona, los 10.23 g de TTIP fueron agregados a la acetona mientras se hace agita suavemente, formándose una solución blanca. Luego de 1 hr de agitado, se agregaron 8 ml de D-H₂O por goteo, la solución se colocó más viscosa y espesa con algunos precipitados. Se dejó en agitación por 30 minutos más para posteriormente ser secado.

El proceso de secado fue como sigue, durante 4 horas se dejó a 60 °C , formándose un precipitado blanco y espeso, posteriormente subió la temperatura primero a 75 °C por 30 min, luego a 90°C por 15 min, y a 125 °C por 15 min más. Finalmente se dejó por 6 horas a 160 °C . El proceso de calcinación, posterior del secado, consistió en subir la temperatura escalonadamente con una pendiente de $\approx 1,5^{\circ}C/min$. Para ello se construyó una función escalón y a partir ahí se obtuvieron los tiempos que debe mantenerse en cada rango de temperatura. ² La tabla 6.3 resume el proceso de calcinación que se llevó a cabo.

Tabla 6.3. Proceso de Calcinación. La temperatura se fue dejando en intervalos de tiempos, encontrados a partir de una función paso, que sigue una curva lineal con pendiente $1.5^{\circ}C/min$.

N°Paso	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Temperatura [°C]	20	50	95	133	171	201	231	261	291	321	351	381	411	441	471	500
tiempo [min]	30	20	30	25	25	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

²El tiempo que tomar en llegar al rango de temperatura, también es considerado. Se estimo que el tiempo premeditado del horno es de aproximadamente $6^{\circ}C/min$.

6.2. Fabricación de las DSSC

El proceso de fabricación se dividió en 4 partes, construcción de Fotoánodo (FA), construcción del Contraelectrodo (CE) y Ensamblaje. El primero a su vez se subdivide en la preparación de pastas y deposición de capas.

Tabla 6.4. *Materiales e Instrumentos requeridos en la Fabricación de las DSSC.*

Material	Tipo	Función	Abastecedor
Electrolito	Líquido	Regenerar el pigmento	Sigma-Aldrich
Pigmento	N719	Absorber la Luz	Sigma-Aldrich
Vidrio/ITO	ITO (1.1 mm)	Transportar Electrones	Sigma-Aldrich
Reactante	Fórmula Molecular	Función en la Pasta	
Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	Dispersante	Sigma-Aldrich
Etil Celulose (EC)	C ₂₀ H ₃₈ O ₁₁	Aglutinante y Dispersante	Sigma-Aldrich
Triton X-100	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	Surfactante	Sigma-Aldrich
Solución de Plata	Ag	Contactos de la DSSC	Ted Pella, Inc. Pelco
Instrumento	Marca	Función	Comentario
Taladro de Mano	Dremel	Perforar CE	Necesita brocas diamantizadas
Pistola de Aire	8005MA, Skil	Calcinar FA	Con regulador de T°
Sistema DPC	MIT VTC-100	Depositar capas	Dos velocidades programables
Limpiador UV ^a	Opsytec Dr. Göbel	Limpieza del Vidrio	El sustrato se vuelve más hidrofílico, mejora la deposición

a. Laboratorio de Radiometría, Dpto. de Física. .

6.2.1. Construcción del Fotoánodo

Para el fotoánodo o fotoelectródo, se colocaron distintas capas según el experimento. Se buscará verificar la efectividad de las distintas capas y la importancia de una buena pasta.

Diseño de Pastas

A partir de las síntesis de los distintos materiales o nanomateriales, se crearon 2 tipos de pastas, una para el material activo y otra para la dispersión trasera, para ello se utilizó las síntesis para TiO₂ en sección 6.1, lavadas y secadas a 70°C . En el material activo es donde se irán agregando ciertas modificaciones, que se irán detallando posteriormente. El procedimiento está basado en

Tabla 6.5. Cantidades requeridas para la fabricación de Pastas de TiO_2 . Las cantidades están por gramo de TiO_2 pesado.

Ractante	Cant. ^a por TiO_2	Unidad/g	Comentario
D- H_2O	0.83	ml	Agregar de 1 ml
Ácido Acético	0.16	ml	Agregar todo
Etanol	2.50	ml	Agregar de 1 ml
Etanol	2.50	ml	Agregar de 2.5 ml
Etanol	16.67	ml	Cambio de Contenedor ^b
Terpineol	3.33	g	≈ 3.6 ml/g
Triton X-100	0.33	g	≈ 0.31 ml/g
E.C. ^c	5.00	g	Disolver previamente

a. Para obtener la cantidad total, se debe multiplicar ésta cantidad con la pesada.

b. Corresponde al paso desde el mortero al matraz para la segunda dispersión por dremel, sonicación y agitación magnética.

c. Etil Celulosa (48 % ethoxyl, Sigma-Aldrich), 10 % en Etanol. .

(Ito et al., 2007) y (Yu, 2011), éstos coinciden en las cantidades de reactivos con respecto masa de TiO_2 y en algunos aspectos del procedimiento.

En resumen con los materiales (NPs y SMPs) lavados y secos, se pesan. Según la masa de cada material de TiO_2 serán las cantidades que se deben ir agregando (ver tabla 6.5). Posterior al pesaje, se coloca el TiO_2 en un mortero de porcelana, se muele previamente, y se agrega 1 ml de D- H_2O , se muele durante 1 min y se agrega ácido acético según la masa del TiO_2 y se muele durante 5 min más. Se termina de agregar el D- H_2O cada 1 ml, moliendo durante 1 min luego de cada adición. Luego de agregar el agua, se agrega etanol de la misma forma, agregar 1 ml y moler durante 1 min, luego agregar de 2.5 ml, hasta completar la cantidad requerida. Éste proceso se denomino *Molido y humectación del TiO_2* , como muestra la figura 6.1.

Posteriormente, se debe traspasar a un matraz del tipo Erlenmeyer y se agrega la última cantidad de etanol como se detalla en tabla 6.5, y con el revolvedor de mano dispersar por 5 min (ver figura 6.2), seguido por ultrasonificación de 1 min, y agitación magnéticamente por 2 min más. Se repitió lo anterior 20 veces y se dispersó nuevamente por 5 min con el revolvedor de mano. Se dejó en agitación magnética y se fueron agregando las cantidades de reactivos en el orden que aparecen en tabla 6.5. Se esperó 5 min luego de cada adición. Se aplicó nuevamente el proceso de dispersión mecánica: Agitación con revolvedor de mano (10 min) y Sonicación - Agitación magnética (1 min - 2 min por 20 veces).

Finalmente, se deja durante 30 min más en agitación magnética y se traspasa a un vaso precipitado para ser guardado. De esta disolución se extrae una pequeña cantidad que será mezclada o usada en la fabricación de las DSSC en un vaso de precipitado más pequeño como se ve en la figura 6.2.

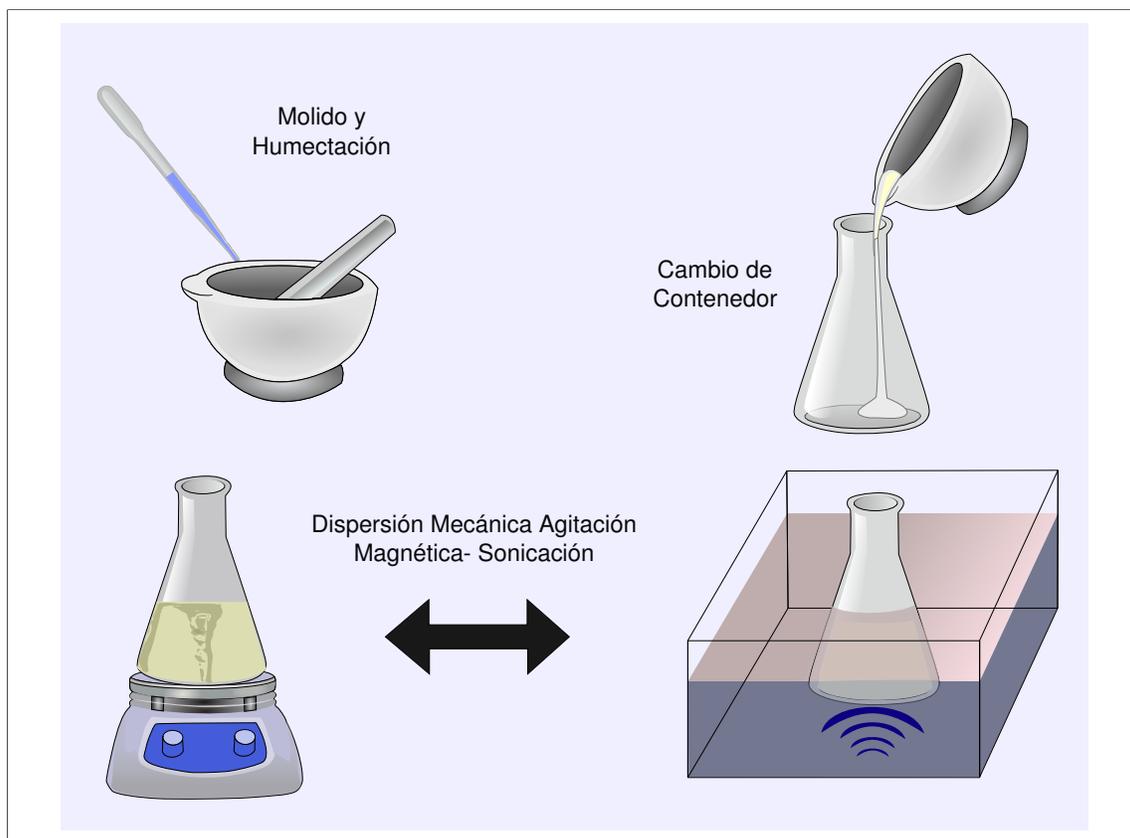


Figura 6.1. *Proceso general para la obtención de pastas de TiO_2 . Se compone de dos partes, la primera de re-humectación y primera dispersión del TiO_2 (Molido y Humectación), y la segunda, que corresponde a la dispersión mecánica y adición de los reactantes para la dispersión química y estabilización de la pasta.*

Para su utilización se debe evaporar lo que más se pueda de solvente. Para ello se realiza un tratamiento de calor, que consiste en colocar lo que se utilizará en un horno secador a 70°C durante 30 - 1 hr y se pasa a la agitación magnética con el plato caliente, controlando la temperatura con un termómetro de alcohol. El volumen debe disminuir a lo menos un 70 %³ para su utilización.

Deposición de Capas

Antes de la deposición los vidrios son lavados en un baño ultrasónico con solventes en el siguiente orden: Acetona, Etanol y $\text{D-H}_2\text{O}$ por 15 min cada uno, secados sobre papel filtro y luego con aire caliente a 80°C . Finalmente son dejados 18 min en radiación ultravioleta con lamparas UVA y UVB para que el vidrio sea más hidrofílico.

Una mascara de cinta adhesiva de polipropileno (scotch 3M) cortada con un molde de acrilico de $9,00 \times 9,90 \text{ mm}^2$, que corresponde al área del material activo, es colocada sobre el vidrio conductor.

³Que corresponde a aproximadamente al volumen total de etanol más agua destilada con respecto al volumen que se obtiene de pasta sin el tratamiento de calor.

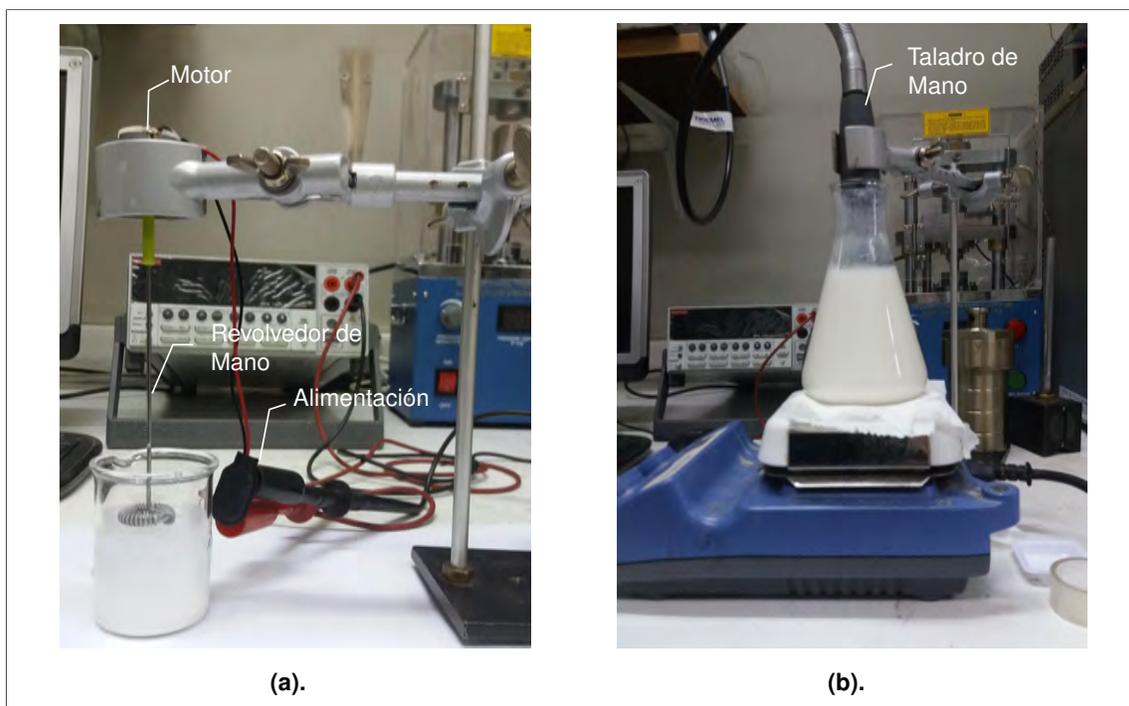


Figura 6.2. *Dispersión con revolvedor manual. (a) Dispersión con un motor pequeño en recipiente de 50 ml, al que se le depositó un poco de la pasta para ser tratada con calor posteriormente. (b) Proceso de dispersión en el matraz Erlenmeyer, adaptando el taladro de mano para obtener mayor potencia.*

Luego de la máscara se depositan las diferentes capas. Los materiales utilizados como capa protectora (CP) y de capa de dispersión trasera (CDT), corresponden a,

1. **Solución CP:** Corresponde a una solución de TTIP en etanol que al depositarla creará una capa de TiO_x . En resumen en un vaso de 50 ml se agregaron 20 ml de etanol, luego se colocan de apoco 0.5684 g de TTIP, para obtener una concentración molar de 100 mM. Agitar magnéticamente durante 2 horas hasta que la solución sea transparente. Para su deposición como primera capa (antes del material activo) se debe colocar el sustrato en el DPC y fijarlo con una cinta doble cara. Se depositaron dos gotitas a 500 rpm y dejó durante 10 s y se aceleró a 3200 rpm por 40 s. Posteriormente se secó a $125\text{ }^\circ\text{C}$, se lavo con etanol extrayendo todo el material no adherido, finalmente es nuevamente calentado a $125\text{ }^\circ\text{C}$. Si se deposita como última capa (posterior al material activo y calcinación), el proceso de lavado con etanol no se llevó a cabo.
2. **Pasta de CDT:** La pasta de dispersión trasera es diseñada de la misma forma que las pastas para las NP, pero con submicropartículas (SMP) nombradas en sección 6.1. Su deposición si se procede, es mediante doctor blade (ver figura 6.4) y es posterior al material activo. Con la misma máscara se depositan unas gotitas y se utiliza el borde de un vidrio para formar la película, se deja reposar 5 - 10 min. para luego ser secando a $125\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min.

Luego de la deposición de capas, se realiza el proceso de calcinación que consistió en calentar el material activo mediante un flujo de aire caliente. En resumen una pistola de aire se coloca sobre el vidrio con un arreglo de soportes (ver figura 6.3).



Figura 6.3. Montaje para el proceso de Calcinación del fotoánodo.

Experimentos para el Fotoánodo

Para optimizar la fotocelda a partir de los recursos que se disponían y la información encontrada, se diseñaron distintos fotoánodos. Para todas las celdas se utilizaron las Nanopartículas con tratamiento hidrotérmico de 250°C (NP250), el mismo tipo de electrolito, pigmento y CE.

Para la construcción del CE, el GO en una concentración de 1.5 mg/mL en D-H₂O y etanol (2:1), fue depositado mediante DPC a 500 rpm por 10 s, y se acelera a 2500 rpm por 40 s. Repitiendo 3 veces, luego de cada deposición se secó por 80°C por 1 min con aire caliente. La reducción es llevada a cabo con aire caliente a 350°C por 10 min.

Para la pigmentación, el vidrio es calentado a 80°C y colocado en una solución de etanol con N719 con una concentración de 0.5 mM, durante 12 horas.

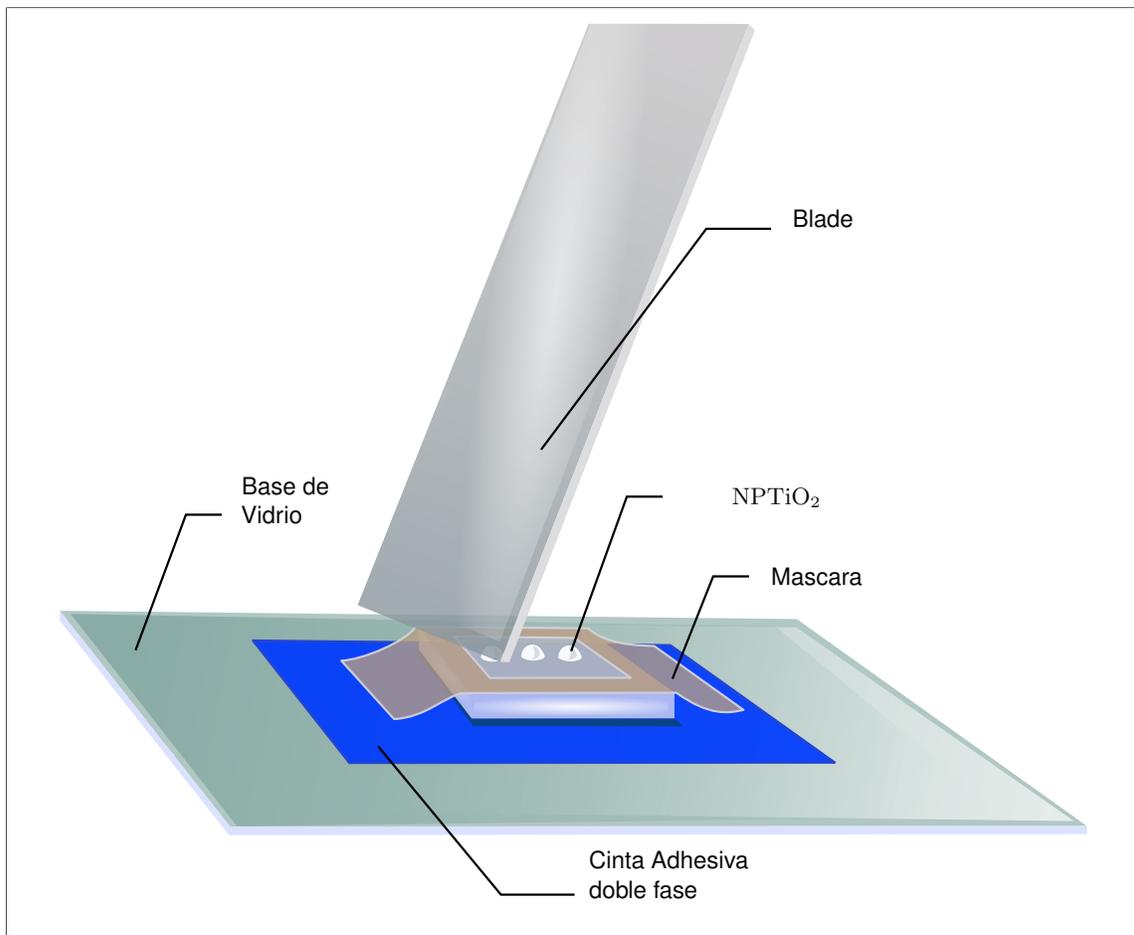


Figura 6.4. Método experimental para deposición de fotoánodos (*doctor blade*).

Efectos en la Preparación de la Pasta. Como se mencionó un proceso en donde las nanopartículas son mal dispersadas, y donde el solvente que las contiene no es optimizado, se producen grietas que al realizar los tratamientos de calor para calcinar y/o sinterizar, no permiten una buena adhesión al vidrio. En esta experiencia se comparó la pasta diseñada por el proceso mencionado, con nanopartículas dispersas en una concentración de PEO y agua.

Variación en los procesos de Temperatura. Existen dos principales procesos de temperatura para el fotoánodo; La calcinación y la sinterización. El primero está enfocado a realizar un cambio de fase del material, mientras que el segundo a aumentar su densidad y dureza. Ambos conllevan un aumento de temperatura, pero con técnicas distintas. La calcinación en las DSSC es llevada a cabo con aire caliente a través de una pistola de calor, esta técnica permite que la película se mantenga adherida al vidrio mientras cambia de fase y se eliminan los solventes orgánicos. Mientras que la sinterización se realiza sobre un hotplate a la temperatura deseada.

Para ésta experiencia se probaron dos temperaturas una a 350°C y otra a 500°C . Se escogieron éstas temperaturas pues el ITO comienza a disminuir su conductividad luego de los 300°C (Lee et al., 2012), mientras que las celdas más optimizadas se calcinan a 500°C , donde se combinan dos fases del TiO₂ (rutila y anatasa) pero se hace sobre vidrios con películas de FTO, que soportan dichas temperaturas sin problema. Los procesos de calcinación se detallan a continuación, mientras que la sinterización, consiste en colocar el electrodo a la temperatura que fue calcinado por 20 min en un hotplate, posterior a la calcinación.

1. **Calcinación 500°C** : La temperatura se fue aumentando gradualmente de 320°C por 5 min. luego a 350°C por 5 min, luego a 480°C por 15 min y finalmente 15 min 500°C .
2. **Calcinación 350°C** : La temperatura se fue aumentando gradualmente de 320°por 15 min. Y finalmente a 350°por 20 min más.

Deposición diferenciada de Capas. En ésta experiencia, se quiere probar si a partir de los materiales sintetizados para la capa protectora (CP) y la capa de dispersión trasera (CDT), se mejora o no el desempeño de la celda. Se construyen cuatro fotoánodos, que a continuación se detallan,

1. NP250/ITO: Se deposita mediante Doctor blade las NP250, es secado a 125 °C por 10 min y posteriormente se deposita unas gotas de la solución CP en DPC a 10 s por 500 rpm y luego a 3200 rpm. Es secado nuevamente a 125°C por 30 min y finalmente es calcinado a 500°C .
2. CDT/NP250/ITO: Mediante doctor blade, son depositadas las NP250 y secado a 125°C por 10 min. Se depositan la SMP por medio de doctor blade y se seca a 125°C por 30 min (CDT). Finalmente es calcinado a 500°C .
3. TiO_x/CDT/NP250/ITO: Se realiza el mismo procedimiento anterior. Luego de la calcinación se agrega una gotas de la solución CP a 500 rpm por 10 s y acelerado a 3200 rpm por 40 s. Es sinterizado a 350°C .
4. TiO_x/CDT/NP250/TiO_x/ITO: Esta celda posee los procedimientos anteriores para cada capa.
5. CDT/NP250/TiO_x/ITO: Es el procedimiento (i) y (ii) combinados.

6.2.2. Construcción del Contraelectrodo (CE)

En general todos los contraelectrodos se les perforó dos agujeros de 1 mm de diámetro, utilizando como referencia el molde de acrílico para verificar la posición de los agujeros. Luego son lavados

en baño ultrasónico en Acetona, Etanol y D-H₂O por 15 min cada uno, secados sobre papel filtro y resecados con aire caliente a 80°C . Finalmente hace tratamiento UV por 18 min para una mejor adhesión del GO.

Experimentos para el Contra Electrodo

Inicialmente el contraelectrodo fue construido con una solución de GO en etanol y D-H₂O (1:2), en una concentración de 1.5 mg/mL⁴, esta solución se denominará Sol-GO-N. Se depositó en DPC a 500 rpm y aceleró a 2500 rpm, repitiéndolo 3 veces secándolo por 1 min a 80°C con aire caliente luego de cada deposición. Éste método fue utilizado para los experimentos del fotoelectrodo.

Siguiendo a Hung et al. (2012) y a Yeh et al. (2014), la estructura morfológica del grafeno parece ser importante, una estructura ás esponjosa incrementa considerablemente el área superficial y cantidad de placas de grafeno que podrían interactuar con el electrolito. Lo mismo se puede pensar del grosor de la lámina de grafeno depositado.

Basado en lo anterior, se realizaron las siguientes variaciones a la solución de GO,

1. **Solución GO-SF:** La solución GO se congelo y luego se seco en frío, con la muestra seca y pesada, se le agregó solución de Terpeneol y Etanol (1:7) hasta lograr una concentración de 3 mg/mL. La solución fue depositada por método de centrifugación.
2. **Solución RGO-HI:** De la solución GO-SF, se extrajo 1 ml, y se agregaron 0.5 ml de ácido yodhídrico (HI, Sigma, 65 %), se agitó y se esperó a que se redujera todo el GO, cambiando de color cafe a un negro oscuro, tardando aproximadamente 1 a 2 horas. Se dejo repostar hasta que decantara y se agregaron 300 ml de Etanol, se agitó nuevamente y se esperó a que decantara, se repitió el proceso una vez más. Luego que decante el grafeno se extrae el solvente sobrante hasta dejar 20 ml, se agregó 0.2 ml de Etil Celulosa al 1 % en Etanol (disuelto previamente), y 1.5 ml de Terpeneol. Se le realiza un baño ultrasónico por 20 min y luego se deja agitando a 70° hasta que la solución llegue a los 2.5 ml aproximadamente. Quedando una tinta espesa. Su deposición fue sencilla, se aplicó una gotita sobre un extremo del vidrio se ladió un angulo y se dejó que escurriera. Se dejo secando a 130°C por 10 min.

Se construyeron 4 electrodos con la solución GO-SF y 1 sólo con la solución RGO-HI.

1. RGO-SF (*RGO – SF/ITO*): Se deposito a 1200 rpm durante 10 s y aceleró a 2500 rpm por 40 s. Se seco con aire caliente a 70°C por 1 min y 5 min más en el hotplate. Se redujo con aire caliente a 350 ° por 5 min.

⁴Luego de la síntesis de GO, se extrajo un volumen medido de la solución líquida guardada y se pesó, luego se dejo que se evaporará el solvente, y se pesó nuevamente. Con éstos datos fue posible estimar la concentración inicial.

2. RGO-C-i ($RG\text{Ox}_2/RGO - SF\text{x}_2/ITO$): Se depositó a 1200 rpm, durante 10 s y aceleró a 2500 rpm por 40 s. Se secó por 1 min con aire caliente. Se dejó en hotplate por 5 min más, se repitió dos veces. Se agregaron dos capa de la solución Sol-GO-N y repitiendo el proceso de secado en cada una. Se redujo con aire caliente a 350 ° por 5 min.
3. RGO-C-ii ($RG\text{Ox}_2/RGO - SF\text{x}_3/RGO\text{x}_2/ITO$): Se depositó con GO-N dos veces a 500 rpm por 10 s y acelerado a 1500, secándolo a 70°C con aire caliente en cada capa. Se agregó 3 capas de GO-SF con la misma velocidad, y luego otras dos capas más de GO-N, secándolo con aire caliente en cada deposición. Se dejó en hotplate por 10 min y luego se redujo con aire caliente a 350 °C .
4. RGO-C-iii ($RG\text{O}/(RG\text{O}/RGO - SF)\text{x}_2/ITO$): Se repitió el proceso anterior, pero intercalando cada deposición, es decir, se depositó una vez GO-N y luego GO-SF, con las mismas velocidades anteriores.
5. RGO-HI ($RG\text{O} - HI/ITO$): Ladeando el vidrio a un ángulo, se colocó sobre uno de los extremos unas gotitas de la tinta de la solución RGO-HI. Se espero a que la solución escurriera, esparciéndose sobre la superficie, y se secó en hotplate a 130°C . Finalmente se aplicó aire caliente a 350° por 5 min.

6.2.3. Ensamblaje

El armado de las celdas fue el mismo para todas, la figura 6.5 esquematiza un típico ensamble. En resumen, se utilizó el molde de acrílico utilizado de referencia para el área del material activo, y se recortó una máscara de parafilm, que luego fue colocada en el fotoánodo. Se coloca encima el contra electrodo procurando dejar los bordes a contra cara más desencajado y con un sujeta papeles del tipo broche, se presionó por un par de minutos, finalmente es colocado a 120 °C por 10 min, hasta que se derrita el polietileno. Enfriada la celda, se colocó un poco de Poxipol transparente en los bordes y se dejó secar.

Con la celda armada, se inyecta por uno de los agujeros el electrolito, y posteriormente son tapados con una gota pequeña de silicona caliente. Luego del sellado, los bordes sobresalientes son pintados con plata (Solución coloidal de Ag , TED PELLA, INC. Pelco®) para formar los contactos. Antes de las mediciones, las caras son limpiadas con un poco de acetona y un algodón, y secadas con aire caliente a 50°C por 1 min.

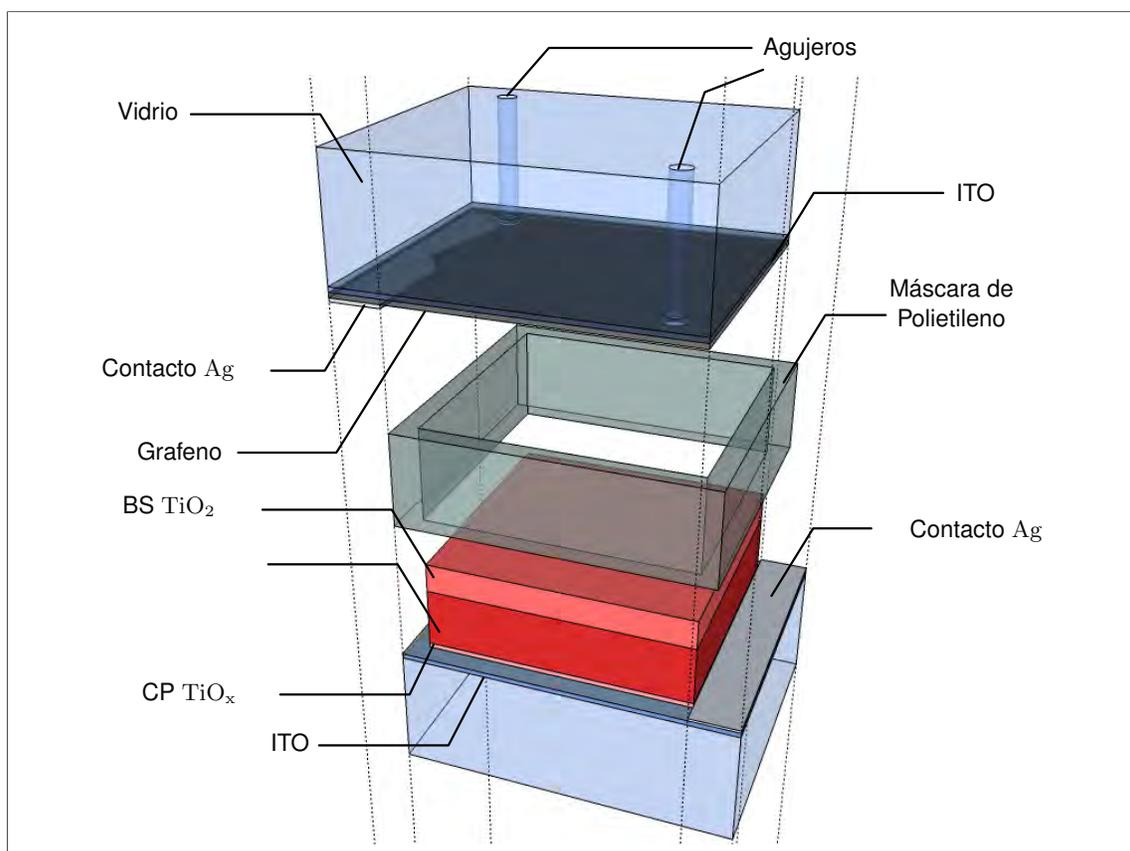


Figura 6.5. Esquema del ensamblaje de las DSSC. Se utilizaron dos agujeros permitiendo la salida del aire en el momento de inyectar el electrolito y así no utilizar una máquina de vacío.

6.3. Instrumentación para la Caracterización.

Tabla 6.6. Instrumentación necesaria para la caracterización de los nanomateriales y las DSSC.

Instrumento	Modelo y Marca	Función
Fuente - Medidor	Keithley 2612B	Medir voltajes y corriente y actuar como fuente
Simulador Solar	Abet, serie LSE	Fuente de luz para caracterizar celdas
SEM	Zeiss, EVO MA 10 ^a	Visualización de la morfología del material y tamaño
XRD	Shimadzu XRD 6000 ^b	Estudio de las fases, pureza y tamaño del material
Elipsómetro	$\alpha - SE$, J.A. Woollam ^c	Estudio del perfil de altura de las películas

a. Laboratorio de Microscopía electrónica del Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología CEDENNA.

b. Laboratorio Electroquímica, Dto. de Física, Universidad de Santiago.

c. Laboratorio Nanomagnetismo, Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología CEDENNA.

La caracterización y medición de parámetros se dividió en caracterización de los materiales y caracterización de las DSSC. Para lo primero se utilizó difracción de rayos X (XRD) y microscopia de barrido electrónico (SEM), que permitirán estudiar la fase del material, el tamaño del cristal y la morfología. Para las DSSC se construyó un montaje semi-automatizado con un simulador solar y una fuente-medidor de voltaje-corriente.

6.3.1. Caracterización de Materiales y DSSC

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante SEM y XRD. En el caso de los materiales de TiO_2 , el material es depositado⁵ en un porta muestra de vidrio, calcinado y guardado. Para el caso del SEM, se depositó la película en una superficie de plata, y se realizó el mismo procedimiento para la deposición de películas de TiO_2 y grafeno. La tabla 6.6 detalla los instrumentos que se requirieron.

6.3.2. Diseño y Construcción del Montaje

Para la caracterización de las DSSC, se diseño y construyó el montaje de la figura 6.6. La tabla 6.7 detalla los materiales requeridos tanto electrónicos como mecánicos. Además se necesitó de madera y acrílico para construir las demás piezas del montaje, que corresponden a la estructura para proteger de luz externa la medición, al sistema que contiene la celda solar con los contactos, y a los dos soportes que unen el sistema mecánico.

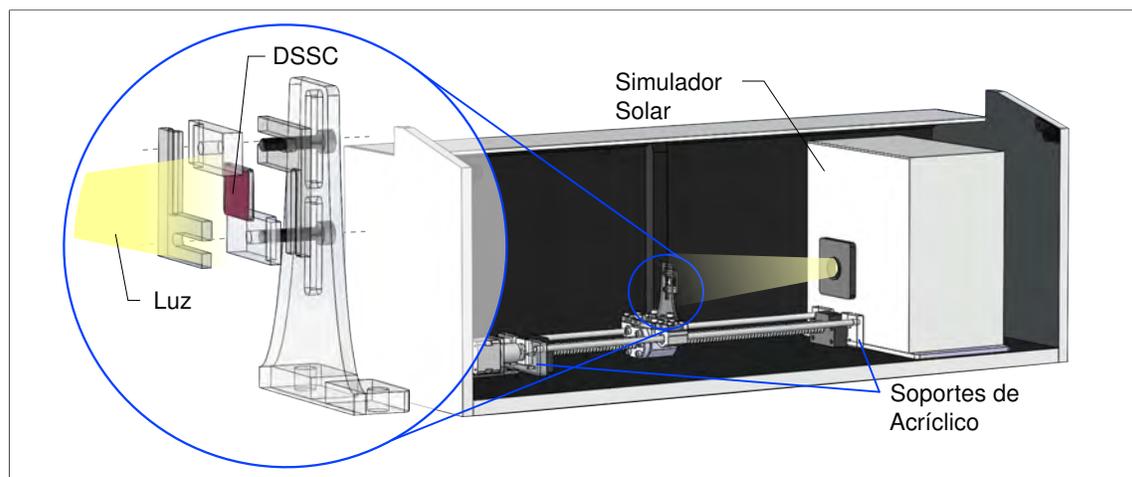


Figura 6.6. Diseño del montaje para el testeo de las DSSC.

El motor y el eje enervado tienen como finalidad ajustarse a la distancia a la que la radiación es 100 mW/cm^2 . Además de la calibración, permitirá realizar distintas experiencias donde se requiera

⁵El proceso corresponde al mismo que se utiliza en las DSSC

Tabla 6.7. Materiales requeridos para la construcción del Montaje para caracterizar DSSC.

Insumo Electrónico	Cantidad	Abastecedor
Arduino	1	Victronics
Driver DRV8825	1	Rambal
Motor EBA-STEPPER-26 (Stepper)	1	Rambal
LM35 (Sensor T°)	1	Victronics
Modulo RS232	1	Victronics
Cable RS232	1	Victronics
Fotopuerta OPB625	1	Victronics
Amplificador Oper. LM393N	1	Victronics
Resistencia 10KΩ	4	Victronics
Resistencia 270Ω	1	Victronics
Led rojo	1	Victronics
Celda solar, BPW34	1	-
Insumo Mecánico		
Eje Enervado SFU1605, 500 mm	1	Ebay
Soporte BK12	1	Ebay
Soporte BF12	1	Ebay
Rodamiento Lineal SC8UU	2	Ebay
Tuerca de bola SFU1605	1	Ebay
Housing para Tuerca de bola	1	Ebay
Varillas de Aluminio (8 mm)	2	Ebay

variar la irradiancia, como lo es medir la resistencia en serie (R_s).

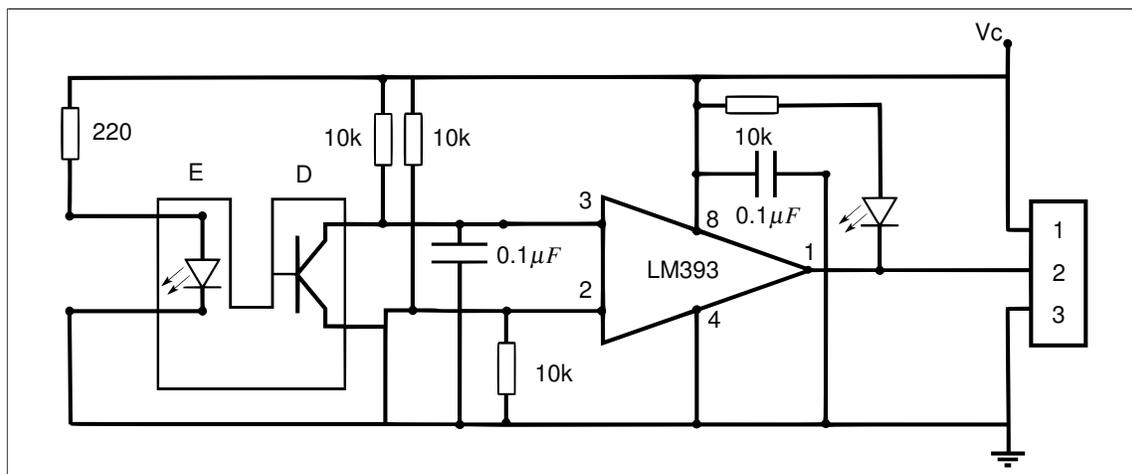


Figura 6.7. Diagrama del circuito que se construyó para la fotopuerta y localización de la posición cero.

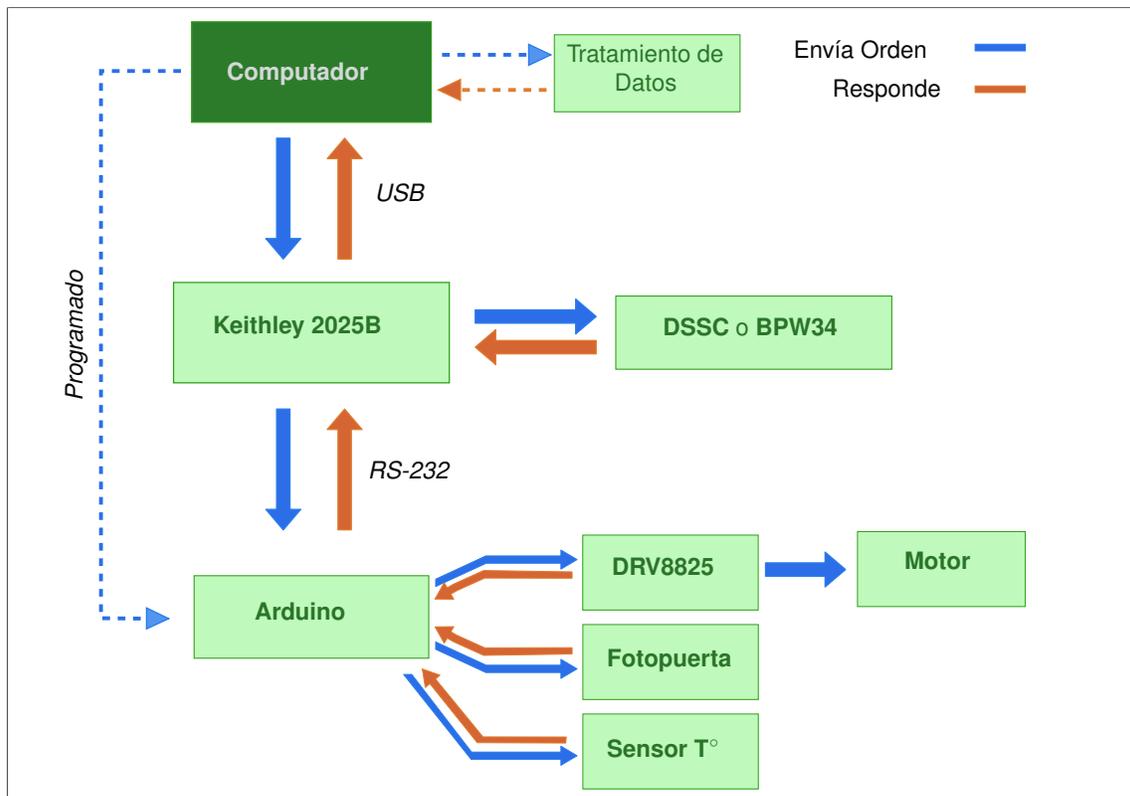


Figura 6.8. Diagrama de operación para la fuente-medidora, el microcontrolador y sensores. Si diseñaron distintos programas en Matlab según la curva que se midió.

Dentro de las construcciones que se necesitaron se encuentra el sistema de interrupción para el motor y con ello fijar la localización de la posición cero, desde donde se calibrarán los pasos y medirá la distancia (ver figura 6.7). Otra característica importante es la temperatura, por eso se acopló un sensor de temperatura (LM35) conectado directamente al Arduino.

Para los programas se requirió de los siguientes constructores *TestScriptBuilder*, basado en Lua, para el control de la fuente-medidor (Keithley 2612B), *Arduino IDE* basado en C++ , para el control del microcontrolador Arduino y finalmente Matlab basado en C++ , para el postratamiento de Datos. Tanto en TestScriptBuilder como en Matlab, se diseñaron 4 principales programas, que corresponden a un tipo de medición (Curva J-V, R_s , R_{sh} y OCDV), devolviendo distintas características para cada una de ellas. La figura 6.8 ilustra la dinámica de como operaron los distintos sistemas.

Mediante la librería *scpiarser*, se pudo comunicar al medidor-fuente keithley con el arduino de manera directa con un cable RS232, pudiendo acceder a cada componente que se le acoplara al arduino (luego de construir la programación adecuada.). Además de ésta se utilizaron las librerías *AccelStepper* para el driver (DRV8825) y el motor, y *SoftwareSerial* para la comunicación mediante RS232.

Finalmente para caracterizar el montaje, se midieron los pasos y la distancia, se realizaron distintas curvas de prueba con una pequeña celda BPW34 y se caracterizó la lámpara utilizada como simulador solar.

Capítulo 7

Resultados y Análisis

7.1. Caracterización del Montaje

La figura 7.1 es una imagen real del montaje implementado y usado en la caracterización de las DSSC. La imagen de la derecha, es del sistema diseñado para sostener la celda, y contiene los contactos que permitirían medir y suministrar corriente y voltaje respectivamente.

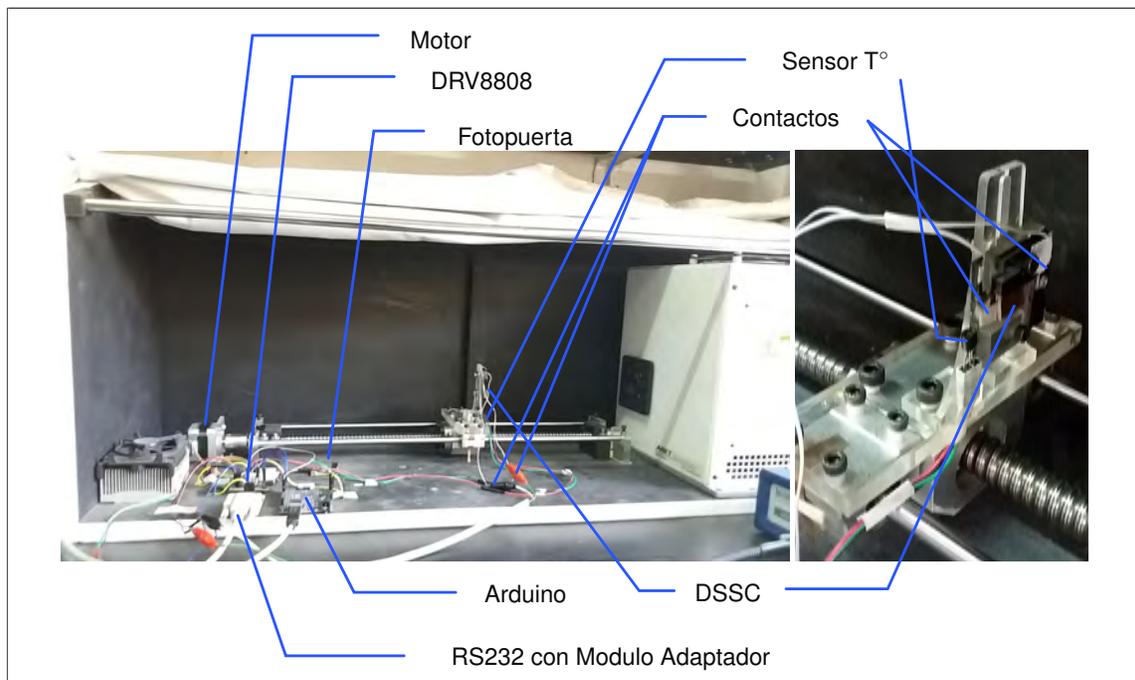


Figura 7.1. Imagen real del montaje construido para la caracterización de las DSSC. En la parte superior del sistema se encuentra un soporte que sostiene una cortina "black out", para aislar la celda de la luz externa. Los contactos de la celda (imagen de la derecha) van a unos cables y estos a un medidor - fuente (keihley 2012B), que no se ve en la imagen.

La figura 7.2 enfoca el circuito implementado y detalla las partes que permiten el movimiento de la

base que sostiene a la celda.

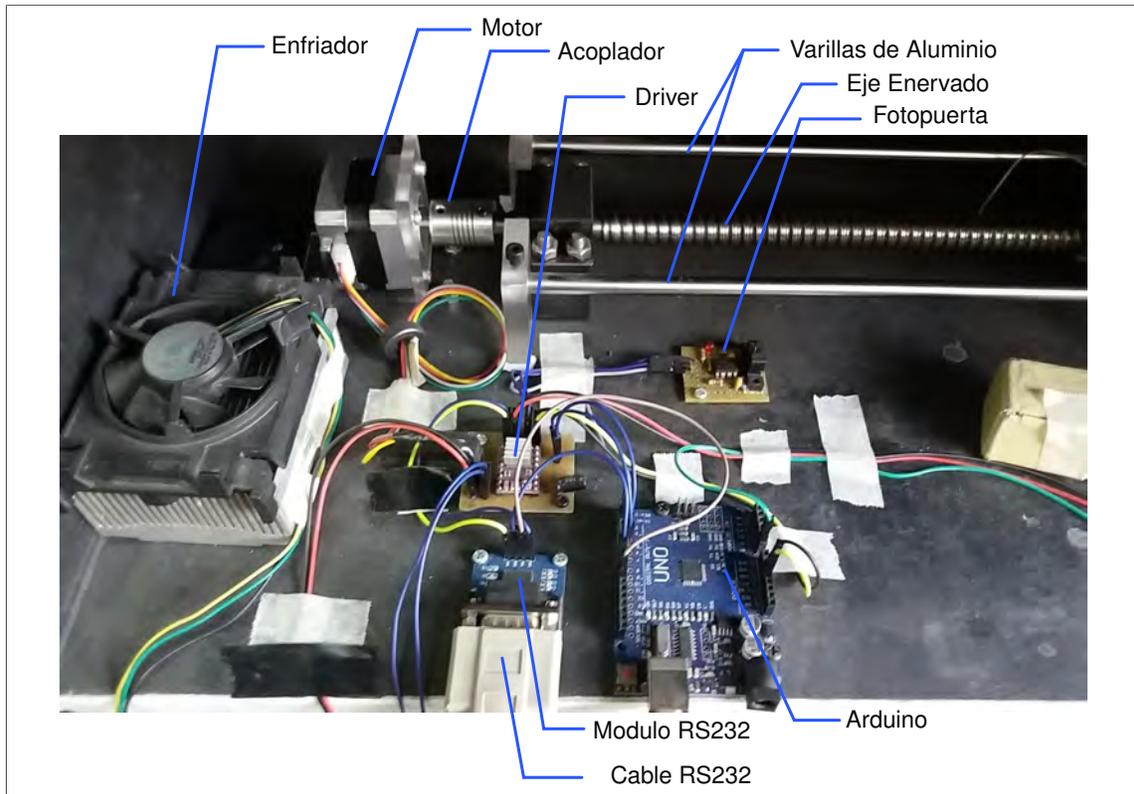


Figura 7.2. Imagen real de las conexiones implementadas para el Montaje. La alimentación del motor, y ventilador, proviene de uno de los canales del Keithley. Mientras que la alimentación del arduino proviene del computador mediante USB. Los demás módulos se alimentó con los 5V entregados por Arduino.

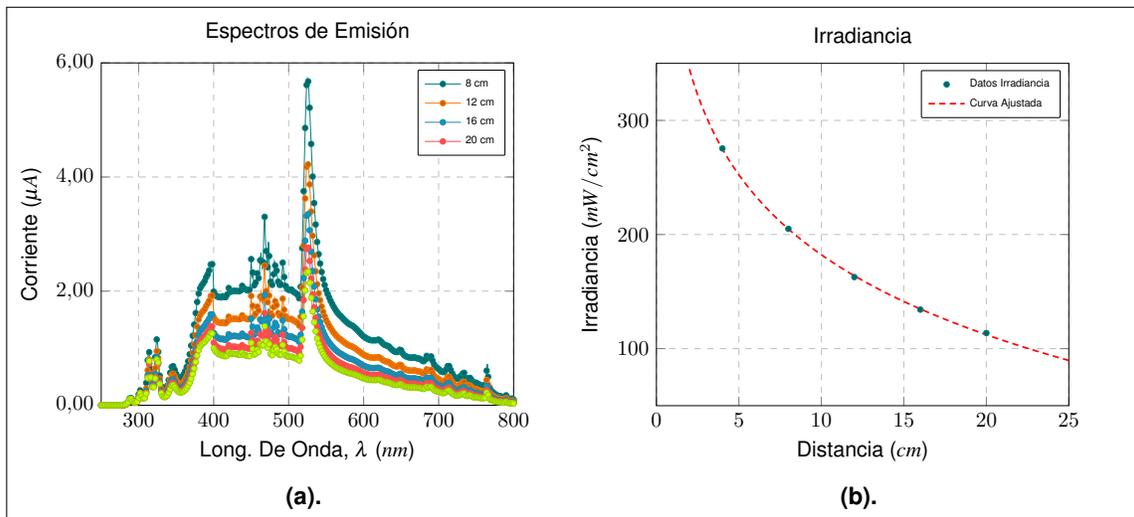


Figura 7.3. Espectro de Emisión e Irradiancia del simulador solar. (a) Las curvas se midieron a distintas distancias, con las que se calculó la irradiancia. (b). Se obtuvieron cuatro puntos de Irradiancia y se ajustó una curva.

Tabla 7.1. Irradiaciones obtenidas a partir del Curva ajustada (figura 7.3b).

Irradiancia (mW/cm^2)	Ubicación (cm)	Pasos
200	8.4	11520
150	13.8	9399
100	22.6	5943
50	37.0	286

El espectro de la Lámpara utilizada como simulador solar fue medido a 4 diferentes distancias, con lo que se calculó la irradiación para cada curva obtenida. La irradiancia con respecto a la distancia puede verse en figura 7.3, donde una curva de ajuste se construyó a partir de los 4 puntos. Los pasos del motor por su parte, fueron caracterizados con un sensor ultrasónico y un microcontrolador Arduino, que median la distancia en *cm*, con respecto al simulador solar, mientras se variaban los pasos. La figura 7.4a detalla la curva obtenida que relaciona la cantidad de pasos programables en el motor y la equivalencia en centímetros.

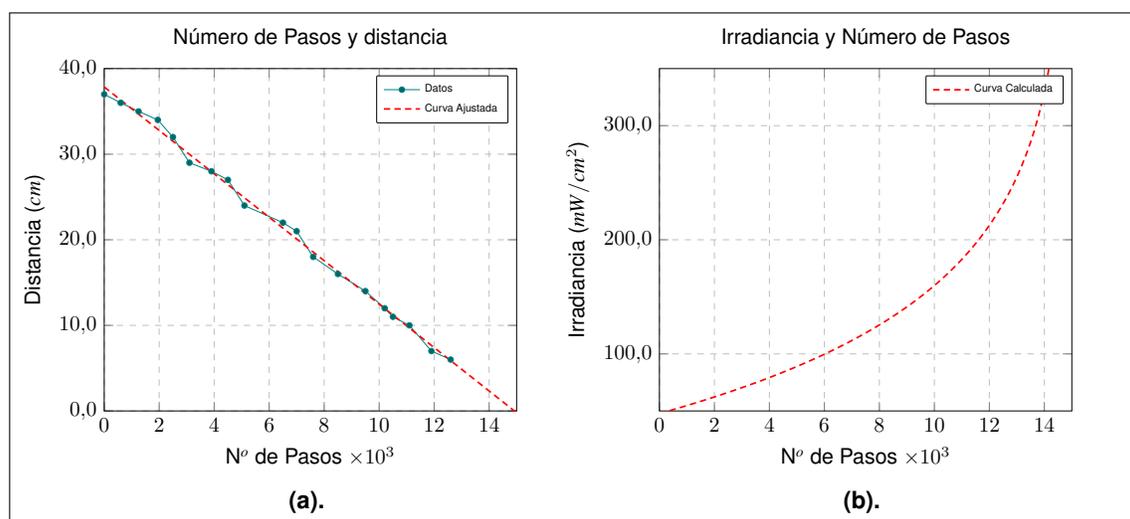


Figura 7.4. Caracterización del movimiento con respecto a la irradiancia. **(a)** Caracterización de los pasos programables al motor con respecto a la distancia en *cm*. **(b)** Curva calculada a partir del ajuste en figura 7.3b y de figura 7.4a.

El programa permitía reconocer los pasos como posiciones, es decir, por ejemplo si por error se vuelve a ingresar 100 pasos al programa, el motor no se moverá pues ya se encuentra en los 100 pasos. Con el ajuste de curva fue posible calcular la distancia a la que se encuentra la irradiancia de 100 mW/cm^2 , se calcularon también otras 3 irradiancias más. A partir del ajuste realizado en figura 7.4a se calcularon también los pasos aproximados que se requerían para dichas radiaciones según los datos obtenidos (ver tabla 7.1 y figura 7.4b.).

7.1.1. Mediciones de Prueba

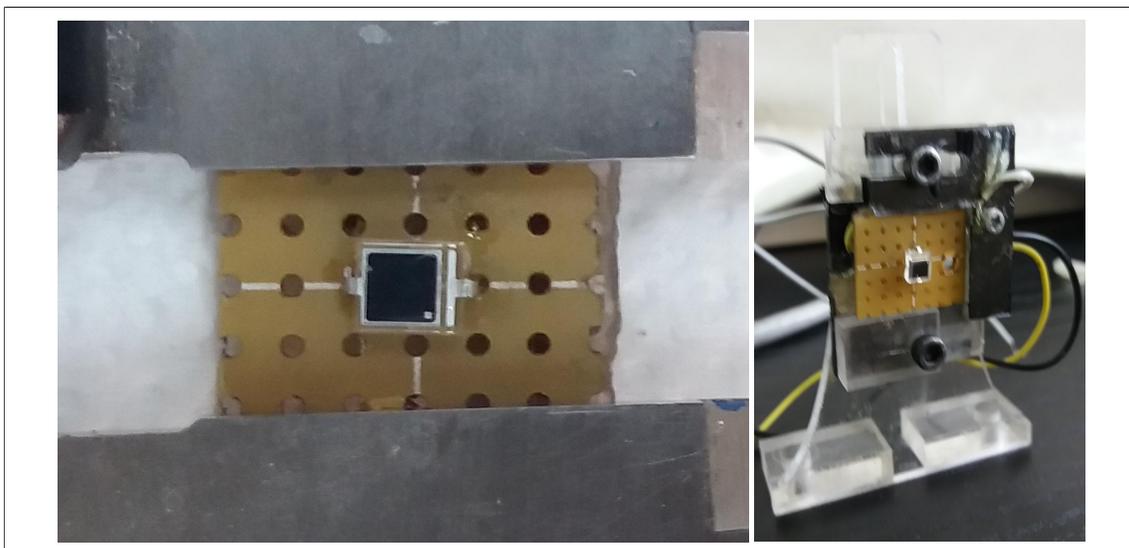


Figura 7.5. Celda de prueba BPW34 utilizada para las mediciones de prueba. La imagen de la derecha corresponde a la misma celda localizada en el sistema que la sujeta.

Para probar los algoritmos de medición y tratamiento de datos junto con el montaje diseñado, se utilizó una pequeña celda BPW 34 (ver figura 7.5), que tiene un área de material activo de 0.075 cm^2 . La curva densidad de corriente y potencia específica con respecto al voltaje, se pueden ver en las figura 7.6a y figura 7.6b respectivamente. La tabla 7.2 resume la información obtenida a partir de sus curvas.

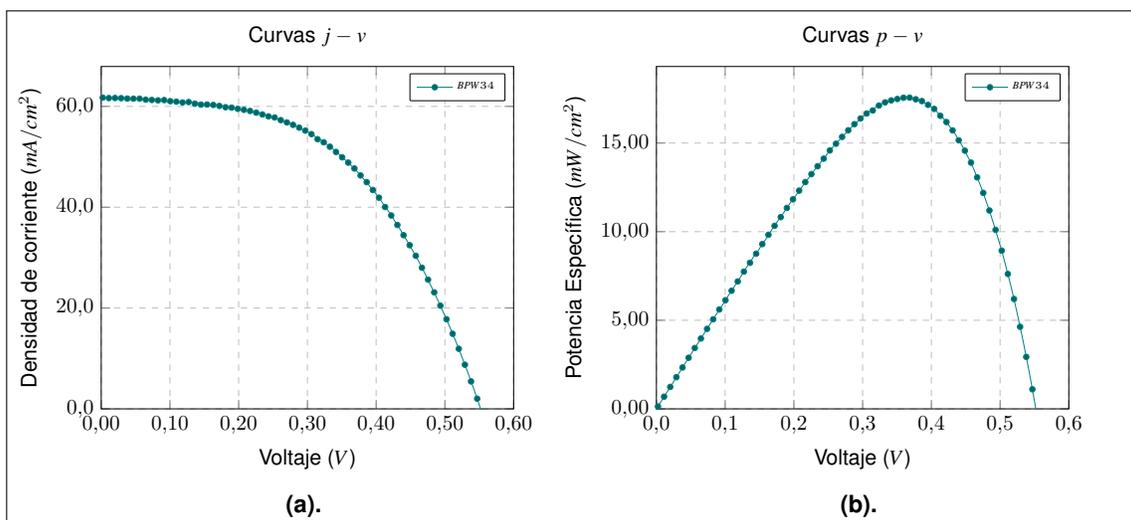


Figura 7.6. Curvas densidad de corriente y voltaje para celda de prueba. (a) Densidad de Corriente y voltaje, (b) Potencia específica y voltaje.

Tabla 7.2. Resumen de información obtenida para la celda de prueba BPW 34.

FF	E_{fic}	V_{oc}	J_{sc}	P_{max}	J_{max}	V_{max}	Nombre
0,514	17,563	0,554	61,760	17,563	47,678	0,368	BPW 34

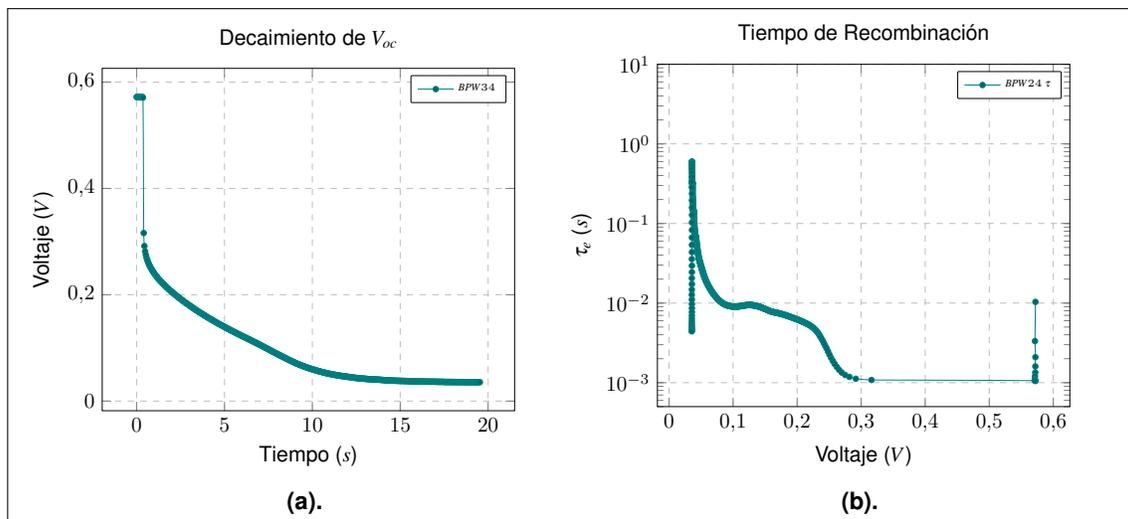


Figura 7.7. Medición de prueba para mediciones de OCDV y tiempo de recombinación para celda BPW34. (a) Curva de decaimiento de V_{oc} , (b) Curva de tiempo de recombinación.

La figura 7.7a y figura 7.7b corresponden a las curvas de decaimiento del voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el tiempo de recombinación del electrón, para la celda BPW34.

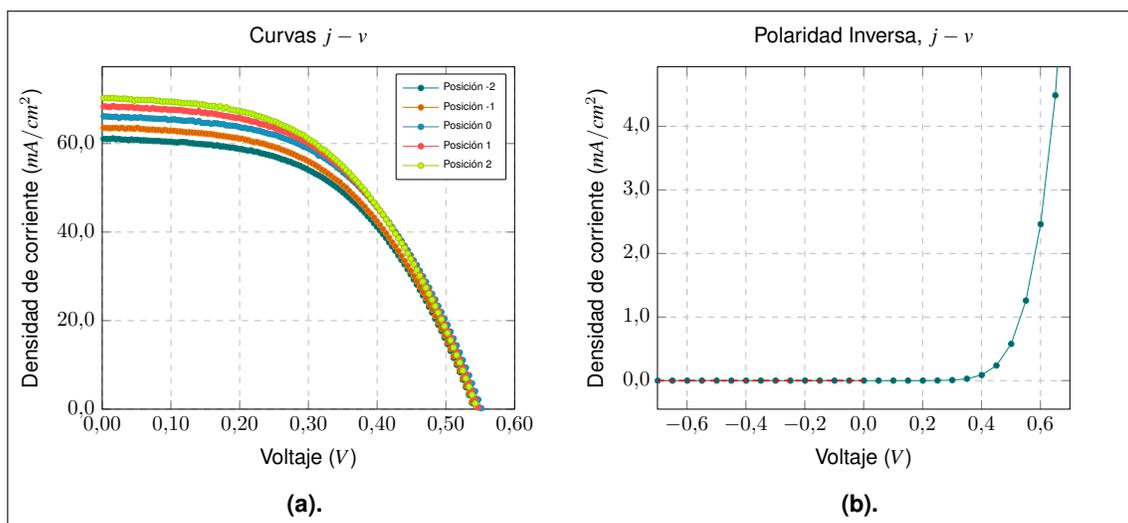


Figura 7.8. Curvas para la estimación de la resistencia en serie y la resistencia de desvío para la celda BPW34. (a) Curvas $j-v$ para estimar R_s , (b) Curva con polarización inversa para estimar R_{sh} .

Las figura 7.8a y figura 7.8b presentan las curvas para estimar los valores de R_s y R_{sh} respectivamente. La primera consiste de varias mediciones a diferentes irradiaciones determinadas por

las posiciones desde -2 a 2, donde el signo negativo denota mayor lejanía a la fuente de luz. La posición 0 corresponde a la irradiación $100\text{mW}/\text{cm}^2$ mientras que las posiciones -2 y 2 corresponden a aproximadamente un 10 % más (pos 2) y a un 10 % menos (pos -2) de irradiación. Las posiciones 1 (-1) corresponden a distancias intermedias entre 0 y 2 (0 y -2). Los valores exactos de irradiancia no son necesarios para la estimación de R_s , por lo que no se calcularon ni midieron.

Mientras que figura 7.8b, detalla una curva $j - v$ con polaridad inversa, desde un voltaje positivo hasta su voltaje de ruptura. Sin embargo para la celda BWP34, el voltaje de ruptura es cercano a los -60.0 V ¹, lo que requería un circuito de seguridad que no se disponía, por ello el voltaje máximo alcanzado es de 20.0 V .

Se estimo que la resistencia en serie posee un valor aproximado de $R_s = (2,66 \pm 0,04) \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ mientras que para la resistencia de desvío un valor de $R_{sh} = (6,9 \pm 0,5) \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Como se espera que una buena celda posea valores pequeños para la resistencia en serie (R_s) y un valor grande para la resistencia de desvío (R_{sh}), y que se ve reflejada por su factor de llenado y eficiencia (ver tabla 7.2) y que corresponde a valores típicos de celdas convencionales.

¹Información obtenida de www.vishay.com

7.2. Caracterización de los Nanomateriales

7.2.1. Nanopartículas y Submicropartículas de TiO₂

Tabla 7.3. Tamaños estimados a partir de la ecuación de Debye-Scherrer y los patrones de difracción de rayos X.

Nombre	T _{Calc.} (°C)	Peak (2θ)	s (nm)
NP150	350	25,28	10,9
NP150	500	25,52	15,5
NP250	350	25,56	15,5
NP250	500	25,39	31,1

Las figura 7.9 y figura 7.10 detallan los patrones de rayos X para las dos NP sintetizadas. Para ambas se probaron dos temperaturas de calcinación, a 350 °C y a 500 °C.

$$s = \frac{k\lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad (7.1)$$

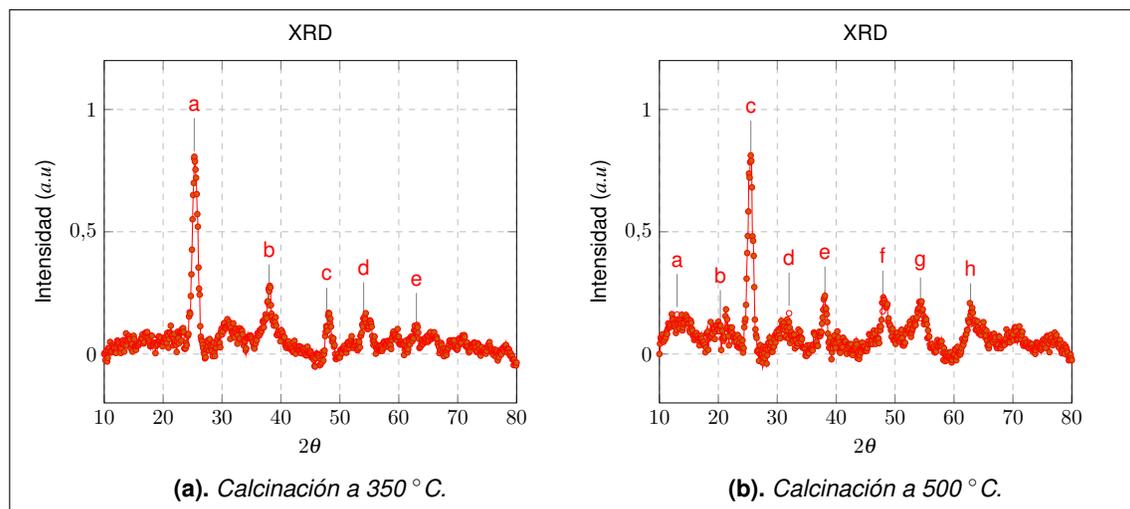


Figura 7.9. XRD de TiO₂ calcinados con aire caliente. Las nanopartículas corresponden a las tratadas con hidrotérmica a una temperatura de 150 °C (NP150).

Con la ec. ec. (7.1) (Mahshid et al., 2007; Chou et al., 2007) y el máximo más pronunciado que corresponde al ubicado entre 20° y 30° de las gráficas mencionadas, se estimó el tamaño de las partículas, resumidas en la tabla 7.3, en donde *s* corresponde al tamaño de las nanopartículas en Å, *k* es una constante que depende de la morfología del material, para las NP de TiO₂ es habitual que *k* = 0,94 (Mahshid et al., 2007; Chou et al., 2007), *λ* es la longitud de onda del

rayo X ($\text{Cu K}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$) B es la Anchura a media altura (FWHM) y θ_B ángulo de difracción correspondiente a ese máximo.

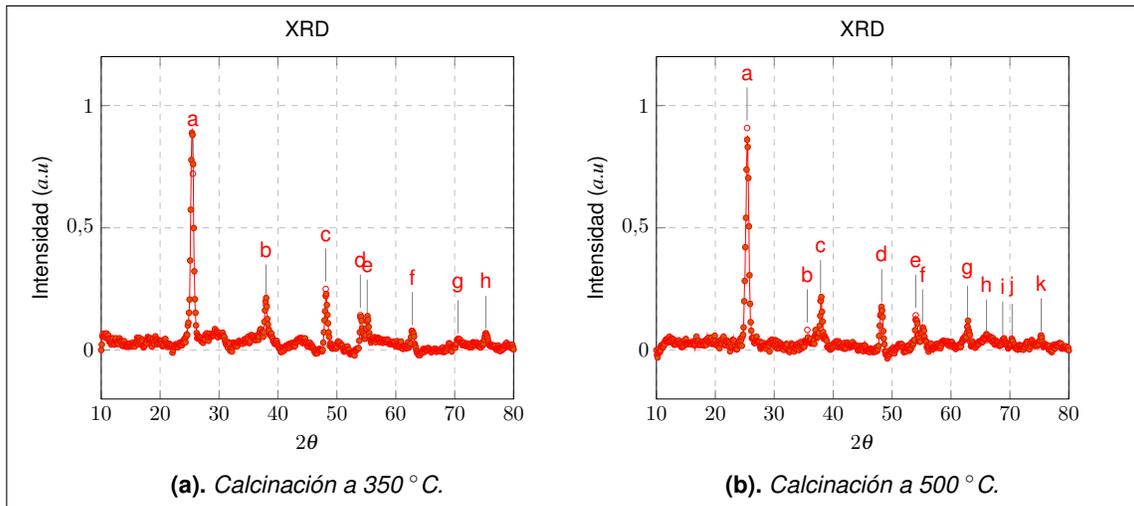


Figura 7.10. XRD de TiO_2 calcinados con aire caliente en forma de película sobre vidrio. Las nanopartículas corresponden a las tratadas con hidrotermal a una temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (NP250).

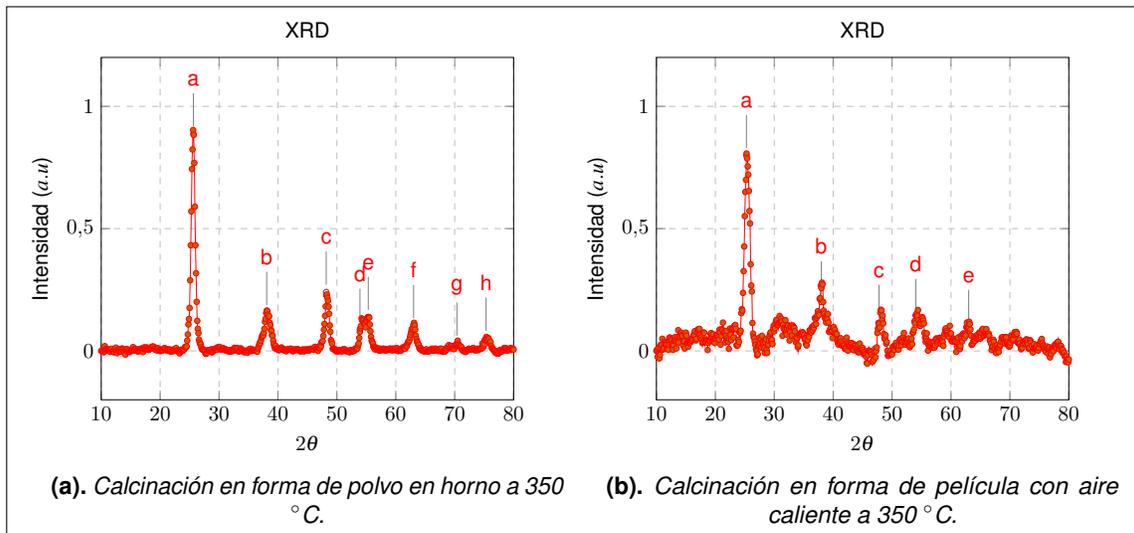


Figura 7.11. Diferencias a partir del método de calcinación. Las nanopartículas corresponden a las tratadas con hidrotermal a una temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (NP150). Para comparar se incluye la misma gráfica de figura 7.9.

La calcinación por medio de aire caliente, presenta diferencias con aquella que es llevada a cabo en el horno. Para diferenciar ésto, se tomaron las NP150, se colocó una gotita y se calcinaron a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ en el horno durante 20 minutos (ver figura 7.11), las NP150 en forma de película presentan máximos entremedio de los reconocibles como anatasa, que pueden estar asociado al TiO_2 a su fase amorfa. La explicación se debe a que el proceso que involucra aire caliente, aumenta la temperatura desde una parte local de la película, mientras que en el horno lo hace desde todas

partes al interior transformando la fase de manera más homogénea.

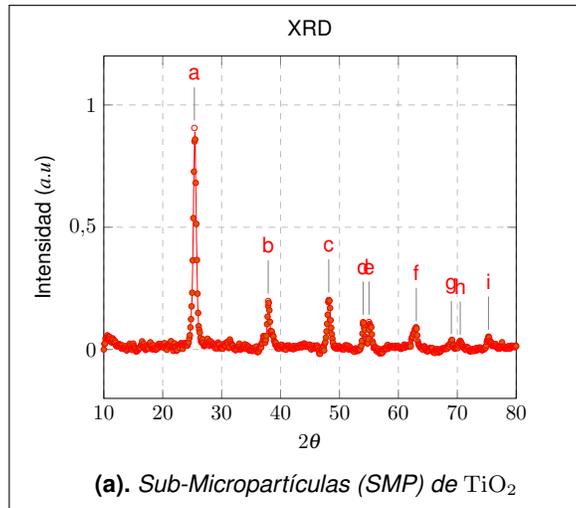


Figura 7.12. XRD para submicropartículas (SMP) en combinación con las nanopartículas NP250 en razón de 3/1 (SMP/NP250, g/g) para generar la pasta de dispersión trasera.

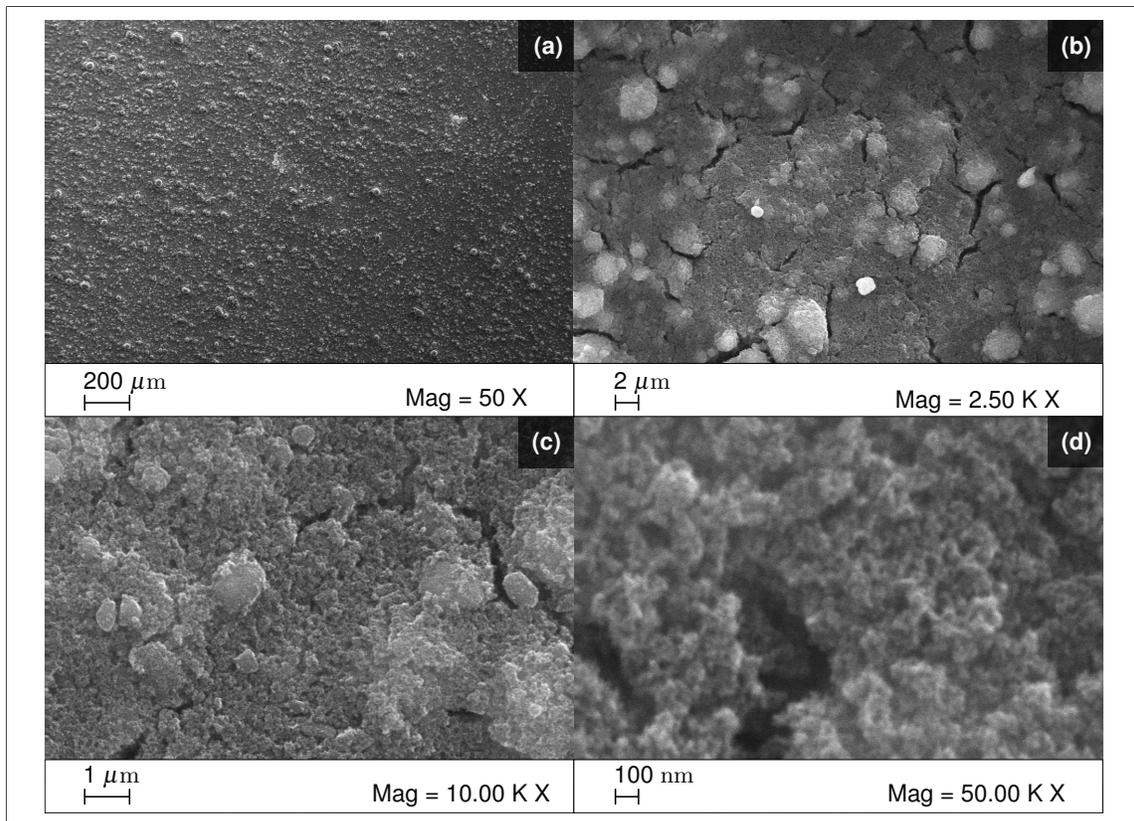


Figura 7.13. Imágenes SEM de las nanopartículas tratadas con hidrotermal a una temperatura de 150 °C (NP150).

La fase predominante tanto para las NP como las SMP (ver figura 7.12), corresponde a la anatasa

((JCPDS) N°. 04-0477). Para las NP se esperaba que un aumento a 500 °C iba a significar la aparición de máximos asociados a la rutila, sin embargo, las mediciones no muestran dichos cambios, manteniéndose la fase anatasa. Entre las dos NP, aquella que ofrece una fase más limpia corresponde a la con tratamiento hidrotermal a 250 °C y también la que posee un mayor tamaño.

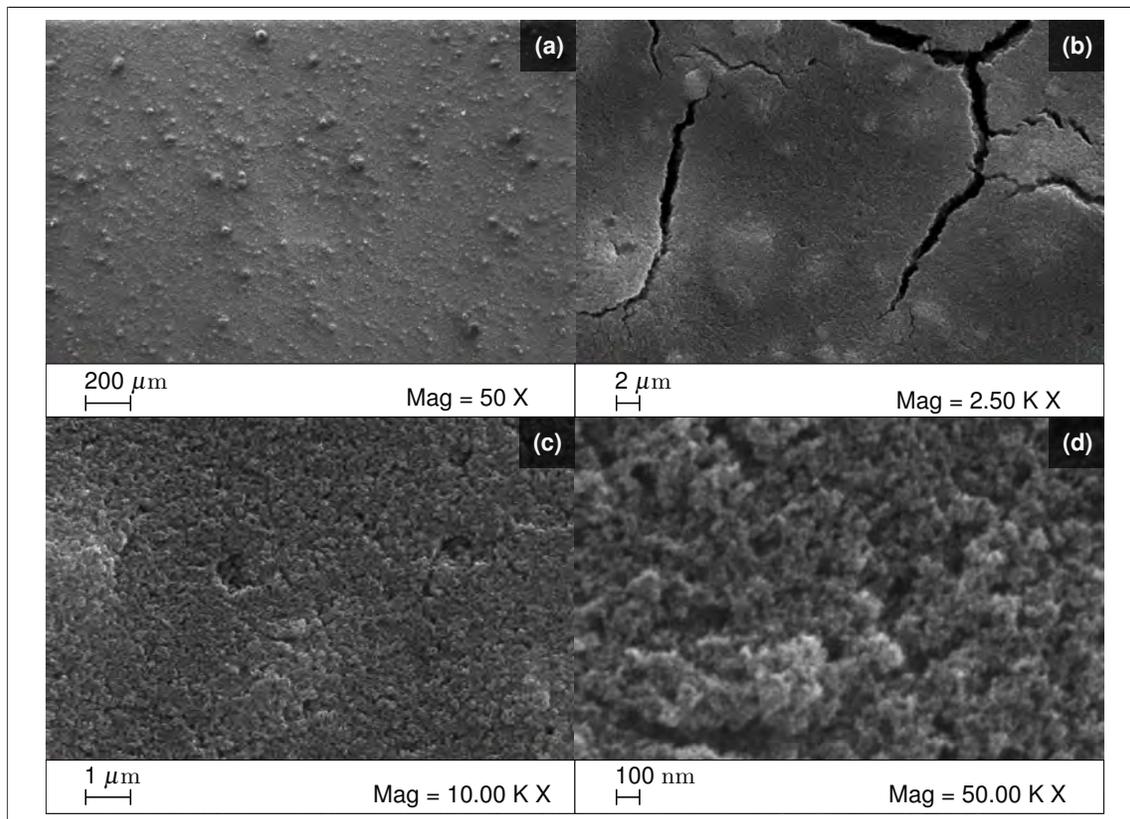


Figura 7.14. Imágenes SEM de las nanopartículas tratadas con hidrotermal a una temperatura de 250 °C (NP250).

Como se esperó de las figuras 7.9 y 7.10 y la tabla 7.3, el tamaño de las nanopartículas es menor para cuando el tratamiento hidrotermal se realiza a 150 °C que a 250 °C, tal como lo explica Chou et al. (2007), el aumento de la temperatura en el tratamiento produce una mayor aglomeración de cadenas de Ti(OH), generando partículas de mayor tamaño. Se observa también que al aumentar la temperatura de calcinación, también lo hace el tamaño de las partículas, debido al colapso de algunos poros de TiO₂.

La figura 7.13 muestra el escáner electrónico realizado a las NPs 150. Se aprecian tamaños que van desde los 13 nm hasta los 20 nm, acorde al tamaño calculado por la ecuación ec. (7.1). La figura 7.14 a su vez detalla el escáner realizado a las NPs 250, los tamaños también van desde los 13 nm hasta los 20 nm, pero se aprecia mayor homogeneidad en cuanto al tamaño. Además de la formación de menos grietas. Finalmente la figura 7.15 ilustra el escáner realizado a una CDT sobre

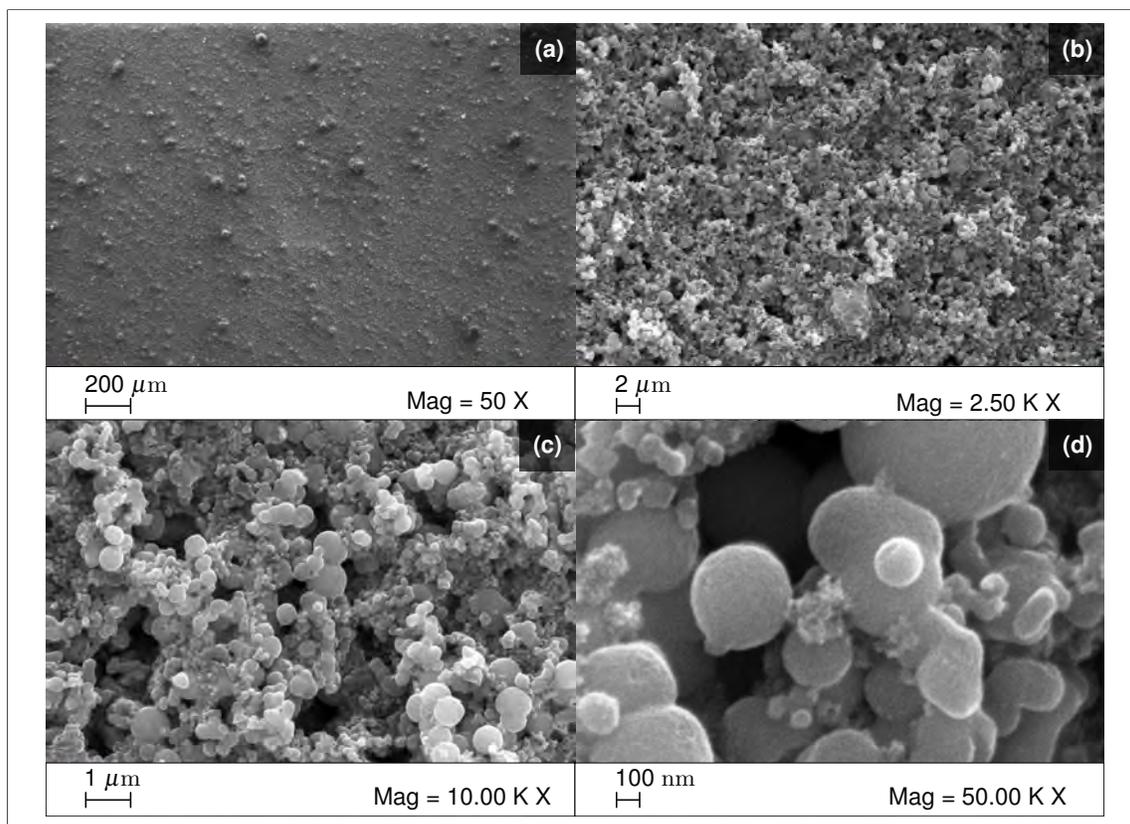


Figura 7.15. *Imágenes SEM de la Capa de Dispersión Trasera, compuesta de SMP y NP250.*

una película de NP250. Se puede ver aglomerados de NP250 junto a submicropartículas que van desde los 200 nm hasta sobre los 800 nm con una morfología bastante esférica y superficie con mayor uniformidad que las dos anteriores.

7.2.2. Óxido de Grafeno Reducido (RGO)

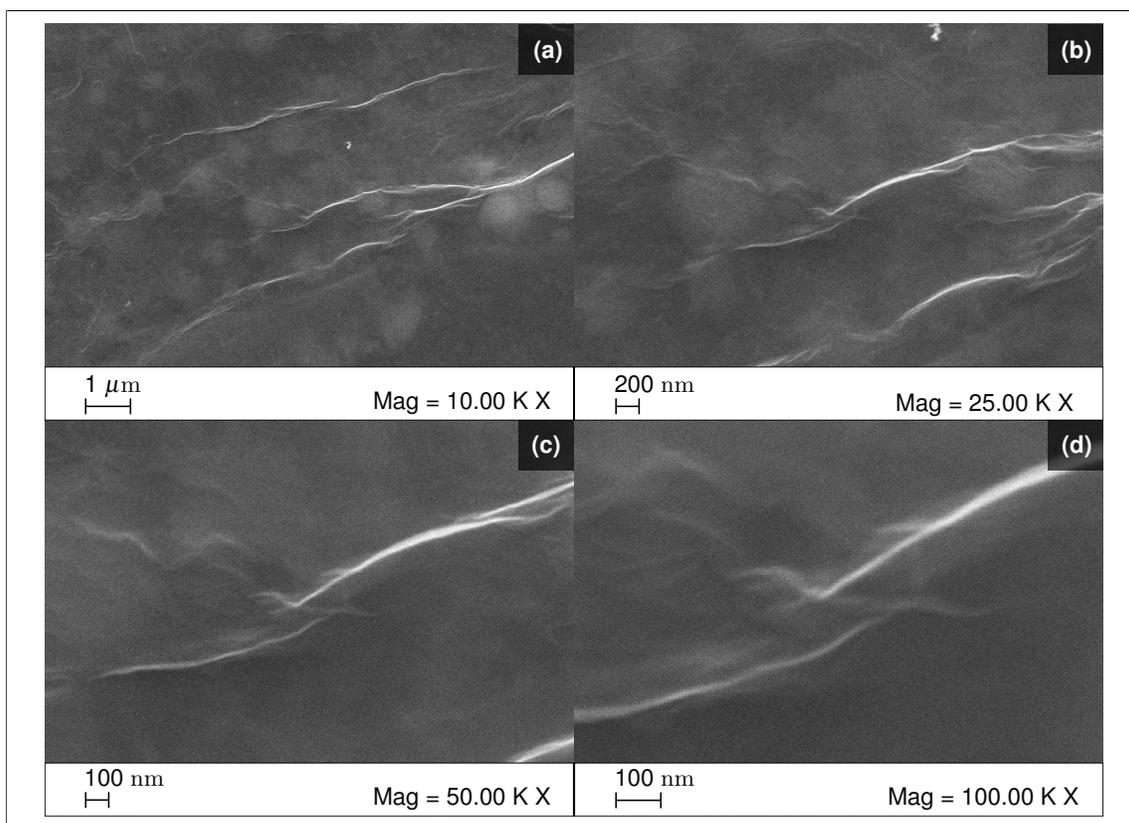
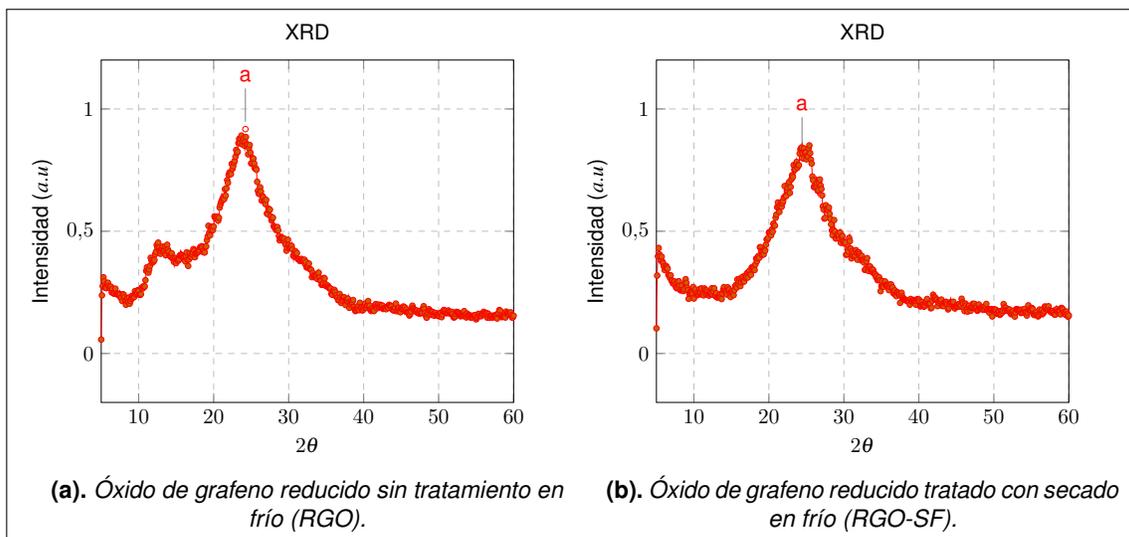


Figura 7.17. Imágenes SEM del RGO, obtenido de la solución GO-N (sin secado en frío).

Las figura 7.16b y figura 7.16a ilustran las curvas de XRD para las muestras de grafeno con tratamiento de secado en frío y sin tratamiento. Ambas poseen el máximo característico del grafeno

reducido que se encuentra cercano a los 23°, aunque la que no posee tratamiento en frío posee un máximo previo que puede deberse al vidrio, ya que la película era más delgada debido a la concentración de ésta muestra.

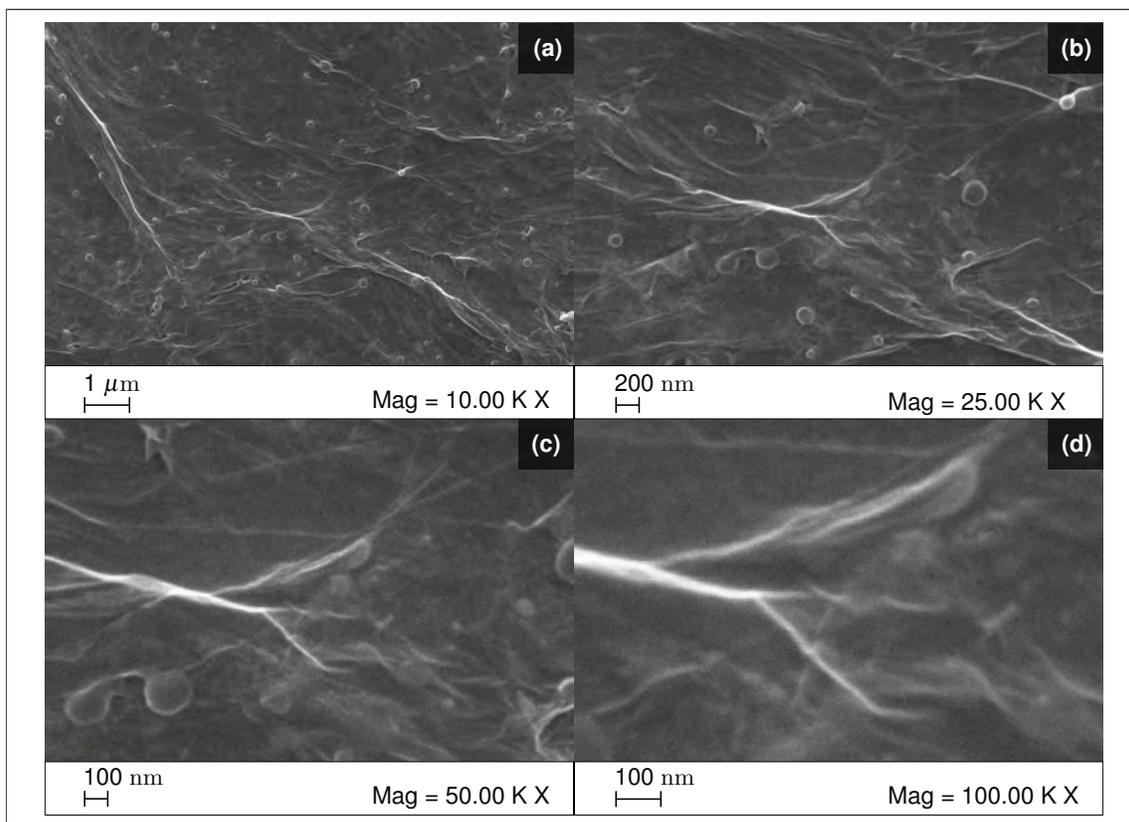


Figura 7.18. Imágenes SEM del RGO-SF obtenido de la solución GO-SF (con secado en frío).

La figura 7.17 y figura 7.18 corresponden al escáner electrónico realizado al grafeno que se redujo de la solución GO-N (RGO) y a la variación en cuál se secó en frío, se depositó y redujo con aire caliente (RGO-SF). La morfología corresponde a la típica del óxido de grafeno reducido que puede encontrarse en las referencias. La figura 7.18 presenta algunas burbujas que pueden deberse al sustrato, o al solvente utilizado. Entre ambas la con tratamiento en frío posee una mayor rugosidad

7.3. Caracterización de las DSSC

La figura 7.19 corresponde a una imagen real de las DSSC diseñadas a partir del procedimiento detallado en sección 6.2. La cara frontal corresponde al vidrio en el que se depositó el material activo (NPs de TiO_2 pigmentado). Mientras que la figura 7.20 corresponde a una imagen real de algunos electrodos utilizados en la fabricación de DSSC.

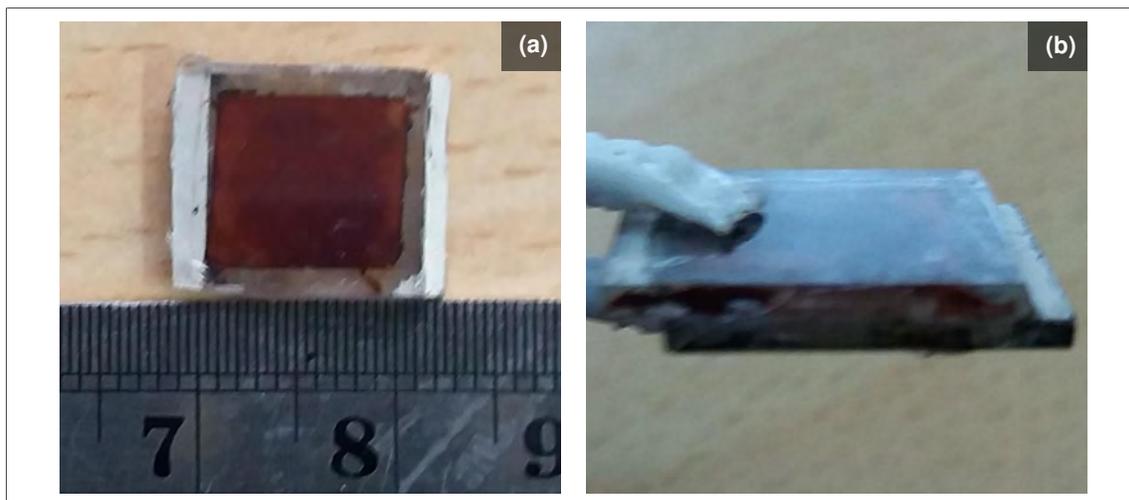


Figura 7.19. Imagen de una de las celdas construidas. **(a)** Vista frontal de una DSSC real. **(b)** Vista lateral de una DSSC real.

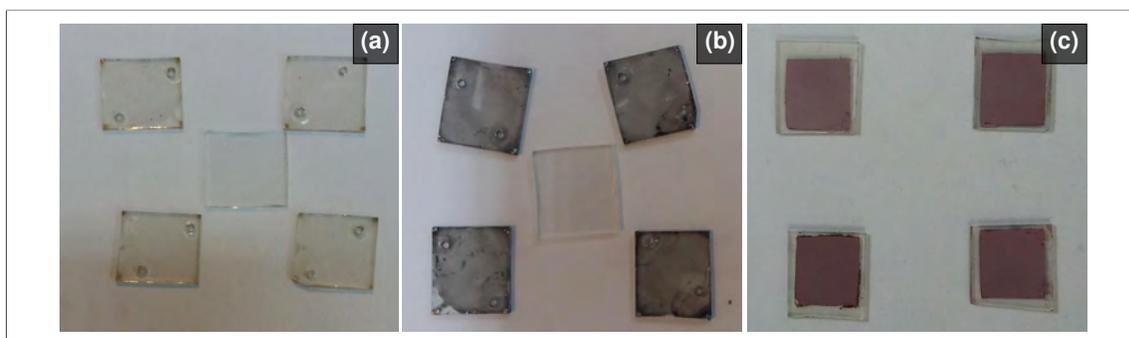


Figura 7.20. Algunos electrodos utilizados en la fabricación de DSSC. **(a)** GO previo a la reducción. **(b)** RGO posterior al tratamiento de calor y reducción del GO. **(c)** Fotoelectrodos luego del proceso de pigmentación.

A través del elipsómetro ($\alpha - SE$, J.A. Woollam) se estimaron los grosores para los fotoelectrodos detallados en la tabla 7.4. Para los contra electrodos no se pudo establecer los grosores mediante la técnica empleada por el Elipsómetro, debido a que no se tenía un modelo óptico para el RGO que es requerido para estimar los grosores.

Tabla 7.4. Grososres típicos de las películas depositadas en los fotoelectrodos.

Película	Método	Grosor (μm)
TiO _x	DPC	0.164
NP250	Doctor Blade	0.198
NP150	Doctor Blade	0.207
CDT/NP250	Doctor Blade	0.234

7.3.1. Diferencias en el diseño de las Pastas.

Para demostrar la importancia de las pastas se preparó una muestra con un proceso mucho más sencillo a partir de polvo de TiO₂, en resumen, se elaboró una solución al 20% wt de NP de TiO₂ secadas, en una solución de etanol con solución al 1% de PEO (óxido de polietileno) en D-H₂O en relación 1:1. La solución se ultrasonicó durante 2 hora hasta que las nanopartículas se dispersaran lo más que pudiesen, alternando con agitación magnética cada 5 min. Esta pasta se dominó Pasta-S.

Mediante doctor blade, se depositaron dos películas, una con la muestra Pasta-S y otra con la diseñada en sección 6.2.1 denominada Pasta-NP250, ambas utilizaron partículas con tratamiento hidrotermal a 250 °C.

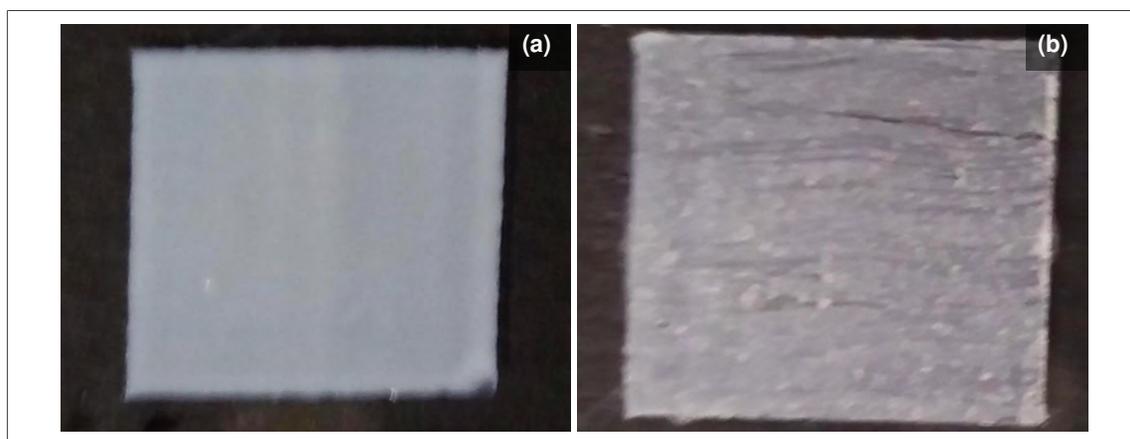


Figura 7.21. Películas depositadas para diferenciar en el diseño de las pastas. **(a)** Pasta-NP250 (buena pasta). **(b)** Pasta-S (mala pasta).

Uno de los problemas de una mala dispersión es la imposibilidad de destruir pequeños aglomerados que producen rayados en la películas. En las imágenes figura 7.21 y figura 7.22 se puede apreciar ésto. Producto de lo mismo existe poca adherencia al sustrato, por lo que cualquier perturbación sobre el sustrato provocaba que algunas piezas de la película se despegaran del él ², por lo que

²Esto fue uno de los primeros problemas que se enfrentó en el desarrollo de la DSSC, la adherencia del TiO₂ al vidrio.

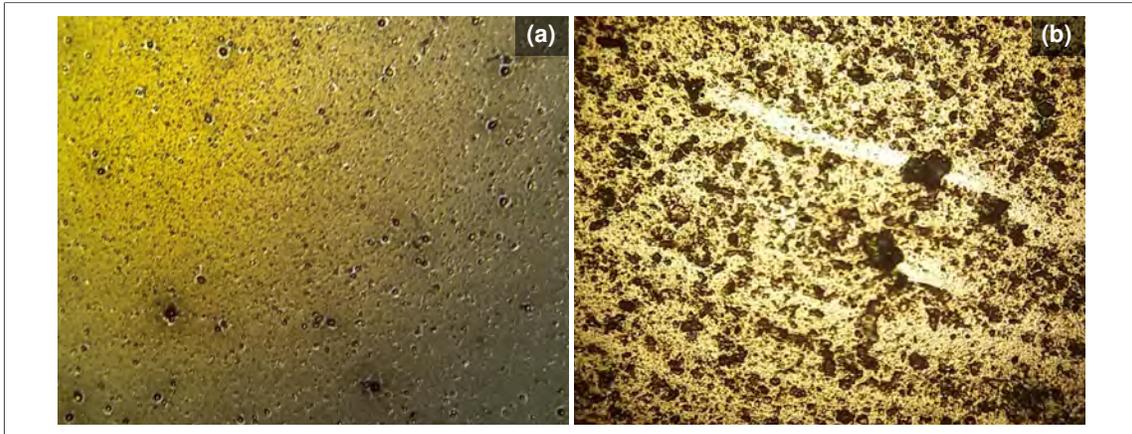


Figura 7.22. Imagen con microscopio de las películas depositadas para diferenciar en el diseño de las pastas. (a) Pasta-NP250 (buena pasta). (b) Pasta-S (mala pasta), se puede observar los aglomerados no dispersados que produjeron un rayado en la película.

las películas eran extremadamente frágiles, y no servían para la construcción de celdas DSSC.

7.3.2. Variación en los procesos de Temperatura.

Para ésta experiencia se construyeron cuatro celdas, usando sólo dos temperaturas de calcinación, se decidió así porque las mejores eficiencias se han encontrado a temperaturas de calcinación cercanas a 500°C, donde el TiO₂ se comienza a transformar de anatasa a rutila, sin embargo se utiliza como base vidrios cubiertos con FTO, para aquellos cubierto con ITO, se han encontrado que éste no debe aumentar sobre lo 350°C pues se produce un deterioro en la conductividad, aumentando la resistencia. Por otro lado, el proceso de sinterización habitual que se utiliza para producir una lámina más dura y adherida a la superficie, pero lo hace a partir de la disminución de poros y aumento de la densidad. Esto último no es del todo bueno para las DSSC pues el fotoánodo necesita de una gran porosidad para absorber la luz y gran área superficial para que las moléculas del pigmento se adhieran.

Tabla 7.5. Resumen de eficiencia para la experiencia en la variación en el proceso de temperatura. El nombre corresponde a la temperatura de calcinación y si fue o no sinterizada. La sinterización fue a la misma temperatura que se calcino.

FF	η	V_{oc}	J_{sc}	P_{max}	J_{max}	V_{max}	Nombre
0,197	10^{-06}	0,001	0,005	10^{-06}	0,002	0,001	DSC 350
0,238	0,006	0,053	0,4814	0,006	0,243	0,026	DSC 350S
0,204	0,131	0,477	1,3458	0,131	0,654	0,201	DSC 500
0,259	0,042	0,132	1,2915	0,042	0,633	0,067	DSC 500S

De figura 7.23 y tabla 7.5, se puede apreciar que el efecto de la temperatura es importante. La

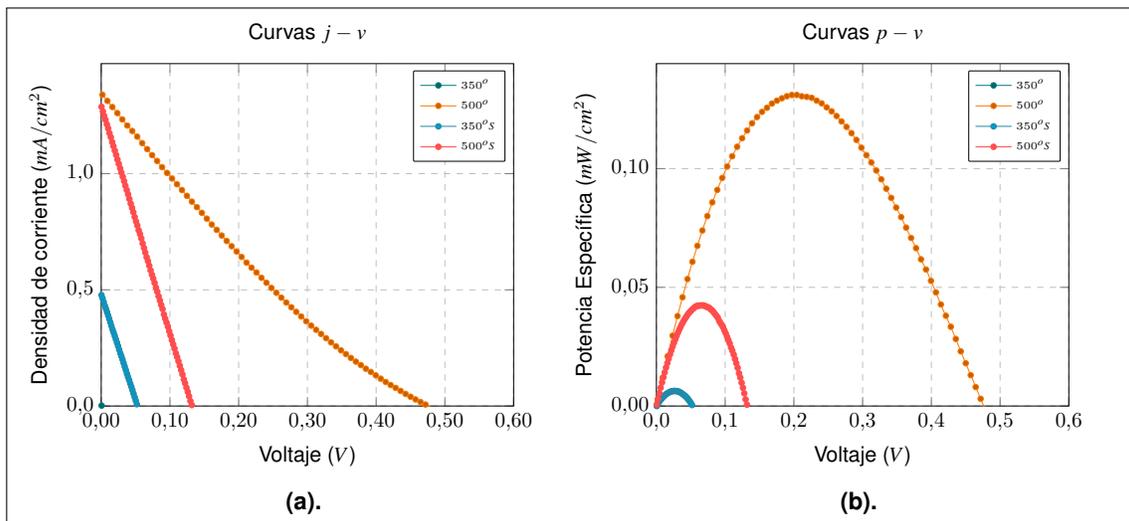


Figura 7.23. Curvas $j-v$ y $p-v$ de celdas con variaciones en el proceso de Temperatura de Calcinación y de Sinterización (S).

curva que mostró mayor eficiencia resulto ser aquella que es tratada a 500°C sin sinterización (ver tabla 7.5). Esto no descarta la utilización de la sinterización como proceso, pero si asegura que el proceso de calcinación a 500 °C es el que mejora notablemente el desempeño de la celda. En las experiencias la utilización de un horno para calcinar, producía la separación del film y su rotura del sustrato. Una explicación se debe a que al calcinar con aire caliente, la presión del aire, permite que el film esté en constante adhesión con el sustrato, y vaya aumentando su temperatura desde la parte más expuesta del TiO_2 hacia el sustrato (ITO/vidrio), cosa que no sucede con el tratamiento del horno, pues éste aumenta la temperatura de todos lados, por lo que si en la interfase TiO_2 /ITO/vidrio éste último se logra calentar (sobre 200°C) antes que el TiO_2 , el solvente con el que se dispersa el TiO_2 se evaporará antes de alcanzar la calcinación, lo que no permite una buena adhesión al sustrato, o en otros casos la total separación del film.

7.3.3. Deposición diferenciada de Capas.

A diferencia de los informes revisados, en el diseño se utilizó la solución de TTIP en etanol mencionada en el procedimiento experimental. Su objetivo es la de generar una capa bloqueadora entre el vidrio conductor y el electrolito. Por otro lado, la deposición de una capa de dispersión trasera (CDT) ayudaría a absorber mayor cantidad de luz, para eso se utilizaron SMP nombradas en el procedimiento experimental. Las NP utilizadas corresponden a las NP250.

Los resultados de figura 7.24 y tabla 7.6 muestran que no hay un cambio importante que derive del uso de las capas. Existe en algunos casos un empeoramiento y en otras una mejoría con respecto a la mejor celda de la experiencia de temperaturas (500° ref.), que no son lo suficientemente notorias como para descartar el uso o aplicación de las capas. La celda con mayor eficiencia es la

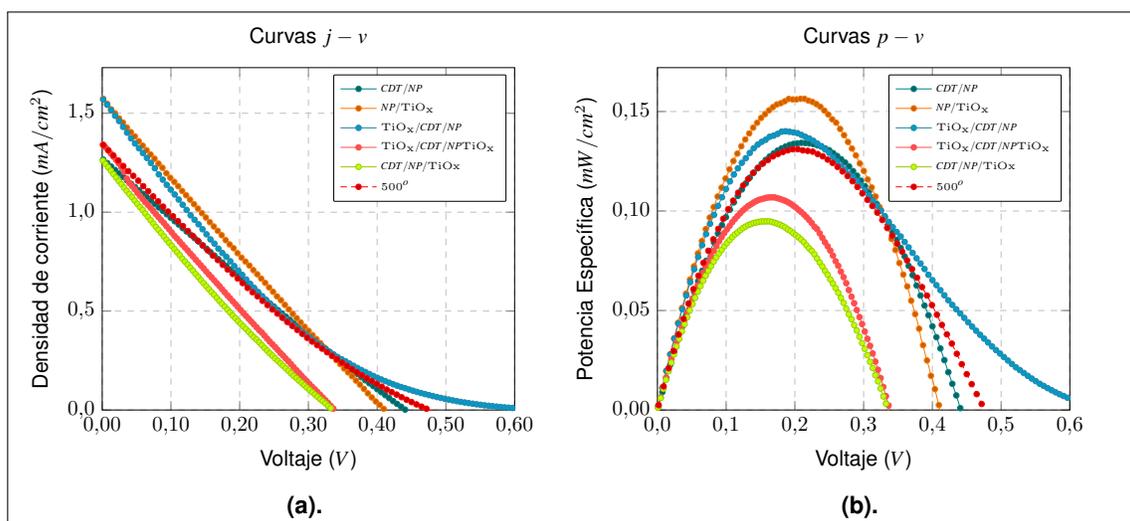


Figura 7.24. Curva $j-v$ y $p-v$ en la curva debido a variaciones en el proceso de deposición de capas.

Tabla 7.6. Resumen de eficiencia para la experiencia en los procesos relacionados con deposición de capas. Los nombres corresponden a la deposición de capas efectuada.

FF	$Efic$	V_{oc}	J_{sc}	P_{max}	J_{max}	V_{max}	Nombre ^a
0,239	0,134	0,442	1,270	0,134	0,641	0,210	CDT/NP
0,241	0,156	0,411	1,577	0,156	0,741	0,211	NP/TiO_x
0,137	0,140	0,647	1,578	0,140	0,752	0,186	$TiO_x/CDT/NP$
0,236	0,107	0,337	1,344	0,107	0,649	0,165	$TiO_x/CDT/NP/TiO_x$
0,224	0,095	0,335	1,264	0,095	0,582	0,163	$CDT/NP250/TiO_x$

a. El nombre corresponde a las capas depositadas. Todas están sobre ITO, es decir en general *Capas/ITO*.

que el fotoánodo estaba diseñado como $NP/TiO_x/ITO$. El exceso de capas puede provocar por un lado, que al aplicar la capa misma se salga un poco del material activo, o que por otro lado, no permita una buena interacción en las interfaces electrolito/ TiO_2 o en TiO_2/ITO .

7.3.4. Variaciones en el CE.

A continuación se realizaron cambios en el CE buscando mejorar la eficiencia. Se construyeron 5 celdas, todas utilizaron como fotoelectrodo $CDT/NP250/TiO_x/ITO$. Los contra electrodos son contruidos a partir de las soluciones de grafeno con tratamiento de secado en frío (GO-SF) y sin tratamiento (GO-N), los detalles pueden verse en sección 6.2.2.

De la figura 7.25 y tabla 7.7 se puede apreciar que existen cambios importantes relacionados con el grosor y la cantidad de láminas que se depositan. Aunque en todas las celdas, la eficiencia aún están bajo el 1 %, las gráficas presentan da cuenta que existe un grosor apropiado para la celda, así también se ve afectado por la morfología del grafeno.

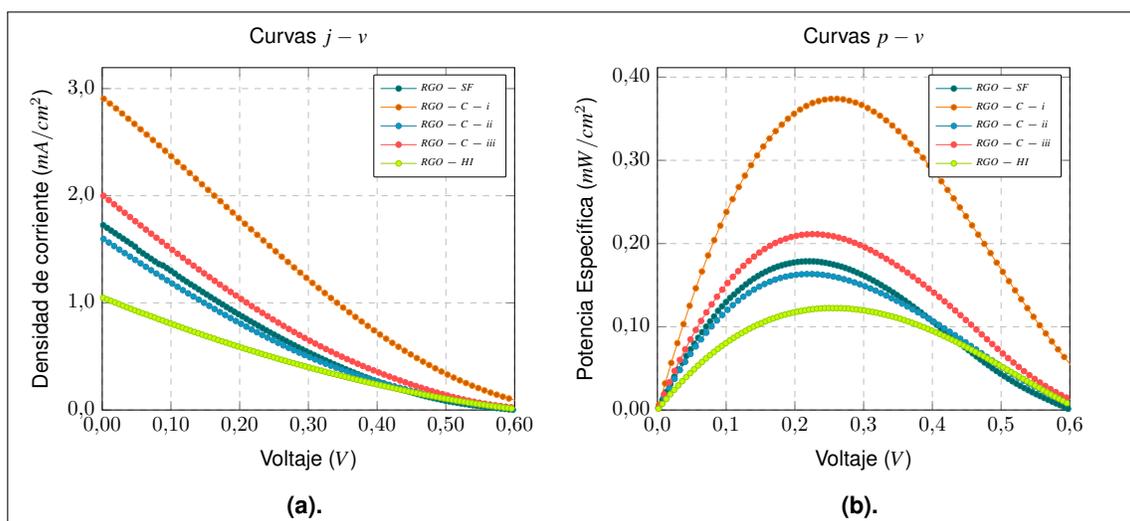


Figura 7.25. Cambios en el Contra electrodo de Grapene.

Tabla 7.7. Resumen de eficiencia para la experiencia en los procesos relacionados con cambios en el CE.

FF	E_{fic}	V_{oc}	J_{sc}	P_{max}	J_{max}	V_{max}	Nombre
0,172	0,179	0,602	1,731	0,179	0,179	0,163	<i>RGO-SF</i>
0,197	0,374	0,652	2,916	0,374	1,431	0,261	<i>RGO-C-i</i>
0,160	0,163	0,639	1,605	0,163	0,739	0,221	<i>RGO-C-ii</i>
0,166	0,211	0,635	2,010	0,211	0,938	0,225	<i>RGO-C-iii</i>
0,190	0,123	0,614	1,051	0,123	0,807	0,221	<i>RGO-HI</i>

La que obtuvo mejor eficiencia es *RGO-C-i*, que corresponde a una combinación entre las solución tratada en frío y la que no; (RGOx2/RGO-SFx2/ITO). En comparación con muestras anteriores muestra una gran mejoría, casi 4 veces más que las primeras, pero aún muy por lo bajo con respecto a las referencias (0.2 - 0.7 %) (Hung et al., 2012).

7.3.5. Análisis de las DSSC

Las eficiencias de las celdas sintetizadas están muy por de bajo de las que aparecen en los reportes (Yeh et al., 2014; Hung et al., 2012), a continuación se analizará la causa. En todas las celdas se logran valores del V_{oc} cercanos a 0.6 V (0.75 V es el máximo valor teórico). De la ec. (5.2) y ec. (3.8) junto con lo mencionado en la sección 4.2, se deduce que los niveles de energía del pigmento y el electrolito coinciden relativamente bien, generando los cuasi-estados necesarios para la generación del voltaje y por lo tanto, el material colecta una cantidad de electrones.

En todas las celdas la densidad de corriente es muy baja (relacionado directamente con las bajas eficiencias), lo que puede deberse a dos razones, o bien no se está generando la suficiente

cantidad de electrones o se genera una gran cantidad de electrones pero no salen inyectados por efectos de recombinación. La primera razón está relacionada con la cantidad de pigmento anclado, y el grosor de la película principalmente³. A pesar de que los grosores medidos son una estimación no rigurosa, de todas maneras se alejan bastante de los grosores típicos encontrados en los reportes (1 - 14 μ m) (Ito et al., 2008), lo que hace pensar que ésta sea una de las causas.

Para la segunda razón hay que recordar que las interfases en los efectos de recombinación y pérdidas corresponden a TiO₂ /Pigmento /electrolito y Electrolito/ContraElectrodo. Se nombró en la sección 3.2 que son dos los principales tiempos asociados con la vida del e⁻, el tiempo de recombinación y el tiempo de regeneración del electrolito en el CE. El primero depende principalmente de la cantidad de iones I₃⁻ y la velocidad de reacción (que regeneran el pigmento) en la primera interfase, mientras el segundo que ocurre en la segunda interfase, depende de la viscosidad del electrolito, el sobrepotencial requerido para conducir los electrones del cátodo a los iones I₃⁻ y la velocidad de reacción en el contraelectrodo (k_o).

Si consideramos que el electrolito comercialmente obtenido, es uno optimizado para el pigmento N719, entonces el primer tipo de recombinación en la interfase TiO₂ /Pigmento /electrolito, debido al electrolito o pigmento directamente debe ser poco probable. Basado en la sección 3.2.4 se puede suponer que es el CE basado en RGO no está regenerando al electrolito lo suficientemente rápido y por lo tanto produce pérdidas en el voltaje y propicia la recombinación en la interfase anterior debido a la presencia de iones I₃⁻ sin reducir, disminuyendo indirectamente la densidad de corriente. Lo anterior se ve reflejado en las formas del FF , muy por debajo de 1.

Sumado a la idea que el principal factor sea el CE, se pudo comprobar que un cambio en el CE, en el que se utilizó RGO-SF, mejoró hasta 4 veces la eficiencia. Hung y Wang (2014) explica que el secado en frío, mejoraría la morfología y el área superficial del CE, mejorando la actividad catalizadora. En éste caso, la eficiencia no mejoró lo suficiente y puede deberse al proceso de reducción. Por otro lado, Yeh et al. (2014) utiliza GO sin reducir, obteniendo un FF de 0.17 y eficiencia de 0.03, pero al reducirlo en frío con fototermalmente, mejora a una eficiencia del 4.16% y un FF de 0.63, lo que refleja que quizás la reducción por aire caliente sea el problema en el procedimiento.

Una tercera razón que se desprende de la segunda, es que el electrolito debe estar bien distribuido y tener un grosor óptimo, en ese punto influye directamente el film utilizado para sellar la celda⁴ y el uso de vacío para una buena inyección del electrolito, así como del sellado mismo.

³En realidad depende de la morfología y de las propiedades ópticas del TiO₂ y el N719, pero considerando ya han sido testeadas en varios reportes resultando en buenos materiales para las DSSC, y teniendo en cuenta los datos del SEM y XRD, corresponden a tamaños, formas y patrones típicos para el TiO₂, se reduce a que es un tema del grosor de la película, factor importante dentro de la absorción y recombinación de electrones.

⁴El parafilm ocupado está diseñado para tapar muestras, no es una resina termoplástica optimizada en el uso de DSSC.

Existen también otros detalles, como la utilización de dos agujeros, la no utilización de coabsorbentes y otros solventes en la disolución del pigmento para el proceso de pigmentación puede ser otros factores menores.

Para descartar aspectos del diseño de la construcción (tipos de materiales y calidad), es necesario la implementación de una celda tradicional con platino en vez de con alguna variedad de carbón, con materiales diseñados para la fabricación de DSSC y un instrumento que permite un grosor más controlado del fotoelectrodo, así partir de un procedimiento estándar.

7.3.6. Otras mediciones

Con las últimas celdas diseñadas se realizaron experimentos para estimar el tiempo de recombinación y las resistencias en serie y de desvío, con el fin de mostrar las otras cualidades del montaje. Las celdas corresponden a *RGO-C-i*, *RGO-C-ii* y *RGO-C-iii* detalladas en sección 6.2.2.

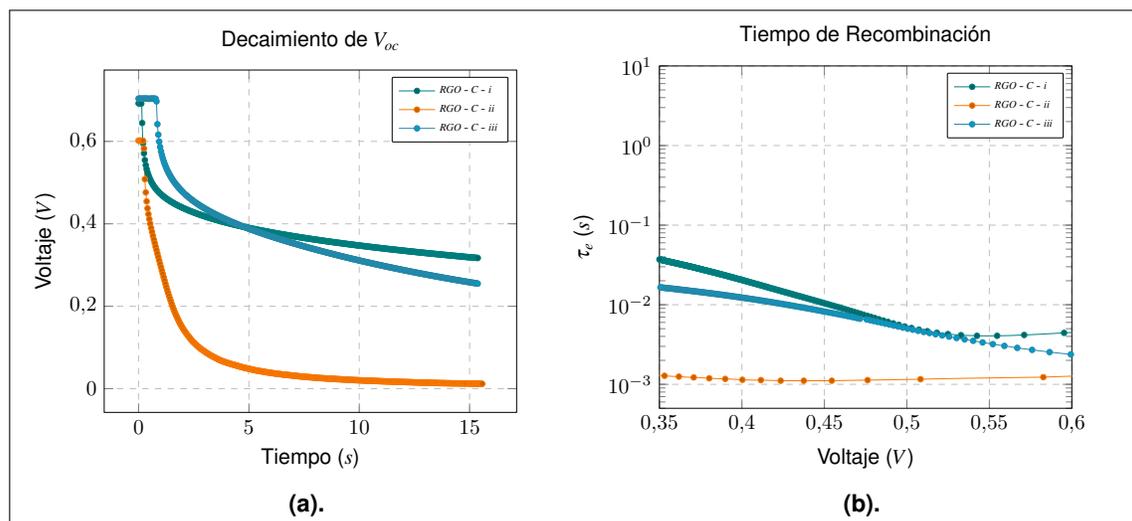


Figura 7.26. Mediciones OCDV para estimar tiempos de recombinación. **(a)** Voltaje en circuito abierto (V_{oc} vs Densidad de Corriente). **(b)** Tiempo de recombinación.

Las figura 7.26a y figura 7.26b detallan la curva OCDV y el tiempo de recombinación respectivamente, como se dijo antes, en las DSSC son dos los tiempos que están involucrados en el tiempo de vida del electrón, uno es el tiempo de regeneración del electrolito y otro es el tiempo de recombinación. El primero debe idealmente ser mucho mayor que el segundo. En las gráficas de decaimiento del V_{oc} sin embargo, son ambos los tiempos que están involucrados.

Lo anterior significa que un tiempo de vida del electrón alto, no necesariamente significa un mejoramiento en la DSSC, pues ese tiempo puede estar relacionado con la interfase Electrolito/CE, lo que significa una baja velocidad de reacción para regenerar el electrolito, empeorando η y FF ,

que es lo que puede que esté pasando en las celdas fabricadas considerando que los tiempos de recombinación son relativamente altos.

Para una mayor claridad es necesario realizar Espectroscopía de Impedancias, que permite separar los tiempos de recombinación y regeneración.

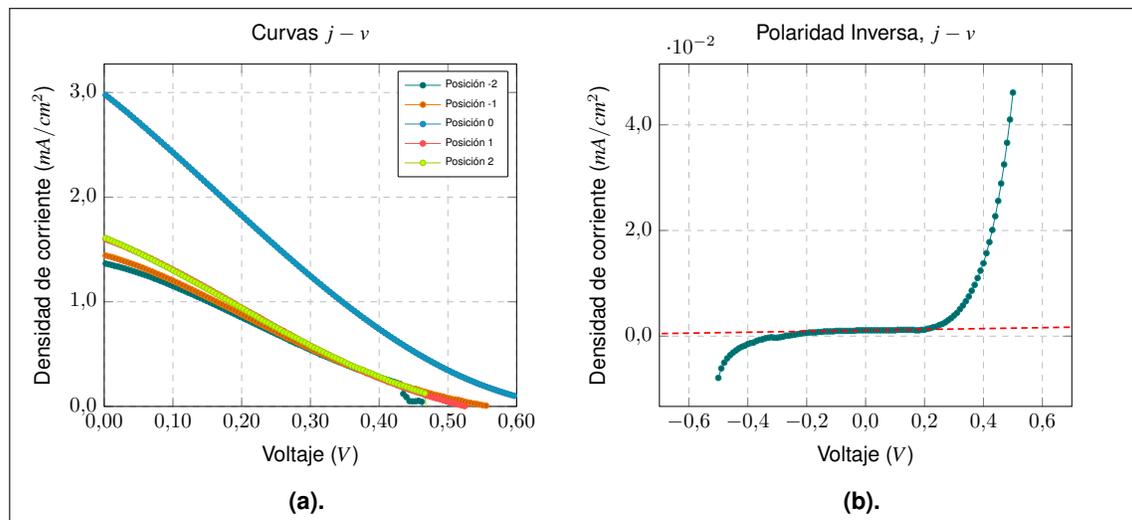


Figura 7.27. Resistencias en serie y de desvío para la DSSC RGO-C-i . (a) Curvas medidas a distintas intensidades para estimar R_s . (b) Curva $j - v$ con polaridad invertida para estimar R_{sh} .

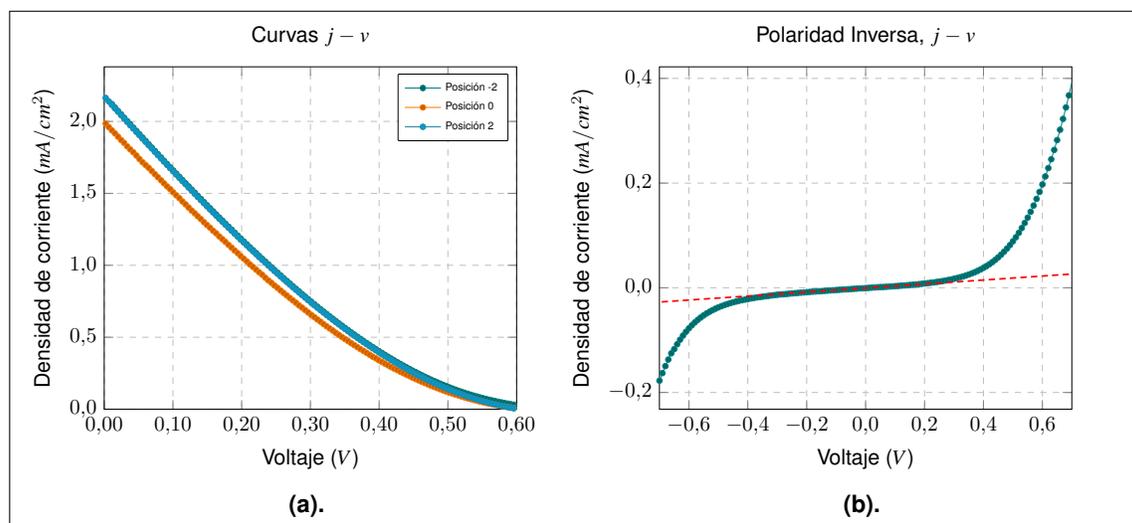


Figura 7.28. Resistencias en serie y de desvío para la DSSC RGO-C-ii . (a) Curvas medidas a distintas intensidades para estimar R_s . (b) Curva $j - v$ con polaridad invertida para estimar R_{sh} .

Por su parte las figura 7.27, figura 7.28 y figura 7.29 corresponden a las curvas para estimar R_s y R_{sh} de RGO-C-i, RGO-C-ii y RGO-C-iii respectivamente. En éste caso, las mediciones no resultaron bien, ya que las DSSC tiene un comportamiento bastante distinto de las convencionales. En el caso de R_s , hubieron casos en donde una menor intensidad provocó mayores densidades de

corriente con respecto a los 100 mW/cm^2 , como lo es en figura 7.29a y figura 7.28a, mientras que en el caso de figura 7.27a ocurrió lo contrario.

La explicación para las primeras dos, es que en las DSSC como se mencionó en el marco teórico (sección 3.2.3), el mecanismo de generación está determinado principalmente por los *Estados Trampas* o localizados, que a su vez, dependen directamente de la intensidad lumínica así como de la temperatura. Por lo tanto, la curva $j - v$ se ve afectado tanto por el tiempo que se expone la celda como la intensidad de la irradiación. En el experimento las posiciones eran variadas sin apagar la fuente de luz, lo que sin duda afecta la curva $j - v$ de las siguientes posiciones.

En el caso de figura 7.27a, la explicación puede deberse a una fuga del electrolito, que es habitual en los electrolitos líquidos, debido a un mal sellado con la resina, y que al moverse, produjo una disminución de las densidades de corriente. Finalmente a partir de las curvas lineales proyectadas

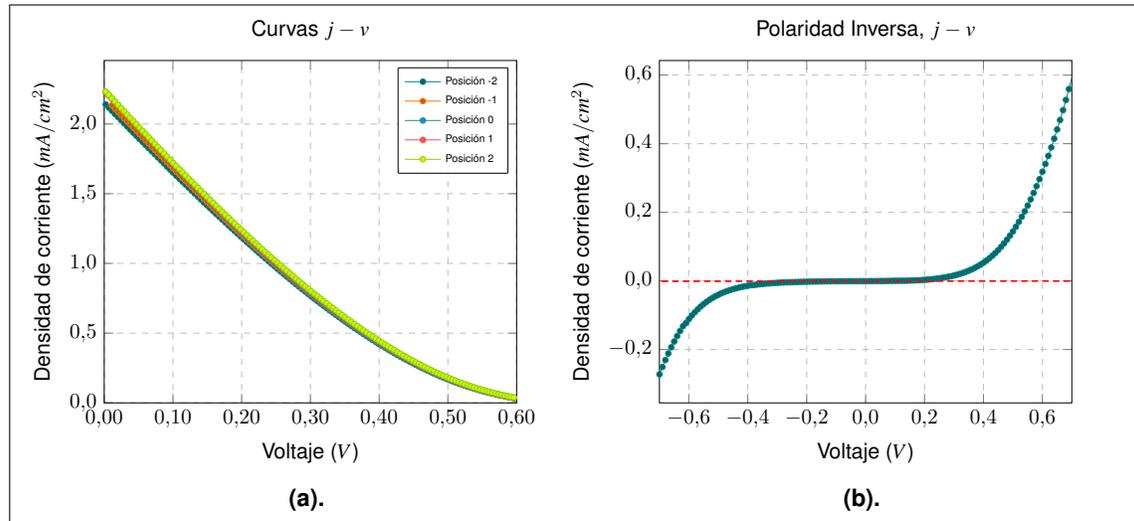


Figura 7.29. Resistencias en serie y de desvío para la DSSC RGO-C-iii . **(a)** Curvas medidas a distintas intensidades para estimar R_s . **(b)** Curva $j - v$ con polaridad invertida para estimar R_{sh} .

en figura 7.27b, figura 7.28b y figura 7.29b, se obtuvieron los valores estimados para R_{sh} de $1,16 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, $26,15 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$ y $208,21 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$, es decir, $R_{sh,i} > R_{sh,ii} > R_{sh,iii}$, y coincide las eficiencias y el factor de llenado en el orden, es decir $\eta_i, FF_i > \eta_{ii}, FF_{ii} > \eta_{iii}, FF_{iii}$ (ver 7.7). Por lo que se esperaba, un aumento en la resistencia de desvío implica mejoras en el factor de llenado y eficiencia.

Conclusiones

Nanomateriales: Síntesis y Caracterización

Se sintetizó y caracterizó mediante XRD y SEM, tanto las NP de TiO_2 como las láminas de RGO. Se obtuvo exitosamente ambos materiales, que para el caso de las NP, se estableció que correspondía a la fase anatasa y que el tamaño de las NP van desde los 13 a 20 nm con ambas temperaturas de tratamiento y con forma esféricas primordialmente.

En el caso del RGO simple y tratado en frío (RGO-N y RGO-SF) se obtuvo un máximo típico cercano a 23° y con arrugas de grosores entre los 9 a 10 nm para ambas variaciones de grafeno. El RGO-SF presentó una cantidad mucho mayor de rugosidades y un patrón de difracción más limpio (sin otros máximos) en comparación al RGO-N.

Otras síntesis exitosa consistió de las SMP para su utilización como capa de dispersión trasera (CDT), lograndose tamaños que van desde los 200 - 800 nm con fase anatasa y primordialmente con formas esféricas bien definidas.

DSSC: Fabricación

Mediante una serie de pruebas se logró diseñar un proceso para la fabricación de DSSC pero que aún posee muy bajas eficiencias en comparación con las referencias. Sin embargo, se logró mejorar desde los inicios hasta 60 veces la eficiencia a partir de cambios en el contra electrodo y en el fotoelectrodo (desde 0.006 a 0.38) siendo el más exitoso ($\eta = 0,38$) aquél construido a partir de una combinación de capas en el fotoelectrodo, compuesta por una capa bloqueadora a partir de TTIP, una capa con el material activo con nanopartículas tratadas a 250° en hidrotérmico y una capa de CDT compuesta por SMP en combinación con las NP anteriores, calcinados a una temperatura de 500°C con aire caliente. Y para el contra electrodo, una combinación entre una solución de GO secado en frío, terpineol y etanol, con GO sin tratamiento, denominado *RGO-c-i*.

Se pudo establecer que el contraelectrodo puede ser uno de los factores que no permite mejores eficiencias deduciendo que no tiene la suficiente velocidad de reacción para regenerar al electrolito, sumado a que el fotoelectrodo no posee un grosor no lo suficientemente grande para coleccionar e

inyectar mayor cantidad de electrones, pero que ambos permiten un buen acomodo de los niveles de energía, debido a sus altos V_{oc} .

Otros factores menores pueden ser la utilización de vacío en el sellado de las celdas e inyección del electrolito para una mejor dispersión del electrolito y evitar pérdidas por fuga, la aplicación de resina especialmente diseñada para la fabricación de DSSC y la utilización de coadsorbentes en el proceso de pigmentación.

Montaje y Caracterización

A partir del diseño ideado se construyó un montaje que permite la caracterización de celdas solares en condiciones AM1.5, controlar la temperatura ambiente, controlar la irradiación a partir de la movilidad a lo largo de la distancia con respecto a la fuente y caracterizar una celda de prueba (BPW34). Y a partir de los programas diseñados y el montaje, fue posible estimar el tiempo de recombinación, la resistencia de desvío y la resistencia en serie de la celda, además de las características externas generales.

Fueron realizadas las mismas mediciones y estimaciones para las DSSC resultando en la caracterización de la eficiencia, el factor de llenado y otras características. Pero en lo que respecta a resistencia en serie no fue posible establecer relaciones. Los tiempos de recombinación por su parte, coinciden en que a mayores tiempos significan mayores eficiencias, así como mayores resistencias de desvío significan mejores factores de llenado, acorde a lo esperado.

Conclusiones Finales

Para terminar, ésta tesis pudo dar las primeras incursiones en el diseño y construcción de celdas solares de pigmento para ésta Universidad, que fue lo que inicialmente se propuso, abriendo pasos a muchos trabajos a futuros que permitan mejorar el proceso, como lo es la optimización de las técnicas de deposición, corte de vidrios conductores, sellado e inyección del electrolito, cambios en los sustratos y en los nanomateriales. Y con ello establecer medidas cada vez más estándar que den mayor reproducibilidad y un mejoramiento en las eficiencias, esperando desarrollar conocimiento local dentro del área que pueda en un futuro equipararse a los reportes extranjeros.

En lo que respecta al montaje, el sistema permite la incorporación de mejoras, como la de medir la irradiancia directamente a través de un sensor (como lo es el BPW34), mejorar el sistema de contactos para las DSSC, acoplar un sistema de enfriado para el simulador solar, además de la depuración de los programas para medir y almacenar datos, son algunas mejoras que pueden irse llevando a cabo en futuros trabajos.

Finalmente, en lo que respecta a la síntesis de nanomateriales, los métodos y procesos utilizados resultaron ser adecuados y exitosos.

Glosario de Abreviaciones

BC	Banda de Conducción
CDV	Deposición Química de Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CE	Contra Electrodo (electrodo catódico)
DSSC	Celdas Solares Sensibilizadas con Pigmento (<i>Dye Sensitized Solar Cells</i>)
MTE	Material transportador de Electrones
GO	Óxido de Grafeno (<i>Graphene Oxide</i>)
HOMO	Orbital Molecular Ocupado Más alto (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
MTA	Material transportador de Agujeros
ITO	Óxido de Indio y Estaño (<i>Indium tin oxide</i>)
LUMO	Orbital Molecular Desocupado Más Bajo (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MLM	Método de Multi-Intensidades (Multi-Light Method)
OCT	Óxido Conductor Transparente
SCT	Sustrato Conductor Transparente
TTIP	Isopropóxido de Titanio (<i>Titanium Isopropoxide</i>)

Bibliografía

- Ahmadi, S., Nilofar, A., Alghoul, M., Hammadi, F., Saeedfar, K., Ludin, N., Zaidi, S. H., y Sopian, K. (2014). The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, pag. 19.
- Amieva, E., Barroso, J. L., Laura, A. M. H., y Santos, C. V. (2016). Graphene based materials functionalization with natural polymeric biomolecules. En Nayak, P. K., editor, *Recent Advances in Graphene Research*, capítulo 12. InTech, Rijeka.
- Anchondo, T. R., Holguín, N. F., y Mitnik, D. G. (2010). Natural carotenoids as nanomaterial precursors for molecular photovoltaics: A computational DFT study. *Molecules*, 15(7):4490–4510.
- Application Note B1500A-14 (2009). *IV and CV Characterizations of Solar Photovoltaic Cells Using the B1500A*. Agilent Technologies Inc. www.agilent.com.
- Arunkumar, K., Panicker, R., Vasanthakumari, K., Satheesh, M., Raghu, N., y Unnikrishnan, N. (2010). Dispersion and rheological characterization of TiO₂ tape casting slurry. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(6):902–908.
- Bahers, A. L., Pauporté, T., Lainé, P. P., Labat, F., Adamo, C., y Ciofini, I. (2013). Modeling dye-sensitized solar cells: From theory to experiment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(6):1044–1050.
- Bard, A. J. y Faulkner, L. R. (2007). *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, capítulo Kinetics of Electrode Reactions. John Wiley & Sons, New York, US, 2^a edición.
- Bisquert, J. (2008). Interpretation of electron diffusion coefficient in organic and inorganic semiconductors with broad distributions of states. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10(22):3175–3194.
- Bisquert, J., Bertoluzzi, L., Mora-Sero, I., y Garcia-Belmonte, G. (2014). Theory of impedance and capacitance spectroscopy of solar cells with dielectric relaxation, drift-diffusion transport, and recombination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(33):18983–18991.
- Bisquert, J. y Marcus, R. (2013). Device modeling of dye-sensitized solar cells. *Topics in current chemistry*, 352.

- Boschloo, G. y Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1819–1826.
- Brownson, D. y Banks, C. (2014). *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. Springer-Verlag London, 1^a edición.
- Calogero, G., Bartolotta, A., DiMarco, G., DiCarlo, A., y Bonaccorso, F. (2015). Vegetable-based dye-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.*, 44:3244–3294.
- Chae, S., Park, M., Lee, S., Kim, T., Kim, S., y Lee, W. (2003). Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films. *Chemistry of Materials*, 15(17):3326–3331.
- Chen, X. y Mao, S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 107(7):2891 – 2959.
- Chou, T., Zhang, Q., Russo, B., Fryxell, G., y Cao, G. (2007). Titania particle size effect on the overall performance of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17):6296–6302.
- Conti, J., Holtberg, P., Diefenderfer, J., LaRose, A., Conti, J., Turnure, J. T., y Westfall, L. (2016). International energy outlook 2016. Reporte técnico, U.S. Energy Information Administration.
- Dominici, L. (2011). Dye solar cells: Basic and photon management strategies. En Kosyachenko, L. A., editor, *Solar Cells – Dye-Sensitized Devices*, págs. 279 – 318. InTech.
- Fong, K. C., McIntosh, K. R., y Blakers, A. W. (2011). Accurate series resistance measurement of solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*.
- Fraas, L. M. (2014). *Low-Cost Solar Electric Power*. 978-3-319-07530-3. Springer.
- Guo, X., Lu, G., y Chen, J. (2015). Graphene-based materials for photoanodes in dye-sensitized solar cells. *Frontiers in Energy Research*, 3:50.
- Gupta, S. y Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16):1639.
- Gupta, S. y Tripathi, M. (2012). A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Central European Journal of Chemistry*, 10(2):279–294.
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., y Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110(11):6595–6663.
- Hayes, M. A. y O'Brien, S. B. G. (2003). The fluid profile during spin-coating over small sinusoidal topography. *Hindawi Publishing Corp*.

- Hug, H., Bader, M., Mair, P., y Glatzel, T. (2014). Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115:216 – 225.
- Hung, K., Li, Y., y Wang, H. (2012). Dye-sensitized solar cells using graphene-based counter electrode. En *2012 12th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, pags. 1–12.
- Hung, K.-H. y Wang, H.-W. (2014). A freeze-dried graphene counter electrode enhances the performance of dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 550(Supplement C):515 – 520.
- Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M., Liska, P., Péchy, P., y Grätzel, M. (2007). Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitized solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7):603–612.
- Ito, S., Murakami, T., Comte, P., Liska, P., Graetzel, C., Nazeeruddin, M., y Graetzel, M. (2008). Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. En *Thin Solid Films*, volumen 516, pags. 4613–4619, GERMANY Dresden. EPFL.
- Ito, S., Nazeeruddin, K., Liska, P., Comte, P., Charvet, R., Péchy, P., Jirousek, M., Kay, A., Zakeeruddin, S., y Grätzel, M. (2006). Photovoltaic characterization of dye-sensitized solar cells: effect of device masking on conversion efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 14(7):589–601.
- Jäger, K., Isabella, O., Smets, A. H., van Swaaij, R. A., y Zeman, M. (2014). Solar energy. fundamentals, technology, and systems.
- Kalyanasundaram, K., editor (2010). *Dye-Sensitized Solar Cells*. CRC Press.
- Kang, S. H., Kim, J.-Y., Kim, Y.-K., y Sung, Y.-E. (2007). Effects of the incorporation of carbon powder into nanostructured TiO₂ film for dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(2):234 – 241.
- Karkare, M. (2014). Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO₂ nanoparticles but affecting morphology under broader view. *International Nano Letters*, 4(3):111.
- Keithley (2011). *Electrical Characterization of Photovoltaic Materials and Solar Cells with the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System, Nº 3026*. KEITHLEY INSTRUMENTS, INC.
- Kyung-Jun, H., Wang-Geun, S., Youngjin, K., Gunwoo, K., Choi, C., Ook, K. S., y Won, C. D. (2015). Dye adsorption mechanisms in TiO₂ films, and their effects on the photodynamic and photovoltaic properties in dye-sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(34):21974–21981.
- Laurence, P. (2007). Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(21):2630–2642.

- Leal, J., Cantu, Y., Gonzalez, D., y Parsons, J. (2017). Brookite and anatase nanomaterial polymorphs of TiO₂ synthesized from TiCl₃. *Inorganic Chemistry Communications*, 84:28 – 32.
- Lee, Y.-J., Heo, S.-B., Lee, H.-M., Kim, Y.-S., y Kim, D. (2012). Effect of annealing temperature on the properties of ITO/TiO₂ films deposited with RF magnetron sputtering. *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*, 25:244–248.
- Leyrer, J., Hunter, R., Rubilar, M., Pavez, B., Morales, E., y Torres, S. (2016). Development of dye-sensitized solar cells based on naturally extracted dye from the maqui berry (*aristotelia chilensis*). *Optical Materials*, 60:411 – 417.
- Lin, H. (2011). *A New Sight towards Dye-sensitized Solar Cells: Material and Theoretical*, volumen 451. Trans Tech Publications Ltd.
- Mahshid, S., Askari, M., y Sasani-Ghamsari, M. (2007). Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Journal of Materials Processing Technology*, 189:296–300.
- Monajjemi, M. (2017). Liquid-phase exfoliation (LPE) of graphite towards graphene: An ab initio study. *Journal of Molecular Liquids*, 230(Complete):461–472.
- Moungsrijun, S. y Sujinnapram, S. (2017). An improvement of dye-sensitized solar cell by acid treatment on modified zno photoanode. *Integrated Ferroelectrics*, 177(1):17–29.
- O'Regan, B. y Grätzel, M. (1991). A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal tio₂ films. *Nature*, 353:737–740.
- Park, J. y Lee, M. (2015). Performance enhancement of dye-sensitized solar cell with a TiCl₄-treated TiO₂ compact layer. *Electronic Materials Letters*, 11(2):271–275.
- Park, J. H., Jun, Y., Yun, H.-G., Lee, S.-Y., y Kang, M. G. (2008). Fabrication of an efficient dye-sensitized solar cell with stainless steel substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(7):F145–F149.
- Pashaei, B., Shahroosvand, H., Graetzel, M., y Nazeeruddin, M. K. (2016). Influence of ancillary ligands in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 116(16):9485–9564.
- Pazoki, M., Cappel, U., Johansson, E., Hagfeldt, A., y Boschloo, G. (2017). Characterization techniques for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 10(3):672–709.
- Qiao, Q. (2011). Carbon nanostructures as low cost counter electrode for dye-sensitized solar cells. En Kosyachenko, L. A., editor, *Solar Cells Dye-Sensitized Devices*, pages. 457 – 470. InTech.

- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., y Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat Mater*, 14(3):271–279. Progress Article.
- Sommeling, P. M., O'Regan, B., Haswell, R. R., Smit, H., Bakker, N., T., J. J. S., Kroon, J. M., y van J. A.M. Roosmalen (2006). Influence of a TiCl₄ post-treatment on nanocrystalline TiO₂ films in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39):19191–19197.
- Tang, Y., Pan, X., Dai, S., Zhang, C., y Tian, H. (2011). Research progress of the counter electrode in dye sensitized solar cells. *Key Engineering Materials*, 451:63–78.
- Tyona, M. (2013). A theoretical study on spin coating technique. En *Advances in Materials Research*, volumen 2, pags. 195 – 208. Techno-Press.
- Umer, M., ur Rahman, S., Harrabi, K., Hussein, I. A., y Reddy, B. (2014). Recent advances in dye sensitized solar cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014:12.
- Wang, J., Zhou, Y., Hu, Y., O'Hayre, R., y Shao, Z. (2011). Facile synthesis of nanocrystalline TiO₂ mesoporous microspheres for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(5):2529–2536.
- White, F. M. (2011). *Fluids Mechanics*. McGraw-Hill, 7^a edición.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., y Luo, G. (2015). Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 115(5):2136–2173.
- Yeh, M.-H., Lin, L.-Y., Chang, L., Leu, Y., Cheng, W., Lin, J.-J., y Ho, K. (2014). Dye-sensitized solar cells with reduced graphene oxide as the counter electrode prepared by a green photothermal reduction process. *ChemPhysChem*, 15.
- Yu, C.-L. (2011). *Titanium Dioxide Thick Film Printing Paste for Dye Sensitized Solar Cell*. Case Western Reserve University.