

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS

**“CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS DE ÓXIDO DE ZINC  
MODIFICADAS CON ÓXIDO DE ALUMINIO”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS CON MENCIÓN EN ENERGÍA RENOVABLE Y EFICIENCIA  
ENERGÉTICA

ELABORADA POR:

**EDUARDO ANIBAL PALACIOS LOAYZA**

ASESOR:

Dra. **MARÍA ESTHER QUINTANA CÁCEDA**

LIMA – PERÚ

2021

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi agradecimiento eterno a mi familia, mis padres que ya no están, mis hijos, mi esposa, mis hermanos y hermana, a todos; ésta tesis es por ellos, que me apoyaron en todo momento.

También quiero agradecer a la Dra. María Quintana, por su constante paciencia y por sus consejos que sirvieron de mucho para terminar la tesis y manifestarle mi admiración por su empeño y profesionalismo en conseguir equipos que permiten caracterizar nuestras muestras al instante.

También quiero agradecer a los integrantes del grupo de películas delgadas: Harry, Noe, Roger, Edson, Tatiana, Michael, Anthony, Miguel, Pierre, Takeshi y Juan Ramón. Así como a Carlos, Russell y Alfredo, que fueron los primeros compañeros que conocí. Un gran grupo donde sus integrantes son solidarios. Y también a los profesores: Henry Huanca, Clemente Luyo, Oswaldo Rojas, Hugo Alarcón y Alcides López.

Finalmente, quiero manifestar un agradecimiento póstumo, al profesor Julio Salazar, justamente fue él, que observó mi perfil y me aconsejó que tomara la línea de investigación de películas delgadas con la Dra. María Quintana. Gracias Amigo, siempre me acuerdo de ti.

## PREFACIO

El trabajo desarrollado en ésta tesis fue realizado en el laboratorio de películas delgadas bajo el mando de la Dra. María Quintana en la Facultad de ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) Lima, Perú. Ésta investigación está enmarcada dentro del proyecto de energía renovables auspiciada por CONCYTEC que mediante un financiamiento económico aplicada desde las cátedras CONCYTEC con la propuesta “Optimización de la Eficiencia Energética empleando Energías Renovables para Viviendas Rurales” vienen desarrollando satisfactoriamente en la Universidad Nacional de Ingeniería. En la Facultad de Ciencias de la UNI se vienen desarrollando trabajos de investigación en el área de películas delgadas sensibilizadas, así lo demuestran las tesis anteriores a ésta, en las que se ha trabajado con ZnO<sup>1</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>2</sup>, y con mezclas del TiO<sub>2</sub> y otros óxidos<sup>3</sup>. Con éste tesis se pretende contribuir en el campo de investigación de películas delgadas de la Facultad de Ciencias de la UNI.

---

<sup>1</sup>Tesis de Doctorado: M. Quintana (2008).

<sup>2</sup>Tesis de Doctorado: M. Gómez (2001), Tesis de Licenciatura: A. Naupa (2012), Tesis de Licenciatura: R. Nazario (2014), Tesis de Licenciatura: A. Huamán (2014) y Tesis de Maestría; R.Nazzario (2016).

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

## RESUMEN

En ésta tesis se fabricaron y caracterizaron celdas solares con electrodo de ZnO modificados con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante el proceso sol gel: el precursor utilizado fue Nitrato de Zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O (0.1 M)) y se adicionó trietanolamina (TEA) (0.1M) con un tratamiento térmico (100 °C) y posteriormente por precipitación, se obtuvo las nanopartículas de ZnO. Las películas se obtuvieron por el método del doctor blade, empleando nanopartículas de ZnO que al combinar con agua se forma una pasta, adicionando un tratamiento térmico de 380 °C durante 45 minutos. Luego se sensibilizaron con el colorante N719 y formando una unión tipo sándwich con el contraelectrodo platinado se completó la celda agregándole electrólito (par redox: yoduro/triyoduro) por un agujero que se hace al contraelectrodo y posteriormente se sella con surlyn.

Se presentan dos procedimientos en la fabricación de las celdas con el objetivo de encontrar la mayor eficiencia.

Método I: La pasta para obtener la película de ZnO es modificada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes porcentajes para obtener la mejor eficiencia. Dicha modificación se logra cuando en la suspensión acuosa de ZnO le adiciona el precursor Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O.

Método II: La pasta para obtener la película de ZnO es modificada superficialmente, es decir, se agrega unas gotas de la solución del precursor Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O en diferentes molaridades a la superficie de la película de ZnO.

En ambos procedimientos se hicieron las siguientes caracterizaciones: el DRX para comprobar la red cristalina del ZnO; el SEM para observar la morfología tipo rod de la muestra y con un tamaño promedio del grano de 90 nm, también se observó la nanoporosidad de las muestras; el UV Vis para comprobar el espectro de absorción del colorante que se encuentre en la región visible; el EDS para comprobar la presencia del Aluminio y el Zinc, el IPCE para medir la eficiencia cuántica (máximo 13% en el método I y 8% en el método II); el I-V para determinar la eficiencia de la celda (0,39% en el método I y 0,43 en el método II) y el EIS que permite determinar los parámetros; tiempo de vida media del electrón, tiempo de transporte del electrón, resistencia de la interface ZnO/colorante/electrolito, resistencia de la película, comportamiento capacitivo de la celda, los cuales son datos importantes que permiten conocer rápidamente, los procesos químicos y electroquímicos de las celdas.

## INDICE

### CAPITULO I

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

<b>CAPITULO II.....</b>	<b>3</b>
-------------------------	----------

2.1 Objetivos.....	3
--------------------	---

2.2 Planteamiento del problema.....	3
-------------------------------------	---

2.3 Hipótesis.....	5
--------------------	---

2.4 Justificación.....	5
------------------------	---

2.5 Metodología.....	6
----------------------	---

<b>CAPITULO III.....</b>	<b>8</b>
--------------------------	----------

### FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 Celda solar.....	8
----------------------	---

3.2 Las celdas solares sensibilizadas con colorante.....	8
--	---

3.3 Descripción de los componentes de una celda solar.....	10
--	----

3.3.1 Electrodo.....	10
----------------------	----

3.3.2 El colorante.....	11
-------------------------	----

3.3.3 El electrolito: regenerador de colorante.....	13
---	----

3.3.4 El contraelectrodo: regenerador del electrolito.....	16
--	----

3.4 Principios de operación de una celda solar sensibilizada con colorante.....	16
---	----

3.4.1 Absorción de la luz.....	18
--------------------------------	----

3.4.2 Transporte de carga.....	19
--------------------------------	----

3.4.3 Separación de carga.....	20
--------------------------------	----

3.5 Semiconductor ZnO.....	21
----------------------------	----

3.5.1 Estructura cristalina de ZnO.....	21
---	----

3.6 Estructura cristalina de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
---	----

3.7 Modelo de DSSC.....	24
-------------------------	----

3.7.1 Transporte de electrones.....	27
-------------------------------------	----

3.7.1.1 Condiciones iniciales.....	27
------------------------------------	----

3.7.1.2 Condiciones de frontera.....	27
--------------------------------------	----

3.7.2 Especies Redox.....	28
---------------------------	----

3.7.2.1 Condiciones iniciales.....	29
------------------------------------	----

3.7.2.2 Condiciones de frontera.....	29
--------------------------------------	----

3.7.2.3 Contacto contraelectrodo/electrolito.....	29
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>34</b>
<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	
4.1 Preparación del electrodo. ....	34
4.1.1 Método I.....	34
4.1.2 Método II.....	35
4.2 Preparación de la celda solar.....	35
4.3 Ensamblaje de la celda solar.....	35
4.4 Técnicas experimentales.....	35
4.4.1 Técnicas de caracterización del electrodo de trabajo.....	35
4.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	35
4.4.1.2 Microscopía de barrido electrónico (SEM).....	37
4.4.1.3 Espectroscopia de UV Visible.....	38
4.4.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	39
4.4.1.5 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	40
4.4.2 Técnicas de caracterización de la celda ensamblada.....	41
4.4.2.1 Curva corriente – voltaje (IV).....	41
4.4.2.2 Voltaje de decaimiento de circuito abierto (VOCD).....	42
4.4.2.3 Eficiencia de conversión de fotón a intensidad de corriente (IPCE).....	44
4.4.2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	45
<b>CAPÍTULO V.....</b>	<b>53</b>
<b>RESULTADOS (MÉTODO I)</b>	
5.1 Difracción de rayos X.....	53
5.2 Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	58
5.3 UV Visible.....	61
5.4 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	62
5.5 Caracterización de la curva corriente-voltaje (IV).....	64
5.5.1 Celda solar de ZnO con 0% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
5.5.2 Celda solar de ZnO con 1% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
5.5.3 Celda solar de ZnO con 3% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
5.6 Voltaje de decaimiento de circuito abierto (OCVD).....	66
5.7 Eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE).....	67
5.8 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	67
5.9 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	69
5.9.1 Modelo teórico del espectro de impedancia de una celda DSSC .....	69
5.9.2 Modelo real del espectro de impedancia de una celda DSSC .....	70

5.9.3	Representación de los datos por el programa Z-view.....	71
<b>RESULTADOS (MÉTODO II)</b>		
5.10	Difracción de rayos X (DRX).....	74
5.11	Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	76
5.12	Espectroscopia UV Visible.....	77
5.13	Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	78
5.14	Caracterización de la curva corriente-voltaje (I V).....	79
5.14.1	Celda solar de ZnO modificada superficialmente con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20 mM Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O).	79
5.14.2	Celda solar de ZnO modificada superficialmente con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 mM Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *9H <sub>2</sub> O)...	80
5.15	Voltaje de decaimiento de circuito abierto (OCVD).....	81
5.16	Eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE).....	82
5.17	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	82
<b>CAPÍTULO VI.....</b>		<b>84</b>
<b>DISCUSIONES</b>		
6.1	Celdas solares sensibilizadas con colorante.....	84
6.2	Influencia de los colorantes en la inyección del electrón en la celda nanoestructurada de óxido de zinc.....	85
6.3	Análisis del Fill factor (FF).....	85
6.4	Análisis estructural y morfológico.....	85
6.5	Análisis EIS.....	86
6.6	Eficiencia del ZnO modificado con Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	86
6.6.1	Método I.....	86
6.6.1	Método II.....	87
<b>CAPÍTULO VII.....</b>		<b>88</b>
<b>CONCLUSIONES</b>		
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>90</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	: Área de la celda
CB	: Banda de conducción
CE	: Contraelectrodo
$C_i$	: Concentración de especies i,
$D_i$	: Coeficiente de difusión de especies i
$\delta$	: Desviación estándar
$e^-$	: Electrón
E	: Energía
$E_{CB}$	: Energía en la banda de conducción
$E_F$	: Energía de Fermi
$E_F^{eq}$	: Energía de equilibrio en la oscuridad
$E_{Redox}$	: Energía del par redox
$E_{Redox}^0$	: Energía estándar redox
$E_{Redox}^{OC}$	: Energía redox de circuito abierto
FF	: Fill Factor
F(E)	: Distribución de Fermi Dirac
$G_i$	: Velocidad en la generación de especies i
$h\nu$	: Iluminación de luz
h	: Constante de Plank
I	: Corriente eléctrica
$I_{SC}$	: Corriente de corto circuito
$I_0$	: Flujo de fotones incidentes
$I^-$	: Yoduro
$I_3^-$	: Triyoduro
$j_i$	: Densidad de corriente de especies i
$j_{SC}$	: Densidad de corriente de corto circuito
$j_0$	: Intercambio de densidad de corriente en el electrodo platinado
$k_B$	: Constante de Boltzman



$k_{e-}$	: Constante de velocidad de recombinación
L	: Espesor de la celda
$\eta$	: Eficiencia.
$\eta_{abs}$	: Eficiencia de absorción
$n_{eq}$	: Densidad de electrones en el equilibrio de la oscuridad
$n_i$	: Densidad de especies i
$\eta_{inj}$	: Eficiencia de inyección
$\eta_{col}$	: Eficiencia de colección
$N_{CB}$	: Densidad efectiva de estados en la banda de conducción
F	: Constante de Faraday
$\lambda$	: Longitud de onda
Ox	: Oxidación
$P_{max}$	: Potencia máxima
$P_{out}$	: Potencia de salida
Red	: Reducción
$q_e$	: Carga elemental
$R_i$	: Velocidad de recombinación de especies
$R_P$	: Resistencia Shunt
$R_{TCO}$	: Resistencia externa en serie
$R_{ext}$	: Resistencia externa
S	: Colorante
$S^*$	: Colorante excitado
$S^+$	: Colorante oxidado
T	: Temperatura absoluta
TCO	: Transparent conductor oxide
t	: Tiempo
$V_{ext}$	: Voltaje exterior de la celda
$V_{oc}$	: Voltaje de circuito abierto
$V_{int}$	: Voltaje en el interior de la celda
$U_{redox}$	: Potencial redox
$U_{red}$	: Potencial del estado de reducción
$U_{ox}$	: Potencial del estado de oxidación
$U_{o_{redox}}$	: Potencial redox estándar
$\nu$	: Frecuencia
x	: Coordenada
$\alpha(\lambda)$	: Coeficiente de absorción dependiente de la longitud de onda

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

Richard E. Smalley, premio Nobel de química del año 1996 escribió un artículo [1], donde enumeró los diez primeros problemas principales que enfrentará la humanidad en los próximos cincuenta años: escasez de energía; escasez de agua potable; escasez de alimentos; deterioro del medio ambiente; pobreza extrema; terrorismo y guerras; enfermedades; acceso a la educación; dictadura y aumento de la población mundial [2][3]. La energía se ubica en primer lugar, pero solucionarla implica desarrollo y prosperidad económica, pero también daña al medio ambiente y por ende a la salud del hombre. En este panorama, el reto es generarla, pero de manera limpia y barata, para que todos tengan acceso a ella. El segundo problema en la lista es la escasez de agua. Millones de personas viven en nuestro planeta sin tener acceso al agua potable. Ante el incremento de la población y el agotamiento de las reservas acuíferas, es necesario encontrar nuevas fuentes de agua limpia. Por suerte nuestro planeta tiene grandes recursos de agua, pero tienen sal en ella y está a grandes distancias donde se necesita. En vista de ello, se puede resolver el problema desalinizando el agua y bombeándola a grandes distancias; pero con una energía de bajo costo, de lo contrario no resolveremos la escasez de agua. El tercer problema de escasez de alimentos se resuelve también con energía para recolectar las cosechas y distribuir los alimentos utilizando en lo posible energía de bajo costo para erradicar el hambre y la pobreza extrema. El cuarto problema se resuelve minimizando el impacto al medio ambiente a través de políticas de consumo de energía limpia y reducir drásticamente el consumo de combustibles fósiles. El quinto problema de la pobreza se alivia con energía de bajo costo. Se puede señalar que la energía es la solución de la mayoría de los problemas que aquejan a la humanidad.

Para el 2050 la población mundial aproximadamente será de unos diez mil millones de personas [4], y según expertos en energía predicen que nuestro planeta necesitaría 30 TW de recursos energéticos para ese año mantener el crecimiento económico [5] y en una proyección óptima cada uno de los habitantes deberá tener acceso a energía limpia y económica. Ante dicha situación las energías renovables desempeñarán un rol importante

para satisfacer las necesidades energéticas como alternativa limpia, siendo las celdas solares fotovoltaicas una de las mejores alternativas.

Las celdas solares proporcionan una energía limpia porque la energía solar es convertida directamente en energía eléctrica sin emitir dióxido de carbono. La energía solar no tiene límites, es gratuita y se distribuye de manera uniforme a todos los seres humanos. Las celdas solares de silicio cristalino han sido estudiadas ampliamente y son usadas en un sin número de aplicaciones dado sus enormes ventajas sobre otras formas de energía ya que dichos dispositivos no presentan pérdidas de transmisión, operan sin ruido y requieren poco mantenimiento. Sin embargo, el excesivo costo y la enorme energía necesaria para su fabricación han causado un alto precio que impide su masificación en la generación de energía fotovoltaica. Por ello su aplicación es limitada a pesar de su considerable desarrollo de estos últimos tres decenios [6].

Ante esta perspectiva, las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSCC) son prometedoras debido principalmente a su bajo costo y a su fácil fabricación.

## CAPITULO II

### 2.1 OBJETIVOS

#### 2.1.1 Objetivo general:

Fabricar, caracterizar y estudiar las celdas solares sensibilizadas con colorante usando óxido de zinc (ZnO) modificado con trióxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para mejorar la eficiencia de la celda.

#### 2.1.2 Objetivos específicos:

- Preparar electrodos de ZnO modificados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y variar sus proporciones mediante los métodos del Doctor Blade y recubrimiento de las películas de ZnO por inmersión en soluciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Caracterizar los electrodos mediante las técnicas de Difracción de rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS). Espectroscopía UV-Visible (UV-VIS) y Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Fabricar y caracterizar las celdas solares mediante: Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), Eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE), Voltaje de decaimiento de circuito abierto (OCVD) y corriente vs voltaje (I V).
- Optimizar los métodos de fabricación de los electrodos para incrementar la eficiencia de la celda.

### 2.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El panel Intergubernamental sobre cambio climático (IPCC; Intergovernmental Panel on Climate Change) en el año 2007 presentó un informe concluyendo que las concentraciones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) están aumentando notablemente como consecuencia de las actividades del hombre desde 1750. El informe sostiene que el incremento del  $\text{CO}_2$ , el más importante gas de efecto invernadero, se debe principalmente al uso de combustibles fósiles. Las altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  han aumentado la temperatura promedio global, fenómeno conocido como: "El calentamiento global". Como consecuencia de dicho fenómeno, el medio ambiente es perjudicado: aumento del derretimiento de la nieve y hielo en el Ártico y en las regiones Antárticas; incremento de la

temperatura promedio de las profundidades en los océanos, el cual produce un incremento en el nivel del mar debido a la expansión térmica [7]. Hasta ahora las consecuencias del calentamiento global pueden ser vistos como relativamente leves, pero, teniendo en cuenta el uso continuo de combustibles fósiles y el aumento mundial de la población, la temperatura media global, probablemente aumentará aún más. Entre tanto el uso de otras fuentes de energía como la energía nuclear, presenta peligro debido a sus desechos radiactivos; la energía eólica presenta limitaciones debido a la escasez del viento en algunas zonas del planeta. Ante esta situación es necesario buscar otra forma de energía. El sol proporciona a la tierra una gran cantidad de energía:  $3 \times 10^{24}$  J por año, alrededor de  $10^4$  veces más de lo que consume la humanidad actualmente. La energía solar emitida por el sol en forma de radiación electromagnética llega a la superficie de la tierra y abarca un rango espectral de 300 a 2100 nm. Esta radiación para ser usada necesita ser convertida a otra forma de energía adecuada a nuestras necesidades [8].

Los altos costos de fabricación han sido un factor limitante en la implementación de la electricidad solar a gran escala a pesar del gran desarrollo tecnológico de las dos últimas décadas. Las celdas solares comerciales son caras en el mercado y la reducción del costo de producir una celda es el principal objetivo para el desarrollo de ingeniería de materiales en la escala nanométrica y para la realización de una celda de bajo costo en el futuro.

Las celdas solares basadas en silicio tienen una eficiencia de 25%, convierten directamente la energía solar en electricidad, requieren la absorción de un fotón para crear un par electrón – hueco, la disociación y el transporte de las cargas se produce por un campo eléctrico creado en la unión. Los fotones de energía mayores que el de la banda prohibida del semiconductor son absorbidos. El silicio debe ser puro y cristalino, pero su principal problema de este tipo de celda es su alto costo de fabricación [8-9].

En 1991 M. Gratzel con sus colaboradores desarrollaron una celda solar con una eficiencia de conversión de 7% [10] y posteriormente 10% en 1993 [11], usando una combinación exitosa de electrodos nanoestructurados y un eficiente colorante. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) fue el semiconductor utilizado, material de bajo costo, no tóxico, biocompatible y estable.

Debido a las eficiencias relativamente altas de las celdas Gratzel basadas en  $\text{TiO}_2$ , el interés de esta tecnología creció vertiginosamente y numerosos investigadores estudian otros materiales tales como:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Pero el  $\text{ZnO}$  ha recibido mayor atención por tener un ancho de banda prohibida similar que el  $\text{TiO}_2$ .

Por lo mencionado líneas arriba, el planteamiento del problema es la obtención de energía eléctrica a través de celdas solares sensibilizadas con colorante basadas en  $\text{ZnO}$  que utilizan la radiación solar como fuente de energía renovable, no contamina el planeta y no produce ruidos ni gases de efecto invernadero, además de ser liviano, transportable y tiene un bajo costo de fabricación ya que no necesita equipos caros en su producción.

En el presente proyecto se realizará con celdas de Gratzel basados en ZnO modificado con trióxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y ubicaremos el óptimo donde la eficiencia sea máxima, es decir, registraremos el porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se debe agregar de ZnO para obtener un rendimiento óptimo.

### **2.3 HIPÓTESIS**

Existen un gran número de investigaciones dirigidas a modificar los electrodos con otros materiales óxidos, que pueden ser por simples mezclas, como capas de bloqueo o configuración Core/Shell. La razón fundamental es mejorar la eficiencia de la celda, ya que dichos materiales modifican la estructura original, incrementan la absorción del colorante en los poros del electrodo y retardan a los electrones en su proceso de recombinación de cargas debido a su amplio band gap, que se comporta como una barrera potencial y como consecuencia incrementa la fotocorriente. En esta tesis se modificará el electrodo ZnO con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (band gap: 8.5 eV) y se buscará un adecuado porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  respecto al ZnO que al combinarse nos permita encontrar un electrodo que contribuya a mejorar la eficiencia de la celda solar (Método I). También probaremos el método de recubrimiento por inmersión (dip coating) donde el electrodo de trabajo ZnO se sumergirá en una solución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  controlando las diferentes molaridades de dicha solución y determinar la molaridad adecuada para mejorar la eficiencia de la celda (Método II).

### **2.4 JUSTIFICACIÓN**

Actualmente las celdas solares basadas en  $\text{TiO}_2$  sensibilizadas con colorante han alcanzado una eficiencia de 12% y las investigaciones están dirigidas a conseguir una eficiencia mayor para poder desplazar a las celdas basadas en silicio que actualmente dominan el mercado.

Las celdas solares sensibilizadas con colorante transforman la energía solar en energía eléctrica, no contaminan el medio ambiente, son fabricadas a bajo costo, son livianas, fácilmente transportables y no necesitan equipos caros para fabricarlos.

El óxido de zinc también es producido en el Perú, su fabricación se realiza por un proceso térmico de llevar el metal (Zn) a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  (muy por encima de la temperatura de ebullición  $T=907^\circ\text{C}$ ) y a esa temperatura es combinado con el gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ), obteniendo ZnO. En el Perú la producción de ZnO se ha venido incrementando en los últimos diez años, importantes empresas transnacionales producen ZnO tal como: Antacocha (Pasco), Milpo (Pasco), Antamina (Ancash), Volcan (Junín) y Chungar (Pasco) [12].

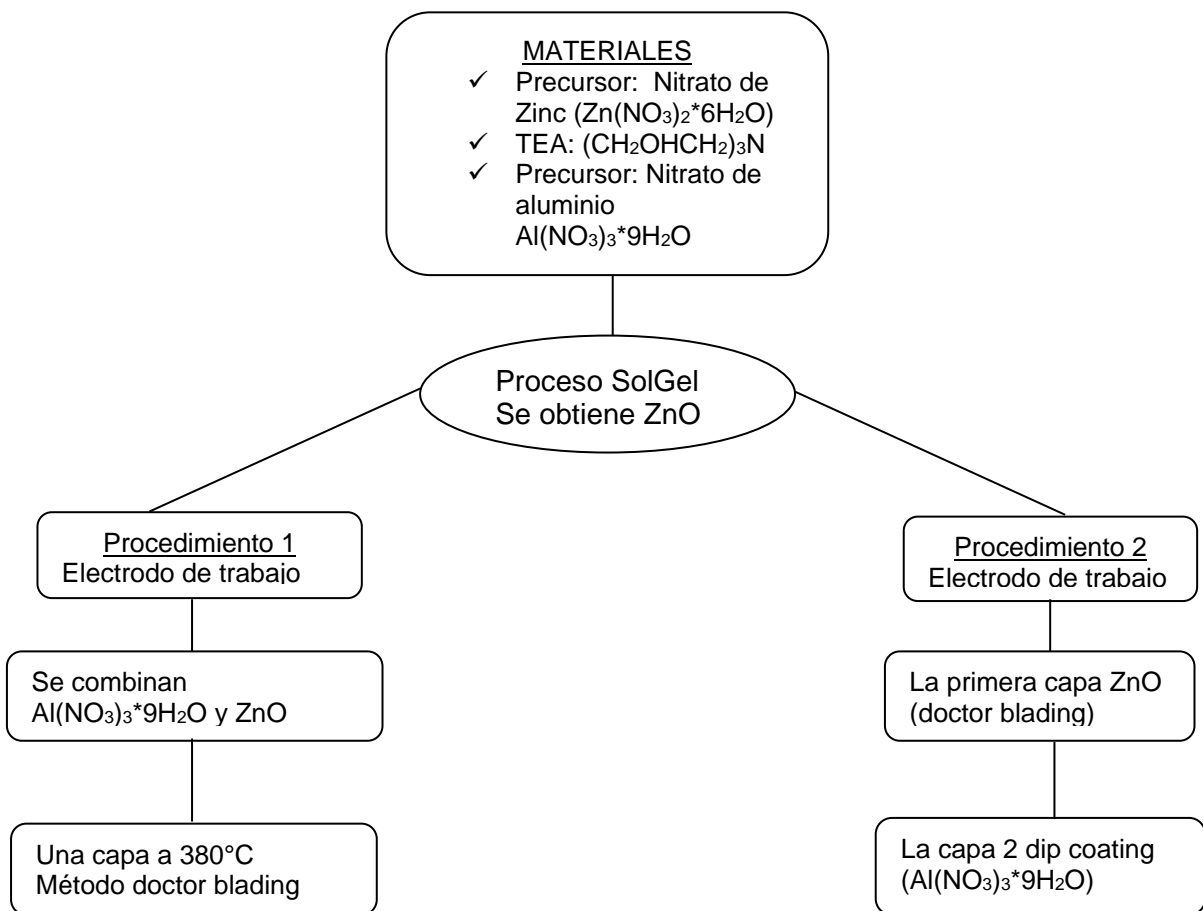
Otorgando un valor agregado al ZnO, producido en el Perú, se puede fabricar celdas solares sensibilizadas con colorante y obtener energía sin perjudicar el medio ambiente. Es conocido que la energía que utilizamos en el Perú mayormente proviene de recursos no renovables y

su uso produce gases de efecto invernadero que es perjudicial para el país. Ante ello el uso de las celdas solares sería una alternativa para reducir la dependencia de fuentes de energía no renovable.

## 2.5 METODOLOGÍA

Es necesario establecer un método que nos permita desarrollar las celdas solares sensibilizadas con colorante basadas con ZnO y modificadas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La metodología utilizada es mostrada en el Esquema 2.1.

Cabe mencionar que en cada una de las formas se buscará la eficiencia óptima de la celda, determinando que porcentaje de masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se debe agregar con respecto a ZnO para que la celda solar sensibilizada con colorante tenga una mejor performance.



**Esquema 2.1** Procedimientos diferentes para la obtención de celdas solares a base de ZnO modificadas por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

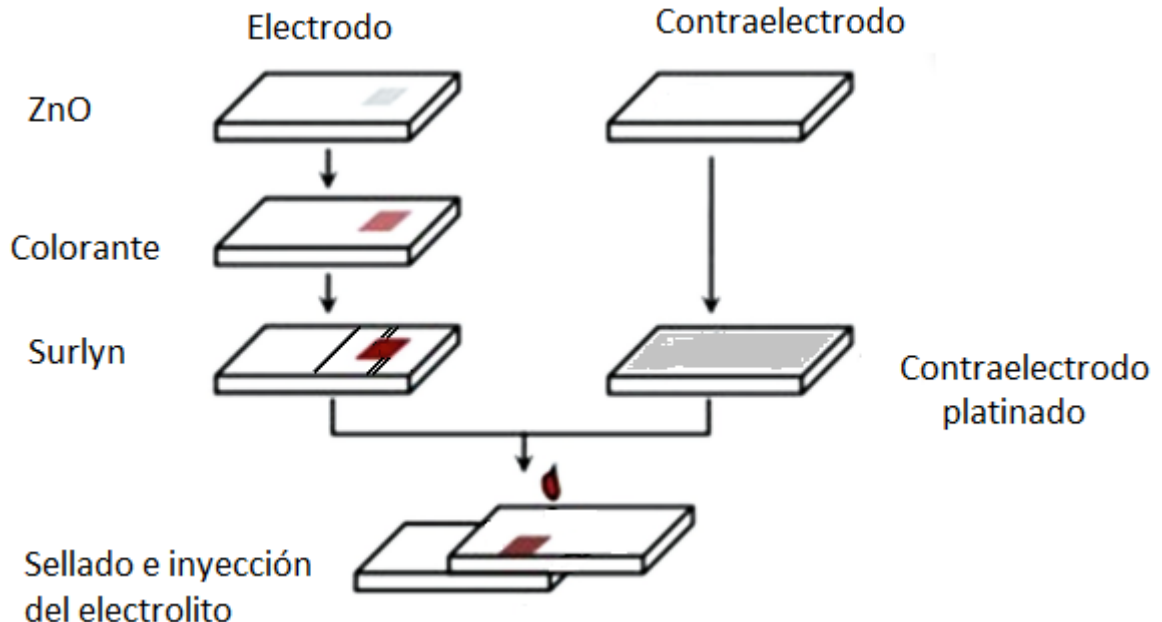
Los electrodos de trabajo que se obtienen al depositar el ZnO en una pequeña área enmarcada por una cinta mágica en un vidrio conductor (FTO) y posteriormente bajo un tratamiento térmico de 380°C a 45 minutos, se depositarán en una solución de colorante N719

a 0,5 mM (14 h).

A los contraelectrodos que están compuestos por un sustrato conductor se recubrirá con un ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) utilizando etanol como solvente con una concentración de 5mM [8], luego es llevado a un tratamiento térmico de 450°C por 15 minutos y se deja que baje su temperatura lentamente en el mismo horno [13].

En cuanto al electrolito se utiliza el par redox Yoduro/Triyoduro con las siguientes concentraciones: 0,5 M LiI; 0,05 M  $\text{I}_2$ , 0,5 M 4 – tert – butylpyridine (4 – TBP), con el solvente 3 – metoxypropionitrilo (MPN) [14].

Teniendo listo el electrodo de trabajo sensibilizado con N719, el contraelectrodo platinado, se procede a sellar la celda, el cual consiste en colocar el surlyn sobre el electrodo como un marco de tal forma que no cubra el área de la película de ZnO y que permita inyectar el electrolito. Posteriormente mediante un procedimiento térmico (120°C) el surlyn se derrite y de esta manera queda sellada la celda. Luego se coloca la pintura de plata en los bordes internos del contraelectrodo y el electrodo, usando una pipeta se procede a añadir una o dos gotas del electrolito Yoduro/Triyoduro por las aberturas laterales tal como muestra la Figura 2.1 para introducir el electrolito a la película de ZnO [14].



**Figura 2.1** Ensamblado de la celda solar ZnO sensibilizado con N719.



## **CAPÍTULO III**

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

#### **3.1 Celda solar**

El físico francés Edmond Becquerel fue el que descubrió la conversión de la luz en electricidad en 1839 a la edad de 19 años experimentando en el laboratorio de su padre y se llamó “efecto fotovoltaico” a la generación de corriente que pasaba entre dos electrodos de platino expuestos a la luz cuando eran sumergidos en un electrolito que contenía sales de haluro metálico. Posteriormente Heinrich Hertz en 1887 descubrió el efecto fotoeléctrico cuando notó que un cuerpo cargado eléctricamente pierde su carga más fácilmente al ser iluminados por la luz ultravioleta [15]. Albert Einstein en 1904 publicó un artículo sobre la teoría del efecto fotoeléctrico y gana el premio Nobel en 1921 [16]. En 1883, Charles Fritts, inventor americano, construye la primera celda fotoeléctrica constituida por selenio recubierto de una fina capa de oro y poseía una eficiencia de 1%. Se tuvo que esperar hasta 1954 para que se construya en los laboratorios Bell la primera celda comercial basada en silicio. Inicialmente se obtuvo una eficiencia de 6%, incrementándose luego a 10% [17-18]. Por muchos años las aplicaciones principales estaban dirigidas a proporcionar energía a vehículos espaciales, sus costos eran altos y no era ventajoso usarla como una energía alternativa. Sin embargo, su atención creció en la década de 1970 cuando los precios del petróleo subieron como consecuencia de la guerra de Octubre y posteriores problemas del Medio Oriente. En las décadas de 1980 y 1990, a las fuentes de energía alternativa como la eólica, hidráulica, biomasa y solar se las llamó fuentes de energía renovables, en gran parte debido a los problemas relacionados con la contaminación y calentamiento global.

#### **3.2 Las celdas solares sensibilizadas con colorantes**

En el 2001, más del 99% de las celdas solares producidas fueron fabricadas en base de silicio en sus formas amorfa y cristalina. Recientemente, sin embargo, otros diseños como la película delgada y las celdas solares multiunión han exhibido altas eficiencias y por tanto se puede esperar mejores ventas en los próximos años. Teniendo en cuenta que la aplicación comercial de las celdas solares es relativamente reciente y que diferentes tecnologías

seguirán coexistiendo debido a sus distintos mercados, es necesario mencionar que se esperan nuevas innovaciones [19].

Tributsch y Gerisher [20], en 1968 fueron los pioneros en investigar a los electrodos semiconductores sensibilizados con colorante. Ellos descubrieron que las moléculas de colorante absorbidas sobre la superficie de un semiconductor de amplia banda prohibida, extiende el rango de absorción del sistema hacia la región visible. Sin embargo, el rendimiento de absorción es todavía mínimo, debido al uso de electrodos planos y aumentar el número de capas de colorante no era una buena opción, ya que una sola capa del colorante era fotoactiva. En 1985 J. Desilvestro [21] en un artículo presentó un electrodo con una superficie rugosa sensibilizada con colorante, que amplía el espectro de absorción hasta infrarrojo cercano, mejorando la eficiencia debido a la mayor cantidad de colorante adsorbido debido al aumento del área de la superficie. Usando un electrodo mesoporoso, el área de la superficie se incrementa más y en conjunto con un electrolito que contiene el par redox yoduro/triyoduro ( $I^- / I_3^-$ ), una celda solar sensibilizada con colorante alcanzó una eficiencia de conversión de energía de 7%; dicha celda fue presentada por M. Gratzel y Brian O'Regan en 1991 [10].

Actualmente, la eficiencia de una celda solar de  $TiO_2$  está superando el 11%, con una intensidad de iluminación de  $1000 \text{ W/m}^2$ . Sin embargo, la investigación también se está centrando en conseguir materiales estables en el tiempo para evitar la degradación y por ende mantener la performance a largo plazo [8-9]. Este tipo de celdas es relativamente nuevo y va a ser un posible competidor a las celdas basadas en silicio por su bajo costo y sus potenciales altas eficiencias.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes han sido desarrolladas a partir del fenómeno de la fotosíntesis de las plantas utilizando colorantes para la absorción de la luz solar.

Una de las ventajas de este tipo de celdas, radica en la síntesis de los óxidos por ser más económicos, al ser nanopartículas de óxidos comunes, en estos dispositivos al utilizar un ciclo de oxidación/reducción y de agentes dopantes, ayudan a disminuir la banda prohibida por el cual pasan los electrones. Cabe mencionar que las celdas solares sensibilizadas con colorante están sometidas a intensa investigación debido a su bajo costo de fabricación en comparación con las celdas solares convencionales de silicio. Si bien la mayoría de celdas DSSC utilizan el nanocristalino  $TiO_2$  como fotoelectrodo, el  $ZnO$  ha demostrado ser una alternativa prometedora debido a su similar banda prohibida y proceso de inyección de electrones comparable al  $TiO_2$ . La baja eficiencia de las celdas basadas en  $ZnO$  se debe principalmente a la inestabilidad química del  $ZnO$  en la solución ácida del colorante (como N3, N719, colorante negro), y la formación de complejos  $Zn^{+2}$ /colorante que se comporta como una capa aislante que bloquean la inyección de electrones desde las moléculas del colorante al electrodo [22]. También se debe al punto isoeléctrico del  $ZnO$  que es  $\sim 9$  y del  $TiO_2$  es  $\sim 6$ , lo que implica que el  $ZnO$  es más básico que el  $TiO_2$  y por lo tanto, es más propenso a ser

atacado por el tinte ácido. Para mejorar la eficiencia de las celdas de ZnO, una estrategia es diseñar nuevos colorantes que sean adecuados para el ZnO y otra es desarrollar fotoelectrodos de ZnO con nueva arquitectura [23]. Y con este último criterio, numerosos diseños de estructura han sido estudiados usando el ZnO como electrodo y el N719 como colorante, como por ejemplo: prismas rectangulares (rectangular prisms) preparados por el método de deposición en baño químico (Chemical bath deposition) se obtuvo una eficiencia de 3,3 % ( $V_{oc}=0,73V$ ;  $J_{sc} =8,91mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,51$ ) [24]; nanofibras (nanofibers) preparados con el método de polarización en masa (bulk radical polymerization) con 1,34% de eficiencia ( $V_{oc}=0,6V$ ;  $J_{sc} =3,58 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,62$ ) [25]; nanodiscos (nanodisks) preparados con el método hidrotermal con una eficiencia de 2,49% ( $V_{oc}=0,69V$ ;  $J_{sc} =6,92 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,52$ ) [26]; nanoplatos (nanoplates) preparados con el método hidrotermal se obtuvo una eficiencia de 1,9% ( $V_{oc}=0,55V$ ;  $J_{sc} =8,4 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,41$ ) [27]; nanoflores (nanoflowers) preparados con el método hidrotermal se obtuvo una eficiencia de 1,9% ( $V_{oc}=0,65V$ ;  $J_{sc} =5,5 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,53$ )[28]; nanohojuelas (nanoflakes) preparados por el método hidrotermal se obtuvo una eficiencia de 3,64% ( $V_{oc}=0,63V$ ;  $J_{sc} =11,6 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,50$ ) [29]; nanohojas (nanosheets) preparados por el método hidrotermal se obtuvo una eficiencia de 3,4% ( $V_{oc}=0,65V$ ;  $J_{sc} =9,4 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,55$ ) [30]; nanocables (nanowires) preparados por el método de deposición en baño químico se obtuvo una eficiencia de 0,34% ( $V_{oc}=0,69V$ ;  $J_{sc} =1,26 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,39$ ) [31]; nanovarillas (nanorods) preparados por el método hidrotermal se obtuvo una eficiencia de 0,44% ( $V_{oc}=0,41V$ ;  $J_{sc} =3,57 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,30$ ) [32] y por último mencionaremos que Meng y colaboradores también fabricaron la misma nanovarilla con un similar procedimiento y obtuvieron una eficiencia de 2.42% ( $V_{oc}=0,57V$ ;  $J_{sc} =7,29 mA.cm^{-2}$  y  $FF=0,358$ ) [33].

### **3.3 Descripción de los componentes de una celda solar sensibilizada con colorante**

#### **3.3.1 Electrodo**

El electrodo de trabajo consiste de un material semiconductor nanoestructurado con una capa mesoporosa de amplia banda prohibida unido a un sustrato conductor transparente. El material más ampliamente utilizado es el  $TiO_2$ , aunque otros pueden ser usados tales como: ZnO,  $SnO_2$ , NiO y  $Ni_2O_3$  [34]. La capa de nanopartículas mide generalmente 10  $\mu m$  de espesor y el material se sinteriza para mejorar la conducción electrónica. La sinterización es un tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de fusión del material, se usa para incrementar la fuerza y la resistencia de adhesión al sustrato y también para enlazar fuertemente las partículas. La capa mesoporosa se deposita sobre un óxido conductor transparente (TCO) que puede ser vidrio o plástico. El TCO puede ser dióxido de estaño dopado con flúor ( $SnO_2:F$ ), sustrato conductor utilizado en la presente tesis.

Con el objeto de incrementar la eficiencia de las celdas, las investigaciones apuntan a utilizar arquitecturas de dispositivos más sofisticados para reducir pérdidas por recombinación

interfacial. Una forma atractiva de desarrollar éstas celdas es el revestimiento de un óxido metálico con una fina capa de otro óxido metálico con una banda de conducción más alta, produciendo un aumento en el voltaje de circuito abierto y por ende un incremento en la eficiencia. Palomares y colaboradores reportaron que la celda DSSC basada en un electrodo modificado de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y sensibilizado con el colorante N719 produjo una mejora de la eficiencia en 30% con respecto al electrodo sin modificar de  $\text{TiO}_2$  ya que consideran que al agregar la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reducirá las pérdidas por recombinación interfacial [35]; Zaban y colaboradores prepararon electrodos de  $\text{TiO}_2$  modificado con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , cuyo nivel de la banda de conducción es más negativo que electrodos de  $\text{TiO}_2$  sin modificar, reportaron un incremento de la eficiencia en 38% con respecto al electrodo sin modificar [36]; Wang y colaboradores estudiaron el rendimiento de la celda usando electrodo de  $\text{TiO}_2$  modificado con  $\text{ZnO}$  y sensibilizado con colorante N3, reportaron un incremento de la eficiencia en 27,3% con respecto a la celda sin modificar [37].

Por otro lado, con el objeto de mejorar el rendimiento de las celdas, se ha desarrollado electrodos combinados que consiste de dos óxidos metálicos. Tennakone y colaboradores elaboraron una celda DSSC basado en un electrodo combinado de  $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$  sensibilizado con colorante N3 y reportaron una eficiencia similar al rendimiento de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  [38]; Alarcón y colaboradores elaboraron una celda combinada de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  donde reportaron un incremento en la eficiencia en 43% con respecto al electrodo sin modificar [39].

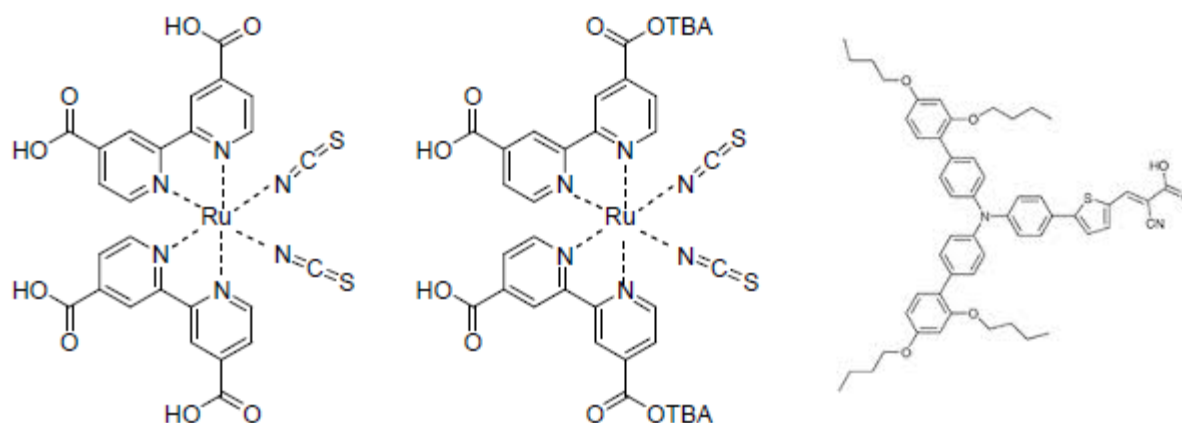
Algunos métodos de depósito utilizados para la preparación de la película son: serigrafía, recubrimiento por centrifugación (spin coating), depósito por baño químico, pulverización catódica (sputtering), rociado pirolítico, doctor blading y recubrimiento por inmersión (dip coating), los dos últimos utilizados para la elaboración de las celdas con electrodos de  $\text{ZnO}$  en ésta tesis.

La sensibilización con colorante se lleva a cabo sumergiendo el electrodo en una solución del colorante durante un tiempo dado. Si se compara un electrodo plano con la naturaleza porosa del electrodo de trabajo, éste último nos proporciona un área de superficie mejorada significativamente. Esto permite una alta concentración del colorante sensibilizador absorbido y por lo tanto un aprovechamiento eficiente de la luz [20].

### **3.3.2 El colorante**

La sensibilización del colorante es responsable de la captura del fotón en las celdas solares sensibilizadas con colorante. Debido al importante rol del colorante, se está haciendo notables esfuerzos en investigaciones en las síntesis y la búsqueda de nuevos colorantes. Los colorantes usados en DSSC pueden ser divididos en dos categorías: colorante complejo

metálico y colorante orgánico. Los rendimientos de las celdas solares sensibilizadas con colorantes de complejo de rutenio aún no han sido superados (11-12%). Los colorantes más importantes de complejo de rutenio son: N3, N719 (colorante usado en ésta tesis), colorante negro, K19 y K77. N3 es el colorante pionero reportado por Nazeeruddin en 1993 [11]. En la Figura 3.1 se muestra tres colorantes:



**Figura 3.1** Estructura molecular de N3 (Izquierda); N719 (centro) y colorante D35 (derecha) [40].

Desde el año 2000 el interés por los colorantes orgánicos se ha incrementado de manera constante produciendo récord de eficiencias desde 4 hasta 9%. Para lograr una alta eficiencia de conversión de luz a energía, las propiedades de las moléculas del colorante que se adsorbe en la superficie del semiconductor son vitales. Tales propiedades deseables se pueden resumir como [41]:

- ✓ El colorante debe tener un amplio espectro de absorción.
- ✓ Para reducir las pérdidas de energía y para maximizar el voltaje, el estado excitado del colorante adsorbido debe estar ligeramente por encima del borde de la banda de conducción del óxido metálico. Por la misma razón, el estado fundamental de la molécula del colorante debe estar ligeramente por debajo del potencial redox del electrolito.
- ✓ El proceso de inyección de electrones desde el estado excitado a la banda de conducción del semiconductor debe ser suficientemente rápido para evitar la relajación.
- ✓ La molécula del colorante adsorbida debería ser lo suficientemente estable entre la interface formada entre el óxido metálico y el electrolito.
- ✓ Excelente adsorción en la superficie del óxido metálico.
- ✓ Alta solubilidad al disolvente usado en la impregnación del colorante.

No debe existir absorción de la luz por los otros componentes de la celda, tales como el óxido

metálico y el electrolito porque no produce generación de corriente, sino reducción de la eficiencia debido a que produce reacciones secundarias con posibles efectos degradantes. Las moléculas del colorante son adheridas al electrodo nanoestructurado del óxido metálico sumergiendo el electrodo de trabajo previamente sinterizado en una solución de colorante por un período de tiempo suficiente para impregnar completamente el electrodo. Para minimizar el contenido de vapor de agua dentro de los poros del electrodo, se debe calentar previamente antes de la inmersión (120 °C).

### 3.3.3 El electrolito: regenerador del colorante

El electrolito es un componente de las celdas que consta de un par redox: yoduro ( $I^-$ ) / triyoduro ( $I_3^-$ ) disuelto en un solvente junto con otras sustancias añadidas que ayudan a mejorar las propiedades del electrolito.

Un electrolito es una solución que contiene iones disociados y se comporta como un medio conductor. A diferencia de los semiconductores dopados, en la que la corriente eléctrica está dominada por un tipo de portadores (electrones o agujeros), ambos tipos de portadores positivos y negativos están siempre presentes en concentraciones iguales en un electrolito. Si los propios iones sirven como un soluto, el electrolito se refiere generalmente como una sal fundida. La movilidad de los iones en un electrolito depende el tipo y la concentración de los iones presentes, junto con las propiedades del electrolito. Si la relación entre la movilidad  $\mu$ , radio hidrodinámico,  $r$ , carga elemental,  $q$ , viscosidad,  $\eta$ , y la carga iónica  $n$ , viene dado por la ley de Stokes (ecuación 3.1):

$$\mu = \frac{|n|q}{6\eta r} \quad (3.1)$$

$$\sigma = F \sum |n_i| \mu_i c_i \quad (3.2)$$

La conductividad de un electrolito que contiene  $i$  especies se pueden expresar por la ecuación 3.2, donde  $F$  es la constante de Faraday y  $c_i$ , la concentración de cada especie iónica.

La conductividad de un electrolito describe el transporte de iones dentro de un campo eléctrico en la solución. En la ausencia de un campo eléctrico, los iones se mueven debido a la difusión. El coeficiente de difusión,  $D$ , se puede relacionar con la movilidad a través de la ecuación de Einstein, ecuación 3.3, en el que  $K_B$  es la de constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta.

$$D = \frac{T\mu K_B}{q} \quad (3.3)$$

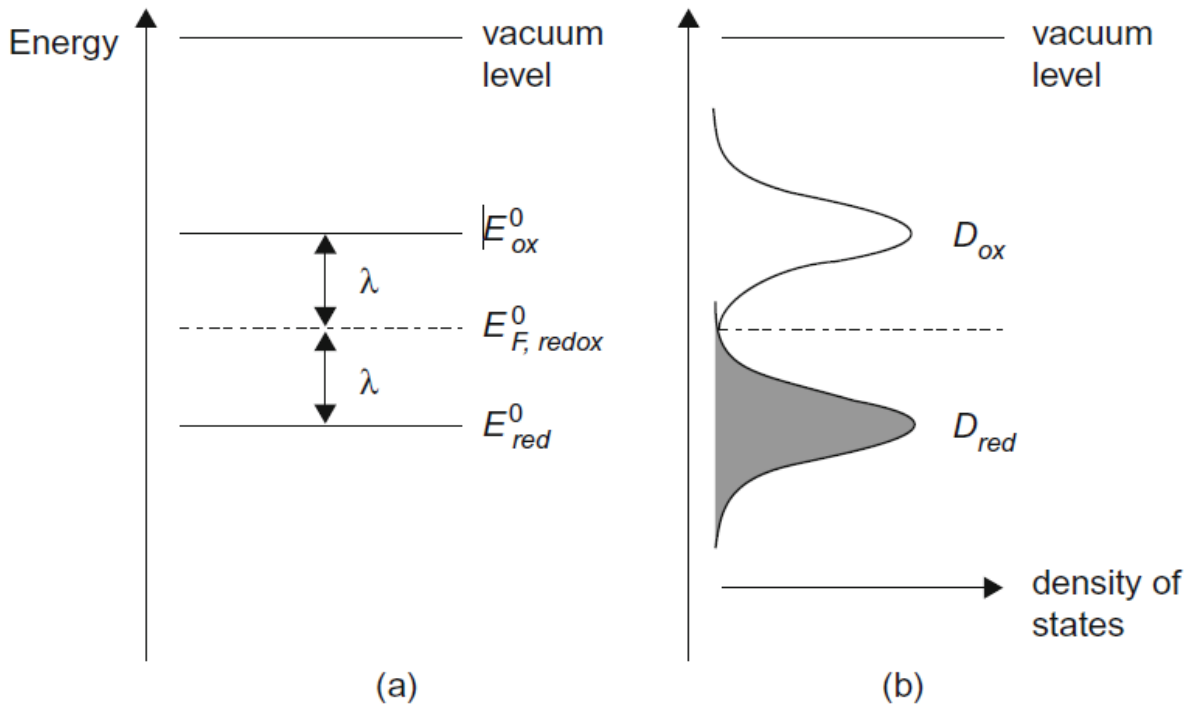
Un inconveniente del uso de electrolitos es su relativa volatilidad. Las investigaciones se están centrando en utilizar electrolitos líquidos iónicos que tengan una baja presión de vapor y así evitar la volatilidad.

Así como la banda de valencia y la banda de conducción en los semiconductores, el sistema redox tiene niveles de energía vacíos (Ox) y ocupados (Red). La posición de los niveles de energía asociadas con el par redox determinará la posibilidad de donar o aceptar electrones cuando la molécula redox se aproxima al semiconductor. El potencial electroquímico de los electrones, o el nivel de Fermi, para un par redox de un electrón transferido viene dado por la ecuación de Nernst y puede ser escrito como:

$$E_{F,redox} = E_{F,redox}^0 + K_B T \ln \left( \frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \quad (3.4)$$

Donde  $C_{ox}$  y  $C_{red}$  son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas del sistema redox. Aparte de la energía de Fermi, también se necesita una descripción de los estados de energía: vacíos u ocupados por electrones. Las energías electrónicas de un sistema redox son mostradas en la figura 3.2 y están basados por el modelo desarrollado por Gerischer [20].

En esta escala de energía,  $E_{red}^0$  corresponde a la posición de energía de los estados electrónicos ocupados y  $E_{ox}^0$  a los estados vacíos. Se diferencian del nivel de Fermi  $E_{F,redox}^0$  por el llamado energía de reorganización,  $\lambda$ . Los estados de energía del par redox son distribuidos sobre un cierto rango de energía y dichos estados pueden ser descritos por una función de Gauss, ver Figura 3.2. La intersección de las distribuciones de oxidación y reducción representa la energía redox de la solución. Este punto también representa un estado donde una mitad de los orbitales son ocupados ( $f(E)=1/2$ ). La energía de reorganización es la energía involucrada en el proceso de relajación de la capa solvatación alrededor de las especies reducidas después de la transferencia de un electrón al nivel vacío.



**Figura 3.2** Energía del electrón de un sistema redox usando vacío como un nivel de referencia.  $E_{red}^0$  = estados ocupados,  $E_{ox}^0$  = estados vacíos,  $E_{F, redox}^0$  = nivel de Fermi del par redox. (a). Función de distribución (b) [42].

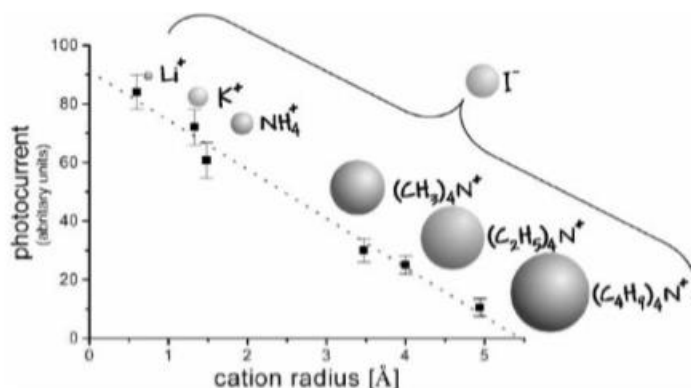
Es necesario mencionar que Wolfbauer en el 2001, reportó la importancia del catión de la sal de Yodo para el rendimiento de la celda [43]. Se informó que la fotocorriente aumenta linealmente con la disminución del radio del catión, los cationes más pequeños  $Li^+$  y  $K^+$  que son adsorbidos sobre la superficie del óxido metálico y que desplazan la banda de conducción a potenciales más positivos y por ende el incremento de la inyección de electrones; muestran el mejor rendimiento (Figura 3.3) y la razón principal es que cuando las partículas de ZnO son adsorbidas por el colorante, la porosidad en la superficie decrece en un 30%; ocasionando que en los canales libres en la red del ZnO, que son formas de transporte de cationes disponibles, tengan dimensiones atómicas, que evitan el paso de cationes más grandes [44]. También se muestra que la concentración relativa de la concentración de  $I_3^-$  a  $I^-$  en el electrolito es un factor importante para el rendimiento de la celda. Las características ideales de un par redox para un eficiente funcionamiento de la celda DSSC son [45]:

- El potencial redox energicamente favorable con respecto al potencial redox del colorante para maximizar el máximo voltaje en la celda.
- Alta solubilidad al solvente para asegurar alta concentración de portadores de carga en el electrolito.
- Altos coeficientes de difusión en el solvente para permitir el transporte masivo eficiente.
- Ausencia de características espectrales significativas en la región visible para evitar la



absorción de luz incidente en el electrolito.

- e) Alta estabilidad de ambas formas reducidas y oxidadas para permitir una vida larga de operación.
- f) Químicamente inerte para otros elementos de la celda [46].



**Figura 3.3** La corriente en una celda solar en función del radio del catión en una sal de yoduro [44].

En la presente tesis el electrolito usado fue de Yoduro/Triyoduro ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) con 0,5 M LiI 0,05M  $\text{I}_2$ , 0,5 M 4-tert-butylpyridine (4-TBP), con solvente 5 mL de 3-metoxypionitrilo (MPN).

### 3.3.4 El Contraelectrodo: regenerador del electrolito

Son típicamente preparados por depósito de una capa delgada del catalizador platino sobre un sustrato conductor de vidrio. La función general del contraelectrodo es reducir al oxidado por redox en el electrolito, es decir, regenera al  $\text{I}_3^-$ . Otros materiales también han sido usados como contraelectrodos tales como: polímeros conductores, materiales de carbono y sulfuro de cobalto.

## 3.4 Principios de operación de una celda solar sensibilizada con colorante

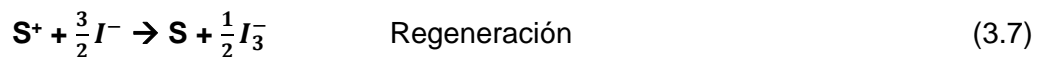
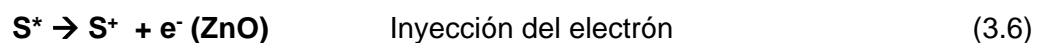
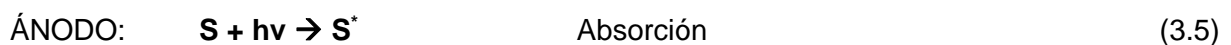
Las celdas solares sensibilizadas con colorante, se sabe, se compone de un vidrio conductor transparente (TCO) recubierto de un óxido metálico (ZnO) poroso nanocrystalino, moléculas de colorante unido a la superficie del óxido metálico, un electrolito que contiene un par redox (reducción - oxidación) y un catalizador que se deposita en el contraelectrodo. Bajo iluminación la celda produce voltaje y corriente a través de una carga externa conectada a los electrodos.

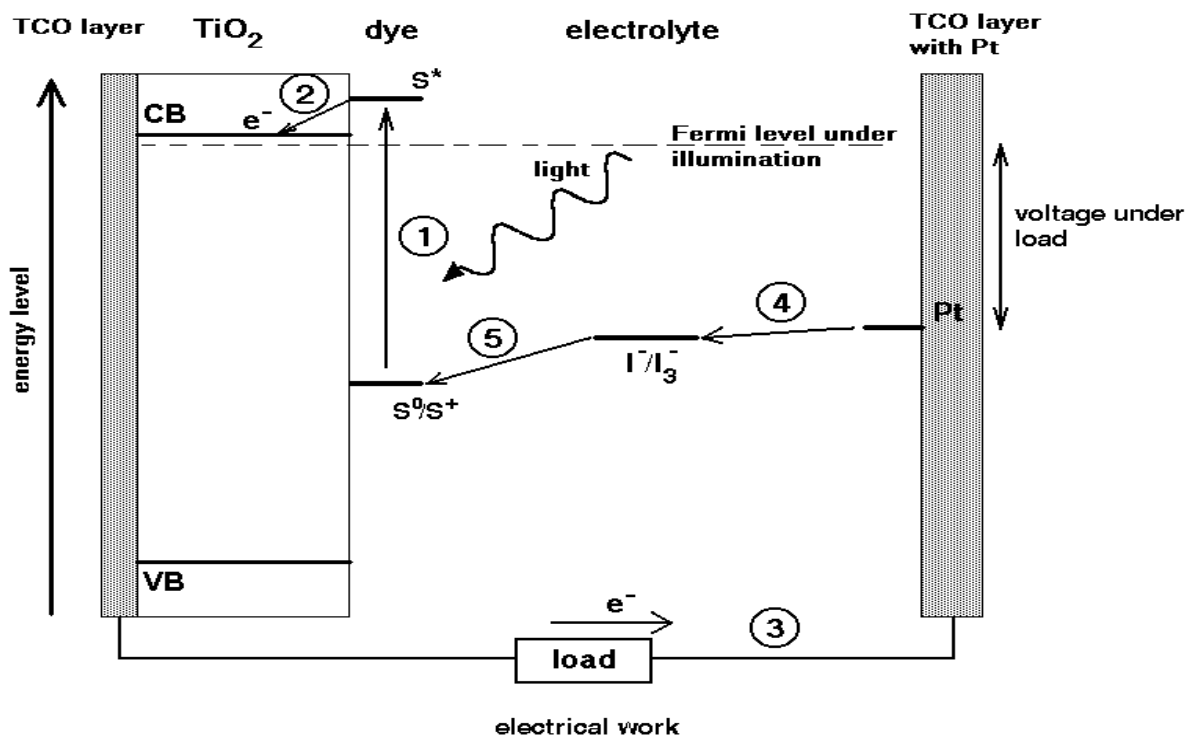
La absorción de la luz en las celdas DSSC ocurre por las moléculas del colorante y la separación de cargas por la inyección de electrones desde el colorante hacia el óxido metálico. Una sola capa de moléculas de colorante puede absorber casi el uno por ciento de la luz entrante. Sólo las moléculas del colorante en contacto directo con la superficie del electrodo pueden separar las cargas y contribuir a la generación de corriente [47]. En ese sentido, se

desarrolla una estructura porosa en el electrodo con el fin de aumentar el área interna del mismo (mil veces más que el área geométrica) y permitir más adsorción del colorante en el óxido metálico y contactar al mismo tiempo al electrolito. Como el óxido metálico tiene un ancho de banda prohibida, sólo absorbería fotones por debajo de los 400nm, dejando la mayor parte del espectro solar a las moléculas del colorante [47].

En la Figura 3.4 se muestra esquemáticamente los niveles relativos de energía de una celda DSSC. En resumen, se puede mencionar: el fotón entrante es absorbido por la molécula de colorante adsorbida sobre la superficie de la partícula nanocrystalina del óxido metálico y un electrón es excitado desde el estado fundamental  $S^0$  a un estado excitado  $S^*$  (3.5). El electrón excitado inyectado a la banda de conducción del óxido metálico deja la molécula del colorante en un estado oxidado  $S^+$  (3.6). El electrón inyectado se filtra a través de la estructura porosa a la capa del óxido conductor transparente (ánodo) y, finalmente, a través de una carga externa llega al contraelectrodo (cátodo). En el contraelectrodo, el electrón es transferido al triyoduro en el electrolito para producir yoduro (3.8). El ciclo se cierra por reducción del colorante oxidado por el yoduro en el electrolito (3.7)

El ciclo de operación puede ser resumido en las siguientes reacciones químicas [48]:





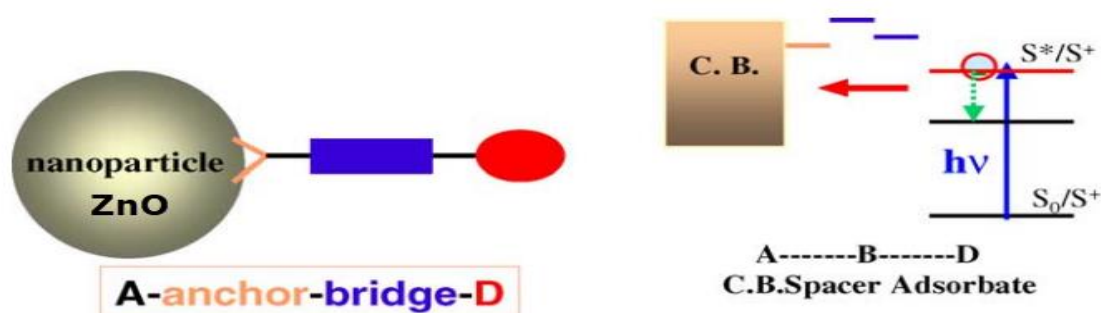
**Figura 3.4** Esquema de una celda solar sensibilizada con colorante mostrando el principio de funcionamiento: Absorción (1); Inyección del electrón (2); Regeneración del electrón (3); Producción del yoduro (4); Reducción del colorante oxidado (5) [42].

Debido a las posiciones de los niveles de energía mostrado en la figura, la celda es capaz de producir una diferencia de potencial entre sus electrodos y entre la carga externa. El máximo valor teórico del fotovoltaje en condiciones de circuito abierto se determina por la diferencia de potencial entre el borde de la banda de conducción del óxido metálico y el potencial del par redox ( $I^- / I_3^-$ ) del electrolito. La operación de la celda es regenerativa ya que no se produce sustancias químicas y no existe consumo, ver reacción (3.9).

### 3.4.1 Absorción de la luz

La alta eficiencia de la celda solar sensibilizada con colorante surge de un efecto colectivo de las numerosas propiedades físicoquímicas a nanoescala de los componentes, como por ejemplo la sensibilización de los electrodos de amplia banda prohibida. Este proceso de adsorción toma lugar vía los grupos de anclaje unidos a la molécula del colorante. En el colorante N719 existen 2 grupos carboxílicos (COOH) formando un enlace con la superficie de ZnO donando un protón. En la absorción del fotón, la molécula se excita, y se produce el MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer), es decir, la transferencia de carga del metal al ligando. Esto significa que el nivel HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), nombre

conocido a la órbita molecular lleno de electrones y de más energía del colorante que está localizado cerca de átomo metálico de rutenio, se transfiere la carga al nivel LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) nombre conocido a la órbita molecular vacío de electrones y de energía más baja que está localizado en los ligandos (anillos bipyridilo). Es necesario mencionar que cuando una molécula tiene todos los electrones en los orbitales de más baja energía, se dice que está en el estado fundamental ( $S_0$ ); en cambio, cuando un colorante absorbe una radiación, un electrón pasa del orbital HOMO al LUMO, y decimos que la molécula está en estado excitado ( $S^*$ ), ver Figura 3.5.



**Figura 3.5** Transferencia de electrones fotoinducidos de moléculas a nanopartículas semiconductoras. Un esquema de una molécula donante-puente-anclaje-nanopartícula aceptora mostrada en la parte izquierda y sus correspondientes niveles energéticos a la derecha [49].

Los electrones fuertemente unidos en los excitones se sienten atraídos por el gradiente de energía  $\Delta E$ , y cuando éste gradiente excede la energía de enlace ( $E_{ex}$ ) de los excitones ligados, se produce la disociación [48]. Como el nivel de energía de los electrones liberados es equivalente al de la banda de conducción ( $E_{CB}$ ), los electrones son inyectados hacia el ZnO, lo cual es llamado transferencia de electrones. Es necesario mencionar que el nivel LUMO del colorante excitado debería estar en línea con el límite más bajo de la banda de conducción del ZnO para facilitar la inyección efectiva del electrón.

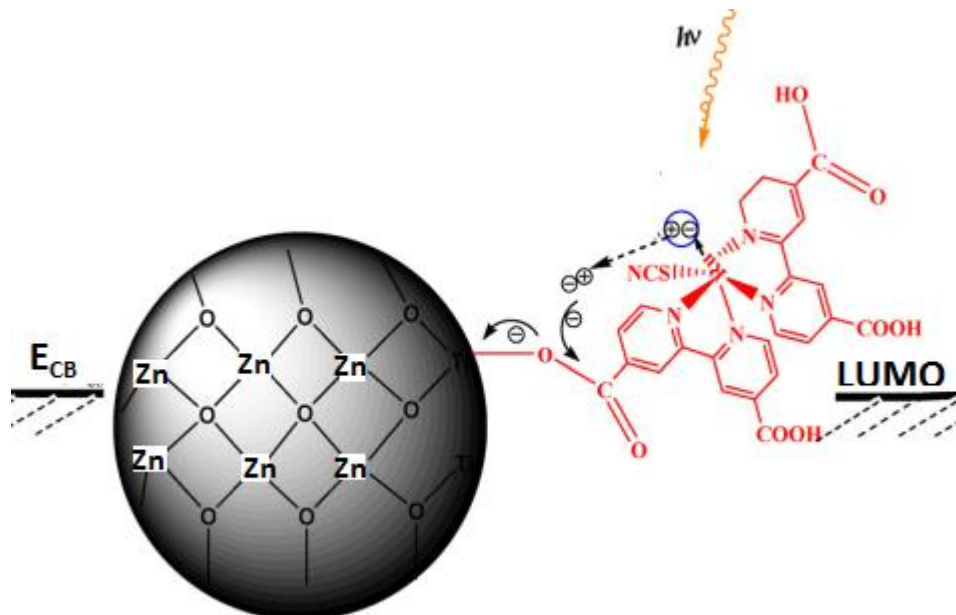
Es necesario acotar que lo mencionado líneas arriba se puede resumir como un sistema mostrado en la Figura 3.5 donde describe una unidad donador-puente-aceptor con un cromóforo (donador electrón) anclado en la superficie de nanopartículas del semiconductor (electrón aceptor) a través de un espaciador molecular y grupos de anclaje (bridge) como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.5.

### 3.4.2 Transporte de carga

La disociación es la separación de cargas, es decir, se desliga el electrón y el hueco, el primero es transferido desde la molécula del colorante hacia el ZnO, mientras que el segundo es transferido al electrolito; ambos mecanismos de transporte de carga son importantes para la eficiente operación de la celda solar (ver Figura 3.6). Es importante considerar que el

mecanismo de transferencia de los electrones es fuertemente dependiente de la estructura electrónica de la molécula del colorante adsorbido y el nivel de energía correspondiente entre el estado excitado del colorante y la banda de conducción del semiconductor [48-50]. Las moléculas de colorante son orientadas sobre la superficie de ZnO con funciones de anclaje, cabe indicar que la orientación de dichas moléculas reducen las áreas cubiertas por molécula produciendo un arreglo más lleno y compacto, que permite una mayor adsorción de las moléculas del colorante e incrementar la eficiencia en la inyección, sin embargo, si el colorante es adsorbido como agregado produciendo una inadecuada posición energética del nivel de LUMO ocasionará una pobre inyección en la transferencia de electrones. Una baja densidad de corriente es debido a una pobre eficiencia en la inyección debido al desfavorable enlace del colorante sobre la superficie del ZnO. Las fuerzas de acoplamiento electrónico difieren directamente de la posición relativa de LUMO del colorante y su grupo de anclaje. La distancia más corta entre el grupo de anclaje y el más cercano LUMO produce una máxima y eficiente inyección de electrones.

Las moléculas del colorante generalmente tienen grupos de ácido (COOH) como unidades de anclaje y al unirse al óxido metálico se libera un protón al ZnO, dejando la molécula cargada negativamente. La diferencia de potencial a través de la capa de Helmholtz así formado es aproximadamente 0.3 eV, lo cual permitirá separar las cargas y reducir la recombinación [8].

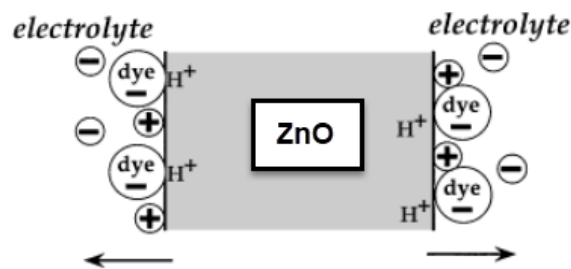


**Figura 3.6** Esquemática ilustración de la disociación de un excitón en una interface ZnO/colorante y la inyección hacia el ZnO [48].

### 3.4.3 Separación de cargas

A diferencia de las celdas solares de unión p/n donde existe un campo eléctrico en la capa de carga espacial, las celdas solares sensibilizadas con colorantes no cuentan con ese

mecanismo, debido a que el tamaño de las partículas individuales ( $l_p$ ) es demasiado pequeña para soportar una carga espacial, porque  $l_p \ll L_D$  (Longitud de Debye del material). Zaban [51-52] afirma que, si existe un campo eléctrico en la interface electrolito/semiconductor, pero no por causa de una carga espacial en el semiconductor. En la Figura 3.7 se ilustra su origen, los cationes y la adsorción del colorante en la superficie. Los colorantes normalmente usados son ácidos y liberan protones al unirse. Dichos protones, junto a los otros cationes en el electrolito se convierten en parte de la región de la superficie del ZnO formando un dipolo a través de la capa de Helmholtz ( $\Delta\phi$ ) que ayudará a separar las cargas y reducir la recombinación. Normalmente, el orbital molecular desocupado más bajo del colorante (LUMO) está por encima del borde de la banda de conducción (CB) del semiconductor y la diferencia de  $E_{LUMO} - E_{CB}$  presenta una fuerza de conducción entálpica para la inyección del electrón. Similarmente, como el orbital molecular más alto desocupado (HOMO) está debajo del  $E_{redox}$  del yoduro/triyoduro, éste presenta una fuerza de conducción para la inyección de los huecos hacia el electrolito. Ésta separa las cargas y es el mejor mecanismo para la separación de cargas en DSSC.



**Figura 3.7** Descripción esquemática de la distribución de carga cercana a la superficie del ZnO, mostrando el campo eléctrico desde la superficie hacia el electrolito, debido al catión adsorbido en la superficie del ZnO. Los protones en el ZnO provienen de los grupos carboxílico del colorante [47].

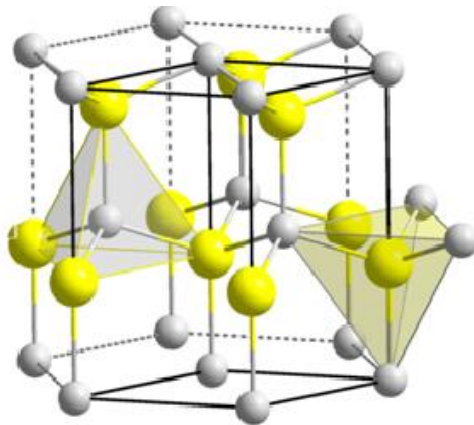
### 3.5 Semiconductor ZnO

El ZnO tiene un inmenso potencial de aplicación debido a las diferentes propiedades físicas que posee, tiene un ancho de banda prohibida de 3.2 eV a temperatura ambiente y una gran energía de enlace de los excitones de 60 meV. En la nueva era de la nanotecnología, su potencialidad es amplia y abarca un vasto campo de la nanoelectrónica y óptica acústica. También se utilizan para la construcción de detectores UV, fotocatalizadores, diodos laser y LEDs.

#### 3.5.1 Estructura cristalina de ZnO

El ZnO está clasificado como un óxido cerámico perteneciente a la familia II – VI, posee una diferencia de electronegatividades entre los cationes  $Zn^{+2}$  y aniones  $O^{-2}$ , lo cual produce una

ionicidad en su enlace, propiedad que los hace uno de los compuestos más iónicos de su clase [53]. Esta propiedad electrostática provoca fuerte repulsión entre sus nubes de carga haciendo que su estructura cristalina sea más estable. El orden cristalino de este material es hexagonal tipo wurtzita. Ésta estructura está compuesta de 4 átomos de oxígeno por cada átomo de zinc, y los átomos se encuentran lo suficientemente alejados para compensar la repulsión electrostática. El ordenamiento se muestra en la Figura 3.8:



**Figura 3.8** Modelo de estructura de ZnO (wurtzite, esfera amarilla: zinc)[54].

La estructura cristalina está compuesta por la combinación alternada de planos de átomos de oxígeno y de plano de átomos de zinc que se apilan a lo largo del eje c, con una distancia de separación de entre éstos de  $0.38c$ , siendo c el parámetro de red. Los parámetros de red para el ZnO, en condiciones normales de presión y temperatura son:  $a=3.253$  Å y  $c= 5.213$  Å [55].

### 3.6 Estructura cristalina de $Al_2O_3$

Para mejorar la eficiencia de la celda, se modificará el electrodo de trabajo (ZnO), con una fina capa de  $Al_2O_3$ . La estructura cristalina del  $Al_2O_3$  se muestra en la Figura 3.9.

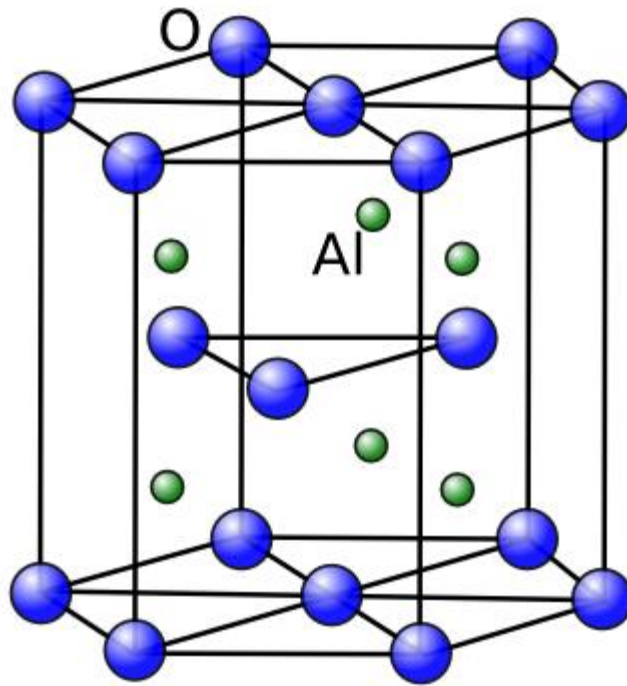
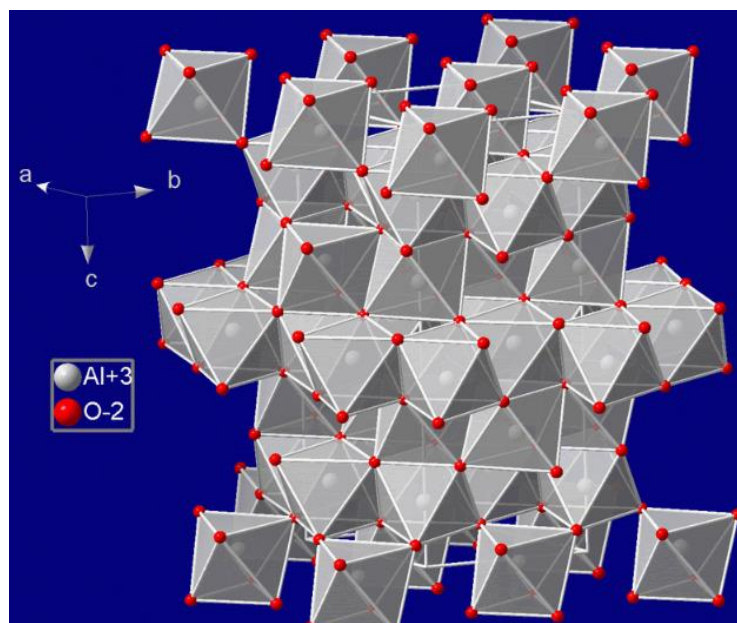


Figura 3.9 Estructura cristalina de  $Al_2O_3$  [56].

Cuando se presentan como cristal, la estructura es formada alternadamente por átomos de oxígeno y aluminio (un átomo de aluminio es rodeado por 6 de oxígeno como se observa en la Figura 3.10) formando un octaedro regular donde los átomos de aluminio ocupan los huecos octaédricos. Tiene una amplia banda prohibida de 8,5eV.



**Figura 3.10** Estructura tipo corindón (denominación así por su parecido al rubi). Los átomos de oxígeno forman un empaquetado hexagonal y los átomos de aluminio están rodeados por 6 átomos de oxígeno en coordinación octaédrica que no es perfecta (sólo dos de cada tres posiciones octaédricas son ocupadas) [57].



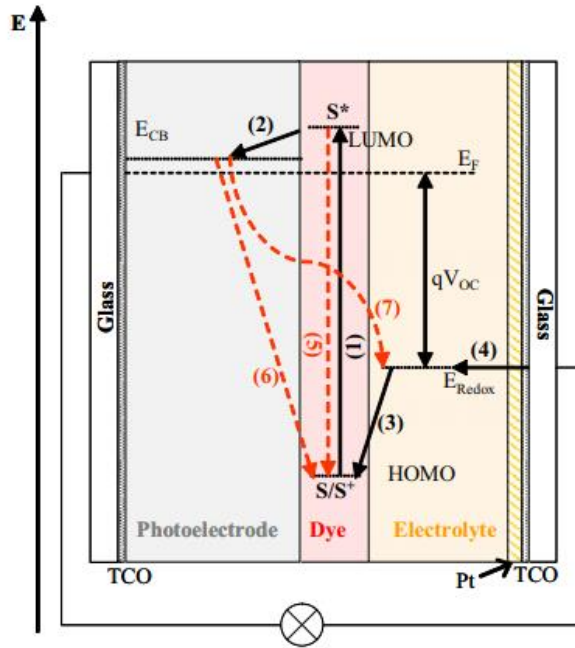
### 3-7 Modelo DSSC

Una celda DSSC se rige en gran parte por las relativas tasas cinéticas de varios pasos de transferencia de carga. Por lo tanto, es muy importante entender todos los procesos electrónicos que ocurren en el nivel de nanopartículas, así como la dinámica de separación de carga y transporte de carga en la interfaz metal/óxido. La Figura 3.11 ilustra la secuencia de transferencia de electrones y procesos de transporte de carga, que son las bases del modo de funcionamiento de la celda DSSC y además las diferentes recombinaciones posibles:



Dado que en las celdas DSSC, la función de absorción de luz es separada del transporte de carga, el colorante debe tener un amplio espectro de absorción para capturar la máxima radiación solar posible. El estado excitado energético del colorante debería estar por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor para garantizar la inyección rápida del electrón antes que pueda volver a su estado fundamental (ecuación 3.10)). Por otra parte, el colorante oxidado debe tener un potencial más positivo que la pareja redox en el electrolito. Por lo tanto, la regeneración del colorante por el electrolito redox debe ser extremadamente rápido para evitar la recombinación de los electrones inyectados con el colorante oxidado (ecuación 3.11) ya que se oxidó al inyectar el electrón en la banda de conducción del ZnO.

Por otra parte, el electrolito conduce cargas positivas (huecos) al contraelectrodo, donde la pareja redox se regenera sólo, en consecuencia, varias condiciones deben ser cumplidas: Como el potencial de circuito abierto del sistema corresponde a la diferencia entre el potencial redox del electrolito y el nivel de Fermi del ZnO, el potencial redox debe ser lo más positivo posible para garantizar altos fotovoltajes. La sobretensión (overvoltage) producido por la reducción de las especies en el contraelectrodo debería ser pequeño, ya que representa una pérdida en la tensión de la celda. Además, para superar el problema relacionado con la lenta reacción de transferencia de carga en el contraelectrodo se debe utilizar un catalizador a base de platino (ecuación 3.12) [58].



**Figura 3.11** Diagrama de operación de una celda DSSC. La fototensión es debido a: (1) Excitación del electrón; 2) Inyección desde el estado LUMO a la banda de conducción del ZnO; 3) Regeneración del colorante y 4) Reducción del triyoduro a yoduro en el contraelectrodo. Las flechas discontinuas representan las rutas de pérdida de eficiencia: (5) Decaimiento del estado excitado al fundamental; (6) Recombinación de los electrones inyectados con el colorante oxidado y (7) Recombinación de los electrones inyectados con el ion triyoduro. El voltaje  $V_{OC}$  del sistema se obtiene por la diferencia entre el nivel de Fermi,  $E_F$  del ZnO y la energía del redox del electrolito,  $E_{Redox}$  [59-60].

La Figura 3.12 muestra un esquema del DSSC. El fotoánodo consiste de una estructura nanocristalina homogénea de ZnO con espesor  $L$  y porosidad  $e_p$ , donde la monocapa de un colorante es adsorbido e interpenetrado por un mediador redox  $I^- / I_3^-$ . Esta estructura es depositada sobre un sustrato (TCO), lo cual define la interface TCO/ZnO en  $x=0$ . Esta interface es modelada como un contacto ideal óhmico. La interface electrolito/TCO platinado en  $x=L$  es descrita por la ecuación de Butler-Volmer. Por simplicidad, el contacto entre el electrolito y las áreas libres del platino no se toma en cuenta ya que la resistencia a la transferencia de carga es relativamente baja [59].

Las cargas móviles consideradas en el modelo son los electrones ( $e^-$ ) y los cationes con carga positiva  $h^+$  (huecos). Asumiendo que la celda es irradiada perpendicularmente al fotoelectrodo y que los electrones son inyectados solamente desde el colorante excitado y además que cada fotón adsorbido inyecta un electrón hacia la banda de conducción del ZnO.

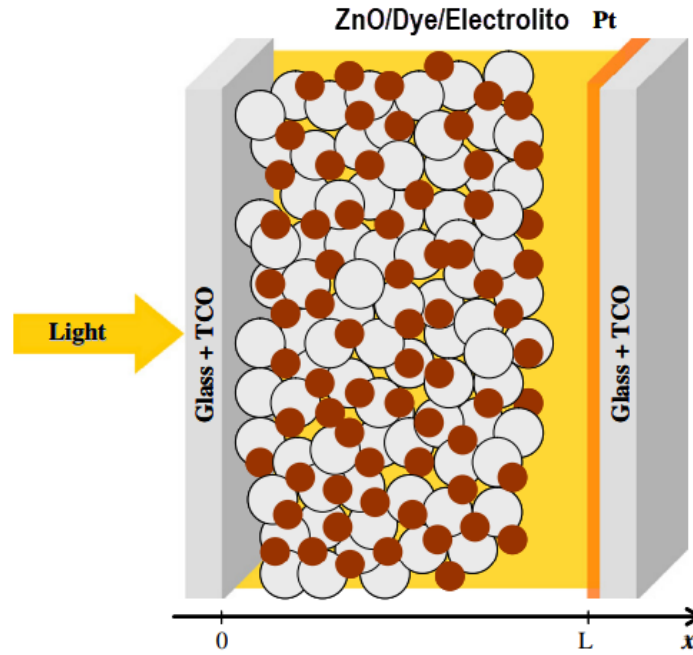


Figura 3.12 Esquema del modelo DSSC. Las nanopartículas de ZnO que forman la película mesoscópica son cubiertas con moléculas de colorante que absorben la luz. El volumen libre entre  $x=0$  (Interfaz TCO/ZnO) y  $x=L$  (Interfaz electrolito/platino) es llenado con electrolito yoduro/triyoduro. [60].

En ésta tesis se considera solamente la vía de pérdida del electrón de la ecuación (3.12), es decir, la recombinación con el triyoduro ( $I_3^-$ ). Las otras 2 ecuaciones (3.10) y (3.11) no son tomados en cuenta por considerar que sus constantes de velocidades son demasiadas pequeñas [61] [10].

Además, asumimos que la concentración de iones  $I^-$  es suficientemente grande para asegurar que la regeneración del colorante sea muy rápida. Consideramos también que la recombinación del electrón de la banda de conducción del ZnO con los iones triyoduro en el electrolito [62-63]. Es necesario agregar que el transporte dentro del semiconductor es vía difusión ya que las partículas del ZnO son demasiado pequeñas para generar el gradiente de potencial eléctrico significativo [64].

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, proponemos un modelo para celdas DSSC tomando las ecuaciones de continuidad y transporte para las especies móviles en condiciones inestables e isotérmicas:

$$-\frac{dj_i}{dx} + G_i(x) - R_i(x) = \frac{dn_i}{dt}, \quad i = e^-, I_3^- \text{ y } I^- \quad (3.13)$$

El primer término de la izquierda de la ecuación representa el flujo de carga. El segundo y tercer término son las velocidades de generación y recombinación de  $i$  respectivamente. Ambas reacciones son caracterizadas por un tiempo constante ( $\tau = RC$ ). El término de la derecha de la ecuación corresponde al historial de carga del portador.

### 3.7.1 Transporte de electrones

Como se describió anteriormente, se ha considerado el transporte de electrones por difusión dentro de la película de ZnO hacia el sustrato conductor transparente. La ecuación (3.14) relaciona el flujo de electrones,  $j_{e^-}$ , en una posición  $x$  con el gradiente de la concentración de electrones ( $n_{e^-}$ ) a través de la capa ZnO por medio del coeficiente de difusión del electrón,  $D_{e^-}$  (ley de Fick) [65]:

$$j_{e^-} = -D_{e^-} \cdot \frac{dn_{e^-}}{dx} \quad (3.14)$$

La absorción de cada fotón da como resultado una inyección de un electrón en la banda de conducción del ZnO y la consecuente oxidación de  $I^-$  a  $I_3^-$ . El término de generación del electrón ( $G_i(x)$ ) de la ecuación (3.15) es dado por la ley de Beer-Lambert, que relaciona la absorción de la luz con las propiedades del material atravesado:

$$G_{e^-} = n_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-(\lambda)x} \quad (3.15)$$

El coeficiente de absorción del colorante es dependiente de la longitud de onda,  $\alpha(\lambda)$ , es una función de su sección transversal óptica y de la densidad de las moléculas activas del colorante adsorbidas en la superficie del ZnO. El modelo propuesto considera una distribución uniforme de las moléculas del colorante en la película del ZnO. El flujo de fotones incidentes  $I_0$  es corregido por pérdidas de reflexión del vidrio TCO y puede ser cambiado de acuerdo a la intensidad de radiación incidente,  $n_{inj}$  es la eficiencia de inyección del electrón.

La recombinación de electrones con el triyoduro sigue una relación de primer orden:

$$K_{e^-} = \frac{1}{\tau_{e^-}} \quad (3.16)$$

$$R_{e^-} = \frac{n_{e^-}(x,t) - n_{eq}}{\tau_{e^-}} \quad (3.17)$$

La densidad de equilibrio en la oscuridad  $n_{eq}$  correspondiente al emparejamiento entre nivel de Fermi en el ZnO y el potencial redox está dado por:

$$n_{eq} = N_{CB} \exp \left[ -\frac{(E_{CB} - E_{Redox})}{k_B T} \right] \quad (3.18)$$

Reuniendo todas estas consideraciones, la ecuación de la continuidad se convierte en:

$$D_{e^-} \frac{\delta^2 n_{e^-}(x,t)}{\delta x^2} + n_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-(\lambda)x} - \frac{n_{e^-}(x,t) - n_{eq}}{\tau_{e^-}} = \frac{\delta n_{e^-}(x,t)}{\delta t} \quad (3.19)$$

#### 3.7.1.1 Condiciones iniciales

Considerando que para  $t=0$  la celda en condiciones de equilibrio en la oscuridad:

$$t=0; \quad n_{e^-}(x,t) = n_{eq} \quad (3.20)$$

#### 3.7.1.2 Condiciones de frontera

Si se aplica una diferencia de potencial externa a la celda, se establece una concentración

específica de electrones en el contacto entre el semiconductor nanoporoso (ZnO) y el sustrato conductor (TCO), es decir en  $x=0$ . Además, si el voltaje cae y la banda flexiona (band bending) en el interfaz (Figura 3.13) no se toma en cuenta [66] y se puede considerar como una simple resistencia óhmica para definir la resistencia de transferencia de electrones en la interfaz TCO/ZnO. En ésta interfaz determinamos que la densidad de corriente en  $x=0^-$  es  $j_e^{0^-}$  es igual a la densidad de corriente en  $x=0^+$  es  $j_e^{0^+}$ :

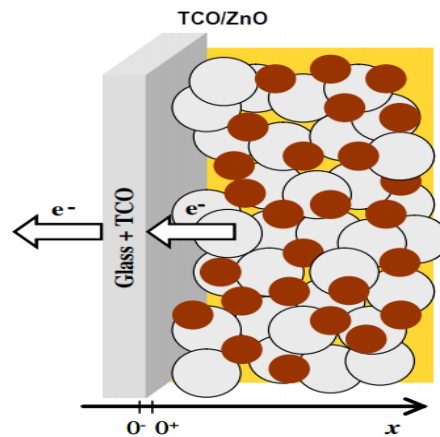
$$j_e^{0^-} = j_e^{0^+} \quad (3.21)$$

Donde

$$j_e^{0^-} = j_{cell} \quad (3.22)$$

y

$$j_e^{0^+} = -qD_{e^-} \left. \frac{dn_{e^-}}{dx} \right|_{x=0^+} \quad (3.23)$$



**Figura 3.13** Detalle del interfaz TCO/ZnO ( $x=0$ ), mostrando el transporte de electrones hacia el recubrimiento TCO y, en consecuencia, hacia el circuito exterior. En  $x=0^+$  se refiere a la superficie cercana al semiconductor; y  $x=0^-$  refiere a la superficie externa de la capa TCO. [60].

La densidad de corriente que fluye a través de  $x=0^+$  es debido a los electrones que se filtraron a través del semiconductor (ecuación 3.23), el cual, en condiciones de estado estacionario, corresponde a la densidad de corriente neta,  $j_{cell}$ , generada bajo operación de la celda.

En  $x=L$  no existe electrones que fluyan desde el electrolito hacia el contraelectrodo platinado. La presencia de una capa de electrolito, en contacto con el cátodo, cuyo espesor se especifica mediante el espaciador utilizado para sellar la celda, asegura que no exista contacto entre el ZnO y el contraelectrodo. Los electrones son entonces reflejados y difundidos en las capas internas de la película de ZnO [60]. La condición de frontera correspondiente puede escribirse de la siguiente manera:

$$x=L, \quad \frac{\delta n_{e^-}(L,t)}{\delta t} = 0 \quad (3.24)$$

### 3.7.2 Especies Redox

La oxidación del ion yoduro, así como la reducción del triyoduro, se producen en el electrolito

presente entre las nanopartículas de ZnO. Tomando en cuenta la estequiometría de las ecuaciones (3.7) y (3.8), los términos de generación y recombinación de las especies triyoduro y yoduro debe ser afectada por los correspondientes coeficientes, 1/2 y -3/2 respectivamente:

$$D_{I_3^-} \frac{\delta^2 n_{I_3^-}(x,t)}{\delta x^2} + \frac{1}{2\epsilon_p} \left[ n_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} - \frac{n_{e^-}(x,t) - n_{eq}}{\tau_{e^-}} - \frac{\delta n_{e^-}(x,t)}{\delta t} \right] = \frac{\delta n_{I_3^-}(x,t)}{\delta t} \quad (3.25)$$

$$D_{I^-} \frac{\delta^2 n_{I^-}(x,t)}{\delta x^2} - \frac{3}{2\epsilon_p} \left[ n_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} - \frac{n_{e^-}(x,t) - n_{eq}}{\tau_{e^-}} - \frac{\delta n_{e^-}(x,t)}{\delta t} \right] = \frac{\delta n_{I^-}(x,t)}{\delta t} \quad (3.26)$$

En estado inestable, los electrones acumulados no participan en las reacciones redox y por lo tanto debe ser descontado del término de generación de iones:

$$n_{inj} \alpha(\lambda) I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} - \frac{\delta n_{e^-}(x,t)}{\delta t}$$

### 3.7.2.1 Condiciones Iniciales

Al instante t=0, las concentraciones iniciales de las especies en el electrolito son asumidos:

$$t=0; \quad n_{I_3^-}(x, 0) = n_{I_3^-}^{inic}; \quad n_{I^-}(x, 0) = n_{I^-}^{inic} \quad (3.27)$$

### 3.7.2.2 Condiciones de frontera

En la interfaz TCO/ZnO solamente los electrones fotoinyectados son capaces de fluir. El flujo neto de  $I^-$  y  $I_3^-$  es cero:

$$x=0; \quad \frac{\delta n_{I_3^-}(0,t)}{\delta x} = 0; \quad \frac{\delta n_{I^-}(0,t)}{\delta x} = 0 \quad (3.28)$$

La cantidad total de las especies redox contenidas en los nanoporos del ZnO permanecen constantes durante la operación del DSSC. Puede describirse como:

$$x=L; \quad \int_0^L n_{I_3^-}(x) dx = n_{I_3^-}^{init} L; \quad \int_0^L n_{I^-}(x) dx = n_{I^-}^{init} L \quad (3.29)$$

### 3.7.2.3 Contacto electrolito/contraelectrodo platinado: Ecuación Butler-Volmer

Para las tres especies cargadas,  $e^-$ ,  $I_3^-$ , e  $I^-$ , las condiciones iniciales y de frontera, las ecuaciones (3.20), (3.21), (3.24), (3.27), (3.28) y (3.29), son necesarias para integrar las tres ecuaciones diferenciales no lineales, Ecuaciones (3.19), (3.25) y (3.26). Sin embargo, se requiere información adicional en x=0. De hecho, la densidad de corriente neta  $j_{cell}$  en esta interfaz debe ser conocida. Asumiendo que no hay resistencias en el circuito externo,  $j_{cell}$  es igual a la densidad de corriente que se devuelve a la celda a través del contraelectrodo. Aquí, los electrones toman parte en la reacción redox yoduro/triyoduro catalizada por la capa de platino recubierta en el TCO. En consecuencia, la interfaz electrolito/platinado del TCO debe ser tratado como una semicelda electroquímica [66]. Por lo tanto, con el enfoque de Butler-Volmer podemos describir la cinética electroquímica:

$$j_{cell} = j_0 \left[ \frac{n_{I_3^-}(L) e^{\frac{\beta q n_{pt}}{k_B T}}}{n_{I_3^{oc}}(L)} - \frac{n_{I^-}(L) e^{\frac{-(1-\beta) q n_{pt}}{k_B T}}}{n_{I^{oc}}(L)} \right] \quad (3.30)$$

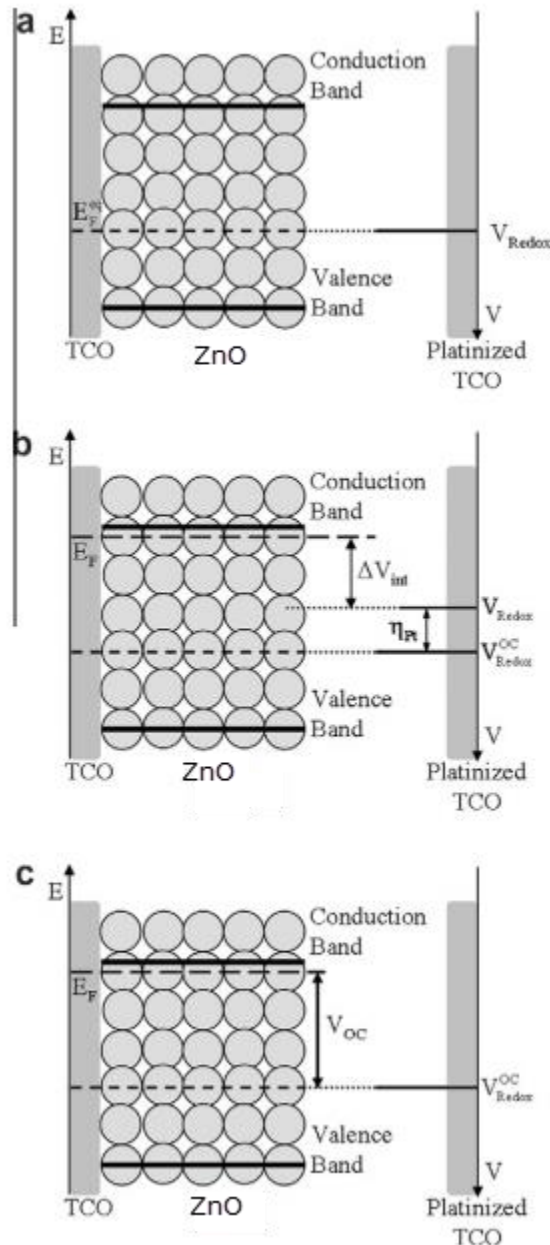
La ecuación (3.30) establece que la corriente generada por la reacción electroquímica en  $x=L$  aumenta exponencialmente con la activación del sobrevoltaje  $n_{pt}$ . Es importante mencionar que el sobrevoltaje es el voltaje perdido o sacrificado para superar la barrera de activación de energía. Si la densidad de corriente es cero, correspondiente a una condición de circuito abierto, la ecuación (3.30) se reduce a la ecuación de Nernst. En este caso, las concentraciones de yoduro y triyoduro bajo condiciones de circuito abierto pueden ser calculadas.

El único valor que es desconocido es el sobrevoltaje en la capa de platino  $n_{pt}$ . Para determinar éste sobrevoltaje es importante entender el comportamiento de la celda en el equilibrio en la oscuridad, bajo iluminación ( $\Delta V_{int} < V_{oc}$ ), siendo  $\Delta V_{int}$  voltaje interno de la celda y en condiciones de circuito abierto ( $\Delta V_{int} = V_{oc}$ ).

En el escenario de oscuridad y equilibrio, el nivel de Fermi iguala a la energía redox del electrolito:  $E_F^{eq} = E_{Redox}$ . La variación de la carga externa aplicada,  $\Delta V_{int} = (E_F - E_{Redox})/q$ , causa un desplazamiento del nivel de Fermi en el interior de la nanoestructura del ZnO desde valor de equilibrio hacia el nivel de la banda de conducción. Esta diferencia de potencial alcanza su valor máximo en condiciones de circuito abierto, cuando no existe sobrevoltaje en el electrodo de platino (sin carga externa):  $\Delta V_{int} = V_{oc}$ .

El voltaje interno de una celda DSSC es definido como la diferencia en potenciales electroquímicos entre los límites en  $x=0$  y  $x=L$ . Teniendo en cuenta las suposiciones del presente modelo relativo a la interfaz TCO/ZnO, el respectivo potencial electroquímico se supone que es continuo y es igual al nivel de Fermi en  $x=0$ . Por otro lado, los potenciales del contraelectrodo platinado en  $x=L$  iguala la energía redox del electrolito. El valor del voltaje interno puede ser calculado como:

$$\Delta V_{int} = [E_F(x=0) - E_{redox}]/q \quad (3.31)$$



**Figura 3.14** Esquema de los diagramas de los niveles de energía de las interfaces TCO/ZnO y electrolito/TCO platinado bajo diferentes condiciones de operación: a) en equilibrio y oscuridad; b) bajo iluminación y voltaje de bias aplicado menor que  $V_{oc}$ ; c) bajo iluminación a circuito abierto [60].

De acuerdo con la teoría de los semiconductores, la energía del nivel de Fermi está relacionado con la densidad espacial de electrones:

$$E_F(x=0) = E_{CB} + k_B T \ln \frac{n_{e^-}(x=0)}{N_{CB}} \quad (3.33)$$

Observando la Figura 3.13, la energía del redox de electrolito tiene dos contribuciones: energía del redox bajo la condición de circuito abierto y el sobrevoltage.

Considerando lo anterior y la ecuación de Nernst para definir el  $E_{Redox}^{OC}$ , ecuación (3.33) y



(3.34) pueden ser escritas:

$$E_{Redox} = E_{Redox}^{OC} + q n_{Pt} \quad (3.33)$$

$$E_{Redox}^{OC} = E_{Redox}^0 - \frac{K_B T}{2} \ln \frac{n_{I_3^{OC}}(L)}{[n_{I^-}^{OC}(L)]^3} \quad (3.34)$$

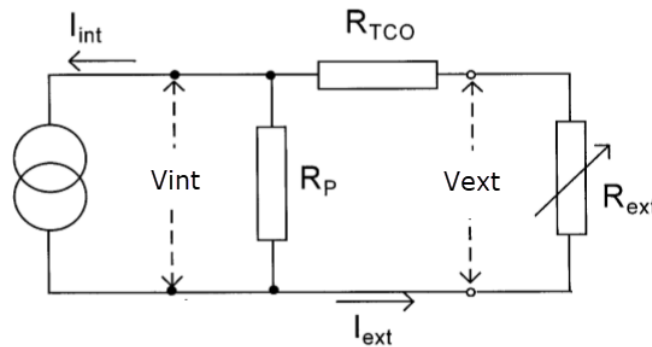
Sustituyendo estas dos ecuaciones en la ecuación (3.31) y resolviendo para  $n_{Pt}$ :

$$n_{Pt} = \frac{1}{q} (E_{CB} - E_{Redox}^0) + \frac{K_B T}{2q} \ln \frac{n_{I_3^{OC}}(L)}{[n_{I^-}^{OC}(L)]^3} + \frac{K_B T}{q} \ln \frac{n_{e^-}(x=0)}{N_{CB}} - \Delta V_{int} \quad (3.35)$$

La ecuación (3.35) debería ser incluida en la ecuación Butler-Volmer (ecuación 3.30). Analizando las ecuaciones (3.22) y (3.35) se puede concluir que el flujo de electrones en  $x=0$ , y consecuentemente la concentración de electrones son una función del voltaje interno de la celda.

Es necesario mencionar que, hasta este punto, el modelo no tiene en cuenta los factores externos tales como las resistencias que deben considerarse para los sistemas reales. Ferber [66] propuso un sistema análogo eléctrico capaz de describir resistencias eléctricas externas tales como  $R_{TCO}$  y resistencia shunt ( $R_p$ ). Una correlación entre los voltajes interno y externo puede ser establecido aplicando las leyes de Kirchhoff y Ohm [66]. La resistencia externa  $R_{TCO}$  es debido a las capas de TCO que se necesitan para extraer la fotocorriente. También podría haber resistencias shunt debido a fugas internas por el contacto del ZnO con el electrodo platinado o por la reducción del triyoduro en la capa TCO al no estar completamente cubierto de ZnO. El circuito equivalente que se muestra en la figura 3.14 es usado para determinar la corriente  $I_{int}$ , que se puede determinar por la densidad de corriente en  $x=0$  de área A:

$$I_{int} = A j_{cell}(0) \quad (3.36)$$



**Figura 3.15** Circuito equivalente usado para modelar una celda dscc.  $R_{TCO}$  es una resistencia serie debido a las capas del TCO,  $R_p$  es la resistencia que resume las fugas internas en la celda. La resistencia externa  $R_{ext}$  representa la carga [66].

La corriente externa  $I_{ext}$  es obtenida de  $I_{int}$ , de acuerdo a la ley de Kirchhoff tenemos:

$$I_{ext} = \left( \frac{R_p}{R_{ext} + R_{TCO} + R_p} \right) I_{int} \quad (3.37)$$

Donde  $R_{ext}$  es la resistencia de carga externa,  $R_p$  es la resistencia shunt. El voltaje interno iguala a la caída del voltaje a través del TCO y la resistencia externa. Entonces con las ecuaciones (3.36) y (3.37) tenemos:

$$V_{int} = (R_{TCO} + R_{ext}) I_{ext} = \left( \frac{(R_{TCO} + R_{ext}) R_p}{(R_{TCO} + R_{ext} + R_p)} \right) A j_{cell}(0). \quad (3.38)$$

$$V_{ext} = R_{ext} \left( \frac{R_p}{R_{ext} + R_{TCO} + R_p} \right) A j_{cell}(0). \quad (3.39)$$

## CAPÍTULO IV

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo describiremos la preparación y la técnica experimental que han sido usados para la caracterización de los electrodos y de las celdas solares.

Primeramente, se obtiene las nanopartículas de ZnO mediante el proceso sol gel. Para la síntesis del ZnO se forma una solución acuosa de nitrato de Zinc hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a 0.1M y TEA (trietilaminas:  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ ) a 0.1M, en un frasco cerrado depositamos la solución y se lleva a un proceso térmico a 100 °C durante 24 h, posteriormente se decanta y se lava con agua destilada [67]. Para la obtención del polvo de ZnO se hace nuevamente un tratamiento térmico por 8 h a 60 °C. La pasta final se obtiene combinando 1 g de ZnO por cada 2 g de agua.

#### 4.1 Preparación del electrodo.

Los electrodos de las celdas solares sensibilizadas con colorantes han sido preparados por dos métodos:

##### 4.1.1 Método I.

Las películas nanoestructuradas de ZnO modificadas por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se prepararon por el siguiente método. En una solución acuosa de ZnO, producido previamente y explicado en párrafo anterior, se le agrega diferentes cantidades de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  con el fin de obtener diferentes cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la película final. Se ha propuesto que los porcentajes de peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto al ZnO varíen entre 1 y 3%. También se ha preparado películas de ZnO puras para usarla como referencia. La suspensión fue agitada magnéticamente por 24 h y luego se depositó por el método del doctor blading en un sustrato conductor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) en un área cuadrada de 0.25 cm<sup>2</sup> formada por una cinta mágica. Se dejó secar a temperatura ambiente por 2 h y luego el electrodo de trabajo fue tratado térmicamente a 380 °C durante 45 minutos.

#### **4.1.2 Método II.**

En éste caso se crea una primera película de ZnO por el método del doctor blading y posteriormente sumergirlo en una solución precursora de aluminio formada por el precursor  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y agua destilada (5mM y 20 mM) para obtener una segunda película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , previo tratamiento térmico a 120° C durante 10 minutos.

#### **4.2 Preparación de la celda solar**

Los electrodos fueron sensibilizados con colorante sumergiendo el sustrato con la película depositada por 15 h en un recipiente con colorante N719 (cis-diisotiocianato-bis (2,2 '-bipiridilo-4, 4'-dicarboxilato) rutenio (II) bis (tetrabutilamonio)) a 0.5mM. El exceso de colorante en la superficie del electrodo fue eliminado con etanol.

Por otro lado, el contraelectrodo se cubre de una película de platino mediante la aplicación de una gota de una solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (ácido cloroplatínico) a 5mM sobre un sustrato conductor y a un tratamiento térmico de 450 °C durante 15 minutos.

#### **4.3 Ensamblaje de la celda solar**

Es importante mencionar que se debe realizar las pruebas correspondientes de eficiencia para elegir que materiales con sus respectivos porcentajes de dopado pueden resultar con un mejor performance, y de acuerdo a ello se realizará el ensamblaje definitivo para hacer luego las caracterizaciones de rigor. Por ahora, el ensamblaje de la celda se hace contactando el electrodo de trabajo con el contraelectrodo, colocando un papel tissue impregnado de electrolito (una o dos gotas) cuyo tamaño debe cubrir por completo el óxido metálico, para luego ser sujetados a presión. En los extremos de los sustratos electrodo y contraelectrodo se deposita una pintura de plata para obtener un mejor contacto.

#### **4.4 Técnicas experimentales**

Se presentan las diferentes técnicas que se usarán en la caracterización de los electrodos y las celdas solares:

##### **4.4.1 Técnicas de caracterización del electrodo de trabajo:**

###### **4.4.1.1 Difracción de rayos X (DRX):**

Es una técnica que se utiliza para analizar materiales cristalinos. Se emplea una muestra pulverizada o policristalina formada por muchas partículas diminutas y orientadas al azar, que se exponen a una radiación de rayos X monocromática. Como cada partícula de polvo es un

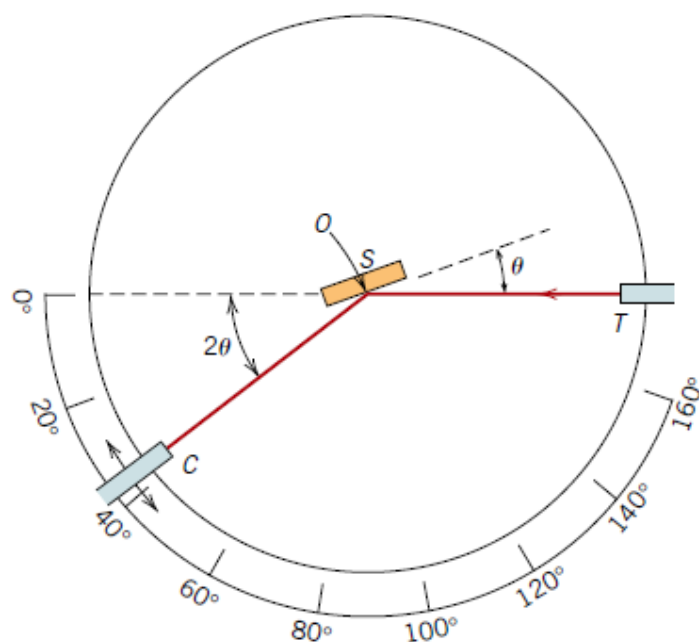
crystal teniendo gran cantidad de ellos y libremente orientados se asegura que algunas partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan las condiciones para la difracción.

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente que son capaces de dispersar la onda y están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda. Cuando los rayos X inciden sobre una muestra, parte de éste haz se dispersa en diferentes direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto, éstas ondas interfieren en forma constructiva o destructiva, dependiendo de la distribución espacial de los átomos de la muestra. Según la ley de Bragg, la diferencia de camino óptico entre dos rayos que interfieren constructivamente es:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (4.1)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $2\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado,  $d$  es la distancia interplanar y  $n$  es el orden de la difracción.

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre la difracción de las muestras. Sus características son representadas esquemáticamente en la Figura 4.1. La muestra S se ubica en la placa plana de manera que son posibles rotaciones alrededor del eje O marcado en la figura, éste eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos X se genera en el punto T y las intensidades de los haces difractados se detecta con un contador C marcado en la figura. La muestra, la fuente de rayos X y el contador son coplanares [68].

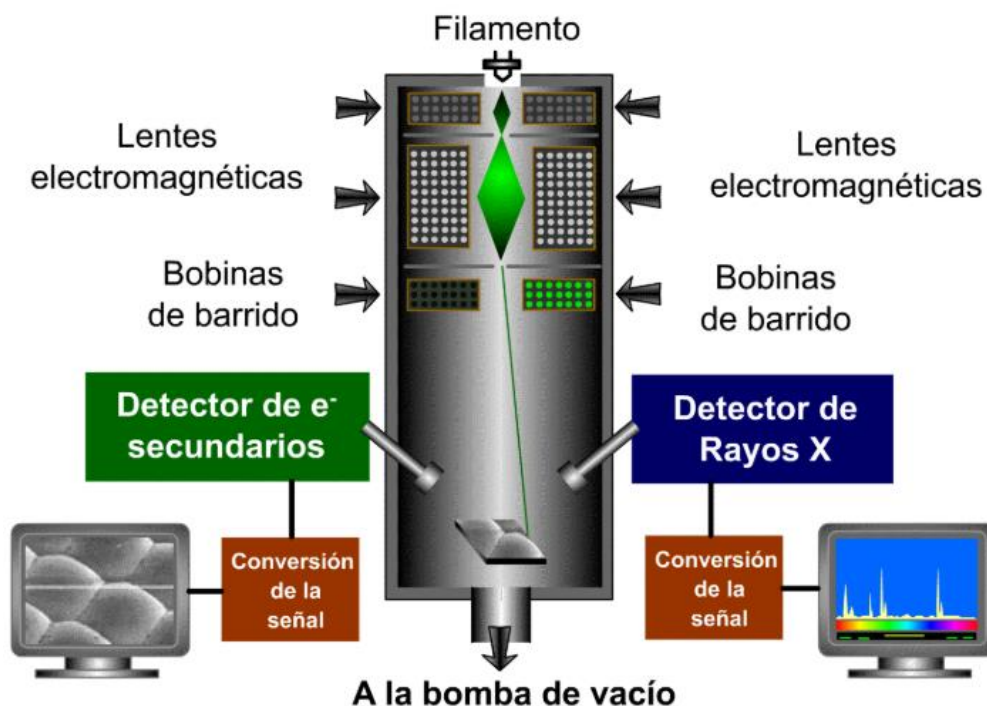


**Figura 4.1** Diagrama esquemático de un difractómetro: T=fuente de rayos X; S=muestra; C=detector y

*O= el eje en el cual la muestra y detector rotan [68].*

#### **4.4.1.2 Microscopía de barrido electrónico (SEM: Scanning Electron Microscopy)**

La principal ventaja de este tipo de microscopía es que alcanza una extraordinaria amplificación de la imagen de la muestra manteniendo un poder de resolución casi mil veces mayor que el óptico. Básicamente su gran poder de amplificación se basa en el haz de electrones (voltaje hasta 50KV entre ánodo y cátodo) que es usada como una fuente de iluminación, los electrones son dirigidos hacia la muestra y los electrones dispersados son los que forman la imagen, que depende de las estructuras atómicas que constituyen la muestra. Es necesario mencionar que se diferencia de los ópticos por que la imagen de un microscopio óptico se debe a la absorción de la luz de las diferentes estructuras de la muestra. En microscopía óptica los lentes son cambiados para desviar la luz, y por ende hace una imagen más grande, mientras que en microscopía electrónica el mismo efecto se consigue con campos magnéticos y los aumentos se producen modificando la intensidad de corriente que se hace pasar por las bobinas provocando un aumento del campo de fuerza y por tanto un desvío mayor o menor del haz de electrones. Los electrones dispersados como no son visibles son conducidos por un lente objetivo a una pantalla o negativo, mostrando una tonalidad clara si los electrones son muy desviados y una tonalidad oscura si no existe dispersión. Ver el esquema de un SEM en la Figura 4.2.



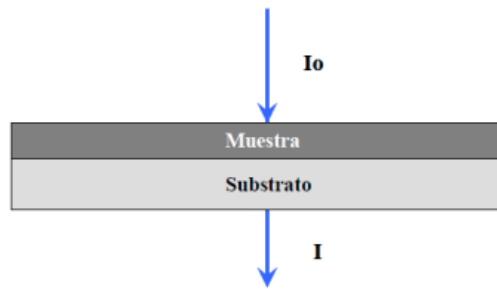
**Figura 4.2** Esquema de funcionamiento de un SEM.

#### 4.4.1.3 Espectroscopia UV Visible.

Ésta técnica nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de los átomos. Las energías asociadas con las transiciones electrónicas son relativamente altas, es decir, mayores que la energía necesaria para lograr la disociación de algunas moléculas. Este tipo de espectroscopia produce la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico base a un estado electrónico excitado. De todo el rango de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula retorna a su estado inicial disipando la energía absorbida. La intensidad de la radiación que absorbe una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, la polaridad en el estado excitado y el sistema de electrones de la molécula. En general, todos los materiales absorben radiación electromagnética en algún intervalo del espectro. El espectro de absorción de un material nos permite identificar la densidad óptica (DO) del mismo, que es una medida de la transmisión de la luz por el material. La absorción de luz a través de un medio material está caracterizada por el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ), el cual describe la atenuación de la intensidad de la luz incidente en el material mediante la ley de Beer-Lambert:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.2)$$

Donde  $I$  es la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra,  $I_0$  la intensidad de la luz que incide sobre la muestra cómo se ilustra en la Figura 4.3, en la que un haz de luz atraviesa una muestra formada por una película delgada depositada sobre un sustrato transparente [14].



**Figura 4.3** Esquema general de un haz de intensidad  $I_0$  que atraviesa una película delgada terminando con una intensidad  $I$  [69].

#### 4.4.1.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

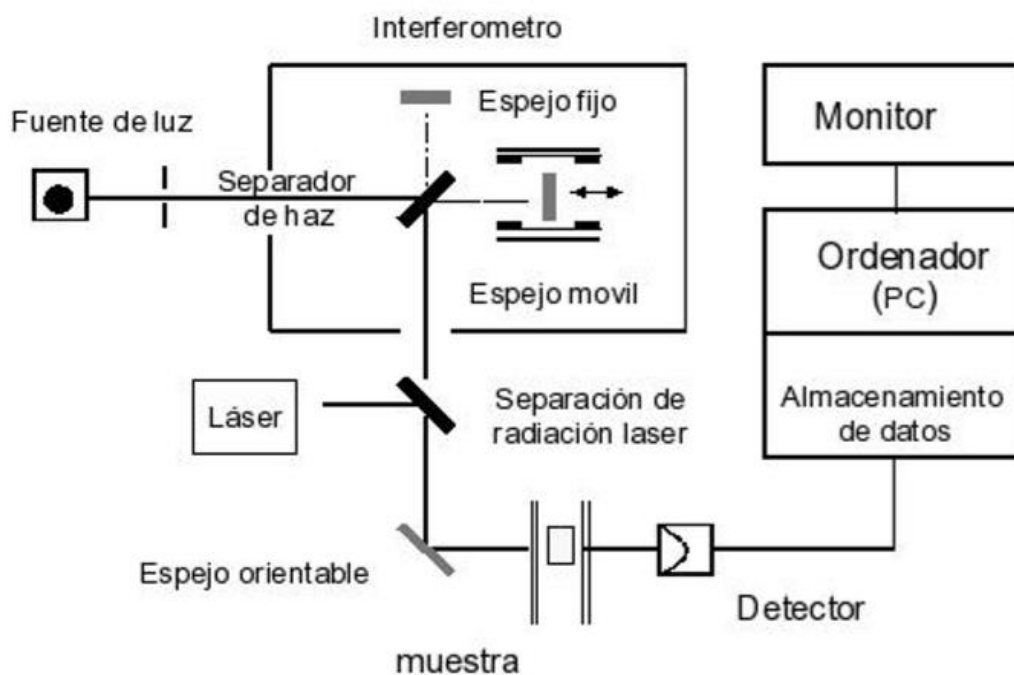
La espectroscopia infrarroja se usa para la identificación y el estudio de los grupos funcionales de las moléculas que componen el material a analizar.

La región infrarroja del espectro electromagnético comprende desde las longitudes de onda de 750 nm a 1000  $\mu\text{m}$ . Casi siempre se utiliza la recíproca de la longitud de onda, el llamado número de onda y se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . Para analizar el proceso de transiciones energéticas de rotación y vibración, se refiere al espectro infrarrojo, a la región fundamental (2,5 a 25  $\mu\text{m}$  ó 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Existen dos requisitos fundamentales para que exista absorción de la radiación infrarroja por la materia: (1) La radiación debe tener la cantidad de energía necesaria para provocar transiciones vibracionales en las moléculas, y esto se cumplirá si la radiación infrarroja corresponde exactamente a una frecuencia fundamental de vibración de una determinada molécula y (2) se debe producir un acoplamiento (o interacción) entre la radiación y la materia. Para ello, la molécula debe experimentar un cambio de momento dipolar cuando se da una vibración fundamental. Si no se produce dicho cambio en el momento dipolar al vibrar la molécula no habrá interacción de la radiación con la molécula a pesar de la compatibilidad energética y tampoco se producirá absorción. Dicha vibración se dice que es inactiva en el infrarrojo. En la actualidad se usan dos tipos de espectrómetros IR que varían en cuanto a su instrumentación. Dichos espectrómetros tienen el mismo fundamento en su funcionamiento: una fuente de luz IR que emite una radiación electromagnética, que disminuye de intensidad al pasar a través de la muestra. Tal disminución depende de la frecuencia y corresponde a las vibraciones moleculares producidas por excitación [14]. La radiación residual es medida por un detector que la transforma electrónicamente en un espectro. El espectrómetro IR por transformada de Fourier (FTIR), está basado en el registro simultáneo de todas las frecuencias del espectro IR por el detector. Esto se logra conseguir, si la luz policromática de la fuente luminosa IR, con la misma intensidad y banda de frecuencia se transforma en un interferograma que es función del tiempo (transformación del dominio de frecuencias al dominio del tiempo).



Después del paso de la radiación, a través de la muestra, se vuelve a convertir el interferograma en un espectro mediante una operación matemática, la transformación de Fourier (regresa al dominio de frecuencia) obteniéndose finalmente el espectro deseado. En el equipo mostrado en la Figura 4.4, la radiación IR se dirige hacia el interferómetro, donde un separador de haz lo divide en dos partes, una mitad hacia el espejo fijo y la otra mitad al espejo móvil. Ambos espejos reflejan la radiación hacia la placa, donde se produce la interferencia (constructiva o destructiva que depende de la posición del espejo móvil) [70]. Como la radiación IR es policromática, el interferograma obtenido es una superposición de los interferogramas individuales. A continuación, la radiación modulada atraviesa la muestra, donde es absorbida en forma selectiva, dependiendo de las vibraciones de excitación de la muestra. El detector registra la luz emergente que llega como interferograma, transformando las señales ópticas en eléctricas y las almacena en un ordenador. Éste convierte la información sobre las frecuencias, contenidas en el interferograma mediante la transformación de Fourier, nuevamente en frecuencia aislada y se obtiene el espectro deseado.



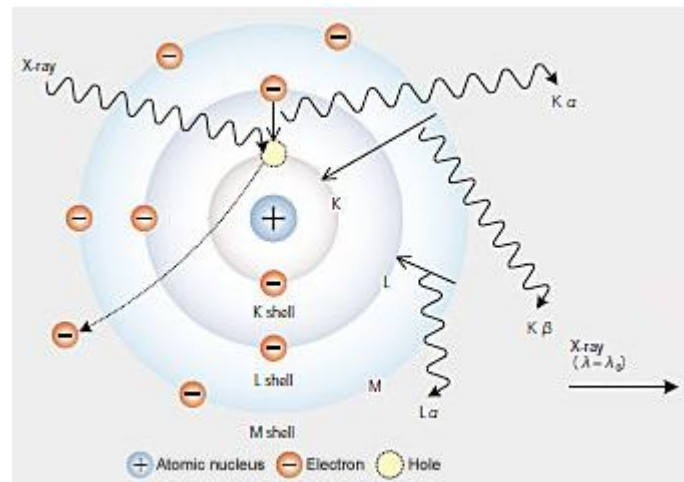
**Figura 4.4** Esquema de un equipo de espectrometría FTIR [70].

#### 4.4.1.5 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS)

La espectroscopia por energía dispersiva permite identificar y semicuantificar los constituyentes químicos de una muestra. Esta unidad está conectada a un microscopio electrónico de barrido.

Cuando un haz de electrones colisiona con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra, remueve un electrón de su posición original, creando una vacancia, ésta es ocupada por un electrón de las capas más externas. La transición de la capa externa

a una interna genera radiación X. Si la transición se produce en las capas cercanas a la interna se llama radiación de tipo K. Si la transición ocurre en las capas más externas a la capa interna, se llama transición de tipo L, M, o N según sea el caso. Para que se originen todas las transiciones, los átomos deben tener electrones suficientes para producir todas las capas necesarias de electrones. La ocupación de las vacancias por electrones de capas más externas es justamente un proceso que es característico a cada tipo de elemento con lo cual se logra identificar [71].



**Figura 4.5** Los rayos X externos producen transiciones de electrones que al ser desplazados producen vacíos que son reemplazados por otro electrón vecino, emitiendo éste rayos X fluorescente cuya longitud de onda y energía son únicas de cada elemento.

#### 4.4.2 Técnicas de caracterización de la celda ensamblada

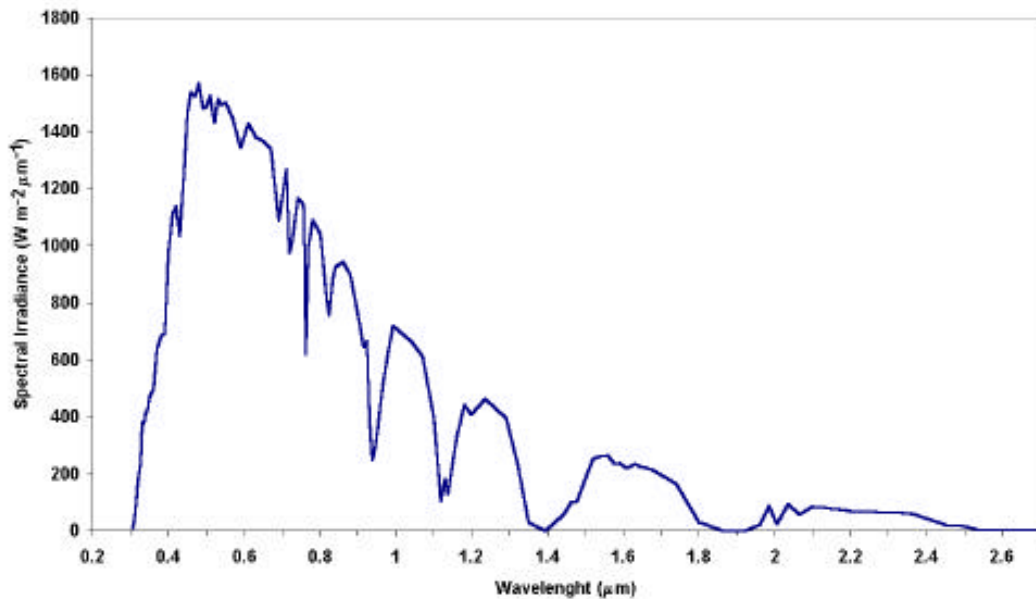
##### 4.4.2.1 Curva Corriente - Voltaje.

Las medidas de corriente y voltaje bajo iluminación de la celda son importantes para determinar la eficiencia de conversión de una celda solar. Una lámpara con una simulación de espectro solar a AM 1.5 es usada para iluminación y calibrada a una intensidad de 1000 W/m<sup>2</sup>. Al incidir en la celda se genera un voltaje entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo generando una corriente que también es medida [48]. El rango del voltaje incluye cuando la corriente es cero (Voltaje de circuito abierto: V<sub>oc</sub>) y cero voltios, cuando la corriente medida se llama corriente de corto circuito. La eficiencia de una celda solar está dada por:

$$n = P_{\max} / P_{\text{in}} \quad (4.3)$$

Donde P<sub>max</sub> es la máxima potencia de salida de la celda solar a una intensidad de iluminación de P<sub>in</sub>.

Es necesario mencionar que  $P_{in}$  (potencia de luz incidente) se puede calcular a partir de la emisión del espectro de la fuente de luz. Un espectro solar estandarizado, AM 1.5, correspondiente a una potencia incidente de  $1000 \text{ W m}^{-2}$  (1 sun), es usado para caracterizar celdas solares. Este espectro corresponde a un día soleado en Estocolmo (Suecia). "AM" es la abreviatura de air mass (masa de aire), entonces AM 1.5 implica que la luz tiene que viajar 1.5 más lejos que la incidencia directa antes de llegar al nivel del suelo. La distribución espectral del espectro de emisión solar AM 1.5 se observa en la Figura 4.6.



**Figura 4.6** Irradiancia solar en condiciones estándar 1.5 AM [47]

Para describir la eficiencia de una celda solar en términos de  $V_{oc}$  y  $I_{sc}$ , un parámetro llamado fill factor (ff) es introducido:

$$ff = \frac{(I.V)_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (4.4)$$

La eficiencia de la celda depende de la temperatura de la celda y la calidad de la iluminación, se debe tener en cuenta la distribución espectral y la intensidad.

#### 4.4.2.2 Voltaje de decaimiento a circuito abierto (OCVD)

Es conocido que la transferencia del electrón juega un rol muy importante en la eficiencia de conversión de energía de la celda solar. El OCVD es una herramienta importante para estudiar el tiempo de vida del electrón de la celda como una función del voltaje ( $V_{oc}$ ); ésta técnica tiene ciertas ventajas tales como de proveer una continua lectura del tiempo de vida del electrón como una función de  $V_{oc}$ , además es una técnica sencilla que permite un tratamiento simple de datos para obtener información sobre el mecanismo de recombinación. Cuando la celda es iluminada a circuito abierto, la densidad de electrones libres ( $n$ ) en el

nanoestructurado semiconductor es afectado por dos procesos: i) La fotogeneración del electrón, que se logra mediante la inyección del electrón desde las moléculas del colorante fotoexcitadas unidas a la superficie de la nanopartícula semiconductor hacia la banda de conducción. ii) La recombinación de los fotoelectrones por la reacción con las especies del electrolito oxidado (se considera la predominante en el proceso de recombinación). Entonces  $n$  se incrementa por la fotogeneración a una tasa de  $G = \alpha_{abs} I_0$ , donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente,  $\alpha_{abs}$  es el coeficiente de absorción de las moléculas del colorante y asumiendo una fotoinyección homogénea, y disminuye por recombinación a razón de  $U(n)$  que depende de la densidad de electrones en el electrodo. El desbalance se puede expresar mediante la siguiente ecuación [72]:

$$\frac{dn}{dt} = -U(n) + \alpha_{abs} I_0 \quad (4.5)$$

Bajo iluminación constante y a circuito abierto la celda alcanza una situación estacionaria donde la densidad del electrón satisface:

$$U(n) = \alpha_{abs} I_0 \quad (4.6)$$

En ésta situación  $V_{oc}$  corresponde al aumento del cuasi nivel de Fermi ( $E_{Fn}$ ) con respecto al valor en la oscuridad ( $E_{FO}$ ) que es igual a la energía redox del electrolito ( $E_{FO} = E_{redox}$ ). Entonces se puede escribir así:

$$V_{oc} = \frac{E_{Fn} - E_{FO}}{e} = \frac{k_B T}{e} \ln \left( \frac{n}{n_0} \right) \quad (4.7)$$

Donde  $k_B T$  es la energía termal,  $e$  es la carga positiva elemental, y  $n_0$  es la concentración en la oscuridad. El punto de partida para la medida del decaimiento del  $V_{oc}$  es de una celda a un estado estable iluminada con una intensidad constante  $I_0$ . La iluminación se interrumpe y se registra  $V_{oc}(t)$  mientras la celda se encuentra a circuito abierto. Durante el decaimiento  $n$  evoluciona desde el estado estacionario inicial hasta el equilibrio oscuro ( $V_{oc}=0$ ) con concentración  $n_0$ . No se toma en cuenta cuando  $V_{oc} < 50$  mV. La ecuación anterior quedaría:

$$\frac{dn}{dt} = -U(n) \quad (4.8)$$

Haciendo una aproximación [72]:

$$\frac{dt}{\tau_n} = - \frac{dn}{n} \quad (4.9)$$

Donde  $\tau_n$  es tiempo de vida del electrón.

Con la ecuación (4.7) se tiene:

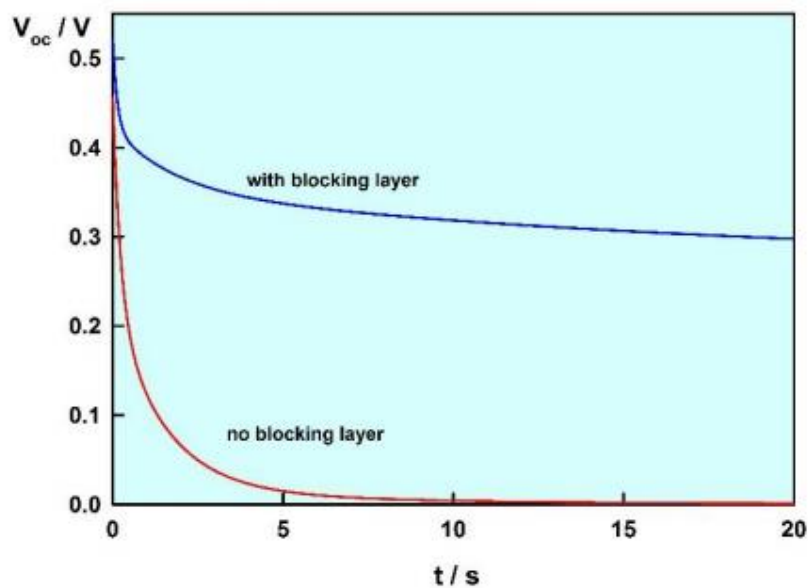
$$\tau_n = \frac{n}{U_n} \quad (4.10)$$

De las ecuaciones (4.6) y (4.7) se obtiene [71]:

$$\tau_n = - \frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (4.11)$$

Por lo tanto el  $\tau_n(V_{oc})$  viene dado por el recíproco de la derivada de la curva de decaimiento del voltaje a circuito abierto, es decir, el tiempo de vida del electrón puede ser extraído desde

la pendiente de la curva (Figura 4.7) de decaimiento del Voc.

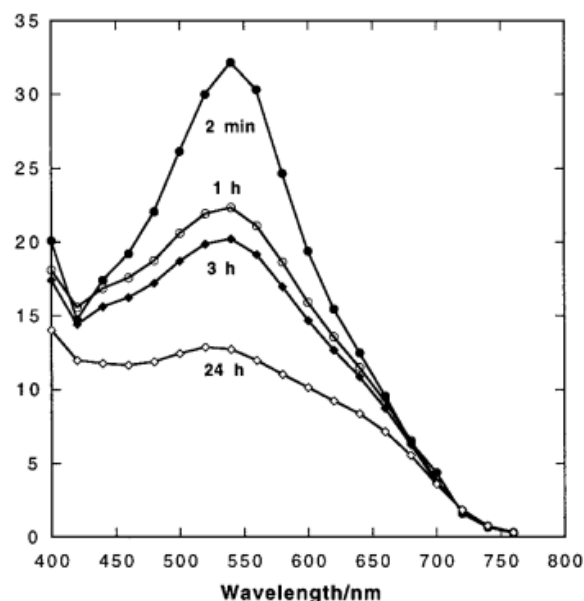


**Figura 4.7** Ejemplo de curvas de voltaje de decaimiento a circuito abierto de una celda solar basada en  $\text{TiO}_2$  con capa de bloqueo (azul) y sin capa de bloqueo (rojo).

#### 4.4.2.3 Eficiencia de conversión de fotón a intensidad de corriente (IPCE)

El IPCE varía de acuerdo a la molécula del colorante y sus respectivas propiedades espectrales cuando se une en el electrodo de trabajo al óxido metálico. Generalmente el IPCE se puede expresar como el producto de las eficiencias de absorción ( $n_{\text{abs}}$ ), inyección ( $n_{\text{inj}}$ ) y colección ( $n_{\text{col}}$ ) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{IPCE} = n_{\text{abs}} n_{\text{inj}} n_{\text{col}} \quad (4.12)$$



**Figura 4.8** IPCE de una celda solar basada en  $\text{ZnO}$  adsorbido con colorante N719 a diferentes tiempos de sensibilización [73].

Los espectros del IPCE de una celda solar sensibilizada con colorante varían de acuerdo al tipo de colorante, así como su concentración, pero, también varía de acuerdo al tiempo de sensibilización. En la figura 4.8 se observa al IPCE del colorante N719 adsorbido al ZnO en diferentes tiempos de sensibilización.

#### 4.4.2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia se ha convertido en una poderosa herramienta para investigar las propiedades de los materiales electrónicos y sistemas electroquímicos. La optimización de las celdas solares es vital y por ello es importante la investigación dedicada a la identificación y descripción de los procesos físicos tales como la inyección, transporte y recombinación de carga que determina y limita la performance de la celda [74]. Con ésta técnica se estudia los sistemas electroquímicos, de fácil medición, pero la interpretación correcta de resultados necesita un modelo adecuado. En el caso de celdas solares sensibilizadas con colorante que presentan en su estructura una red compleja de coloides nanométricos de óxido de zinc (ZnO) depositados en un óxido conductor transparente (TCO) y permeado con un electrolito redox. Esta es la razón porque los modelos de impedancia publicados hasta ahora, para describir el comportamiento de las celdas, son restrictivos a ciertas condiciones de trabajo o aplicado a ciertas partes de la celda [75-76]. La espectroscopia de impedancia electroquímica consiste en una técnica relativamente moderna donde se aplica un potencial alterno a un electrodo en estudio a fin de obtener una información respecto a una interfaz en particular de la celda DSSC [75]. Si se aplica cierto potencial  $V_0$  a un determinado electrodo se espera observar una corriente constante. Si a un electrodo le aplicamos un potencial que varía con el tiempo (t) como la expresión siguiente:

$$V(t) = V_0 \exp(i\omega t) \quad (4.13)$$

En esta expresión (voltaje sinusoidal) la frecuencia angular ( $\omega$ ) se expresa en radianes por segundo, donde  $\omega = 2\pi f$ , siendo f la frecuencia en Hertz. Con dicho voltaje aplicado, la corriente no será constante, también variará mostrando un desplazamiento de fase ( $\theta$ ) con respecto a  $V(t)$  y tendrá la siguiente forma:

$$I(t) = I_0 \exp i(\omega t - \theta) \quad (4.14)$$

La impedancia (Z) queda definida por la siguiente relación (Ley de Ohm):

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) = \frac{V_0}{I_0} \exp ( i\theta ) \quad (4.15)$$

En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionado con las propiedades de dichos

materiales.

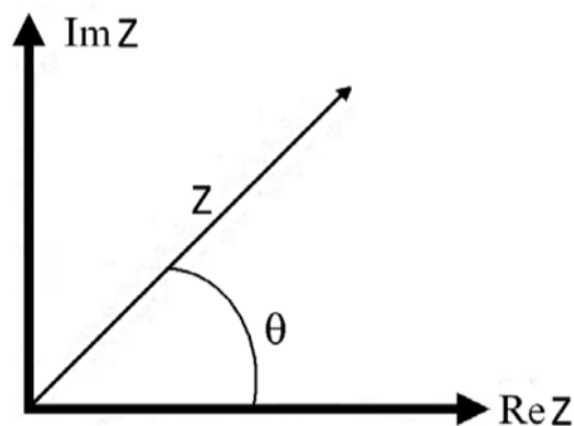
El cual puede ser representado por un número complejo [77]:

$$Z(w) = \text{Re } Z(w) + i \text{Im } Z(w) \quad (4.16)$$

O también:

$$Z(w) = Z'(w) + iZ'' \quad (4.17)$$

Donde  $\text{Re}Z$  ( $Z'$ ) y  $i \text{Im}Z$  ( $Z''$ ) son la parte real e imaginaria de  $Z$  respectivamente. En un plano complejo la impedancia puede representarse en un diagrama de Argand (Figura 4.9) [78-80]



**Figura 4.9** Diagrama de Argand.

El ángulo theta ( $\theta$ ) también denominado desfase se encuentra relacionado con el componente imaginario y real de la impedancia según la siguiente expresión:

$$\theta = \text{arc tan} (\text{Im}Z / \text{Re}Z) \quad (4.18)$$

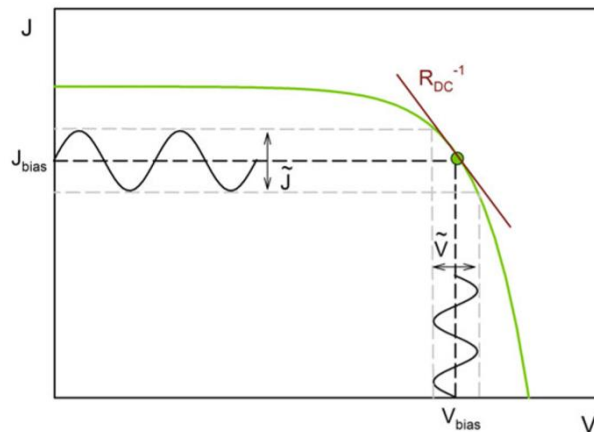
Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- **Diagrama de Nyquist**, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ( $-Z''$ ), frente a la parte real ( $Z'$ ). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene se basa en la forma que adoptan los espectros.
- **Diagramas de Bode**, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log|Z|$ ) y el desfase  $\theta$ , ambos en función de logaritmo de la frecuencia ( $\log w$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminado al comportamiento en función de la frecuencia.

El método de EIS consiste en medir el cociente de la ecuación 4.19 para una señal  $V(\omega)$  que varía a diferentes velocidades angulares. Cuando la velocidad  $\omega$ , es muy lenta, estamos cerca de condiciones de estado estacionario ( $\omega \cong 0$ ) y obtendremos la resistencia en corriente continua ( $R_{dc}$ ) en una celda de área  $A$  como indica [81]:

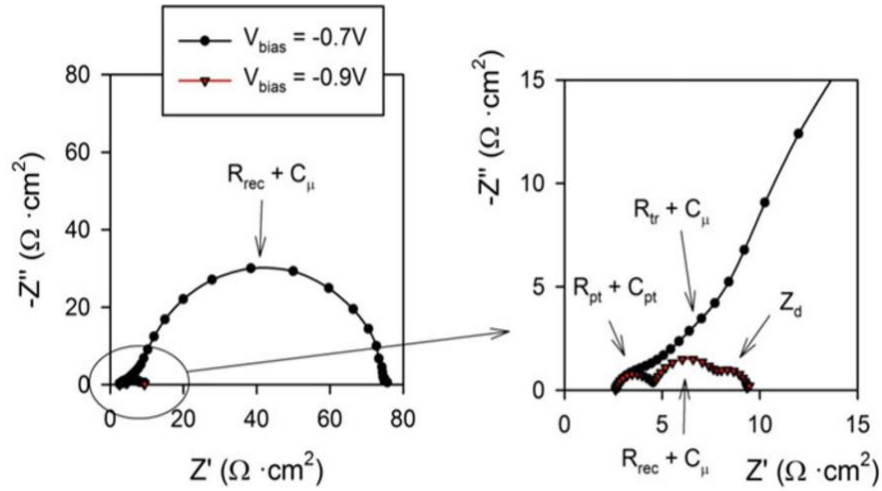
$$Z(0) = \frac{V(0)}{I(0)} = \frac{V(0)}{AJ(0)} = \left( \frac{A dJ}{dV} \right)^{-1} = R_{dc} \quad (4.19)$$

Al escanear la frecuencia, obtenemos una respuesta cambiante (el espectro de la impedancia) los cuales puede tratarse mediante varios métodos (analíticos, numéricos y lo más importante, mediante la inspección visual de su forma) para proporcionar una imagen física detallada de las propiedades dinámicas del sistema. Es esencial para aplicaciones de celdas solares, ya que es posible analizar la respuesta en estado estacionario en componentes elementales tales como resistores y capacitores y también con componentes especiales como la impedancia Warburg que describe el proceso de difusión. Las mediciones en EIS sobre las celdas solares son realizadas bajo condición de iluminación u oscuridad. Los parámetros tales como la resistencia en serie, la capacitancia química, la resistencia de transporte, la resistencia de recombinación, la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia del contraelectrodo, así como la impedancia de Warburg pueden obtenerse del EIS.



**Figura 4.10** Procedimiento para obtener el espectro de la impedancia: Una señal alterna es aplicada a un voltaje de bias estacionario y el efecto de la perturbación es registrada para calcular la impedancia de acuerdo a la ecuación 4.19. Las mediciones son repetitivas para diferentes frecuencias de interés. La tangente a la curva  $I - V$  representa (línea roja) la inversa de la resistencia continua en ese punto de trabajo [81].





**Figura 4.11** Típico espectro de impedancia de una celda solar dssc en la oscuridad a dos diferentes voltajes representados en el diagrama Nyquist de impedancia [80].

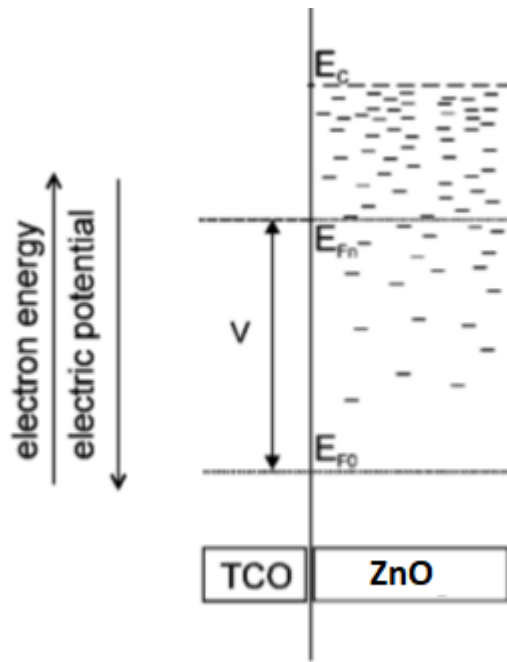
El típico espectro de la impedancia de las celdas solares sensibilizadas con colorantes a diferentes potenciales aplicados es mostrado en la Figura 4.11 [80]. Los datos experimentales son representados con puntos y han sido ajustados a un modelo que puede ser representado por un circuito equivalente. En la Figura 4.13, la representación de la red de coloides del ZnO, han sido simplificados a un modelo de filas. Los elementos del circuito equivalente tienen los siguientes significados [82]:

- a)  $C_u (=c_u L)$  es la capacitancia total de todas las nanopartículas de ZnO (capacitancia química) [83-84]. Se ha demostrado en muchas publicaciones que la carga acumulada en ZnO genera una dependencia exponencialmente capacitiva. La capacitancia química ( $C_u$ ) es proporcional a la derivada de la densidad de electrones ( $n$ ) en el ZnO con respecto al nivel de Fermi ( $E_{Fn}$ ), el cual depende del potencial  $V=(E_{Fn}-E_{F0})/e$ . Ver Figura 4.12.

$$C_u = - \frac{\partial Q}{\partial V} = e^2 \frac{\partial n}{\partial E_F} \quad (4.20)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón. La densidad del electrón depende del nivel de Fermi [85-86]:

$$n = n_0 e^{\alpha(E_{Fn}-E_{F0})/K_B T} \quad (4.21)$$



**Figura 4.12** Esquema de la densidad del electrón en ZnO. A medida que el nivel de Fermi se acerca a la banda de conducción debido al potencial aplicado, entonces  $n$  y la capacitancia química  $C_u$  aumenta exponencialmente [85].

Donde  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura,  $E_{F0}$  la posición del nivel de Fermi en el equilibrio y  $\alpha$  es una constante de los estados localizados en la banda prohibida y puede tomar valores  $\leq 1$ . De las ecuaciones anteriores tenemos:

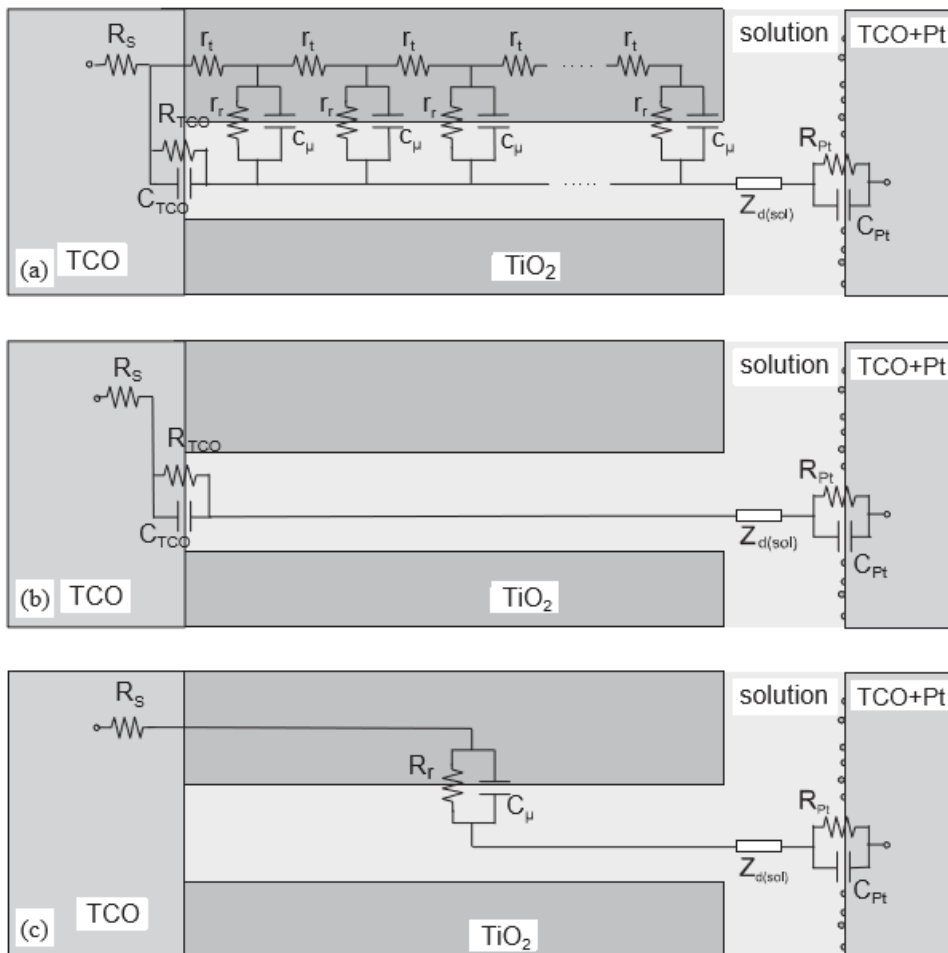
$$C_u = C_0 e^{-\alpha eV/k_B T} \quad (4.22)$$

Donde  $C_0 = A e^{-\alpha E_{cb}/k_B T}$  es una constante que depende de la posición del borde de la banda de conducción ( $E_{cb}$ ) del ZnO [85-86].

- b)  $R_t (=r_t L)$  es la resistencia al transporte del electrón. Algunos autores lo simbolizan como  $R_{tc}$  (resistencia de transporte de carga).
- c)  $R_r (=r_r L)$  es una resistencia de transferencia de carga relacionado para la recombinación de electrones en la interface ZnO/electrolito. Algunos autores simbolizan como  $R_{rec}$  (resistencia de recombinación).
- d)  $R_s$  es una resistencia serie que representa la resistencia de transporte en TCO
- e)  $R_{TCO}$  es una resistencia de transferencia de carga en la recombinación del electrón desde la capa no cubierta del TCO hacia el electrolito (recombinación producida por el contacto directo del electrolito con el TCO).

- f)  $C_{TCO}$  es la capacitancia en la interface del triple contacto TCO/ZnO/electrolito [83].
- g)  $Z_{d(sol)}$  es la impedancia de difusión de las especies redox en el electrolito [85;87]
- h)  $R_{Pt}$  es la resistencia de transferencia de carga de la interface contraelectrodo/electrolito [76;88].
- i)  $C_{Pt}$  es la capacitancia interfacial en la interfaz contraelectrodo/electrolito [76;88]

Las primeras tres letras son denotadas en letras minúsculas  $c_\mu$ ,  $r_t$  y  $r_r$ ; significan el elemento por unidad de longitud para una película de espesor L (Figura 4.13), porque son distribuidos en un arreglo repetitivo de una línea de transmisión [65; 82; 84;89].



**Figura 4.13** (a) Circuito equivalente para una celda solar completa. (b) Circuito simplificado. (c) Circuito simplificado en estado de conducción [74].

Cuando se aplica un pequeño forward bias, los electrones son inyectados desde el FTO hacia

la película de ZnO (caracterizada por  $R_{TCO}$  y  $C_{TCO}$ ) y luego se transfieren a partículas adyacentes con una resistencia de  $R_t$ . Algunos de estos electrones se recombinan con las especies oxidadas en el electrolito que se caracterizan por  $R_{rec}$  y  $C_u$ . La difusión de iones yoduro se describe por una impedancia de Warburg ( $Z_w$ ). La regeneración de iones yoduro en el contraelectrodo se caracteriza por  $R_{pt}$  y  $C_{pt}$ . Los datos experimentales se ajustan empíricamente para obtener parámetros característicos del dispositivo de prueba, es decir,  $R_t$ ,  $R_{rec}$  y  $C_u$ . Desde estos parámetros se puede calcular: el tiempo de vida del electrón ( $\tau_n$ ), el coeficiente de dispersión ( $D_n$ ) y la longitud de la dispersión de electrones ( $L_n$ ) [90; 91]:

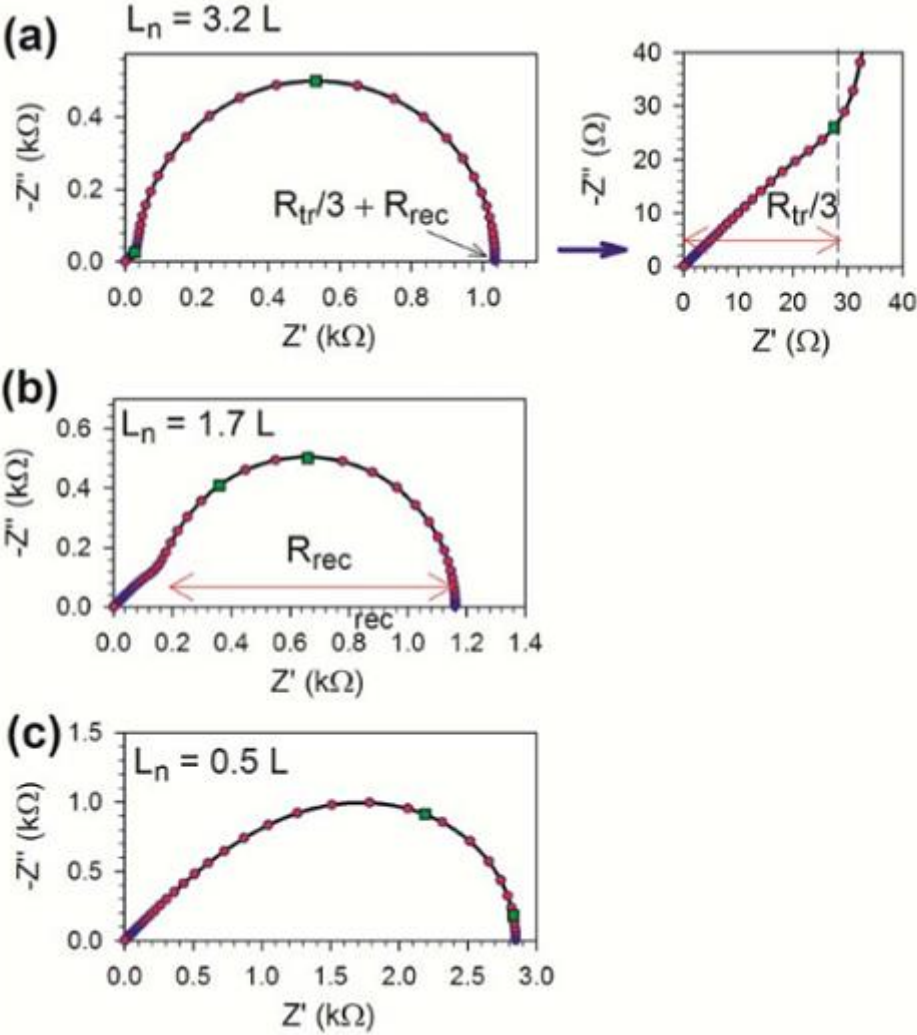


Figura 4.14 La impedancia espectral en un modelo de difusión-recombinación en relación decreciente de  $R_{rec}/R_t$  [46].

$$\tau_n = R_{rec} C_u \tag{4.23}$$

$$D_n = \frac{d^2}{R_t C_u} \quad (4.24)$$

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = L \sqrt{\frac{R_{rec}}{R_t}} \quad (4.25)$$

Donde d es el espesor de película ZnO.

Visualmente el diagrama de Nyquist nos proporciona una información rápida acerca del  $L_n$  con relación a L (espesor de la película) como se observa en la Figura 4.14.

La relación  $R_{rec}/R_t$  muestra diferentes tipos de espectro, como muestra la Figura 4.14 Si  $R_{rec} \gg R_t$  la resistencia de recombinación forma un semicírculo grande en bajas frecuencias y la resistencia de transporte forma un semicírculo pequeño característico de Warburg a alta frecuencia. Este tipo de espectro permite reconocer de inmediato un DSSC con una gran eficiencia de recolección, ya que el electrón siempre va recorrer el camino de menor resistencia eléctrica, es decir, recorrerá las nanopartículas de ZnO ( $R_t$ ) y no se recombinará con el electrolito por oponerse al recorrido una mayor resistencia eléctrica ( $R_{rec}$ ).

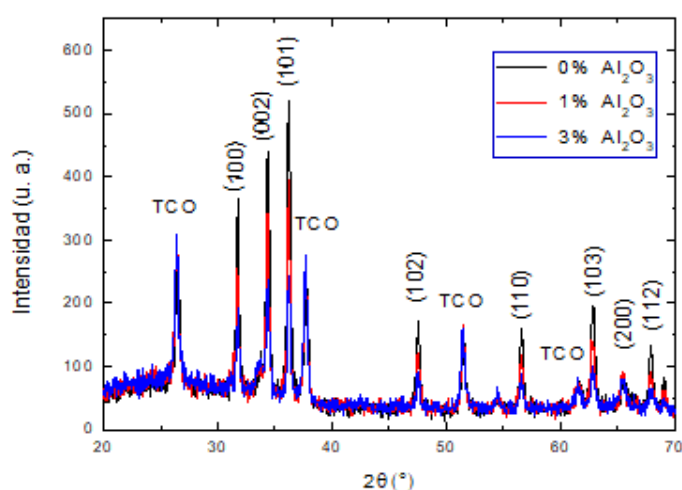
## CAPITULO V

### RESULTADOS (MÉTODO I)

Se obtuvo las caracterizaciones de las películas de ZnO modificadas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante el método 1 que consiste en agregar diferentes cantidades de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  a una solución acuosa de ZnO, el peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se calcula asumiendo que  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  se oxida completamente a un tratamiento térmico de  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , por ejemplo 10 g de ZnO se mezcló con 0.41 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (proporciona 0.1 g de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% de ZnO) y 15 g de agua y luego bajo una agitación continua de 24 h se obtiene una suspensión que posteriormente se aplicará mediante el método del doctor blade sobre un sustrato conductor ( $\text{Sn}:\text{O}_2$ : vidrio recubierto con Fluor). El electrodo de trabajo luego es sinterizado a temperatura de  $380\text{ }^\circ\text{C}$  durante 45 minutos. Para hacer las comparaciones también se caracterizó el ZnO sin modificar.

#### 5.1 Difracción de rayos X (DRX).

Esta caracterización es muy importante porque nos permite comprobar que la pasta depositada en el sustrato es ZnO, así como también conocer su estructura cristalina. La caracterización fue realizada en las instalaciones del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN); el equipo empleado fue un difractómetro RIGAKU Miniflex Desktop X ray con ánodo de Cu ( $\lambda=0.15045\text{ nm}$ ) a 30 kV y 20 mA con una velocidad de barrido de  $3^\circ/\text{min}$ .

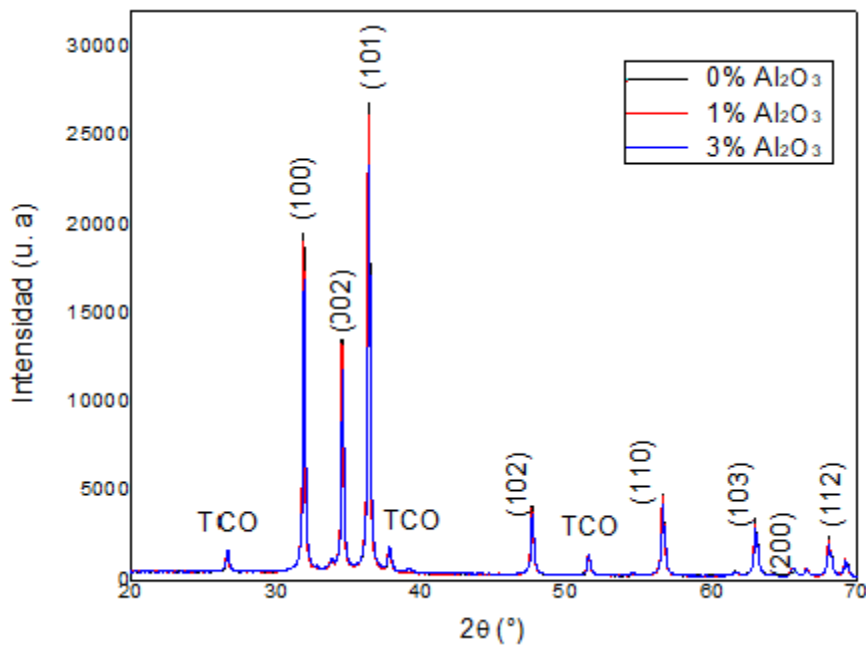


**Figura 5.1.1** Difracción de rayos x del electrodo de trabajo ZnO con diversos porcentajes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la figura 5.1.1 se observa el difractograma de la muestra y se puede apreciar claramente los picos característicos de ZnO (patrón estándar en JCPDS card number 36-1451), así como

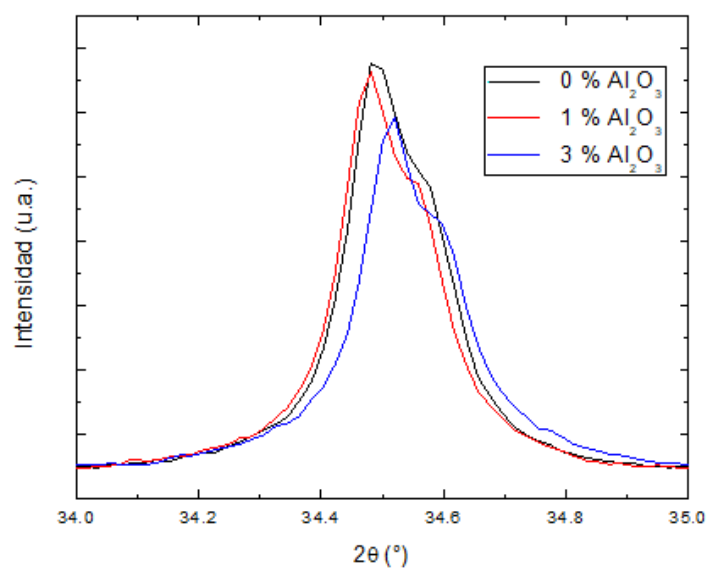
también los picos de la película conductora del sustrato ( $\text{SnO}_2$ : F).

Por otro lado, también se realizó el DRX en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería, el difractómetro (Marca: Bruker; Modelo: D8 Advance) que comprobó nuevamente los picos característicos de las nanopartículas de ZnO. La figura 5.1.2 nos muestra el difractograma y también se puede apreciar claramente los picos característicos de ZnO [92].



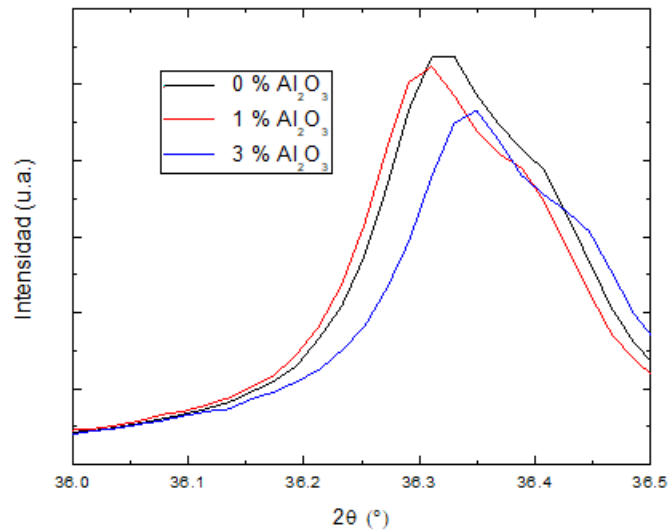
**Figura 5.1.2** Difractograma de rayos X de ZnO modificadas con diversos porcentajes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

La figura 5.1.2 también nos ilustra que no existen picos de alguna impureza, a excepción del policristalino  $\text{SnO}_2$  (TCO), que ha sido registrado.



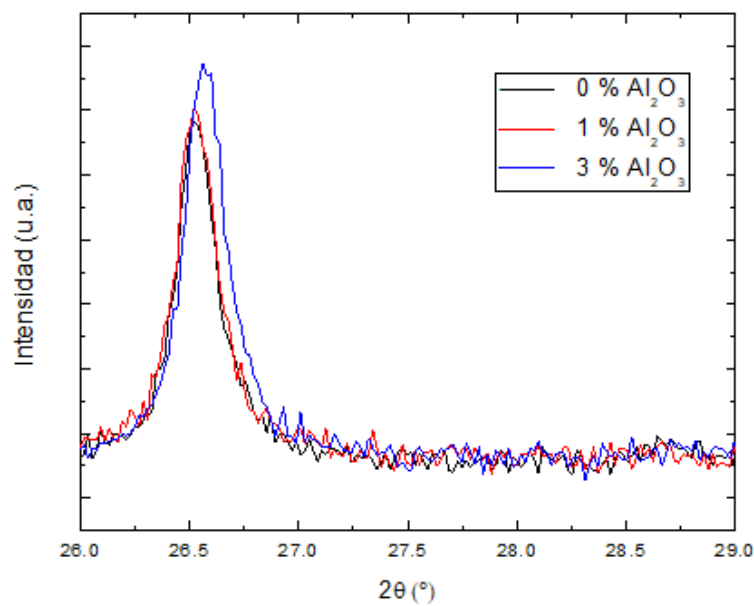
**Figura 5.1.3** Difractograma de rayos X de ZnO (pico principal 1) modificadas con diversos porcentajes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Los picos de difracción son relacionados a los planos de ZnO (estructura wurtzite) [92]. En las figuras 5.1.4 y 5.1.5 se muestran los picos característicos de los picos principales del ZnO.



**Figura 5.1.4** Difractograma de rayos X de ZnO (pico principal 2) modificadas con diversos porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 5.1.5 se observa que no hay cambios en el pico de SnO<sub>2</sub> (TCO)



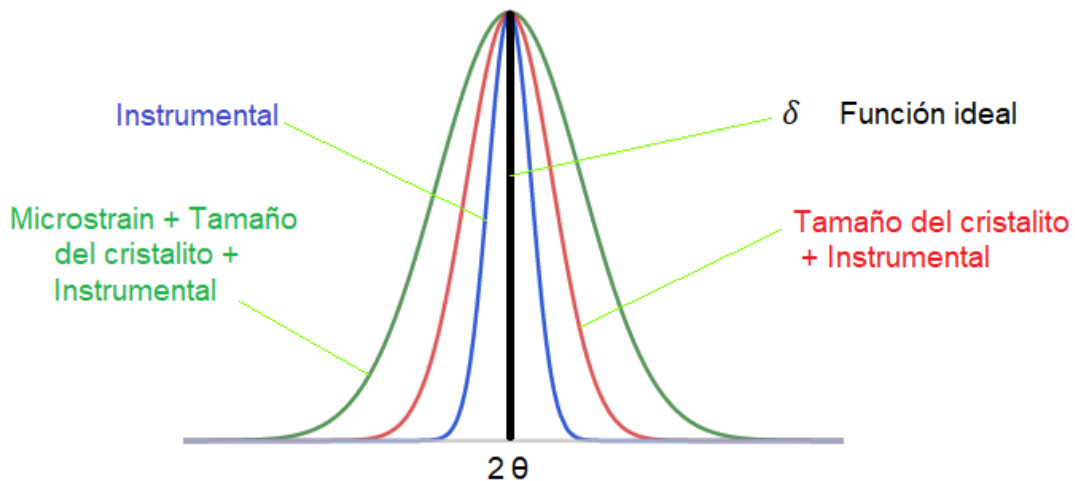
**Figura 5.1.5** Difractograma de rayos X de TCO.

#### Determinación del tamaño del cristalito.

Cuando el haz de rayos x incide sobre el cristal, una porción son reflejados por los planos del cristal hacia el detector para formar el patrón de difracción; sin embargo cuando los planos del cristal se contraen, los rayos son desviados de su posición original, lo cual produce un cambio en el patrón de difracción. Cuando un defecto ocurre en el mismo cristal, los rayos x

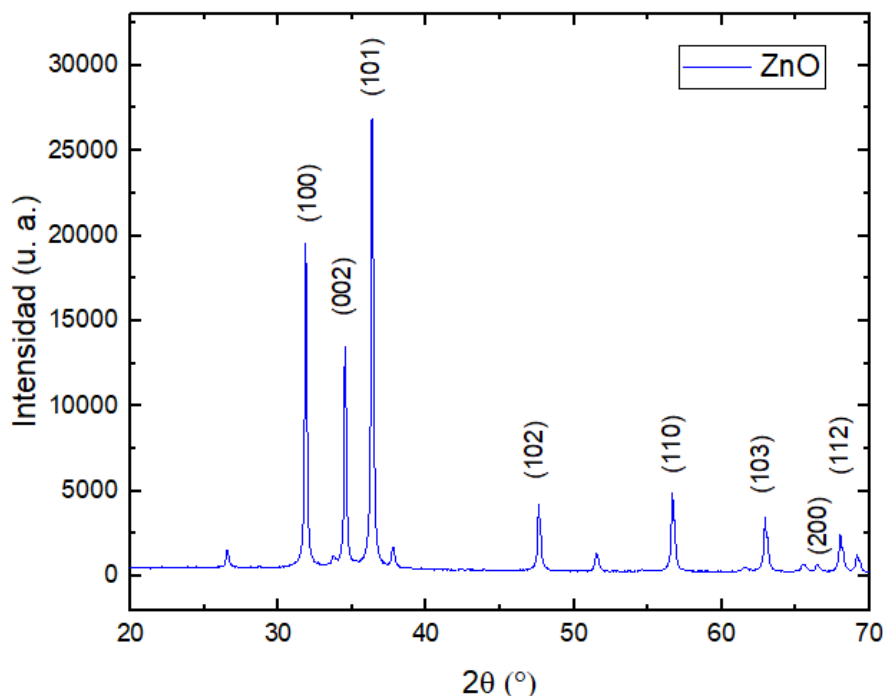


se difractan en varios ángulos desde cada plano y causan un ensanchamiento de los picos del patrón de difracción. Otros defectos del cristal también influyen en el ensanchamiento del pico, tales como: el tamaño del cristalito, la falta de homogeneidad de la muestra, la microtensión (microstrain) que depende de las distorsiones de la red no uniformes, fallas y dislocaciones [93]. Sin embargo, el ensanchamiento del pico no sólo es por la muestra, también es debido al instrumento. En la Figura 5.1.6 se muestra las contribuciones del ensanchamiento producido por el tamaño del cristalito, la microtensión y el instrumento.



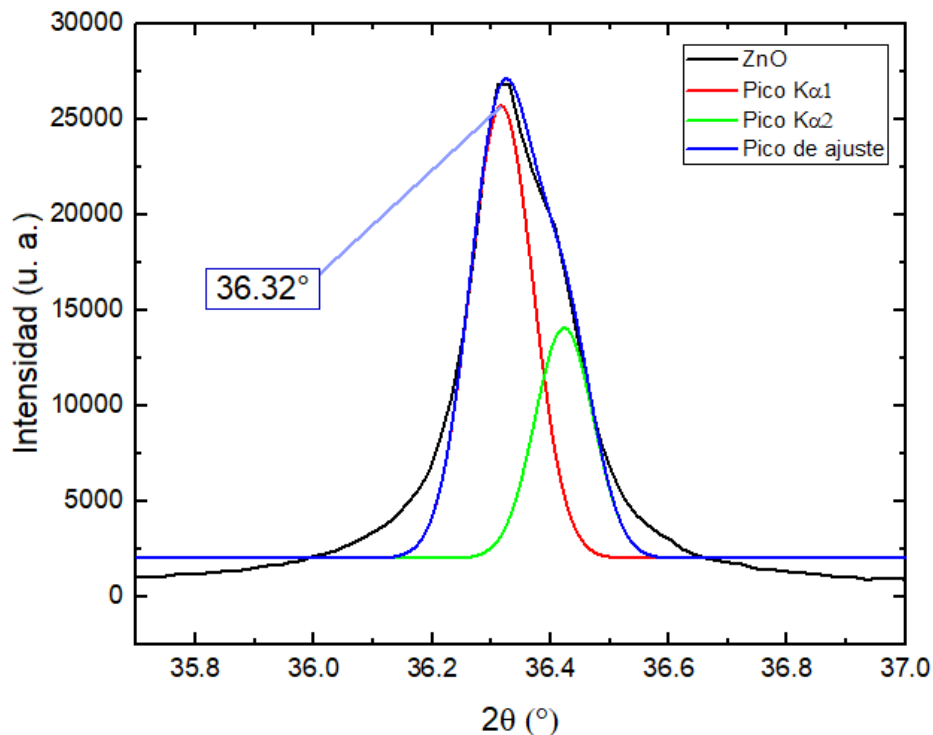
**Figura 5.1.6.** Ensanchamiento de un pico debido a diferentes factores.

Idealmente, el pico debería comportarse como una función delta ( $\delta$ ) con un ancho insignificante. Una de los factores de ensanchamiento por instrumento es debido a la fuente de rayos x. En la Figura 5.1.7 se muestra el patrón de difracción del ZnO tipo wurzita, todos los picos están centrados de acuerdo al patrón estándar JCPDS 36 – 1451.



**Figura 5.1.7.** Difractograma de rayos x de ZnO

Una minuciosa observación del patrón nos muestra que existe un doblete en los picos característicos ( $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ ), la relación de intensidades del primero al segundo es aproximadamente de 2 a 1 [94]. Para calcular los parámetros exactos del patrón de difracción sólo se tomará en cuenta  $K\alpha_1$  y para ello se tiene deconvolucionar el pico compuesto en dos, tal como se muestra en la figura 5.1.8.



**Figura 5.1.8.** Deconvolución del pico del patrón de difracción del ZnO

El doblete se observó aproximadamente en los siguientes ángulos ( $2\theta$ ):  $31,7^\circ$ ,  $34,4^\circ$ ,  $36,3^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $56,6^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $66,3^\circ$ ,  $67,9^\circ$  y  $69,1^\circ$ . En todos estos ángulos se procedió a deconvolucionar el pico para hallar con más precisión el ancho medio del pico ( $\beta$ ) y el respectivo ángulo ( $2\theta$ ) y mediante la fórmula de Deybe- Sherrer (Ecuación 5.1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

Donde  $K=0,94$  es un factor de forma;  $\lambda = 1,5406$  nm (longitud de onda) se obtuvo el promedio del tamaño del cristalito ( $D=57,5$  nm). Por otro lado, cabe mencionar que la microtensión ( $\epsilon$ ) se relaciona con el ancho medio del pico ( $\beta$ ) mediante la siguiente ecuación:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (5.2)$$

Donde  $\epsilon = (d' - d)/d$  es la microtensión media entre los planos cristalinos ( $hkl$ ) y es una medida de la deformación elástica en el material;  $d$  y  $d'$  son las distancias interplanares sin deformación y después de la deformación, respectivamente.

En la siguiente tabla 5.1 se muestran los planos cristalinos con sus respectivos ángulos característicos de difracción tanto del patrón estándar JCPDS 36 – 1451 así como los

obtenidos por la muestra. También se muestran el ancho medio del pico ( $\beta$ ) que nos permite calcular el tamaño del cristalito así como sus respectivas microtensiones ( $\epsilon$ ) y dislocaciones ( $\delta$ ) mediante la siguiente formula (ecuación 5.3):

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5.3)$$

**Tabla 5.1.** Parámetros obtenidos en el difractograma con el programa origin (donde  $D$  es el tamaño del cristalito;  $\epsilon$  es el microtensión y  $\delta$  es la dislocación)

(hkl)	2 $\theta$ (°) JCPDS 036 1451	2 $\theta$ (°) Muestra	$\beta$ (°)	D (nm)	$\epsilon$ (10 <sup>-3</sup> )	$\delta$ (nm <sup>-2</sup> )
(100)	31,770	31,8324	0,1330	64,1696	2,0350	0,00023
(200)	34,442	34,4900	0,1353	64,1696	1,9031	0,00024
(101)	36,353	36,3204	0,1421	61,4390	1,8906	0,00026
(102)	47,539	47,6055	0,1589	57,0433	1,5725	0,00030
(110)	56,603	56,6538	0,1753	53,7559	1,4193	0,00034
(103)	62,864	62,9221	0,1853	52,14780	1,3218	0,00036
(200)	66,379	66,4377	0,1920	51,6543	1,2793	0,00037
(112)	67,961	68,0069	0,1813	55,1999	1,1727	0,00032
(201)	69,100	69,1493	0,1765	57,0747	1,1177	0,00030

De la tabla se puede apreciar que las posiciones de los picos tomados del patrón de difracción de la muestra de ZnO comparados con el patrón estándar, se encuentran desplazados ligeramente hacia posiciones de ángulos mayores y por ello se puede identificar el tipo de microtensión, el cuál es microtensión por tracción [95].

## 5.2 Microscopía de barrido electrónico (SEM: Scanning Electron Microscopy)

La caracterización fue realizada en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), como se sabe, el SEM (Hitachi Regulus modelo 8100) nos permite observar la morfología de las muestras en el orden nanométrico y que es de vital importancia para observar cómo se agrupan las partículas de la película de ZnO depositada en el electrodo. En todas las muestras se observa la estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO (Figura 5.2.a y 5.2.b). También dichas figuras muestran la nanoporosidad de la película.

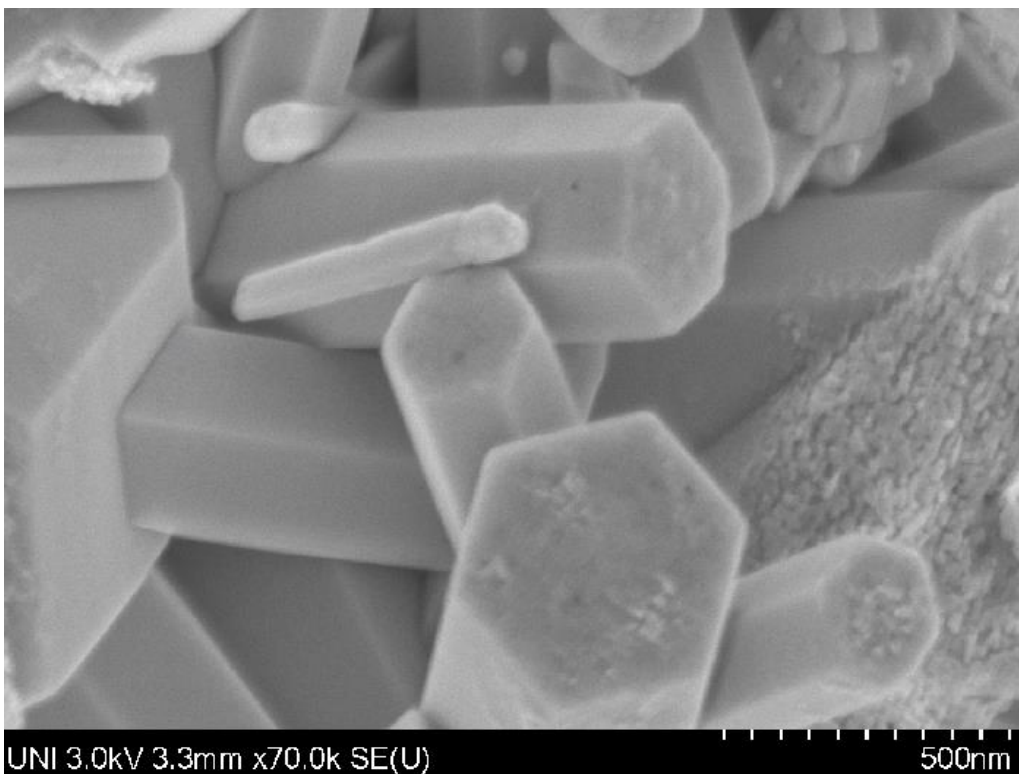
Cabe mencionar que para diversos porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se puede observar, que dicho óxido se encuentra en la película tal como se muestran en las figuras 5.2.c y 5.2.d.

Las nanopartículas de ZnO se muestran en forma de varillas con base hexagonal de diferentes medidas, tanto en la base como en su altura, claramente se observa que son nanoestructuras bien definidas.



**Figura 5.2.a** SEM de ZnO (Estructura hexagonal Wurzita).

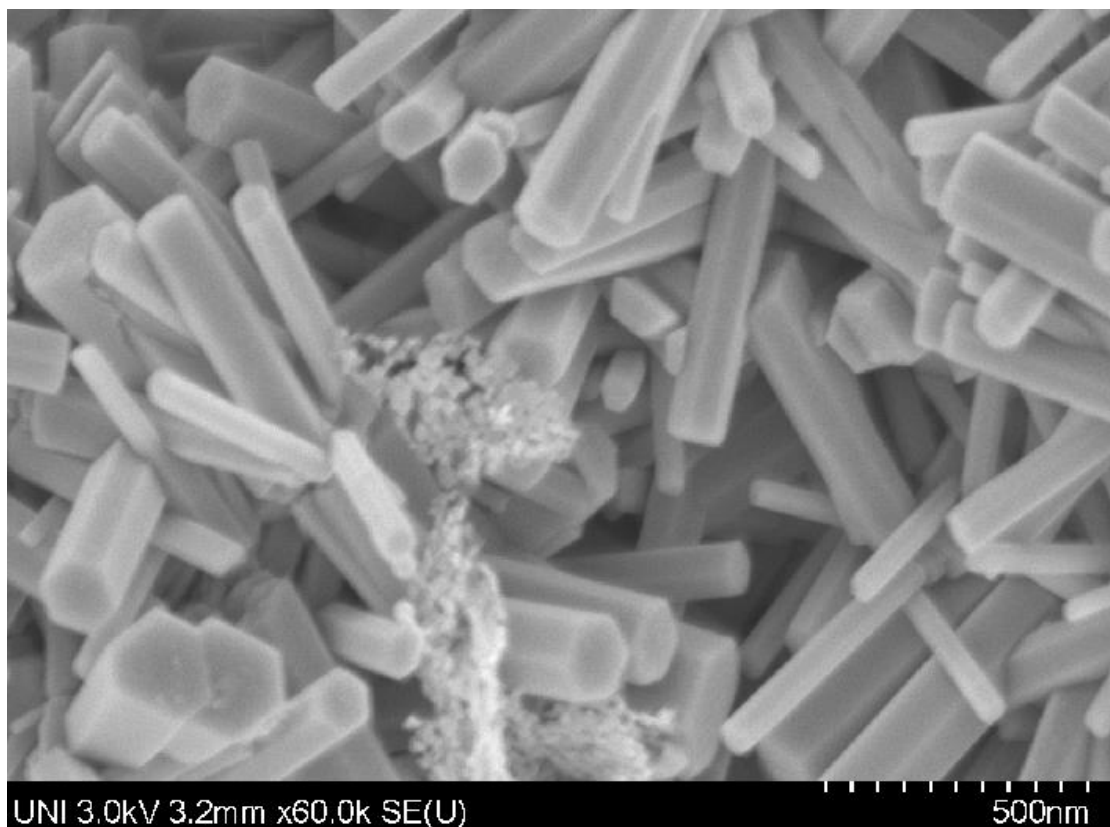
La superficie es una distribución heterogénea y se aprecia que los cristalitos tienen un tamaño que varía desde 50 a 150 nm aproximadamente.



**Figura 5.2.b** SEM de ZnO (Estructura hexagonal Wurzita)

En la figura 5.2.b se muestra los cristales individuales de ZnO, cabe mencionar, son claramente visibles, y se aprecia su base hexagonal del grano.

La morfología y estructura de las nanopartículas de ZnO lo determina la concentración del TEA (trietilamonina), según las publicaciones, el crecimiento a lo largo del eje c, se suprime, si aumentamos la concentración del TEA [96]. En esta tesis la molaridad del TEA es de 0.1 M. El TEA forma complejos con el  $Zn^{+2}$  y se adsorbe en la superficie del ZnO, lo que da como resultado una mejora o inhibición del crecimiento de los cristales de ZnO a lo largo de los diferentes planos. En las Figuras 5.2.a; 5.2.b 5.2.c y 5.2.d, los cristalitos tienen estructura hexagonal por que el crecimiento a lo largo de la dirección (0001) es mayor que la dirección (01 $\bar{1}$ 0).



**Figura 5.2.c** SEM de ZnO con partículas de  $Al_2O_3$  (1%)

La figura 5.2.c muestra la imagen de un SEM de una película de ZnO modificado con  $Al_2O_3$  (Procedimiento I) depositado sobre un vidrio conductor ( $SnO_2$ ).

Variando los porcentajes de  $Al_2O_3$ , se aprecia en la morfología de las películas de electrodos la presencia de hojuelas en la superficie de ZnO.

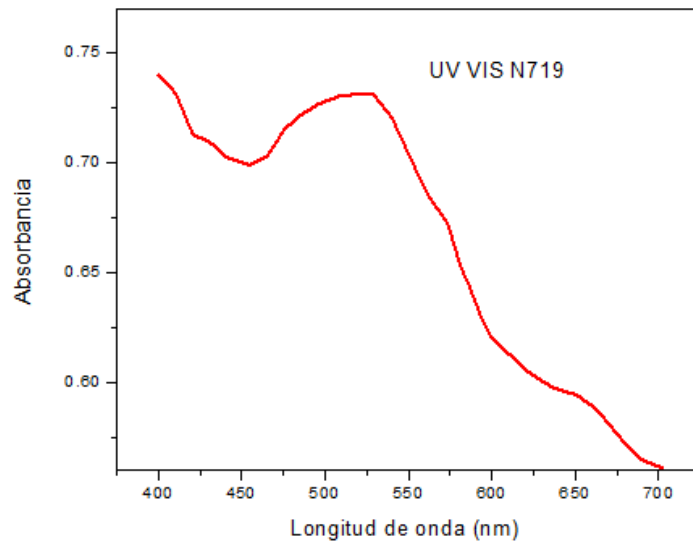


*Figura 5.2.d SEM de ZnO con nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%).*

Un ligero incremento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede apreciar en la Figura 5.2.d. Las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hacen más densa la película del ZnO modificado que las películas sin modificar, y de ese modo se incrementa el área específica superficial, permitiendo una mayor área de depósito del colorante.

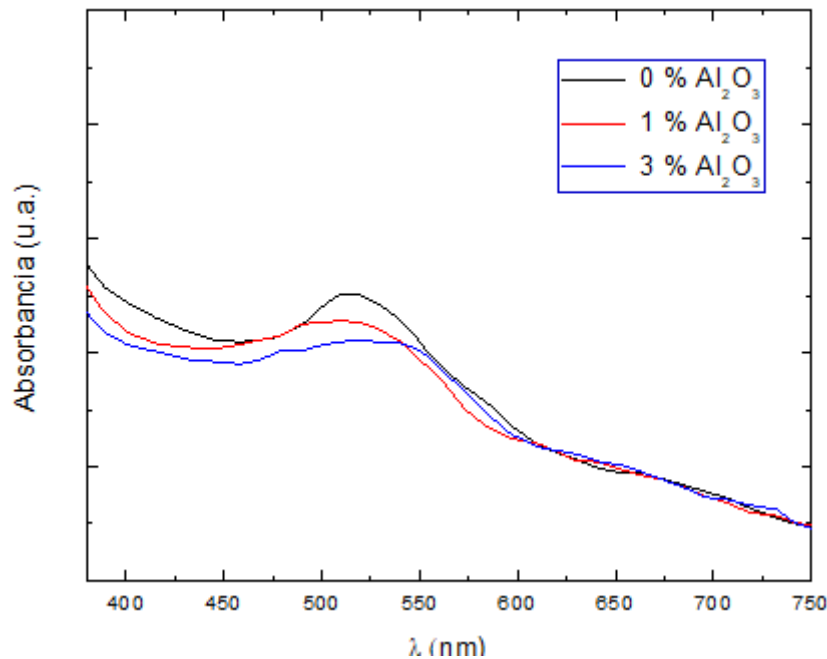
### **5.3 Espectroscopia UV Visible**

Para esta caracterización se usó un espectómetro marca Ocean Optics USB4000 y fuente de luz halógena modelo DH2000 marca Ocean Optics. Esta técnica nos permite determinar la cantidad de luz absorbida por la muestra, es muy importante que el espectro de absorción del colorante se encuentre en el visible (380-750 nm). En la Figura 5.3 se observa que el máximo pico de absorción del colorante N719 es 530 nm.



**Figura 5.3** Espectro de absorción del colorante N719.

En la figura 5.4 se observa las modificaciones que ocurren en el espectro de absorción bajo diferentes porcentajes de  $Al_2O_3$



**Figura 5.4** Espectro de absorción del colorante del electrodo ZnO con diferentes porcentajes de  $Al_2O_3$ .

#### 5.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

Esta caracterización se realizó en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería y nos permite identificar los elementos químicos que constituyen los electrodos de ZnO y el modificante  $Al_2O_3$  en sus diferentes mínimos porcentajes. Se puede observar en las Figuras 5.4.a, 5.4.b y 5.4.c que el EDS de las muestras aparece el silicio y el estaño, los cuales

son elementos del vidrio conductor (TCO). Como se modifica el electrodo (ZnO) con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en mínimos porcentajes, el aluminio como elemento se apreciará en mínima proporción (Figura 5.4.b y 5.4.c).

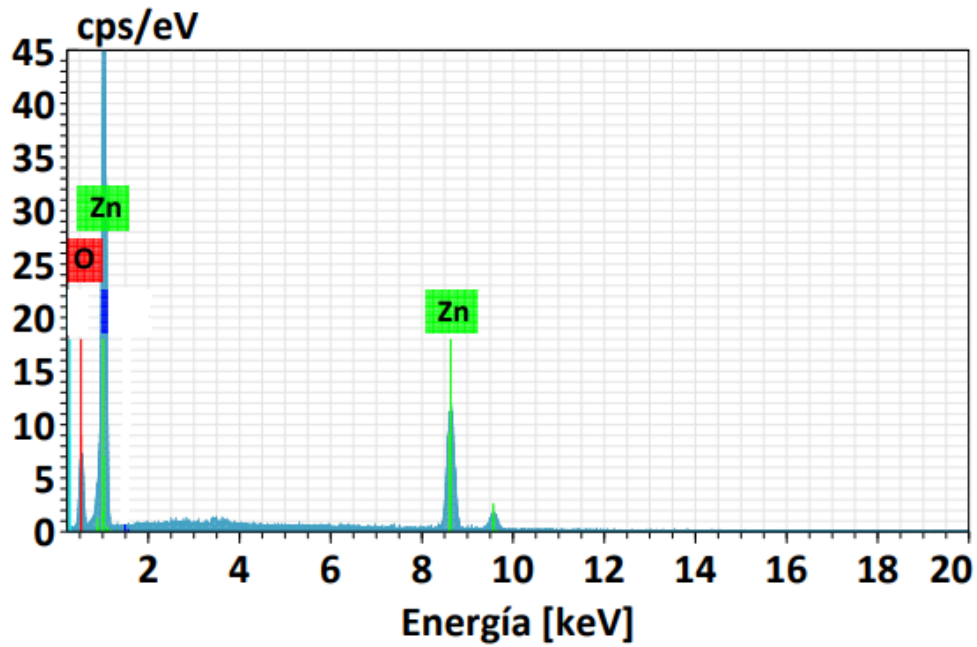


Figura 5.4.a EDS del electrodo de ZnO (blanco).

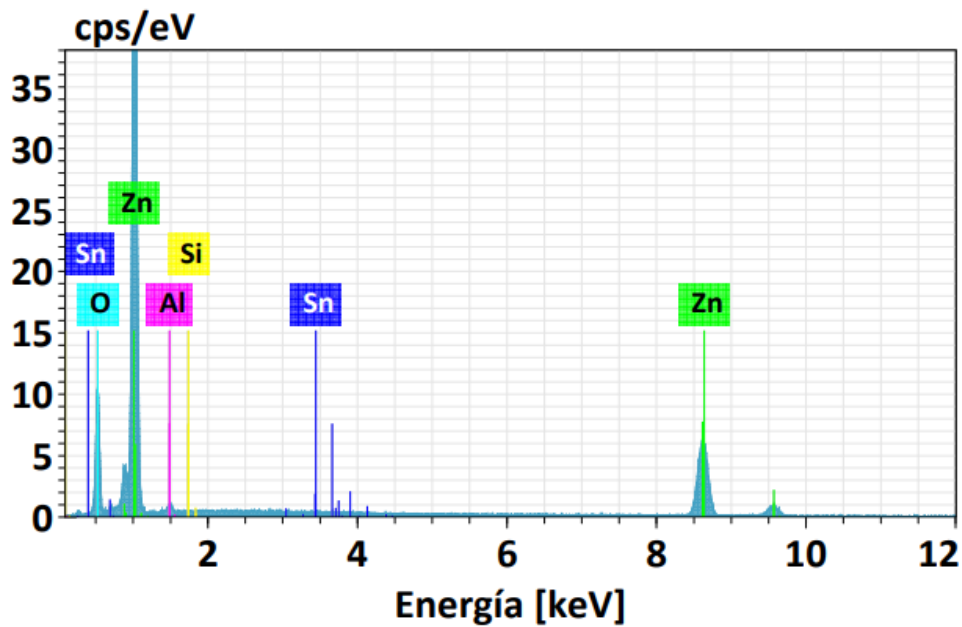


Figura 5.4b EDS del electrodo ZnO (1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



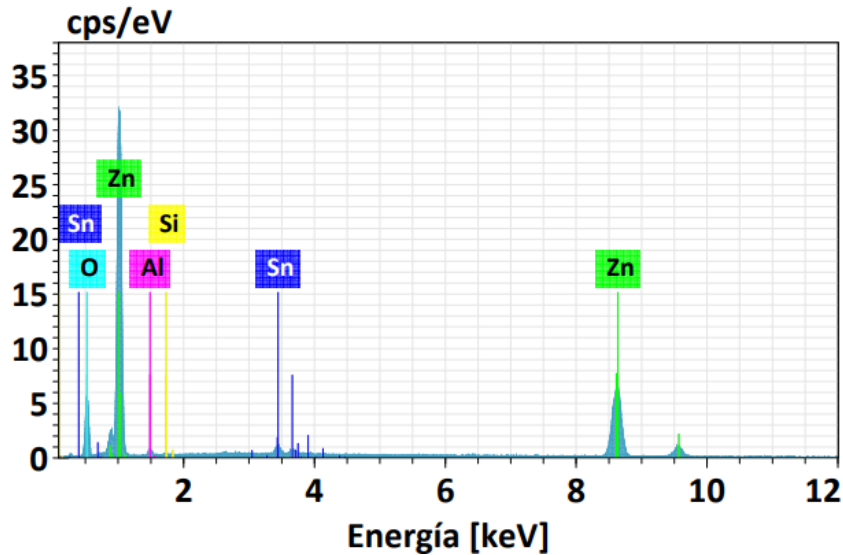


Figura 5.4c EDS del electrodo ZnO (3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 5.5 Caracterización de la curva corriente-voltaje (I-V)

La curva I – V para las celdas solares sensibilizadas con colorante basadas en ZnO con la incorporación de diferentes porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O como precursor, son mostradas en las figuras 5.5.a; 5.5.b y 5.5.c sometidas a una irradiación de 1000 W/m<sup>2</sup>. Dichas celdas fueron coloreadas con el N719 en solución a 0.5mM durante 14 h. Esta caracterización se realizó en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería, el equipo utilizado es un simulador solar Dyenamo Toolbox. Dicho equipo muestra las eficiencias con un error e=±0,001. A continuación se muestran las caracterizaciones de las celdas con diferentes porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 5.5.1 Celda solar de ZnO con 0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

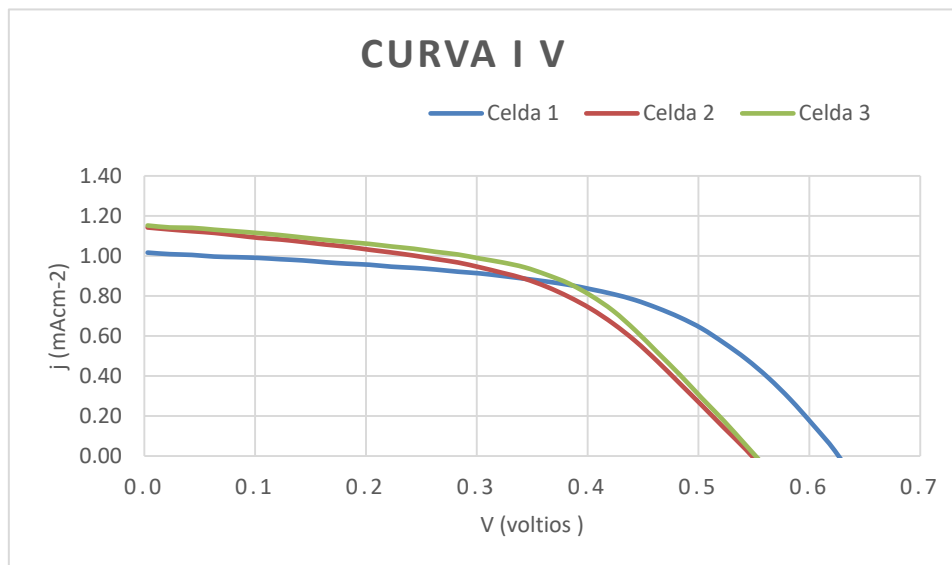


Figura 5.5.a Curva I V de tres celdas solares de ZnO con 0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

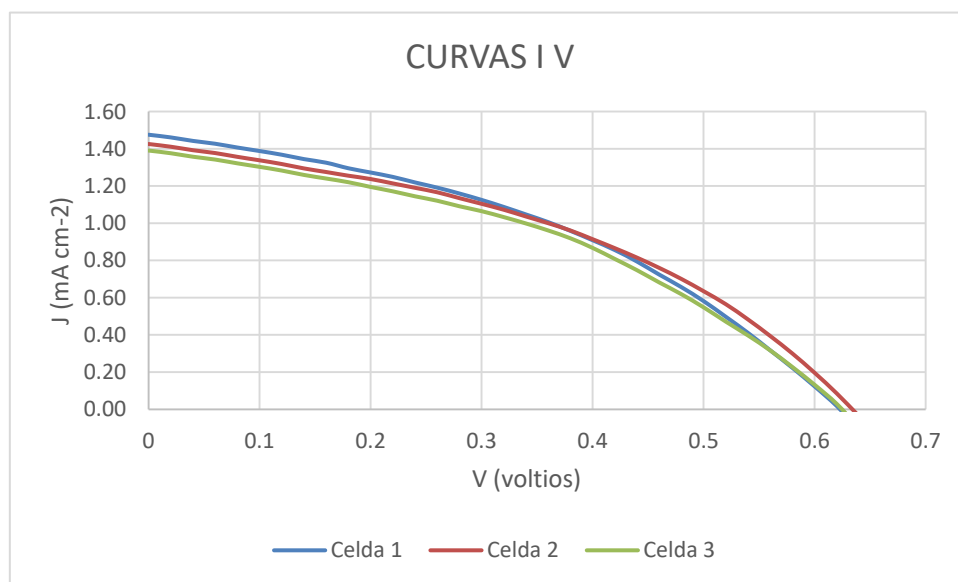
En este caso la celda sin modificación muestra una eficiencia en promedio de 0,330% (ver Figura 5.5.a) con una densidad de corriente de corto circuito que varía de 1,02 a 1,15 mA/cm<sup>2</sup> y una variación de voltaje de circuito abierto de 0,543 a 0,630 V, tales datos se muestra en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2** Eficiencia de 3 celdas solares de ZnO con 0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{n}=0,330; \delta=0,013$ ).

ZnO	n (eficiencia) %	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF
Celda 1	0,343	1,02	0,630	0,536
Celda 2	0,317	1,14	0,553	0,502
Celda 3	0,330	1,15	0,543	0,528

### 5.5.2 Celda solar de ZnO modificado con 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cuando modificamos la celda de ZnO con 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se consigue una relativa mejora de la eficiencia promedio de 0,359% que se debe al incremento de la densidad de corriente, (ver Figura 5.5.b y tabla 5,3), es decir, se reduce la recombinación de electrones.



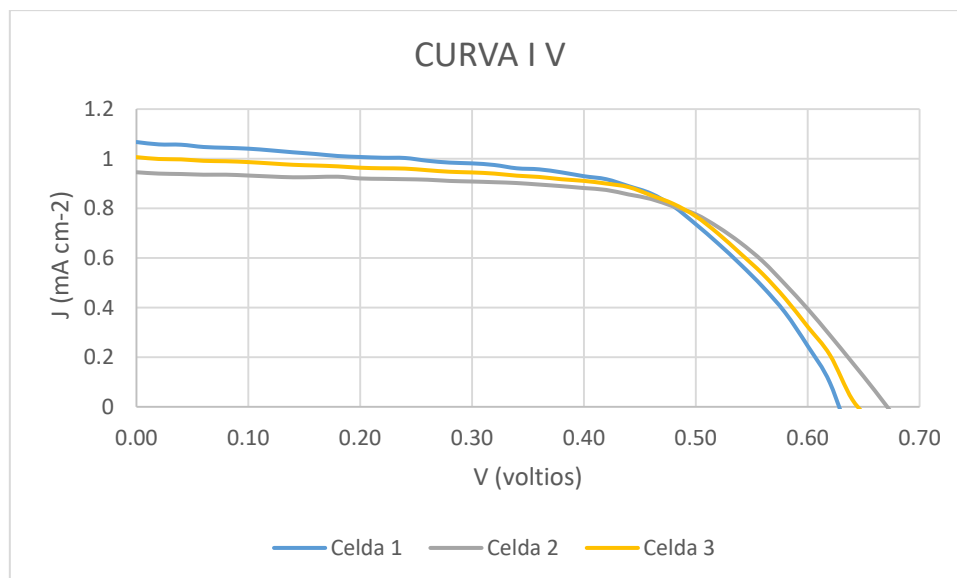
**Figura 5.5.b** Curva I V de tres celdas solares de ZnO con 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 5.3** Eficiencia de 3 celdas solares de ZnO con 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{n}=0,359; \delta=0,006$ ).

ZnO	n (eficiencia) %	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF
Celda 1	0,362	1,50	0,620	0,389
Celda 2	0,364	1,43	0,632	0,404
Celda 3	0,353	1,40	0,646	0,393

### 5.5.3 Celda solar de ZnO modificado con 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En este caso, la celda de ZnO modificada con 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la eficiencia promedio es de 0,392%, los voltajes de circuito abierto varían de 0,620 a 0,646 V y las densidades de corriente varían de 1,40 a 1,50 mA/cm<sup>2</sup> (ver Figura 5.5.c y tabla 5.4.



**Figura 5.5.c** Curva I V de tres celdas solares de ZnO modificados con 3 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 5.4** Eficiencia de 3 celdas solares de ZnO con 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{n} = 0,392$ ;  $\delta=0.003$ ).

ZnO	n (eficiencia) %	Jsc (mA/cm2)	Voc (V)	FF
Celda 1	0,395	1,07	0,640	0,576
Celda 2	0,388	0.95	0,680	0,600
Celda 3	0,392	1,01	0,660	0,588

En la Tabla 5.5 se muestran las eficiencias promedios con sus respectivas desviaciones estándares de las celdas con sus porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

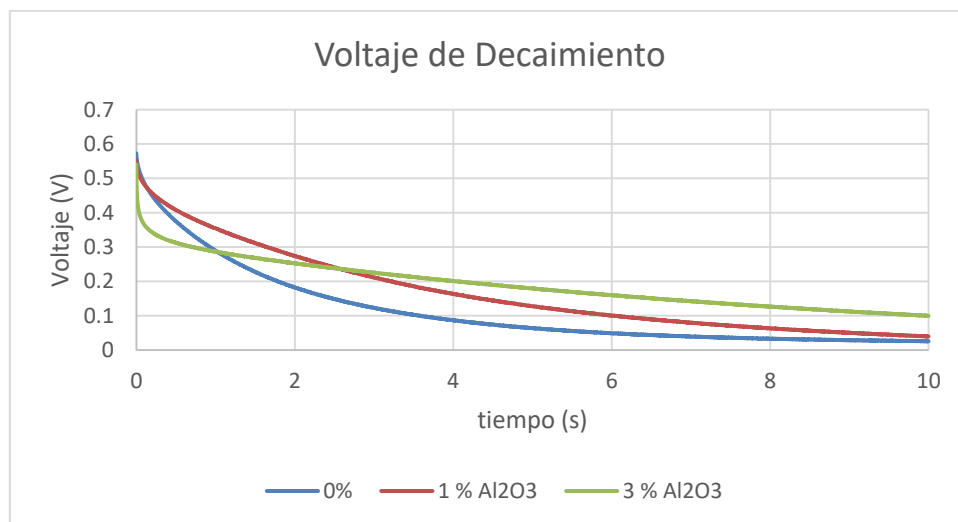
**Tabla 5.5** Eficiencias de las celdas solares de ZnO con diferentes porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eficiencia promedio (%)	$\delta$
0%	0,330	0,013
1%	0,359	0,006
3%	0,392	0,003

## 5.6 Voltaje de decaimiento de circuito abierto (OCVD)

Con el objeto de investigar los efectos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las propiedades eléctricas del DSCC empleamos el análisis OCVD. Para ello las celdas se colocan bajo la condición de circuito abierto. En t=0, el simulador solar se apaga y se mide con precisión el voltaje de la celda en función del tiempo. En esta situación, debido a la condición de oscuridad las moléculas del colorante no se excitan, y por lo tanto, se interrumpe la inyección de electrones al fotoánodo. Y ante la ausencia de corriente externa, los electrones excitados en el fotoánodo deben recombinarse con las especies de electrolitos y las moléculas del colorante. La tasa de esta recombinación define una constante de tiempo que muestra el tiempo de recombinación de electrones que se calcula por la ecuación 4.11 ( $\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dV_{oc}}{dt}\right)^{-1}$ ). Se puede apreciar de la figura 5.6 que cuando se le adiciona Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al electrodo de trabajo (ZnO) los voltajes no

tienen pendientes tan pronunciadas como las ZnO en blanco, es decir, las celdas combinadas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestran menores disminuciones de voltaje de circuito abierto. Esto indica que los electrones del fotoánodo alcanzan las moléculas del colorante o las especies del electrolito a un ritmo más lento y por tanto, el ritmo de recombinación es más largo. En otras palabras la vida útil de los electrones en los fotoánodos con 3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es más largo que en los fotoánodos tanto de 1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0%, es decir, aumenta la vida útil de los electrones. Esta caracterización se realizó en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería, el equipo utilizado es un simulador solar Dyenamo Toolbox.



**Figura 5.6** Voltaje de decaimiento de circuito abierto con diferentes porcentajes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

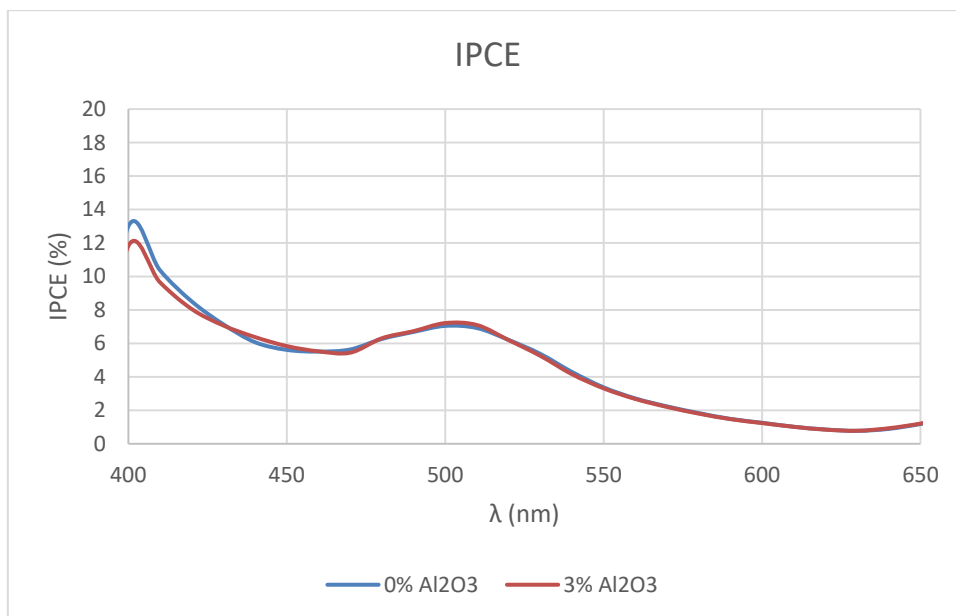
### 5.7 Eficiencia de conversión de fotón a intensidad de corriente (IPCE)

El equipo usado es una lámpara de 300W Xenon-Ozone Free acoplada a un monocromador Cornerstone 260 (Oriel Quantum Efficiency Measurement Kit).

De la Figura 5.7 se puede apreciar que existe eficiencia cuántica máxima en aproximadamente 520nm, tanto en el electrodo sin modificar y el modificado, cabe mencionar que las curvas no difieren en sus porcentajes de eficiencia cuántica.

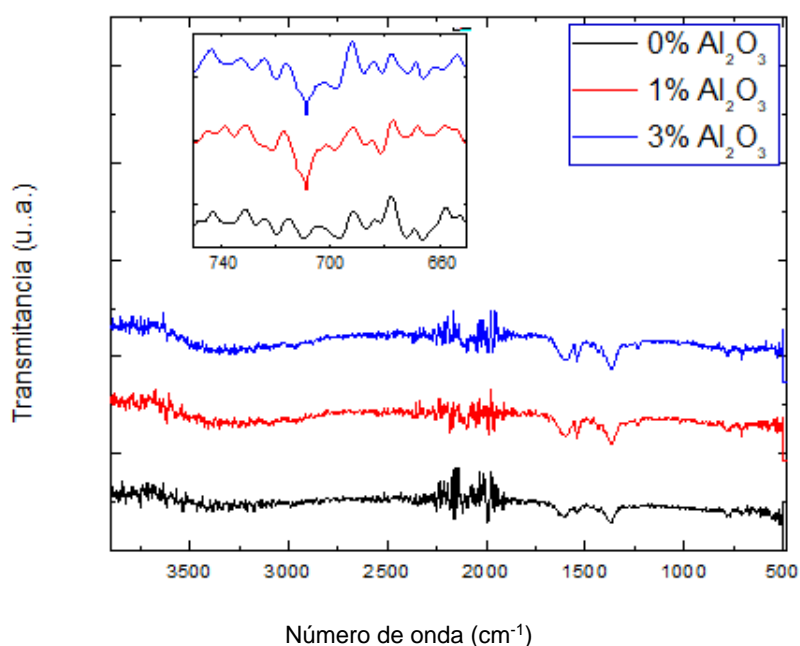
### 5.8 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Esta caracterización se realizó en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería, el equipo utilizado es Thermo Fisher FTIR Spectrometers. Con ésta caracterización se puede determinar las diferentes estructuras químicas de las moléculas, cuando la radiación IR atraviesa una muestra, dicha muestra absorbe parte de la radiación y la otra parte la transmite.



**Figura 5.7** IPCE de las celdas solares con diversos porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

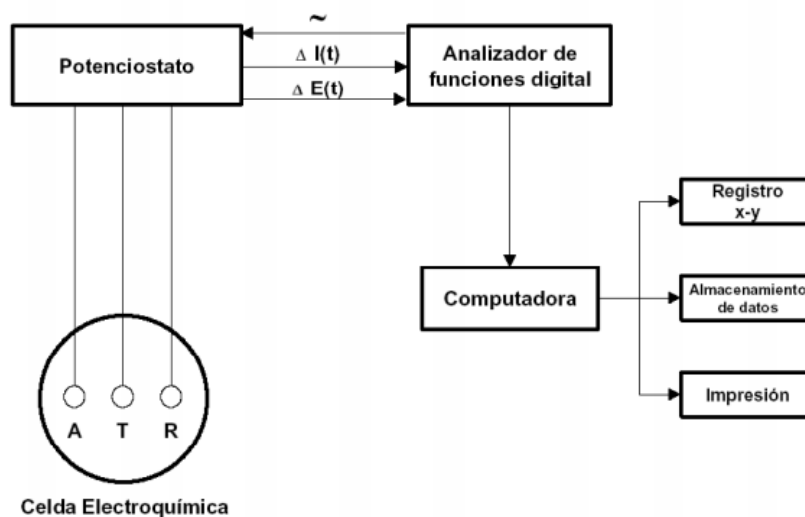
Cada estructura química tiene una huella espectral propia. Y mediante esta caracterización podemos ubicar en el espectro IR a los grupos OH cuyo rango asignado es de 3500-4000 cm<sup>-1</sup>, así como los grupos carbonatos (CO<sub>2</sub> en el ambiente) como se aprecia en la figura 5.11. También es necesario mencionar que los óxidos metálicos (M-O-M) se ubican en la banda de 470 -1000 cm<sup>-1</sup>; el ZnO se encuentra en esa banda (526 cm<sup>-1</sup>) como se muestra en la figura 5.8; también se muestra una pequeña banda en 710 cm<sup>-1</sup> debido al enlace de Al-O. En cuanto a los grupos funcionales del colorante N719 como carboxilatos tiocinatos, se sabe que el ligando tiocianato (-NCS) se encuentran en 1728, 1610 y 1378 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 5.8** FTIR de ZnO con diversos porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.9 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para medir la impedancia de las celdas se utilizó el equipo Potenciostat/Galvanostat (uAutolab III), el cuál está constituido por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés “Frequency Reponse Analyzer”), lo cual aplica y analiza señales sinusoidales en un amplio rango de frecuencias a un potenciostato de alta velocidad de respuestas y sensibilidad. El potenciostato aplica la misma señal al electrodo de trabajo de la celda. La respuesta del electrodo es medida por el potenciostato y alimenta a la vez al analizador digital de funciones, el cual determina la respuesta de impedancia y ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada. La captura o registro de los datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos se hace a través de una computadora (ver esquema en la Figura 5.9.1). Para las medidas con luz se utilizó una lámpara de 450 W xenon lamp (Osram ozone free). La intensidad de la lámpara fue fijada a  $100\text{mW/cm}^2$ . El rango de mediciones de la frecuencia es desde  $10\mu\text{hz}$  hasta  $1\text{ Mhz}$  [80].



**Figura 5.9.1** Representación esquemática de la instrumentación empleada en el estudio de EIS. A: Electrodo Auxiliar; T: Electrodo de Trabajo. R: Electrodo de referencia [97].

### 5.9.1 Modelo teórico del espectro de impedancia de una celda DSSC

La técnica del EIS ha sido ampliamente usada para investigar la cinética de los procesos electroquímicos y fotoquímicos que ocurren en las celdas DSSC. Normalmente, en el diagrama de Nyquist se muestra 4 impedancias ( $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  y  $R_h$ ), que representan un modelo de circuito básico de resistencias y condensadores. Éstas impedancias tienen un gran efecto sobre el transporte del electrón en el mecanismo de las celdas. La figura 5.9.2 muestra el resultado de un análisis de EIS [98].

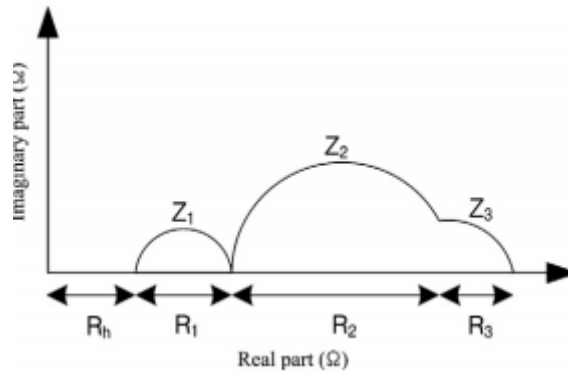
- 1) Impedancia  $Z_1$  relacionada a la transferencia de carga del contraelectrodo platinado en alta frecuencia (rango de Khz)
- 2) Impedancia  $Z_2$  relacionado al transporte del electrón en la interfaz

ZnO/colorante/electrolito en la media frecuencia (1-100 hz).

3) Impedancia  $Z_3$  relacionada a la difusión de Nerst en el electrolito en la baja frecuencia (rango de mhz)

4) Resistencia  $R_h$  o  $R_{serie}$  relacionada al FTO en la alta frecuencia (1Mhz).

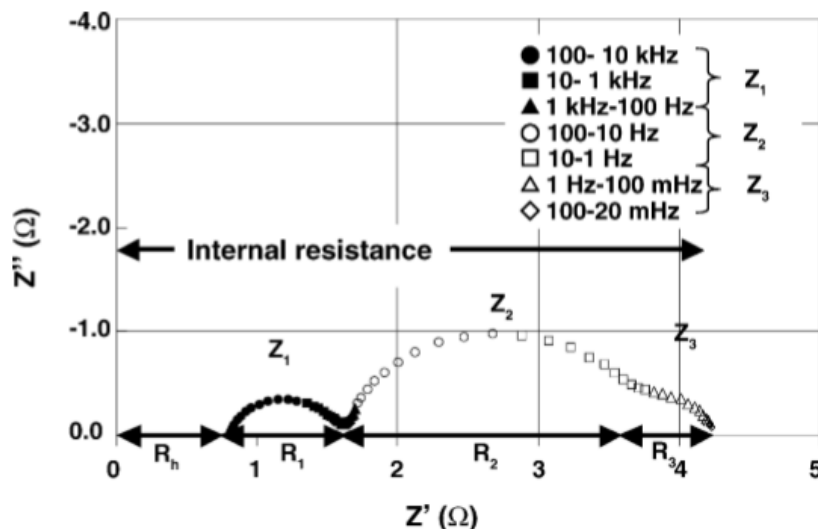
Estas impedancias consisten de una parte del eje real (Resistencias) y de una parte del eje imaginario (capacitancias). La componente de la capacitancia se abrevia cuando las celdas operan en DC (corriente continua). Entonces el total de las impedancias internas de la celda DSSC es la suma de las resistencias:  $R_1 + R_2 + R_3 + R_h$  (Figura 5.9.2).



**Figura 5.9.2** Un típico diagrama teórico de Nyquist de una celda DSSC desde el análisis del EIS [98].

### 5.9.2 Modelo real del espectro de una impedancia de una celda solar DSCC

En la siguiente Figura 5.9.3 se muestra un típico diagrama de Nyquist de una celda solar. Se observa 3 semicírculos que abarca todo el rango de frecuencia (0,1 hz - 1Mhz). Los tres semicírculos son atribuidos a la reacción redox con el contraelectrodo platinado ( $Z_1$  conformado por  $R_{pt}$  y  $C_{pt}$ ), a la transferencia de electrones en la interfaz ZnO/colorante/electrolito ( $Z_2$  conformado por  $C_{\mu}$  y  $R_{rec}$ ), y el transporte de carga por los iones en el electrolito ( $Z_3$ ) [97].



**Figura 5.9.3** EIS de una celda solar: Los tres semicírculos son asignados a impedancias relacionadas

al transporte de carga en contraelectrodo platinado ( $Z_1$ ), a la interfaz ZnO/colorante/electrolito ( $Z_2$ ) y el transporte de carga iónica en electrolito ( $Z_3$ ) [98].

Se observa en este caso que los semicírculos no son perfectos y su centro está por debajo del eje real ( $Z'$ ), atribuido a la falta de homogeneidad de la superficie de las interfaces de la celda. Es decir, su representación es como un condensador imperfecto, en vista de ello se hace una corrección, denominándolo CPE (Elemento de fase constante) y se define su impedancia como:

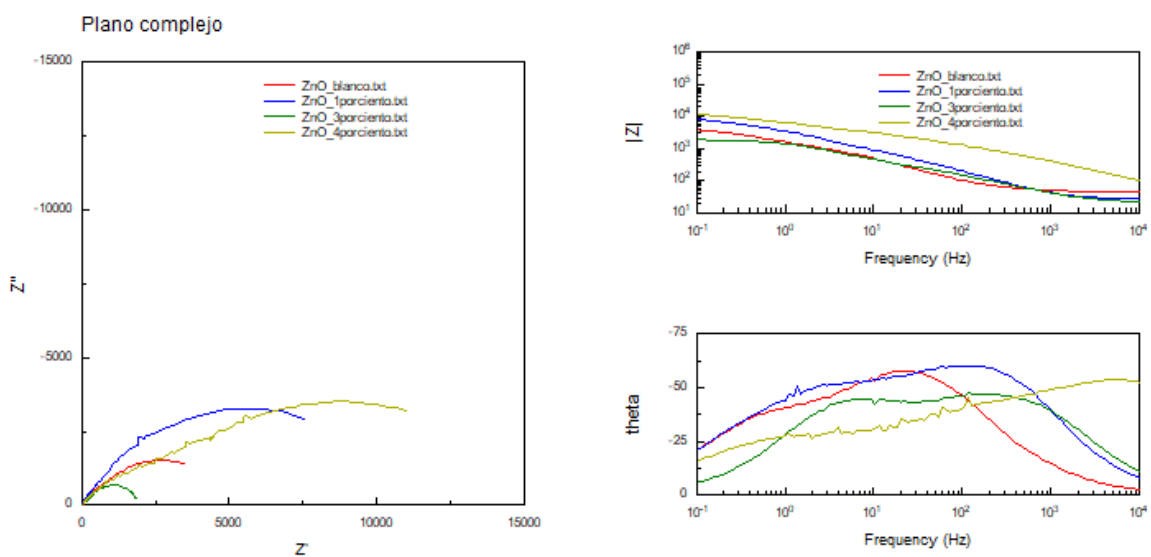
$$Z(w) = \text{CPE} (iw)^{-n} \quad (5.4)$$

Donde  $w$  es la frecuencia angular,  $n$  es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de  $n$  se puede representar una resistencia ( $n=0$ ), una capacitancia ( $n=-1$ ), una inductancia ( $n=1$ ), la impedancia de Warburg ( $n=0,5$ ) [65].

Como las celdas trabajan con voltajes medios (0,45V-0,65V) según Fabregat [55], se desprecia  $R_{\text{Tco}}$  y  $C_{\text{Tco}}$  ( $Z_1$ ) cuando  $R_{\text{rec}} > R_{\text{tc}}$ .

### 5.9.3 Representación de los datos por el programa Z view

Los datos obtenidos a continuación se modelaron utilizando el programa Zview2, (version 2.8d, Scribner Associates, Incel) dicho programa nos proporciona el diagrama Nyquist y el diagrama de Bode. Se observa las gráficas de las impedancias de 4 tipos de celdas solares que se diferencian de acuerdo al porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  agregado con respecto al peso del ZnO. En la Figura 5.9.4 se muestra los espectros de impedancia de las celdas, donde se observa que todas constan de un semicírculo (diagrama de Nyquist). También se muestran la impedancia en función de la frecuencia y el desfase en función de la frecuencia (diagrama de Bode).

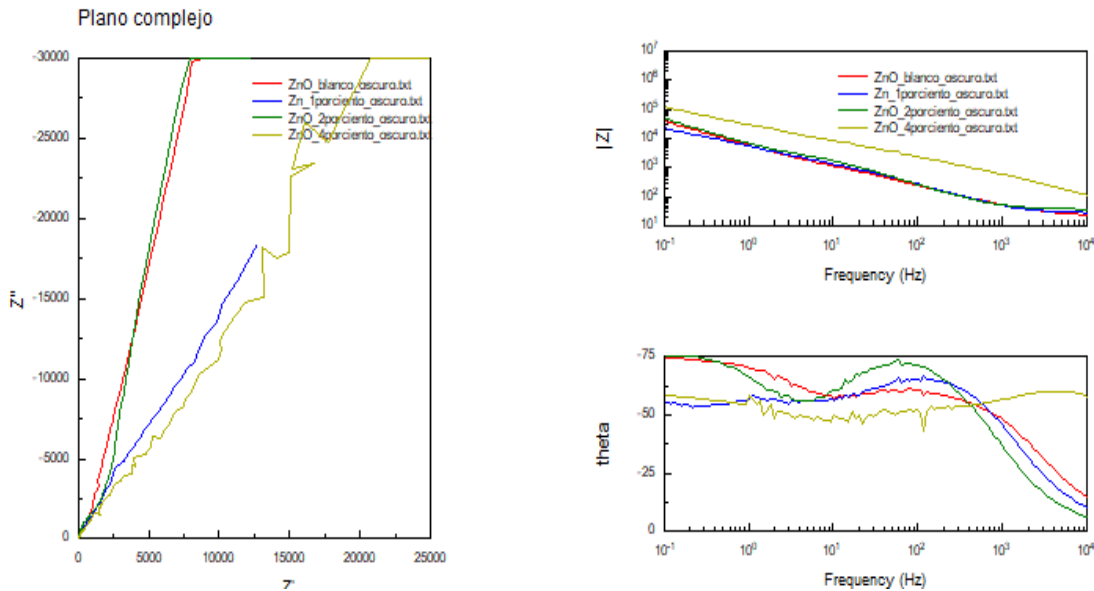


**Figura 5.9.4** Espectro de la impedancia de la celda solar (ZnO sensibilizada con N719) bajo una simulación de radiación solar ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ) con diferentes porcentajes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : ZnO (rojo); 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$



(azul); 3%  $Al_2O_3$  (verde) y 4%  $Al_2O_3$  (amarillo) acompañado de la impedancia ( $Z$ ) y el ángulo  $\theta$  en función de la frecuencia.

En la siguiente Figura 5.9.5 se han obtenido los espectros de las mismas celdas solares, pero en la oscuridad.



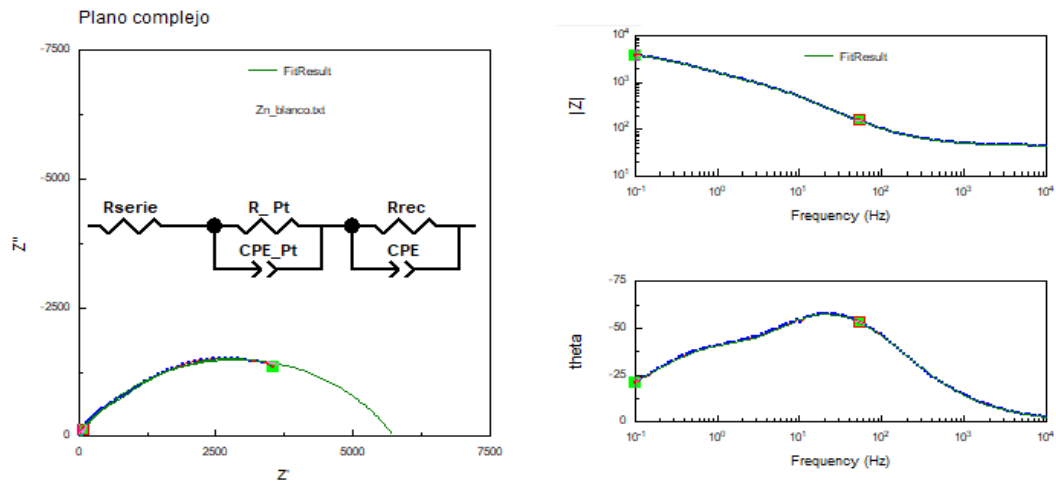
**Figura 5.9.5** Espectro de la impedancia de la celda solar (ZnO sensibilizada con N719) en la oscuridad, con diferentes porcentajes de  $Al_2O_3$ : ZnO (Rojo); 1% de  $Al_2O_3$  (Azul); 2% de  $Al_2O_3$  (Verde) y 4% de  $Al_2O_3$  (amarillo) acompañado del gráfico de la impedancia ( $Z$ ) y el ángulo  $\theta$  en función de la frecuencia [99].

Es necesario mencionar que los datos obtenidos en la prueba de las celdas, sometidos a potenciales medios, son analizados y ajustados por el programa Zview dicho programa proporciona los valores del condensador  $C\mu$  (CPE-T con su respectiva constante de corrección CPE-P, el cual es conocido como el coeficiente de idealidad  $n$ ). Por tanto, el condensador real,  $C\mu=CPE-T (j\omega)^{CPE-P}$  [101]

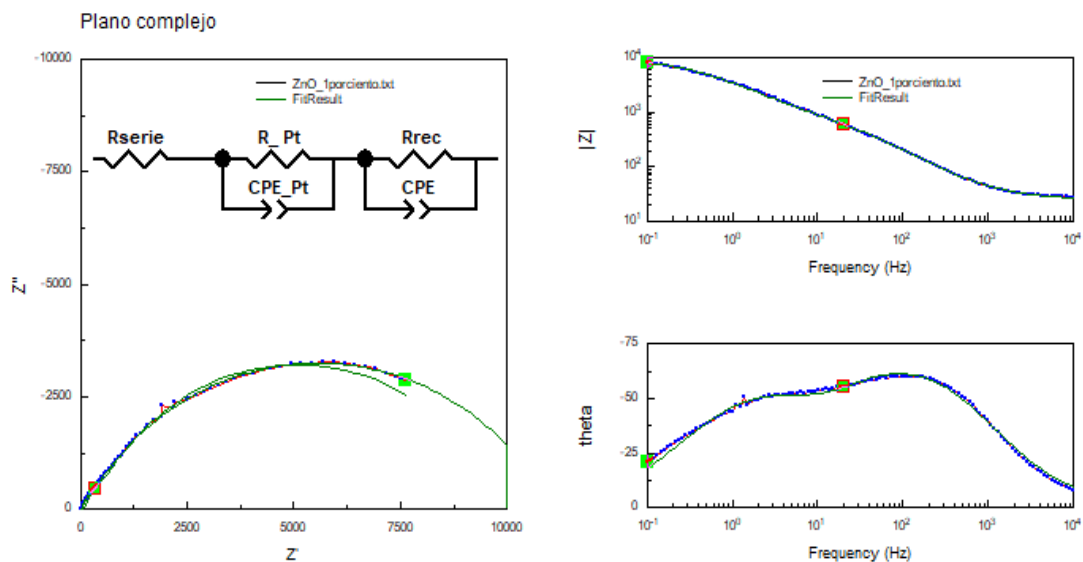
Como se observa en las Figuras 5.9.6-5.9.9, existen dos semicírculos ( $Z_1$  y  $Z_2$ ) en todas las celdas y no aparece el tercer semicírculo, es decir, no se observa la impedancia a bajas frecuencias ( $Z_3$ ), el cual corresponde al elemento Warburg, correspondiente a la difusión de iones en el electrolito.

Los circuitos modelados de la celda solar basadas en ZnO se observa una resistencia en serie denominada  $R_s$ , el cual representa en los gráficos como el desplazamiento horizontal del espectro con respecto al origen de coordenadas.

El semicírculo de bajas frecuencias ( $Z_1$ ) es el resultado de la asociación paralela de la capacitancia ( $C_{Pt}$ ) con la resistencia de transferencia de carga en el contraelectrodo platinado.



**Figura 5.9.6** Espectro de la Impedancia de la celda solar ZnO (blanco) sensibilizado con N719, los datos (azul) coinciden con los proporcionados por los ajustes del programa Zview (verde).

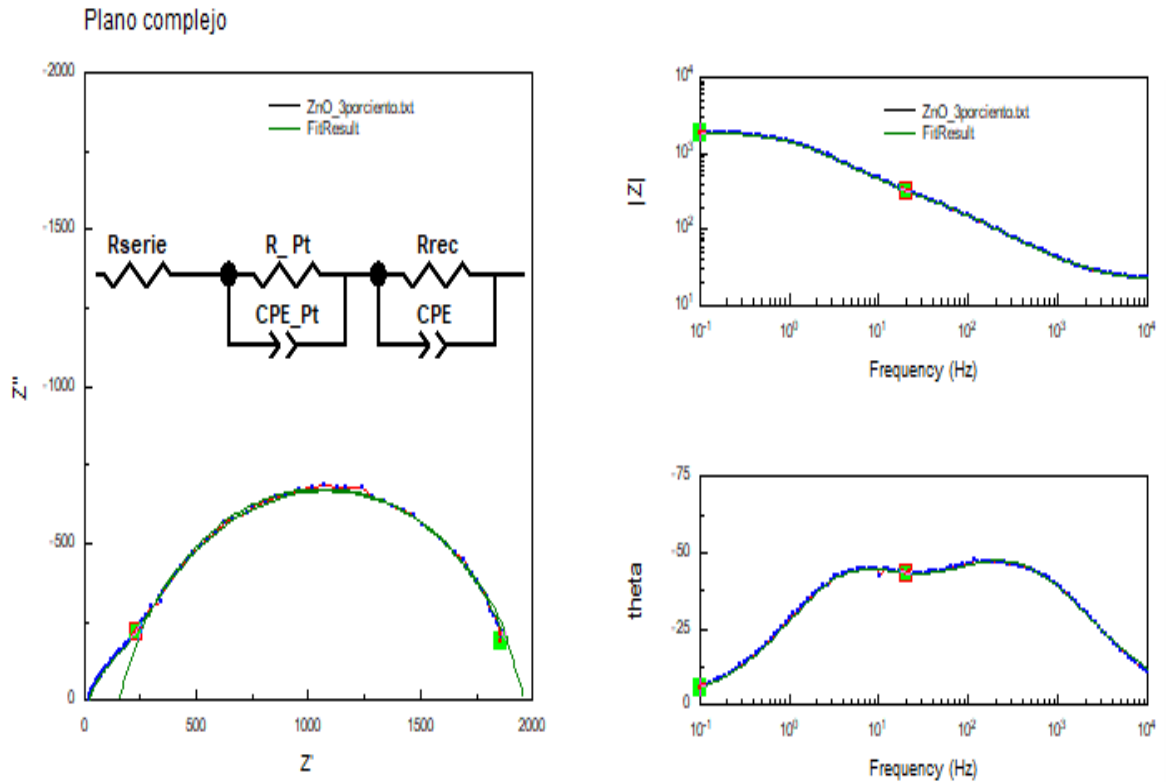


**Figura 5.9.7** Espectro de impedancia de la celda solar ZnO con 1 % de  $Al_2O_3$  sensibilizado con N719. Datos obtenidos (rojos) y datos ajustados por el programa Zview (verde).

El programa Zview nos proporciona valores aproximados de los elementos de la impedancia interna de las celdas como por ejemplo la  $R_{tc}$ ,  $R_{rec}$  y  $C_{\mu}$ ; que nos permiten hallar el tiempo de vida del electrón ( $\tau_n$ ) y el tiempo de transporte ( $\tau_{trans}$ ). Los datos hallados se muestran en la tabla 5.6.

**Tabla 5.6** Resultados de los parámetros de las celdas solares basadas en ZnO sensibilizadas con colorante N719 con diferentes pesos de  $Al_2O_3$ .

% $Al_2O_3$	$R_{tc}$	$R_{rec}$	f (típico)	Cu	$\alpha$	$\tau_n$	$\tau_{trans}$
0%	150 $\Omega$	371 $\Omega$	0,23hz	53 $\mu F$	0,71	19,6ms	7,9ms
1%	195 $\Omega$	305 $\Omega$	0,21hz	56 $\mu F$	0,75	17,0ms	10,9ms
3%	145 $\Omega$	371 $\Omega$	0,19hz	61 $\mu F$	0,71	22,6ms	8,8ms



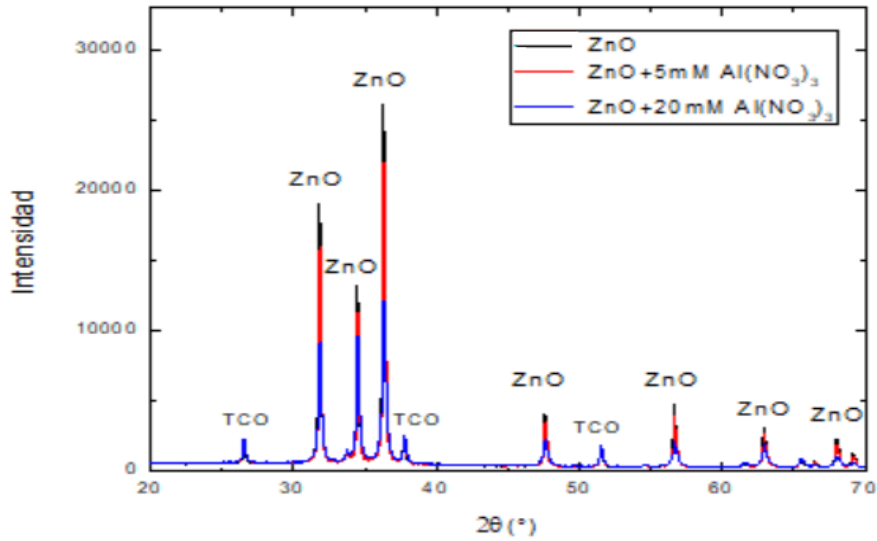
**Figura 5.9.8** Espectro de la celda solar ZnO con 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensibilizado con N719. Datos obtenidos (rojo) y datos ajustados por el programa Zview (verde).

## RESULTADOS (MÉTODO II)

En éste procedimiento se procedió de la siguiente forma: a la película nanoestructurada de ZnO se le aplicó gotas de una solución acuosa de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O (nitrato de aluminio) de diferentes molaridades mediante una pipeta de 1ml con graduaciones de 0,01 ml, produciéndose de esta forma una capa delgada encima de la película. Estos recubrimientos fueron sinterizados con la película al mismo tiempo y de esta forma obtenemos el electrodo de ZnO modificada superficialmente con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El procedimiento de sumergimiento (dip coating) de la película en una solución de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O no resultó, ya que las películas se desprendían del vidrio conductor.

### 5.10 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de las muestras de ZnO modificadas con diferentes molaridades de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se muestra en la Figura 5.10.1. Dicha figura muestra los picos característicos del ZnO [95]. Es necesario mencionar que el tamaño promedio del cristalito es 57,5 nm, similar al calculado en el procedimiento anterior.



**Figura 5.10.1** Difractograma de rayos X de ZnO modificadas con diversas molaridades de  $Al(NO_3)_3$ . En la Figura 5.10.2 y en la Figura 5.10.3 muestra los picos principales del ZnO. En la Figura 5.10.4 muestra el difractograma de un pico del TCO.

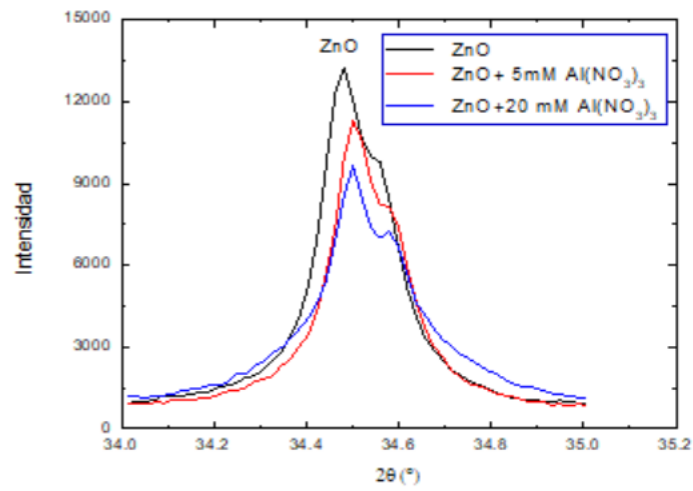
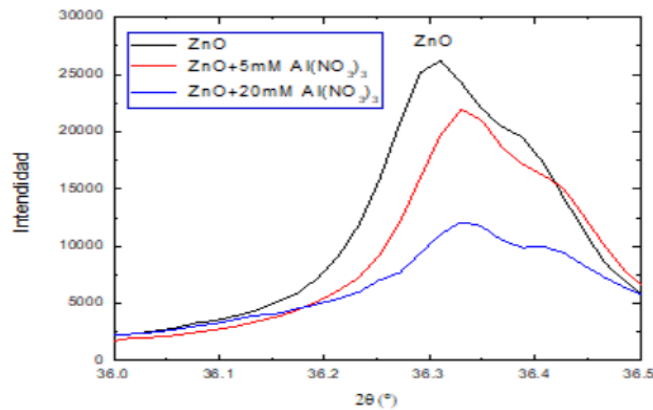
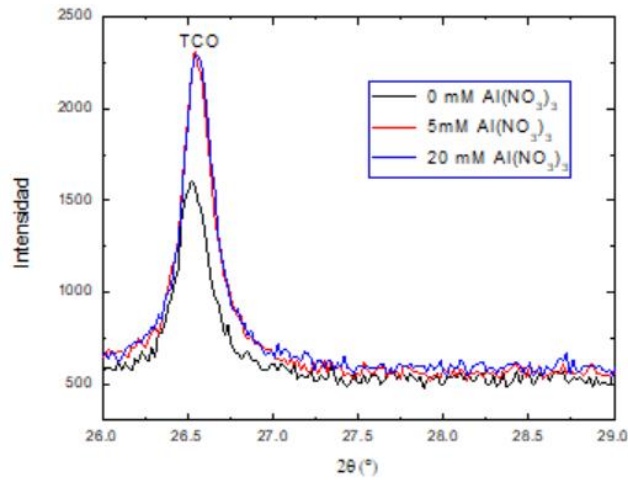


Figura 5.10.2 Difractograma de rayos X de ZnO (pico principal 1) modificadas con diversas molaridades de  $Al(NO_3)_3$ .



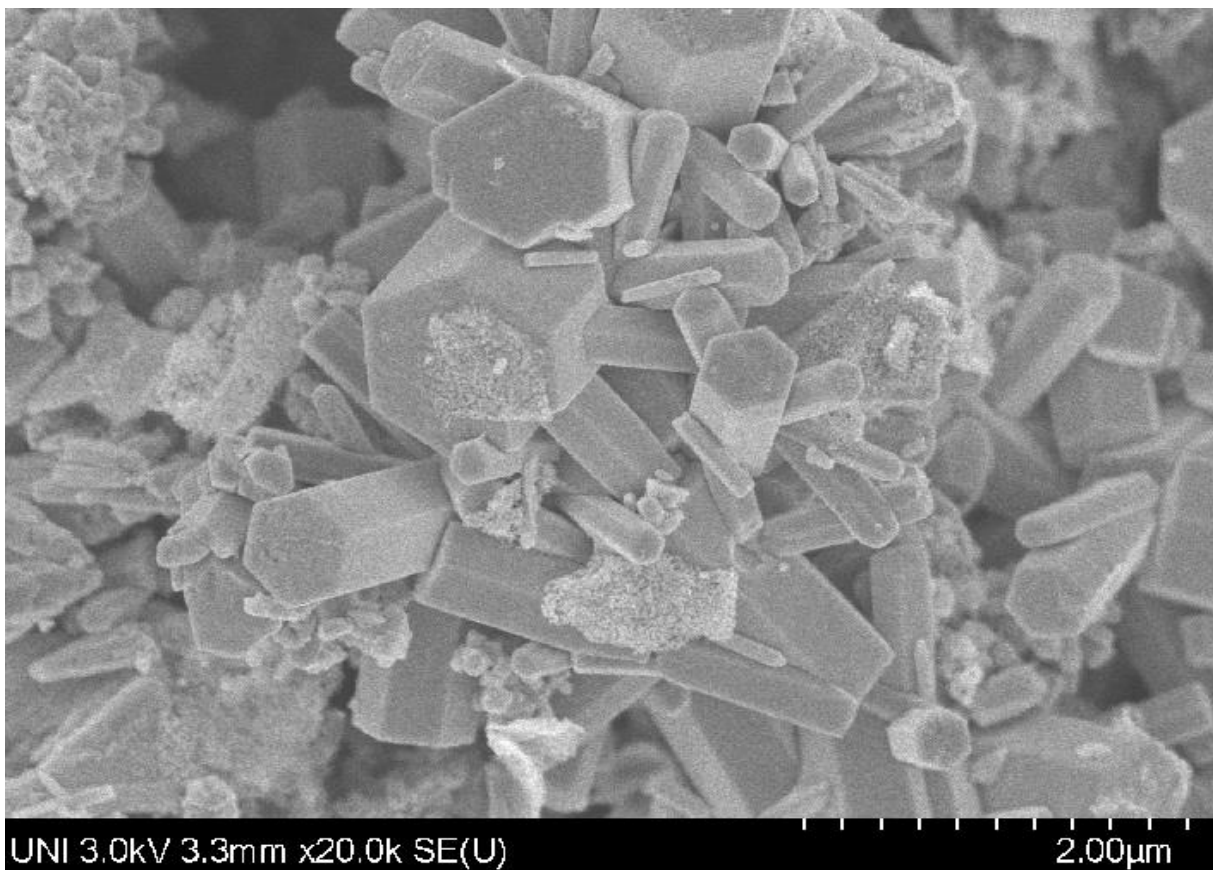
**Figura 5.10.3** Difractograma de rayos X de ZnO (pico principal 2) modificadas con diversas molaridades de  $Al(NO_3)_3$ .



**Figura 5.10.4** Difractograma de rayos X de un pico del TCO.

### 5.11 Microscopía de barrido electrónico (SEM: Scanning Electron Microscopy)

La caracterización fue realizada en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). En la Figura 5.11.a y 5.11.b se nota claramente la nanoporosidad de la superficie de la película y también el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se presenta en forma irregular. En todas las muestras se observa la estructura hexagonal tipo wurzita del ZnO (Figura 5.11.a y 5.11b).



**Figura 5.11.a** SEM de ZnO con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5 mM  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

De la misma forma que en el procedimiento I, se observa las mismas características de la nanoestructura de base hexagonal. En este procedimiento II, hay que tener en cuenta que sólo en la superficie de la película de ZnO se notará el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La presencia del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cubre parcialmente la nanoporosidad del ZnO, el cual permitirá un incremento del área efectiva y por tanto una mejora en la eficiencia.

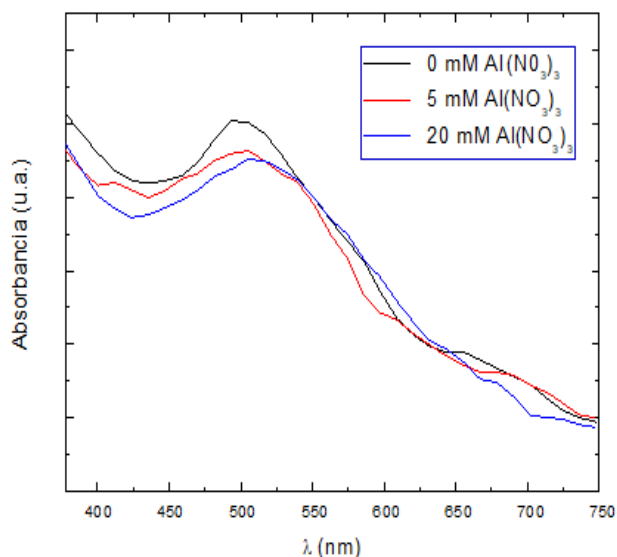


**Figura 5.11.b** SEM de ZnO con partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20 mM  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ).

Cuando se incrementa la molaridad del  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , también se incrementa el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y cubre en alguna forma los poros de la película, evitando la completa penetración del colorante, y de este modo baja la eficiencia.

## 5.12 Espectroscopia UV Visible

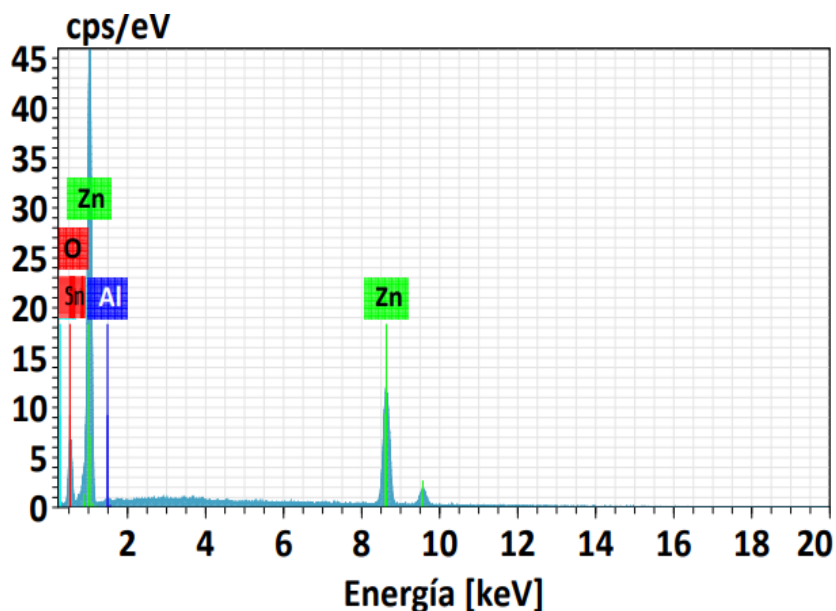
En la Figura 5.12 se observa que el mayor espectro de absorción se encuentra en la región visible y que el pico de absorción más alto se encuentra alrededor de 530 nm. Se puede apreciar que las variaciones son mínimas a pesar de las modificaciones a diferentes molaridades de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .



**Figura 5.12** Espectro de absorción del colorante del electrodo ZnO con diferentes molaridades de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

### 5.13 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

Esta caracterización se realizó en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería y nos permite identificar los elementos químicos que constituyen los electrodos de ZnO modificados superficialmente con las diferentes molaridades de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se puede observar en las Figuras 5.4.a-5.4.c que el EDS de las muestras aparece el aluminio en una mínima proporción, el cual demuestra la presencia del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como también el silicio y el estaño, los cuales son elementos del vidrio conductor (TCO). (Figuras 5.13.1 y 5.13.2).



**Figura 5.13.1** EDS del electrodo ZnO a 5 mM Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

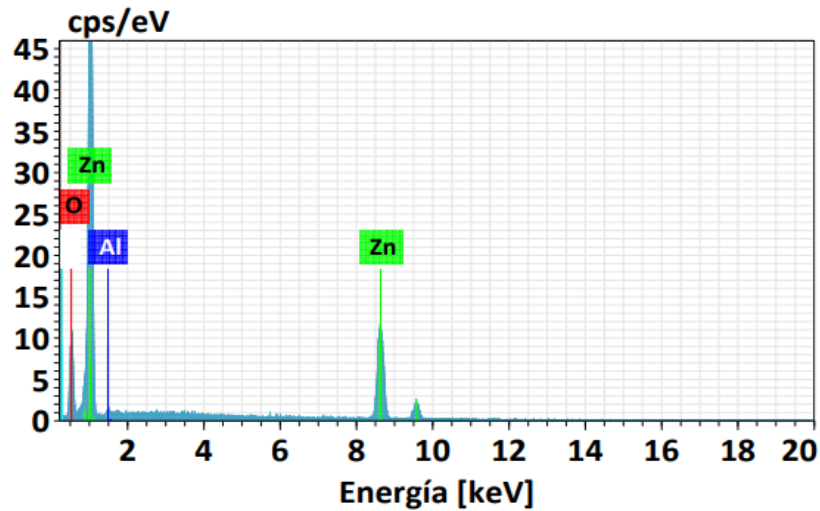


Figura 5.13.2 EDS del electrodo ZnO a 20 mM  $Al(NO_3)_3$ .

#### 5.14 Caracterización de la curva corriente-voltaje (I-V).

Como el caso anterior, se muestran las diferentes curvas IV de las celdas solares modificadas superficialmente con  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  que se realizaron en el Centro de Desarrollo de Materiales Avanzados y Nanotecnología de la Universidad Nacional de Ingeniería, el equipo utilizado es un simulador solar Dyenamo Toolbox. En este procedimiento las eficiencias se llegaron a mejorar al modificar superficialmente el electrodo de ZnO con diferentes molaridades de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

##### 5.14.1 Celda solar de ZnO modificada superficialmente con $Al_2O_3$ (20 mM $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ).

En la Figura 5.14.a y 5.14.b muestra la curva IV de la celda de ZnO modificada superficialmente con  $Al_2O_3$  y los datos obtenidos se muestra en la tabla 5.7.

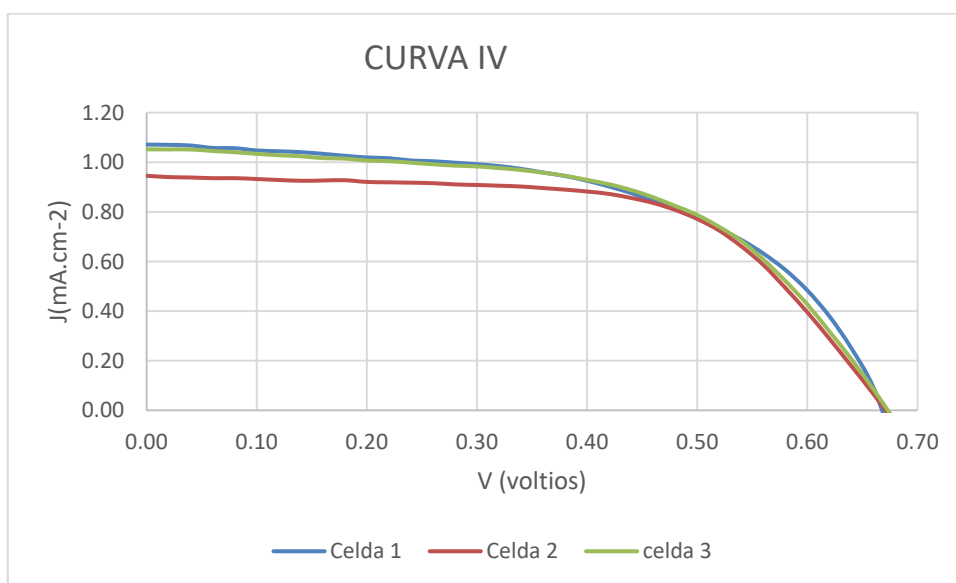
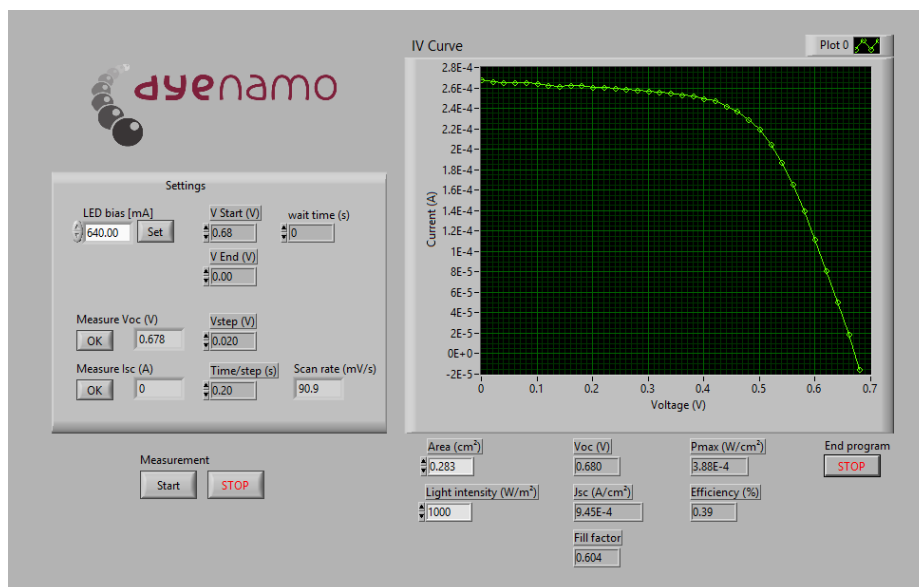


Figura 5.14.a Curva I V de tres celdas solares de ZnO modificados superficialmente con  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (20mM).





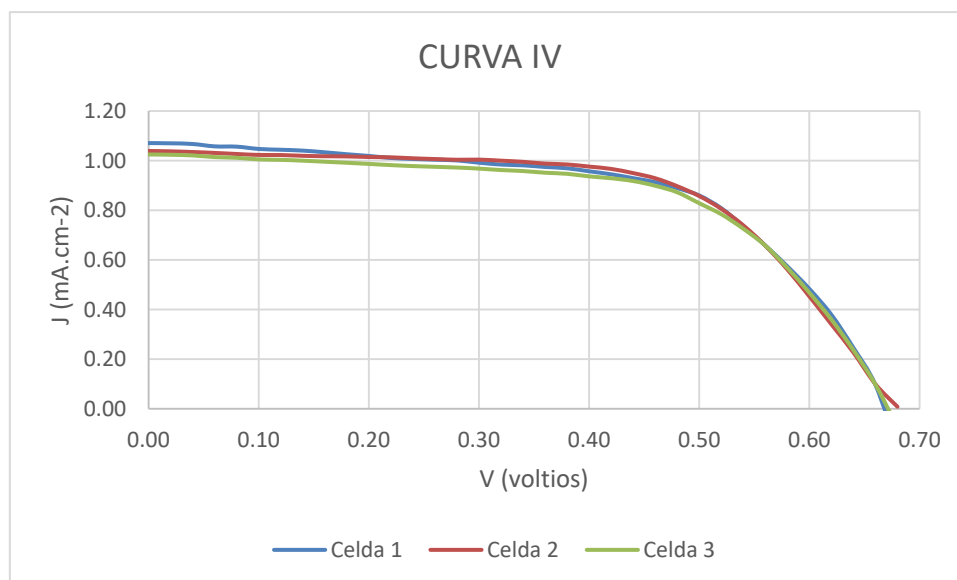
**Figura 5.14.b** Foto de la gráfica de la curva  $I-V$  de una celda solar de ZnO con eficiencia  $\eta=0,338$  modificada con  $Al_2O_3$  (20 mM  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ).

**Tabla 5.7** Eficiencia de 3 celdas solares modificadas superficialmente con  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a 20mM ( $\bar{\eta} = 0,390$ ;  $\delta=0,004$ ).

ZnO	n (eficiencia) %	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF
Celda 1	0,389	1,07	0,66	0,550
Celda 2	0,388	0.95	0,68	0,600
Celda 3	0,395	1,05	0,68	0,553

### 5.14.2 Celda solar de ZnO modificada superficialmente con $Al_2O_3$ (5mM $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ).

En la Figura 5.14.c y 5.14.d muestra la curva IV de la celda de ZnO modificada superficialmente con  $Al_2O_3$  y los datos obtenidos se muestra en la tabla 5.8.



**Figura 5.14.c** Curva  $I-V$  de tres celdas solares de ZnO modificadas superficialmente con  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (5mM).

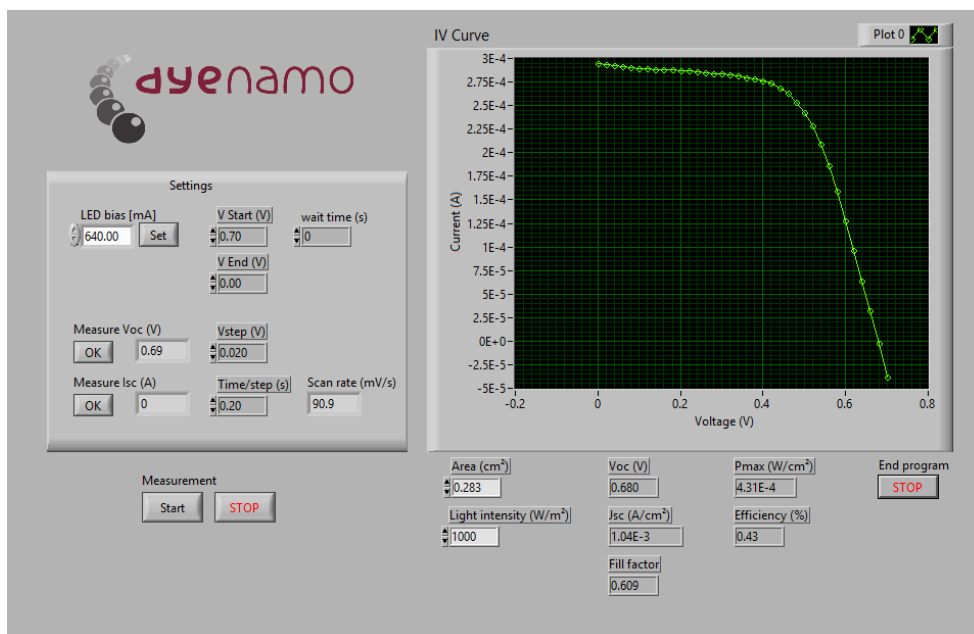


Figura 5.14.d Foto de la gráfica de la curva I V de una celda solar de ZnO modificada superficialmente con  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (20mM) con una eficiencia de  $\eta=0,388$ .

**Tabla 5.8** Eficiencia de 3 celdas solares modificadas superficialmente con  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a 5 mM ( $\bar{\eta} = 0,426; \delta=0,006$ ).

ZnO	n (eficiencia) %	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF
Celda 1	0,431	1,07	0,66	0,660
Celda 2	0,428	1,04	0,68	0,605
Celda 3	0,418	1,02	0,66	0,620

En la siguiente tabla 5.9 se muestra el resumen de los datos obtenidos del ZnO modificados con  $Al_2O_3$ .

**Tabla 5.9** Resumen de los parámetros de una celda solar a diferentes molaridades de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Eficiencia promedio (%)	$\delta$
0 mM	0,330	0,013
5mM	0,426	0,006
20mM	0,390	0,004

### 5.15 Voltaje de decaimiento de circuito abierto (OCVD)

Se puede apreciar de la Figura 5.15 que cuando se modifica superficialmente con diferentes molaridades de  $Al(NO_3)_3$  al electrodo de trabajo (ZnO) los voltajes no presentan pendientes tan pronunciadas como las ZnO en blanco.

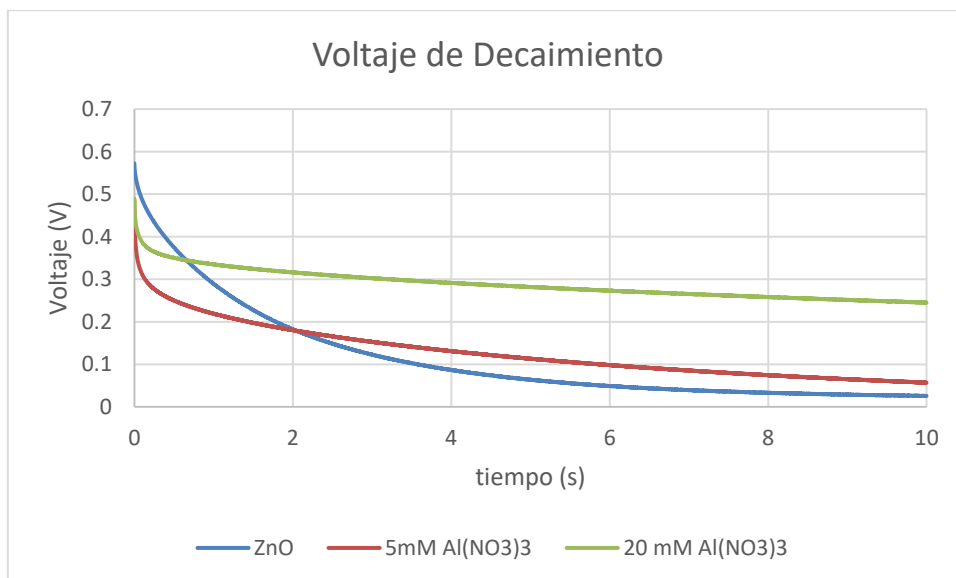


Figura 5.15 Voltaje de decaimiento de circuito abierto con diferentes molaridades de  $Al(NO_3)_3$ .

### 5.16 Eficiencia de conversión de fotón a intensidad de corriente (IPCE)

Se aprecia en la figura 5.16 que existe eficiencia cuántica máxima en aproximadamente 520nm, tanto en el electrodo sin modificar y el modificado, cabe mencionar que las curvas no difieren en sus porcentajes de eficiencia cuántica a pesar de las modificaciones con diferentes molaridades de  $Al(NO_3)_3$ .

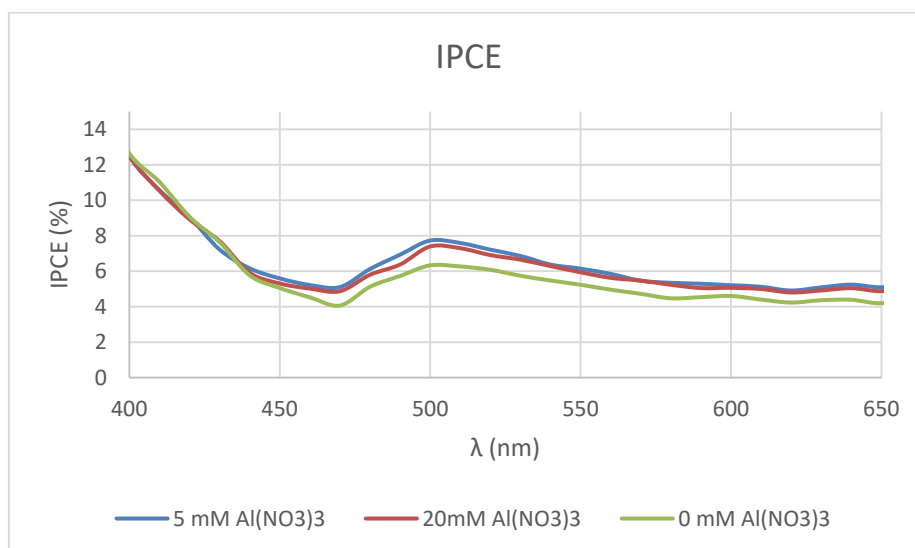
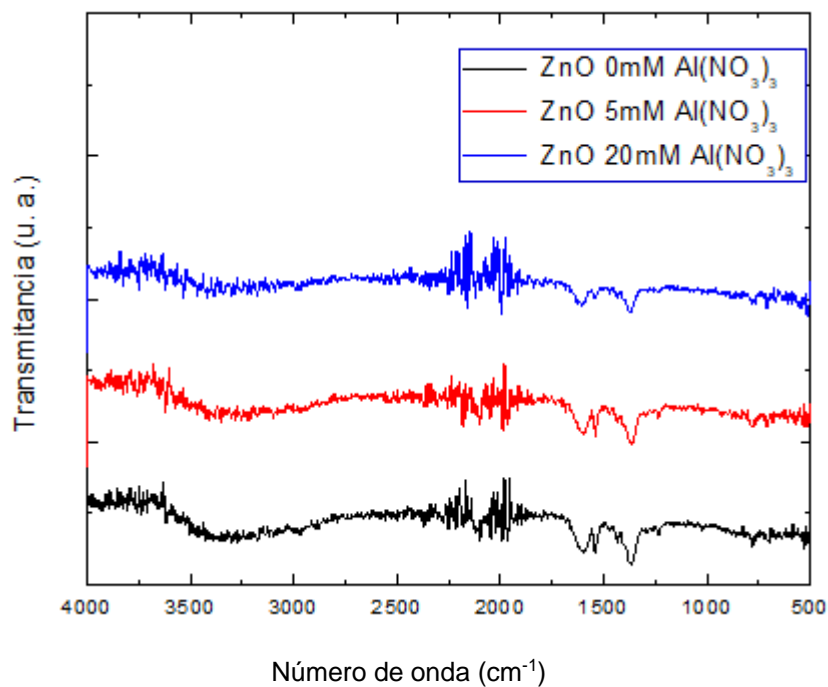


Figura 5.16 IPCE de las celdas solares de ZnO con diversas molaridades de  $Al(NO_3)_3$ .

### 5.17 Espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR).

En la figura 5.17 se observa el espectro de transmitancia en la región infrarroja del ZnO después del proceso de sensibilización. Se observa los picos correspondientes a ZnO, lo cual es  $526\text{ cm}^{-1}$ . Los picos  $1586$  y  $1395\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración del estiramiento simétrico y

asimétrico del grupo C=O; el pico  $1326\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la flexión simétrica C-H. El pico alrededor de  $3385\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración O-H. Además se muestra una mínima banda del enlace Al-O en  $710\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 5.17** FTIR de ZnO con diversas molaridades de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

## CAPÍTULO VI

### DISCUSIONES

#### 6.1 Celdas solares sensibilizadas con colorante

La baja eficiencia de las celdas basadas en ZnO se debe principalmente a la inestabilidad química del ZnO cuando se impregna la solución ácida del colorante N719 y a la formación de complejos  $Zn^{+2}$ /colorante que se comporta como una capa aislante que bloquean la inyección de electrones desde las moléculas del colorante al electrodo [8]; también es necesario mencionar la degradación del ZnO por la acidez del colorante. Por otro lado, la baja eficiencia también se debe a la recombinaciones de electrones que ocurren en la interfaz ZnO/colorante/electrolito y por esa razón, se adicionó una capa de  $Al_2O_3$  para inhibir el paso de electrones de recombinación en esa interfaz, consiguiendo un ligero aumento de  $V_{oc}$  y por ende una mejora en la eficiencia de la celda de 0.330 a 0.392% (Método II). Es necesario tener en cuenta que el electrodo de ZnO con arquitectura de nanorods debe proporcionar una vía de conducción directa para la recolección rápida de electrones fotogenerados [102]. Las Figuras 5.2.a, 5.2.b, 5.2.c, 5.2.d, 5.9.a y 5.9.b muestra que los nanorods no están alineados y por ende la recolección de electrones son propensos a recombinarse y por tanto la eficiencia no es la deseada.

Es necesario mencionar, según las publicaciones, que las celdas solares basadas en ZnO de nanopartículas han alcanzado una relativa baja eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica, que apenas alcanza el 5% [103] y aquellas celdas que poseen arquitecturas de nanorods alcanzan el 2,42% [33; 104]. La baja eficiencia de éste último es debido a que no están dispuestos en forma compacta, es decir, la cantidad de vías o caminos que son los propios nanorods no son suficientes para que el electrón llegue al sustrato colector, y también que el área de la superficie para impregnar el colorante es insuficiente. El vacío entre los nanorods de la celda deja un espacio que será cubierto por el electrolito el cuál producirá una gran recombinación perjudicando la eficiencia de la celda [105].

## **6.2 Influencia de los colorantes en la inyección del electrón en la celda nanoestructurada de óxido de zinc.**

En la interfaz ZnO/colorante de la celda solar se crea firmemente cuando el colorante se adhiere con su grupo de anclaje de ácido carboxílico del colorante N719 sobre el ZnO. Como se menciona en el párrafo anterior, la baja eficiencia obtenida se debe a los agregados Zn<sup>2+</sup>/colorante que se producen por la acidez del colorante. Dichos agregados bloquean los poros de la red reduciendo la interpenetrabilidad del electrolito en la superficie del ZnO.

En la caracterización del IPCE se reportó una leve mejoría en las eficiencias de conversión fotón incidente-corriente tanto en la celda de ZnO modificada con 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la celda de ZnO modificada superficialmente en 5mM (Al(NO<sub>3</sub>)). En cuanto a la medida del IPCE, se observa que no existen muchas variaciones en cuanto a la fotorespuesta de la celda, sólo un aumento de desde 7,2% (ZnO sin modificar) a 7,6% (3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en ambos casos es relativamente bajo si se quiere tener eficiencias más altas.

## **6.3 Análisis del Fill factor (FF)**

Las modificaciones del ZnO con el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han producido un efecto positivo en el fill factor, el factor de llenado se incrementó de 52% (ZnO sin modificar) a 58% (ZnO modificado con 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), consiguiéndose una mejora de la eficiencia (de 0,330 a 0,390%) en el procedimiento I.

En cuanto al procedimiento II, la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también tuvo un efecto positivo en el factor de llenado ya que se incrementó de 52% (ZnO sin modificar) a 63% (ZnO modificado con 5mM de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), también se obtuvo un aumento en la eficiencia de la celda (de 0,330 a 0,426%).

## **6.4 Análisis estructural y morfológico.**

La morfología de los granos de la película del electrodo del ZnO es en forma de nanorods con base hexagonal (tamaño del grano de 50 a 70 nm). Con las incorporaciones del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tanto en el método I y el método II, se corrobora mediante el SEM la presencia de dicho óxido metálico en la morfología del electrodo de la película de ZnO, presentándose en forma de hojuela (tamaño del grano de 20 a 40 nm). Cabe mencionar que los granos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ubican generalmente en los poros de la nanoestructura de la película de ZnO.

Por otro lado, en el difractograma de la muestra se puede apreciar claramente los picos característicos de ZnO (patrón estándar en JCPDS card number 36-1451), así como también los picos de la película conductora del sustrato (SnO<sub>2</sub>: F).

## 6.5 Análisis EIS

En la mayoría de artículos relacionados al estudio del comportamiento físico-químico de las celdas solares dsc, se utiliza el EIS como herramienta vital para lograr una optimización de la celda. Se puede comparar a la celda como un condensador con fugas en vista que se producen dos mecanismos de acumulación de cargas: capas de Helmholtz y capacitor químico producido por incremento del potencial químico de los electrones. Y ante ello para lograr una máxima eficiencia hay que reducir las fugas tomando precauciones (incremento de la resistencia de recombinación) ya sea en los materiales elegidos como la modificación del ZnO con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el análisis del espectro de impedancia en la mayoría de los casos se observa un semicírculo mayor que está relacionado con las frecuencias medias, donde nos proporciona la capacitancia química (C<sub>μ</sub>) y la resistencia de recombinación (R<sub>rec</sub>) la cuál es llamado así por oponerse a la recombinación y debe ser la mayor posible para evitar que el electrón se recombine con el ion triyoduro (I<sub>3</sub><sup>-</sup>), es importante que ésta resistencia sea varias veces mayor que la resistencia de transporte del electrón (R<sub>tr</sub>), ya que la longitud de difusión L está determinado por  $L = d \sqrt{\frac{R_{rec}}{R_{tr}}}$  y con  $R_{rec} \gg R_{tr}$ , se garantiza que el recorrido del electrón (L) sea mayor que el espesor (d=10 μm) de la capa ZnO. Con los datos de la tabla se obtiene una longitud L= 15,96 μm (L>d) con una modificación de 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Otro parámetro que se debe tener en cuenta es el tiempo de transporte (τ<sub>tr</sub>) y el tiempo de vida media del electrón (τ<sub>n</sub>); es recomendable para evitar la recombinación del electrón, que el tiempo de vida media del electrón sea mucho mayor que el tiempo de transporte (τ<sub>n</sub>>>τ<sub>tr</sub>). En la tabla 5.6 se muestra que el tiempo de vida media en los tres casos: 0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (τ<sub>n</sub>=19,6ms, τ<sub>trans</sub>=7,9ms) 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (τ<sub>n</sub>=17,0 ms, τ<sub>trans</sub>=10,9ms) y 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (τ<sub>n</sub>=22,6ms, τ<sub>trans</sub>=8,8ms) en todos los casos los tiempos de vida media son mayores que los tiempos de transporte del electrón.

## 6.6 Eficiencia del ZnO modificado con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.6.1 Método I

La celda solar de ZnO modificada con sal de aluminio produce una mejor eficiencia (n= 0,392 ± 0,003%) cuando se mezcla con el 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Y también depende del anión de la sal que se utilizó, en esta tesis se usó Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, se probó con AlCl<sub>3</sub>, pero los resultados en la eficiencia no eran los esperados. La corriente de corto circuito no sufrió variación. El voltaje de circuito abierto Voc si tuvo una pequeña variación de 0,575 ± 0,04 V a 0,660 ± 0.02 V. También se incrementó el tiempo de vida media del electrón (τ<sub>n</sub>) según la tabla 5.6. También se aprecia que cuando se modifica con 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el τ<sub>n</sub>= 22,6 ms consiguiendo un pequeño incremento

de 3ms con respecto al ZnO sin modificar ( $\tau_n=19.6$  ms) y esto permite que el electrón tenga más recorrido antes de recombinarse.

### 6.6.2 Método II

La celda solar de ZnO modificada superficialmente con una solución de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  produce una mejor eficiencia cuando la molaridad es de 5mM ( $n=0,426 \pm 0,006\%$ ), la corriente de corto circuito no tiene una gran variación, pero si es notorio el aumento del voltaje de circuito abierto de  $V_{oc}=0,64\text{V}$  (ZnO sin modificar) a  $V_{oc}=0,7\text{V}$  ( $M=5\text{mM}$ ).

La morfología proporcionada por el SEM (Figura 5.11.1 y 5.11.2) muestra que los poros están siendo cubiertos por el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en cierta medida y si aumentamos la molaridad, bloquearíamos la porosidad a tal punto que evitaríamos que el colorante penetre en toda la red de nanopartículas y por ende la eficiencia se reduciría.

La finalidad de modificar la superficie del ZnO con este procedimiento es alcanzar una separación física entre los electrones inyectados del colorante oxidado y el par redox, retardando de esta manera la recombinación e incrementar la eficiencia.

En éste trabajo de investigación se ha corroborado que se mejora la eficiencia de  $0,330 \pm 0,013\%$  (ZnO sin modificar) a  $0,426 \pm 0,006\%$ , (ZnO modificado a 5mM de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ), logrando un mejoramiento de 19% en la eficiencia.



## CAPÍTULO VII

### CONCLUSIONES

- ✓ Se obtuvo el ZnO a temperaturas bajas a través del proceso sol gel.
- ✓ Se logró mejorar la eficiencia de la celda basada en ZnO al incorporar el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) a un máximo de 0.392%, logrando un mejoramiento de 18% con respecto a la celda de ZnO sin modificar. (Método I).
- ✓ Se logró mejorar la eficiencia de la celda basada en ZnO al modificarla superficialmente (solución 5mM de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) a un máximo de 0,426%, logrando un mejoramiento de 27% con respecto a la celda sin modificar (Método II).
- ✓ Un incremento mayor de porcentaje de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Procedimiento I), no eleva la eficiencia de la celda, debido a que en el análisis de impedancia se notó que la resistencia R<sub>rec</sub> se reduce, produciendo recombinación con el electrolito y por ende reducción de la eficiencia.
- ✓ Un incremento mayor de la molaridad de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Procedimiento II), no eleva la eficiencia de la celda, debido a que podría cubrir los poros de la película evitando la penetración del colorante y por ende la reducción de la eficiencia.
- ✓ La celda solar tiene un comportamiento capacitivo como un condensador presentando fugas.
- ✓ La recombinación del electrón con el triyoduro (interface ZnO/Colorante/electrolito) tiene un comportamiento de fuga de un condensador.
- ✓ La resistencia de la estructura porosa (R<sub>tc</sub>) debe ser menor que la resistencia de recombinación (R<sub>rec</sub>).
- ✓ La resistencia del TCO (R<sub>TCO</sub>) debe ser menor que R<sub>rec</sub>.
- ✓ En una caracterización abierta de la celda, la degradación del electrolito influye en el performance de la celda.
- ✓ El tamaño del grano lo determina la concentración del TEA (trietilonaamina). A mayor concentración de TEA, el tamaño del grano se reduce y viceversa.
- ✓ El TEA juega un rol crucial en la morfología de las nanopartículas de ZnO.
- ✓ Mediante el SEM se determinó que la medida del tamaño de los granos del ZnO varía

de 50 hasta 200 nm.

- ✓ El DRX no detectó directamente el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido al mínimo porcentaje que se agregó al electrodo de trabajo, sin embargo, con el EDS se pudo observar el elemento aluminio.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Smalley, R., Future global energy prosperity: The terawatt challenge. *MRS Bull*, 2005, 30, 412.
- [2] The millenium development goals report. United Nations, Department of economic social affairs. Nueva York. 2015
- [3] Montero, J., Tesis Doctoral, Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con la conversión y ahorro de energía. Universidad Complutense de Madrid, 2013, pag. 3-4.
- [4] Worl population prospects 2019. United Nations, department of economic social affairs. Nueva York. 2019, pag 6.
- [5] Asim, N.; Sopian, K.; Ahmadi, S.; Saeedfar, K.; Alghoul, M.; Saadatian, O.; Zaidi, S., A review on the role of materials science in solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012,16, 5834-5847.
- [6] Goetzberger, A; Hebling, C., Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2000, 62, 1-19.
- [7] Vijaya, S.; Iniyan, S. and Goic, R., A review of climate change, mitigation and adaptation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16, 878 – 897.
- [8] Quintana, M., Tesis Doctoral, Celdas solares de Oxido de Zinc sensibilizadas con Colorante: nuevos enfoques. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú, 2008.
- [9] Wang, A.; Zhao, S. and Green, M., 21.5% efficient thin silicon solar cell. *Progress in photovoltaics research and applications* 1996, 4, 55-58.
- [10] O'Regan, B.; Gratzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature* 1991, 353, 737–740.
- [11] Nazeruddin, M.; Kay, I.; Rodicio, I.; Humpfhry-Baker, R.; Muller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Gratzel, M., Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X=Cl, Br, I, CN<sup>-</sup> and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 6382-6390. 1993.
- [12] Pacific Credit Rating. Informe sectorial Perú: Sector zinc. Publicación: 15 de Julio 2009.
- [13] Kim, H.; Jeon, J.; Kim, D., Improved performance of dye-sensitized solar cells with compact TiO<sub>2</sub> blocking layer prepared using low temperature reactive ICP-assisted DC magnetron sputtering, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2012,18, 1807-

- 1812.
- [14] Nazario, R., Tesis de Maestría, Celdas Gratzel sensibilizadas con colorante natural Ayrampo usando grafito como electrodo. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú. 2017, pag 53.
- [15] Tratt, G., Heinrich Hertz. IET Communications Engineer 2007, 5, 44-45.
- [16] Einstein, A., Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. Annalen der Physik 1905, 132-148.
- [17] Chapin, D.; Fuller, C.; Pearson, G., A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. Bell Telephone Laboratories. J. Appl. Phys. 1954, 25, 676.
- [18] Sánchez A., Tesis Doctoral, Simulación de la actividad del colorante en el proceso de captación de energía en celdas solares sensibilizadas. Universidad de Sevilla, 2010.
- [19] K. Kalyanasundaram. Dye-Sensitized Solar Cells. Primera edición. Publicaciones Taylor and Francisc Group. 2010.
- [20] Gerischer, H.; Beyerle, M.; Reberndorf, F and Tributsch, H., Sensitization of charge injection into semiconductors with large band gap. Electrochimica Acta, 1968, 13, 1509-1515.
- [21] Desilvestro, J.; Gratzel, M; Ladislav, Kavan, L.; Moser, J. and Augustynski, J., Highly efficient sensitization of titanium dioxide. Journal of the American Chemical Society 1985, 107, 2988-2990.
- [22] Vittal, R. and Ho, K., Zinc oxide based dye-sensitized solar cell: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2017, 70, 920-935.
- [23] Zhang, W.; Zhu, R.; Liu, X.; Liu, B. and Ramakrishna, S., Facile construction of nanofibrous ZnO photoelectrode for dye-sensitized solar cell applications. Applied Physics Letters 2005, 99, 043304.
- [24] Al Agela, F.; Akhtar, M.; Alshammaric, A. and Khand, S. Solution processed ZnO rectangular prism as an effective photoanode material for dye sensitized solar cells. Mater Letters 2015, 147, 119-122.
- [25] Kim, I.; Hong, J.; Lee, B; Kim, D.; Jeon, E.; and Choi, D., Dye sensitized solar cell using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats. Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 16, 163109.
- [26] Wang, J.; Wu, C.; Cheung, W.; Luo, L.; He, Z. and Yuang, G., Synthesis of hierarchical porous ZnO disklike nanostructures for improved photovoltaic properties of dye sensitized solar cells. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 31, 13157-13162.
- [27] Akhtar, M.; Khan, M.; Jeon, M. and Yang, O., Controlled synthesis of various ZnO nanostructured materials by capping agents assisted hydrothermal method for dye sensitized solar cells. Electro Acta 2008, 53, 7869-7874.

- [28] Jiang, C.; Sun, X.; Kwong, D. and Wang, J., Improved dye sensitized solar cells with a ZnO nanoflower photoanode. *Apply. Phys. Lett.* 2007, 90, 1-3.
- [29] Mou, J.; Zhang, W.; Fan, J.; Deng, H. and Chen, W., Facile synthesis of ZnO nanobullets/nanoflakes and their applications to dye sensitized solar cells. *J Alloy Compd* 2011, 509, 961-965.
- [30] Umar, A.; Shaheer, M.; Assiri, Algarni, Hajry, A.; Algarni, H.; Romito, V. and Hoon, S., Highly porous ZnO nanosheets self assembled in rosette like morphologies for dye sensitized solar cell application. *New Journal of Chemistry*, 2015, DOI: 10.1039/C5NJ00551E.
- [31] Suh, D.; Lee, S.; Kim, T.; Chun, J.; Suh, E.; Yang, O. and Lee, S., The fabrication and characterization of dye sensitized solar cells with a branched ZnO nanowires. *Chemical Physics Letters* 2007, 442, 348-353.
- [32] Chung, J.; Lee, J. and Lim, S., Annealing effects of ZnO nanorods on dye sensitized solar cell efficiency. *Physica B* 2010, 405, 2593-2598.
- [33] Meng, Y.; Lin, Y. and Yang, J., Synthesis of rod cluster ZnO nanostructures and their application to dye sensitized solar cells. *Applied Surface Science* 2013, 268, 561-565.
- [34] Hara, K.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T.; Sayama, K.; Sugihara, H. and Arakawa, H., Highly efficient photon to electron conversion with mercurochrome sensitized nanoporous oxide semiconductor solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2000, 64, 115-134.
- [35] Palomares E.; Clifford, J.; Haque, S.; Lutz, T. and Durrant, J., Slow charge recombination in dye sensitized solar cells (DSSC) using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated nanoporous TiO<sub>2</sub> films. *Chem. Commun.* 2002, 1464-1465.
- [36] Diamant, Y.; Chappel, S.; Chen, S.; Melamed, O. and Zaban, A., Core shell nanoporous electrode for dye sensitized solar cells: the effect of shell characteristics on the electronic properties of the electrode. *Coordination Chemistry Reviews* 2004, 248, 1271-1276.
- [37] Wang, Z.; Huang, Ch.; Huang, Y.; Hou, Y.; Xie, P.; Zhang, B. and Cheng, H., A highly efficient solar cell made from dye modified ZnO covered TiO<sub>2</sub> Nanoporous electrode. *Chem. Mater.* 2001, 13, 678-682.
- [38] Tennakone, K.; Perera, V. and Kumara, G., Dye sensitized solid state photovoltaic cell based on composite zinc oxide/tin (IV) oxide films. *Applied Physics* 1999, 32, 374-379.
- [39] Alarcón, H.; Boschloo, G.; Mendoza, P.; Solis, J. and Hagfeldt, A., Dye sensitized solar cells based on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films surface treated with Al<sup>3+</sup> ions: photovoltage and electron transport studies. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 18483-18490.
- [40] Marinado, T., Tesis Doctoral, Photoelectrochemical studies of dye-sensitized solar cell using organic dyes. Estocolmo, 2010, pag 16-20.

- [41] Halme J., Tesis de Maestría, Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests. Helsinki University of Technology. 2002, Pag 42-50.
- [42] Hagfeldt, A.; Cappel, U.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Petterson, H. and Gibson, E.. Dye-sensitized photoelectrochemical cells. Practical Handbook of Photovoltaics. Elsevier Ltd. 2012.
- [43] Wolfbauer, G; Bond, A.; Eklund, J.; MacFarlane, D., A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells. Solar energy materials and solar cells 2001, 70; 85-101.
- [44] Papageorgiou, N.; Barbe, C.; Gratzel, M., J. Phys. Chem. B 1998,102, 21, 4156.
- [45] Greijer, H.. Interactions in dye sensitized solar cells. Acta universitatis upsaliensis. Uppsala 2003.
- [46] Stanley, A; Verity, B.; Matthews, D., Minimizing the dark current at the dye-sensitized TiO<sub>2</sub> electrode. Solar energy materials and solar cells 1998, 52;141 -154.
- [47] Cahen D.; Hodes G.; Gratzel M.; Guillemoles J.; Riess I.; Nature of photovoltaic action in dye sensitized solar cells. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 2053 - 2059.
- [48] Thavasi V.; Renugopalakrishnan V.; Jose R.; Ramakrishna S., Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. Materials Science and Engineering 2009, 63, 81- 99.
- [49] Anderson, N.; Lian, T., Ultrafast electron injection from metal polypyridyl complexes to metal-oxide nanocrystalline thin films. Coordination Chemistry Reviews 2004, 248, 1231-1246.
- [50] Matthews D.; Infelta P. and Gratzel M., Calculation of the photocurrent – potencial characteristic for regenerative, sensitized semiconductor electrodes. Solar energy materials and solar cells 1996, 44, 119 -155.
- [51] Zaban, A. Meier, A. and Gregg, B., Electrical potencial distribución and short-range screening in nanoporous TiO<sub>2</sub> electrodes. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 7985-7990.
- [52] Zaban, A.; Ferrere, S. and Gregg, B.. Relative energetics at the semiconductor/sensitizing dye/electrolyte interface. J Phys. Chem. B 1998, 452 – 460.
- [53] Filipetti, A.; Fiorentini, V.; Capellini, G.; Bosin, A., Ionicity and Relaxation anomalies at III-V Nitride Surfaces. Phys. Rev. B 1999, 59, 8026.
- [54] Senthil, E. and Singh, S., ZnO nanocrystals and allied materials. Springer series in materials science 2014, 5-6.
- [55] Norton, D. P.; Heo, Y. W.; Ivill, M. P.; Pearson, Chisholm, M. F. and Steiner, T., ZnO: growth, doping and processing. Materials today 2004, 34-40.
- [56] Estructura cristalina tipo corindón. 25 de Junio de 2021. <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-6.-materiales-metalicos->

ceramicos-y-polimeros-ii/skinless view.

- [57] Química de los materiales. 25 de Junio de 2021. <http://qumic-mineral-inorg.blogspot.com/2010/05/el-rubi.html>.
- [58] Wu, J.; Lan, Z; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L. and Luo, G., Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.* 2015, 115(5), 2136-2173.
- [59] Ferber, J.; Luther, J., Modeling of photovoltaje and photocurrent in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4895-4903.
- [60] Andrade, L.; Sousa, J.; Aguilar, H. and Mendes, A., Phenomenological modeling of dye-sensitized solar cells under transient conditions. *Solar Energy* 2011, 85, 781-793.
- [61] Hagfeldt, A.; Gratzel, M., Light-Induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.* 1995, 95, 49-68.
- [62] Fisher, A.; Peter, L.; Ponomarev, E.; Walker, A. and Wijayantha, K., Intensity Dependence of the back reaction and transport of electrons in dye sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 949-958.
- [63] Lobato, K.; Peter, M., Direct measurement of the temperature coefficient of the electron quasi-Fermi level in dye-sensitized nanocrystalline solar cells using a titanium sensor electrode. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 21920-21923.
- [64] Bisquert, J. and Mora-Serò, I., Simulation of steady-state characteristics of Dye-sensitized solar cells and the interpretation of the diffusion length. *The Journal Physical Chemistry Letters* 2010, 1, 450-456.
- [65] Bisquert J., Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 325-333.
- [66] Ferber, J.; Stangl, R. and Luther, J.. An electrical model of the dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 1998, 53 29-54.
- [67] Keis, K.; Vayssieres, L.; Rensmo, H.; Lindquist, S. and Hagfeldt, A., Photoelectrochemical properties of nano- to microstructured ZnO electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 2001, 148 (2) A149-A155.
- [68] Callister, W.; Rethwisch, D., *Materials science and engineering and introduction*. Octava edición. 2009, pag 74-78.
- [69] Pérez, J., Tesis doctoral Películas delgadas de TiO<sub>2</sub> modificado con Co para su aplicación en sistemas electrocatalíticos y fotocatalíticos. Universidad autónoma del estado de México, México, 2014.
- [70] D., Skoog y D. West, *Análisis Instrumental*, Mac Graw Hill Interamericana, México, 1990.
- [71] Joy, D.; Roming A. and Goldstein, J., *Principles of analytical electron microscopy*. Primera edición, 1986, pag 125-126.
- [72] Zaban, A.; Greenshtein, M.; Bisquert, J., Lifetime in nanocrystalline dye solar cells by

- open-circuit voltaje decay measurements. *Chemphyschem*, 2003, 4, 859-864.
- [73] Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S. and Hagfeldt, A., Studies of the Adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes. *Langmuir* 2000, 16, 4688 – 4694.
- [74] Fabregat, F.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Boschloo, G. and Hagfeldt, A., Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and solar cells* 2005, 87, 117-131.
- [75] Kern, R.; Sastrawan, R.; Ferber, J.; Stangl, R.; Luther, J., Modeling and interpretation of electrical impedance spectra of dye solar cells operated under open-circuit conditions. *Electrochimica Acta* 2002, 47, 4213-4225.
- [76] Han, L.; Koide, N.; Chiba, Y.; Mitate, T., Modeling of an equivalent circuit for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters* 2004, 84, 2433-2435.
- [77] Memming, R., *Semiconductor electrochemistry*. Segunda edición. Wiley- VCH; 2010, pag 72-75.
- [78] Barsoukov, E.; Macdonald, J.. *Impedance Spectroscopy: Theory, experiment and applications*. Tercera edición, 2018, pag. 1-11.
- [79] Hauch, A.; Georg, A., Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* 2001, 46, 3457-3466.
- [80] Agarwal, P. and Orazem, E., Measurement model for electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* 1992, 139, 7.
- [81] Fabregat, F and Bisquert, Barea, E.; Gimenez, S. and Bisquert, J., *Impedance spectroscopy in molecular devices*. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2018.
- [82] Fabregat, S; Garcia,G; Bisquert, J.; Zaban, A.; Salvador, P., Decoupling of transport, charge storage, and Interfacial charge transfer in the nanocrystalline TiO<sub>2</sub>/electrolyte system by impedance methods. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106 334 -339.
- [83] Bisquert, J.; Belmonte, G.; Fabregat, F. and Compte, A., Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry communications* 1999, 1, 429 – 435.
- [84] Bisquert, J.; Belmonte, G.; Fabregat, F.; Ferriols, N; Bogdanoff, P.; Bogdanoff, P. and Pereira, E., Doubling exponents models for the analysis of porous film electrodes by impedance relaxation of TiO<sub>2</sub> nanoporous in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 2287-2298.
- [85] Fabregat, F.; Randriamahazaka, H.; Zaban, A.; Garcia-Cañadas, J.; Garcia-Belmonte, G. and Bisquert, J., Chemical capacitance of nanoporous-nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in a room temperature ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8, 1827-1833.



- [86] Bisquert, J., Chemical Capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys* 2003, 5, 5360-5364.
- [87] Fabregat, S.; Garcia, G.; Bisquert, J.; Bogdaoff, P.; Zaban, A., Mott-Schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on SnO<sub>2</sub>(F) conducting substrates. *Journal of the electrochemical society*, 2003, 150 (6) E293-E298.
- [88] Lagemaat, J.; Park, N.; Frank, A., Photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 2044-2052.
- [89] Pitarch, A.; Garcia, G.; Mora, I.; Bisquert, J., Electrochemical impedance spectra for the complete equivalent circuit of diffusion and reaction under steady-state. *Physical chemistry chemical physics*, 2004, 6, 2983-2988.
- [90] Pootrakulchote, N., Tesis doctoral, Investigation on Functionalized Ruthenium-Based Sensitizers to Enhance Performance and Robustness of Dye-Sensitized Solar Cells. *École polytechnique fédérale de lausanne, Suisse*, 2012, pag 40.
- [91] Bisquert, J.; Fabregat, F.; Mora-Seró, I.; Garcia-Belmonte, G. and Giménez, S., Electron lifetime in dye-sensitized solar cells: theory and interpretation of measurements. *J. Physical Chemistry C* 2009, 113, 17278 – 17290.
- [92] Escandari, M.; Ahmadi, V.; Khonehpoushi, S. and Yousefi, M., Improvement of ZnO nanorod based quantum dot sensitizes solar cell efficiency by aluminium doping. *Physica E* 2015, 66; 275-282.
- [93] Ungar, T., Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia* 2004, 51, 777-781.
- [94] Gao, Y.; Nagai, M.; Chang, T. and Shyue, J., Solution Derived ZnO nanowire array film as photoelectrode in dye sensitized solar cells. *Crystal Growth and Design* 2007, 7, 12.
- [95] Basnet, P.; Samanta, D.; Inakhumbi T.; Mukherjee, J. and Chatterjee, S., Assessment of synthesis approaches for tuning the photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *SN Applied Sciences* 2019, 1, 633.
- [96] Azimul H. and Mahalakshmi, S., Effect of Triethanolamine on Zinc Oxide Nanoparticle. *Mater. Focus* 2013, 2, 469–474.
- [97] Vasquez, J., Tesis de Maestría, Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. *Universidad Politécnica de Valencia*, 2007.

- [98] Shin, I.; Seo, H.; Son, S.; Kim, J.; Prabakar, K. and Kim, H., Analysis of TiO<sub>2</sub> thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectroscopy. *Current Applied Physics* 2010,10; S422-S424.
- [99] Koide, N.; Islam, A.; Chiba, Y. and Han, L., Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 2006, 182; 296-305.
- [100] Nissfolk, J., Thesis Doctoral, Charge transport process in mesoporous photoelectrochemical system. Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2009.
- [101] Zheng, S., Thesis Master, An investigation on electrical properties of major constituents of grape must under fermentation using electrical impedance spectroscopy. RMIT University, 2009, pag. 10-13.
- [102] Yang,W.; Wan, F.; Chen, S. and Jiang, C., Hydrothermal growth and application of ZnO nanowire films with ZnO and TiO<sub>2</sub> Buffer layers in dye sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters* 2009, 4, 1486.
- [103] Keis, K.; Magnusson, E.; Lindstrom, H.; Lindquist, S. and Hagfeldt, A., A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cell* 2002, 73, 51-58.
- [104] Witkowski, B., Applications of ZnO nanorods and nanowires (A review). *Acta Physica Polonica A* 2018, 134, 6, 1226-1246.
- [105] Lin, L; Yeh, Min; Lee, Ch.; Chou, Ch.; Vittal, R. and Ho, K., Enhanced performance of a flexible dye sensitized solar cell with a composite semiconductor film of ZnO nanorods and ZnO nanoparticles. *Electrochimica Acta* 2012, 62, 341-347.