

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS:
CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTE BASADAS
EN DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO CON ÓXIDO DE COBRE

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

ELABORADO POR:
VANESSA CELIA MARTINEZ ROJAS

ASESORA:
DRA. MÓNICA MARCELA GÓMEZ LEÓN

LIMA - PERÚ

2016

Agradecimientos

Deseo agradecer a todas aquellas personas que de alguna manera influenciaron en mí y me apoyaron en la realización de este trabajo.

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Mónica Gómez, mi asesora, por guiarme en la realización de este trabajo, por brindarme su apoyo y estar siempre dispuesta a ayudarme. Ella es parte de este logro, ya que trabajó y ha estado apoyándome desde su inicio hasta su culminación.

Un sincero agradecimiento al Dr. Alcides López por su invaluable apoyo, sus consejos y por responder a mis dudas. También por los análisis de DRX y MEB brindados.

También deseo agradecer a la Dra. Elizabeth Carrera, por los análisis de MEB, realizados en la morgue central de Lima. Asimismo, al Dr. Luis Angelats, de la Universidad Privada Antenor Orrego de Trujillo, también por los análisis de MEB.

Agradezco la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCyTEC) dentro del programa de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Un cordial agradecimiento al profesor Hugo Alarcón, por facilitarme el uso del ambiente de Laboratorio de Investigación en Análisis Instrumental y el Medio Ambiente.

Un afectuoso agradecimiento al Bach. Alejandro Arana, por su ayuda en las mediciones de voltimetría cíclica; y al Bach. Carlos Castillo por las mediciones de IPCE.

Un inmenso agradecimiento a mi familia y amigos, en especial a mis padres, Celia y Celestino, por brindarme su aliento, confianza y comprensión, y a mis hermanos Christian y Tino.

Finalmente un especial agradecimiento a mis compañeros del Laboratorio de Energía Solar, por el agradable ambiente de ánimo y apoyo entre nosotros, con el objetivo común de avanzar y concluir nuestros trabajos, a Oswaldo Rojas, Víctor Cahuana, Evelyn Segovia y a Fernando Oscco.

Prefacio

Esta tesis fue realizada en la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Ingeniería en los laboratorios de Energía Solar y el de Investigación en Análisis Instrumental y el Medio Ambiente. Dentro del programa de Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética que contó con la financiación del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Perú (CONCyTEC).

Este trabajo forma parte de los trabajos de investigación sobre celdas solares sensibilizadas que se vienen realizando en los últimos años en la Facultad de Ciencias en los que se ha trabajado con TiO_2 ¹ y con algunos modificantes de este óxido², así como con otros materiales semiconductores como ZnO ³.

Parte del trabajo de esta tesis ha sido presentado y publicado en la siguiente conferencia y revista científica:

- I. María Galicia, Vanessa Martínez, Alcides López, José Solís, Mónica Gómez, “Celdas solares de dióxido de titanio nanoestructurado como alternativa para la generación fotovoltaica en el Perú”, XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente, 14 – 17 noviembre, 2012, Puno, Perú.
- II. Alcides López, Mónica Gómez, José Solís, Clemente Luyo, Alex Naupa, Vanessa Martínez, María Galicia, Víctor Cahuana, Caracterización de celdas solares económicas basadas en nanopartículas sensibilizadas de TiO_2 , IPEN - Informe Científico Tecnológico 2012.

¹Tesis de Doctorado: M. Gómez (2001), Tesis de Licenciatura: A. Naupa (2012), Tesis de Licenciatura: R. Nazario (2014), Tesis de Licenciatura: A. Huamán (2014).

²Tesis de Doctorado: H. Alarcón (2008), Tesis de Licenciatura: M. Galicia (2016).

³Tesis de Doctorado: M. Quintana (2008).

Índice

Agradecimientos	i
Prefacio	ii
Lista de acrónimos y símbolos	v
Resumen	vii
Introducción	1
Energía solar en el Perú y su necesidad energética	1
Objetivos	2
1. Celdas solares sensibilizadas por colorante	3
1.1. Breve historia	3
1.2. Componentes	3
1.2.1. Electrodo de trabajo: TiO ₂ modificado con óxido de cobre	4
1.2.2. Sensibilizador o colorante	7
1.2.3. Electrolito	8
1.2.4. Contraelectrodo	8
1.3. Mecanismo de funcionamiento	8
2. Técnicas experimentales	11
2.1. Preparación del electrodo de trabajo	11
2.1.1. Depósito de la película delgada de TiO ₂	11
2.1.2. Depósito del recubrimiento de TiO ₂ modificado con CuO	12
2.1.3. Sensibilización	14
2.1.4. Sellado	15
2.2. Técnicas de caracterización estructural y morfológica	16
2.2.1. Difracción de rayos X	16
2.2.2. Fluorescencia de Rayos X	18
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido	18

2.2.4.	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	20
2.3.	Técnicas de caracterización fotoelectroquímica	21
2.3.1.	Curva característica de Corriente - Voltaje	21
2.3.2.	Eficiencia en la Conversión Fotón Incidente a Electrón Generado . .	23
2.3.3.	Voltametría cíclica	24
3.	Resultados y discusiones	26
3.1.	Caracterización de componentes del electrodo de trabajo	26
3.1.1.	Difracción de rayos X	26
3.1.2.	Microscopía Electrónica de Barrido	28
3.1.3.	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier	31
3.2.	Caracterización fotoelectroquímica	32
3.2.1.	Curva característica de Corriente – Voltaje	32
3.2.2.	Eficiencia en la Conversión Fotón Incidente a Electrón Generado . .	38
3.2.3.	Voltametría Cíclica	39
4.	Conclusiones	43
5.	Sugerencias para futuros trabajos	44
	Bibliografía	45
	Anexos	50
A.	Artículo de simposio	50
B.	Informe en revista científica	57
C.	Ficha de especificaciones del colorante N719	65
D.	Ficha de especificaciones del TiO ₂ comercial	66
E.	Ficha de especificaciones del etil celulosa	67
F.	Espectro de la lámpara usada en el sistema de medidas <i>I-V</i>	68
G.	Datos de eficiencia de las celdas de acuerdo a la cantidad de CuO	68

Lista de acrónimos y símbolos

- DSC : Celda solar sensibilizada (de los términos en inglés *Dye Sensitized Solar Cell*)
- TCO : Óxido conductor transparente (de los términos en inglés *Transparent Conductive Oxide*)
- SFD : Sistema Fotovoltaico Domiciliario
- HOMO : Orbital molecular ocupado de mayor energía (de los términos en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*)
- LUMO : Orbital molecular desocupado de menor energía (de los términos en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
- DRX : Difracción de rayos X
- MEB : Microscopía electrónica de barrido
- FTIR : Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (de los términos en inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- DRX : Difracción de Rayos X
- MEB : Microscopía Electrónica de Barrido
- FTIR : Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (de los términos en inglés *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- IPCE : Eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado (de los términos en inglés *Incident Photon Current Efficiency*)
- ADC : Convertidor analógico digital (de los términos en inglés *Analogic Digital Converter*)
- EDS : Espectroscopía de Energía Dispersiva (de los términos en inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*)
- S : Sensibilizador
- S^* : Sensibilizador en estado excitado
- E_F : Nivel de Fermi
- SC : Semiconductor
- BC : Banda de Conducción
- BV : Banda de Valencia
- d : Distancia interplanar

n	: Nivel del plano cristalino
λ	: Longitud de onda ($nm, \mu m$)
θ	: Ángulo entre el haz incidente y el plano de cristal
B	: Ancho de la línea de difracción medida a la mitad de intensidad máxima
t	: Diámetro de la partícula cristalina (nm)
η	: Eficiencia de conversión de energía
P_{max}	: Potencia máxima (W)
P_{in}	: Potencia de la luz incidente (W)
FF	: Factor de llenado
I	: Corriente (A)
V	: Voltaje (V)
I_{sc}	: Corriente a condiciones de corto circuito (mA)
J_{sc}	: Densidad de corriente a condiciones de corto circuito (mA/cm^2)
V_{oc}	: Voltaje a condiciones de circuito abierto (V)
I_{max}	: Corriente a la máxima potencia (mA)
V_{max}	: Voltaje a la máxima potencia (V)
I	: Irradiancia (W/m^2)
A	: Área de la celda solar (cm^2)
E_P^{RED}	: Potencial de pico catódico (V)
E_P^{OX}	: Potencial de pico anódico (V)
Q	: Carga del electrón ($-1,6 \times 10^{-19} C$)
c	: Velocidad de la luz en el vacío ($3 \times 10^8 m/s$)
h	: Constante de Planck ($4,135 eV.s$)
ν	: Frecuencia de la luz (s^{-1})
I	: Fotocorriente por unidad de área (mA/cm^2)

Resumen

Se prepararon celdas solares sensibilizadas empleando películas fabricadas a partir de nanopartículas de dióxido de titanio comercial modificado con óxido de cobre. Para obtener el recubrimiento modificado se mezcló una pequeña cantidad de CuO en polvo con el producto comercial P25 (TiO₂ nanoestructurado) en etanol hasta obtener una pasta homogénea. La pasta resultante se depositó, por el método del doctor Blade, sobre un sustrato conductor, al cual se le depositó previamente una película delgada de TiO₂ por la técnica de rociado pirolítico. Una vez depositada la pasta, el sustrato se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 500 °C. Para la sensibilización se usó el complejo de rutenio, *cis*-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) bistetrabutil amonio, también conocido como N719.

Se estudió la influencia de la presencia del CuO evaluando la eficiencia solar de la celda, a diferentes cantidades de CuO. Se observó que utilizando concentraciones en el rango de 0,17 a 0,67 % p/p de CuO en 0,3 g de TiO₂, en la preparación de la pasta, se obtuvo un incremento en la eficiencia solar de la celda, resultando 2,1 %, lo que contrasta con una celda de solamente TiO₂, que presentó una eficiencia de 1,7 %. La eficiencia de la celda bajó considerablemente a cantidades mayores de CuO.

El polvo de CuO fue caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X y se obtuvo la estructura de óxido de cobre (II) con un tamaño de cristal de 10 *nm*. La morfología fue estudiada por microscopía electrónica de barrido y se observó conglomerados polimorfos con tamaños de 50 a 500 *nm*. Los recubrimientos de TiO₂ modificados con CuO también fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido y se verificó su porosidad y homogeneidad. La presencia del CuO en las celdas solares se verificó usando la técnica de microanálisis por EDS. También se estudiaron los grupos funcionales de los compuestos usados, TiO₂ y CuO, por espectroscopía infrarroja. Con voltametría cíclica se mostró los ciclos de oxidación - reducción del TiO₂ y del CuO. Finalmente se estudió la eficiencia de conversión fotón incidente a electrón generado, verificando los puntos del espectro donde ocurre la mayor eficiencia cuántica.

Introducción

La disponibilidad de energía es un factor vital para el desarrollo de la economía de un país. La crisis de 1973 y la preocupación por el medio ambiente debido al uso excesivo de los combustibles fósiles han conducido a realizar esfuerzos notables en utilizar fuentes de energías renovables. Se espera que, en el futuro próximo, el aprovechamiento de energía a través de estas fuentes, usando tecnologías eficientes, juegue un rol importante en servicio de la humanidad.

La energía solar, una de las llamadas energías renovables [1, 2] podría hacer considerables contribuciones a resolver algunos de los más urgentes problemas que afronta la humanidad: el cambio climático [3], la seguridad energética [4] y el acceso universal a los servicios modernos de energía, si se ponen en marcha políticas de apoyo eficaces en un amplio número de países en esta década [5].

La energía solar ofrece una limpia, muy abundante e inagotable fuente de energía para la humanidad. Su disponibilidad es mayor en la zona tropical, en la que se encuentran países muy poblados como Brasil, Colombia, Perú, Venezuela y Ecuador, los cuales experimentarán un mayor crecimiento económico en las próximas décadas.

Energía solar en el Perú y su necesidad energética

Perú tiene una extensión de 1 285 216 km² y se estima que cuenta con una población de 30 millones de personas [6], siendo 92 % el promedio nacional de coeficiente de electrificación [7]. Pero hay un problema grande de desigualdad entre áreas urbanas y rurales, las zonas rurales concentran marcadamente los mayores índices de pobreza. Es así que las áreas urbanas han alcanzado el 96,8 % de coeficiente de electrificación, mientras las zonas de la Amazonía y Alto Andinas solo cuentan con el 75,2 %, y es allí donde vive una tercera parte de la población del país [8].

En regiones remotas los altos costos de conexión a la red eléctrica [9, 10] hacen casi imposible el acceso a la red eléctrica pública, por lo que la única forma de suministrar electricidad, en forma económicamente viable, es por generación local en base a energías renovables, preferiblemente de energía solar o hidráulica.

Afortunadamente, el Perú es un país privilegiado en relación a la disponibilidad de la energía solar (figura 1). En casi todo el territorio, en particular en la costa y sierra sur donde la radiación está entre 6 – 7 kWh/m²día, la radiación solar promedio mensual es alta durante todo el año [11].

Sin embargo, el desarrollo de las energías renovables a nivel nacional solo se puede ver sustentado por medio de una política de estado decidida a sostenerlo y fomentarlo, por ello, el estudio del Plan Maestro de Electrificación Rural con Energías Renovables

se visualiza como un instrumento de política cuyo objetivo es preparar al país para que avance de manera flexible y gradual hacia la incorporación de fuentes limpias en su matriz energética [12], con el fin de reducir la vulnerabilidad del sistema interconectado frente a impactos negativos del cambio climático.

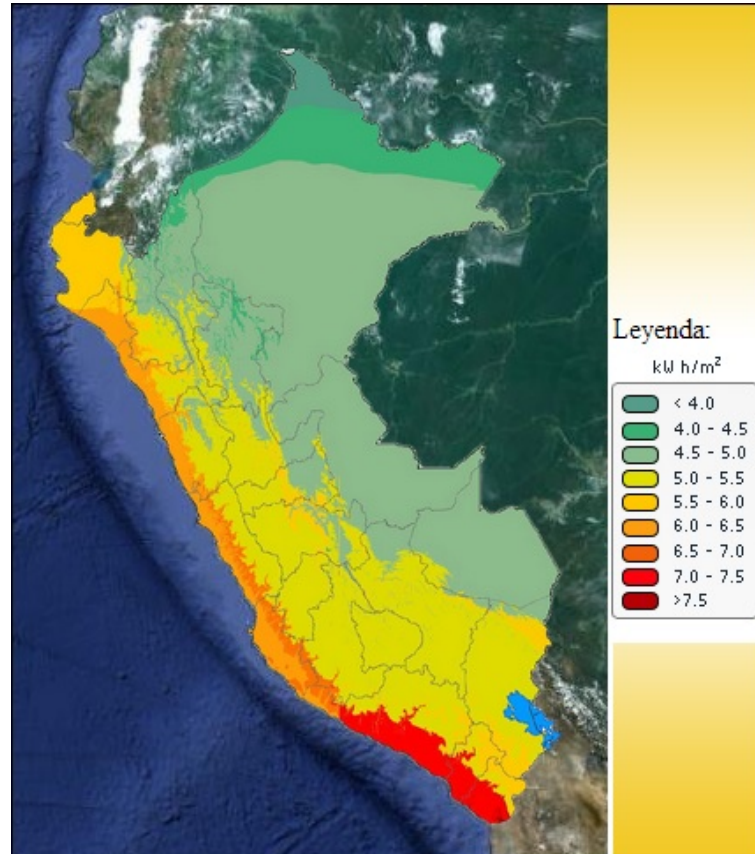


Figura 1: Mapa de la energía solar incidente durante el mes de enero [11].

Objetivos

- Fabricar celdas solares sensibilizadas selladas utilizando como electrodo de trabajo películas gruesas de dióxido de titanio nanoestructurado modificado con óxido de cobre y determinar la cantidad óptima de modificación.
- Determinar la mejor condición experimental para la obtención de la película delgada de dióxido de titanio depositada entre el sustrato conductor y el óxido de titanio nanoestructurado (también conocidas en los términos en inglés como *blocking layers*).
- Caracterizar las celdas solares, estructural, morfológica y fotoelectroquímicamente.
- Construcción del sistema experimental para la medición de las curvas corriente - voltaje de las celdas fabricadas.

1. Celdas solares sensibilizadas por colorante

En esta parte se presenta un breve recuento de los materiales fotoeléctricos, su uso y avances en celdas solares sensibilizadas en estos últimos años. Además de los fundamentos de una celda solar sensibilizada por colorante, asimismo de sus componentes.

1.1. Breve historia

Si bien es cierto, el inicio de las celdas solares se dio con Edmund Becquerel en 1839, descubriendo el efecto fotoeléctrico, cuando notó que uno de los electrodos de AgCl-Pt produjo una pequeña fotocorriente al ser sumergido en una solución electrolítica conductora [13, 14]. El inicio de las DSC se inició Vogel, quien reportó el primer caso de un semiconductor sensibilizado en 1873, descubriendo que una emulsión de haluro de plata podía hacerse sensible a la luz verde y a la luz azul añadiendo un colorante apropiado a la emulsión [15]. Denominaron a este fenómeno sensibilización por colorante, sensibilización cromática o espectral [16]. Años después, en 1887, Moser aplicó este concepto al efecto fotoeléctrico usando el colorante eritrosina sobre electrodos de haluros de plata, reportando la primera celda fotoelectroquímica sensibilizada por colorante sobre un material semiconductor [14]. Sin embargo el mecanismo de inyección del colorante al semiconductor no estaba claro, fue en 1968, que Tributsch y Gerischer, demostraron que el colorante excitado en la superficie del semiconductor se oxidaba para producir fotocorrientes que puedan ser sostenidas por la adición de agentes reductores a la solución y así reducir al colorante fotooxidado. Posteriormente, se continuaron investigaciones sobre electrodos de un solo cristal de TiO_2 y ZnO , resultando la eficiencia de los dispositivos menor a 1 % [15], el principal problema era que el anclaje del colorante a las superficies planas de los semiconductores. Hasta que en 1976, Tshubomura, en lugar de un solo cristal semiconductor, utilizó polvo multi-cristalino de ZnO de alta porosidad, aumentando así sustancialmente el área de superficie del electrodo y reportando celdas de eficiencias de 1.5 % [17].

Y fue en 1991, que Grätzel y colaboradores dieron un gran avance fabricando celdas con eficiencias de conversión de más del 7 % [18], utilizando TiO_2 nano-poroso como material semiconductor, depositado sobre un sustrato de vidrio conductor, y en 1993 lograron alcanzar eficiencias de conversión de 10 % [19]. Luego de varios intentos, en el 2011 registraron una eficiencia de conversión de energía de 12,3 % [20]. Y un par de años después, en el 2013, marcaron un nuevo hito para las celdas sensibilizadas de estado sólido, usando perovskita como sensibilizador, logrando una eficiencia de conversión de más del 15 % [21], y este año han alcanzado la eficiencia récord del 20 % [22], convirtiendo esta tecnología en una potencial alternativa para generación eléctrica.

1.2. Componentes

A continuación se presentarán los principales componentes de las DSC, entre ellos tenemos al semiconductor, que consta de TiO_2 modificado con óxido de cobre, otros componentes son el sensibilizador o colorante, el electrolito y el contraelectrodo, cada uno con

sus respectivas características para su adecuada performance en las celdas.

Una DSC típica contiene cinco componentes: (1) un soporte mecánico recubierto con óxidos conductores transparentes; (2) la película semiconductor, generalmente TiO_2 ; (3) un sensibilizador adsorbido por la superficie del semiconductor; (4) un electrolito que contiene un mediador redox; (5) un contraelectrodo capaz de regenerar el mediador redox, como un recubrimiento de platino. La representación esquemática de una celda solar sensibilizada por colorante se muestra en la figura 2.

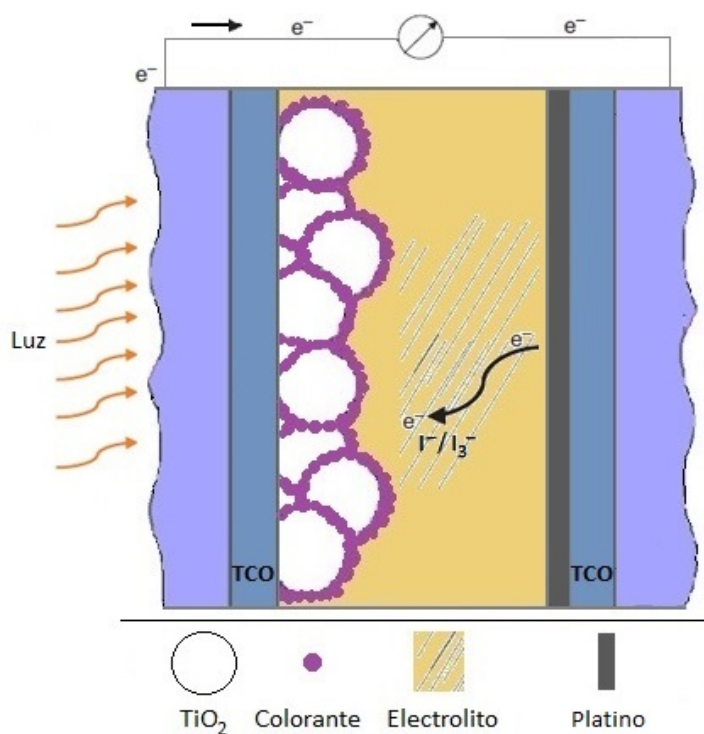


Figura 2: Representación esquemática de una celda solar sensibilizada por colorante.

1.2.1. Electrodo de trabajo: TiO_2 modificado con óxido de cobre

Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) se presenta en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y broquita. Siendo la anatasa y el rutilo los más comunes en la naturaleza, ambos de estructuras tetragonales. No tienen absorción en la región visible ni en el infrarrojo (IR) cercano, y tienen energías de banda prohibida (bandgap en inglés) de $3,2 \text{ eV}$ la fase anatasa y de $3,0 \text{ eV}$ la fase rutilo [23].

A continuación se muestran algunos parámetros cristalográficos del TiO_2 .

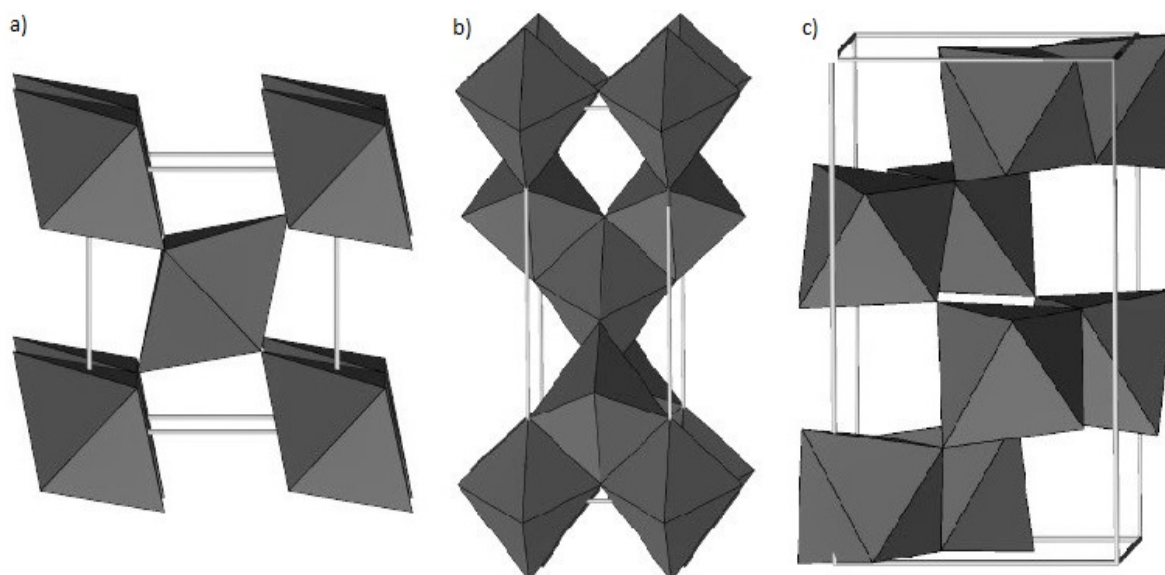


Figura 3: Estructura de las fases del TiO_2 , a) Rutilo, b) Anatasa y c) Broquita [24].

Tabla 1: Parámetros cristalográficos del TiO_2 [25].

	Rutilo	Anatasa	Broquita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbico
Parámetros de red (nm)	$a = 0,4594$ $b = 0,4594$ $c = 0,2958$	$a = 0,3785$ $b = 0,3785$ $c = 0,9514$	$a = 0,9184$ $b = 0,5447$ $c = 0,5245$

El TiO_2 , debido a su gran estabilidad, a sus propiedades ópticas, y a su color blanco, que le permite la fácil coloración de sus moléculas, se ha convertido en el semiconductor más utilizado en la construcción de las DSC [26-28]. Además de variadas y múltiples aplicaciones, entre ellas, fotocatalisis de reacciones químicas para la descontaminación de aire y de aguas residuales [29].

Entre las propiedades del TiO_2 destacan su no toxicidad [30], su biocompatibilidad [31], y su buena solubilidad en soluciones orgánicas [32], por estas razones se usa en protectores solares, pastas dentífricas, polvos cosméticos, pigmentos, etc.

Óxido de cobre

El óxido de cobre (II) u óxido cúprico (CuO) es el óxido de cobre con mayor número de oxidación. Cristaliza en el sistema monoclinico de base centrada. En la tabla 2 se muestran algunos de sus parámetros cristalográficos.

Tabla 2: Parámetros cristalográficos del CuO [24].

Sistema cristalino	Monoclínico
Parámetros de red	$a = 0,4684$
(nm)	$b = 0,3423$
	$c = 0,5129$

El CuO es un semiconductor de tipo p, con una estrecha banda prohibida de $1,2 \text{ eV}$, que está cerca de la brecha de energía ideal para celdas solares y permite una buena absorción del espectro solar debido a que tiene banda prohibida directa [33]. Además entre sus propiedades destacan su no toxicidad y bajos costos de fabricación [34].

En la figura 4 se muestra la celda unitaria del CuO, se observa la coordinación tetraédrica distorsionada, de cuatro átomos de cobre alrededor de un átomo de oxígeno y el plano de coordinación de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo de cobre. Dos átomos de oxígeno distantes completan un octaedro distorsionado alrededor del cobre [35].

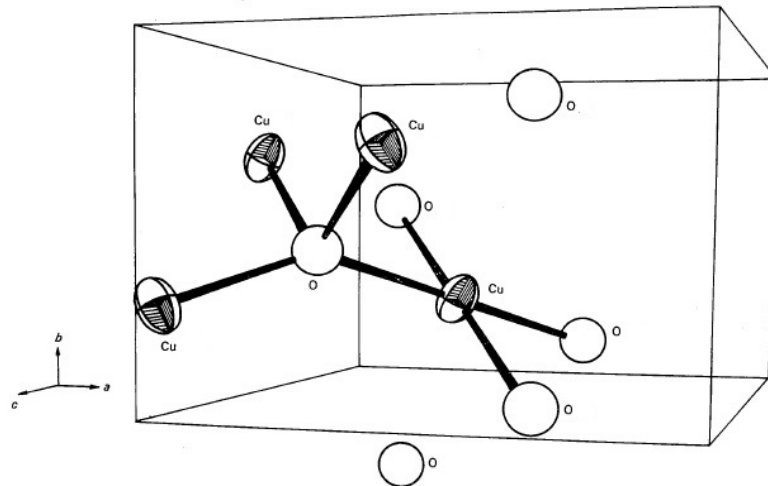


Figura 4: Celda unitaria del CuO [35].

Se tiene información de que el CuO ha sido utilizado como capa de transferencia de agujeros y capa de barrera para celdas solares sensibilizadas por colorante [36] y también como capa activa en diversos tipos de celdas solares [37].

Dentro del trabajo se modificó el recubrimiento de TiO_2 con distintas cantidades de CuO, a la cual llamaremos $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ en adelante. La modificación se realizó en la proporción desde $0,5 \text{ mg}$ de CuO por $0,3 \text{ g}$ de TiO_2 hasta 5 mg de CuO por $0,3 \text{ g}$ de TiO_2 , con la finalidad de observar cómo influye en la celda la presencia del CuO, en detalle esta modificación se verá en la parte experimental.

1.2.2. Sensibilizador o colorante

La banda prohibida de la fase anatasa del TiO_2 es aproximadamente $3,2 \text{ eV}$, siendo grande para absorber la luz visible ($1,6$ a $3,3 \text{ eV}$), por tanto necesita convertirse ópticamente activa en dicho rango.

El complejo de rutenio, cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato) rutenio (II) bistetrabutil amonio, también conocido como N719, es el que se usó como sensibilizador en este trabajo, cuya estructura molecular se muestra en la figura 4. Este colorante posee una banda de absorción ancha que permite alcanzar una alta eficiencia de inyección de electrones en el electrodo nanoestructurado del dióxido de titanio.

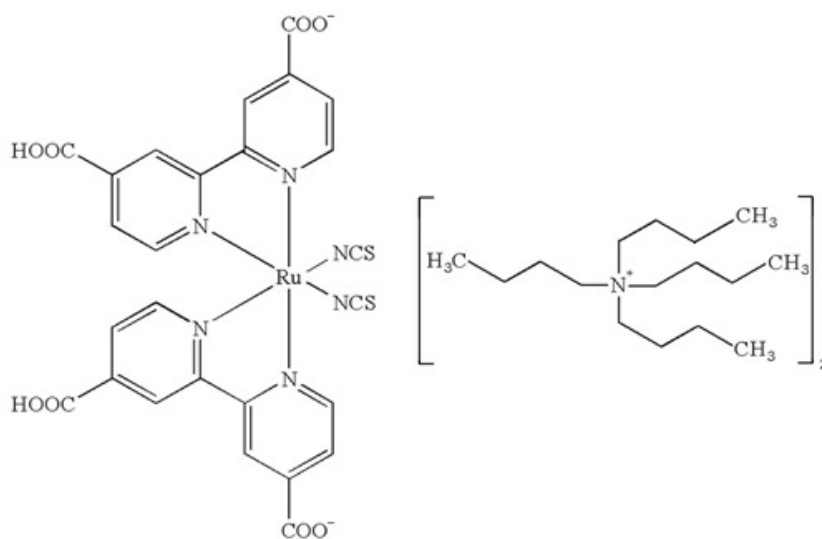


Figura 5: Estructura molecular del colorante N719, usado en este trabajo [38].

A continuación algunos requerimientos generales para el colorante [39].

- Amplio espectro de absorción, para captar la mayor radiación solar posible, ya que la mayor parte de la radiación es emitida en la región de 400 a 800 nm , el colorante debe ser capaz de capturar lo máximo posible de luz solar.
- Coeficiente de extinción alto, sobre el espectro de absorción, para captar la mayor parte de luz con una cantidad mínima de colorante.
- El estado excitado del colorante debe ubicarse energéticamente sobre la banda de conducción del semiconductor, para garantizar una inyección rápida de electrones.
- El tiempo de vida del estado excitado del colorante debe ser suficientemente largo y así evitar la recombinación.
- El colorante oxidado debe tener un mayor potencial positivo que la cupla redox en el electrolito. Para prevenir la recombinación del electrón inyectado con el colorante oxidado, el último debe ser rápidamente regenerado por el electrolito redox.

- El colorante necesita grupos de anclaje que permitan ligarse a la superficie del semiconductor, posiblemente como puentes de inyección de electrones.

1.2.3. Electrolito

El electrolito redox sirve para regenerar al colorante, el cual ha sido oxidado por inyección del electrón al semiconductor, y transferir la carga positiva al contraelectrodo, donde la cupla redox por sí mismo es regenerada por un flujo de electrones que regresa a través del circuito externo. El electrolito usado en este trabajo es el par I^-/I_3^- , el cual tiene la ventaja de mostrar una alta sobretensión para una reducción sobre TiO_2 , el cual puede ser atribuido al mecanismo complicado de transferir 2 electrones. Aun así se exhiben grandes intercambios de densidades de corriente sobre superficies catalíticas como platino o carbón [39].

A continuación algunos requerimientos generales para el electrolito [39].

- La cupla redox debe tener un potencial electroquímico más negativo que el colorante oxidado, así la reducción podrá tener lugar.
- Tiene que ser reversible en el contraelectrodo pero no debe reaccionar con el TiO_2 .
- Debe ser estable por un largo tiempo, aproximadamente 20 años, conservar sus propiedades sobre un considerado rango de temperatura, ser no tóxico y no volátil [40].

1.2.4. Contraelectrodo

La función del contraelectrodo es transferir los electrones que llegan del circuito externo y regresan al electrolito redox. Aquí tiene que haber una buena conducción y exhibir una baja sobretensión para la reducción de la cupla redox. Además sirve como espejo, reflejando la luz transmitida por el fotoelectrodo para atravesarlo por segunda vez, así aumentar la absorción de luz con una cantidad dada del colorante.

1.3. Mecanismo de funcionamiento

Al incidir sobre el fotoelectrodo la radiación ($h\nu$) es absorbida por el sensibilizador o colorante, anclado sobre el semiconductor, que pasa a su estado excitado (S^*) [41]:



A partir del estado excitado del colorante (S^*) se produce la inyección de electrones hasta los estados en la banda de conducción del TiO_2 , y a su vez los electrones se difunden [42] a través de las nanopartículas hasta el sustrato conductor:



El circuito se cierra externamente en el contraelectrodo donde los electrones reducen el I_3^- a I^- , especie que repondrá electrones al nivel desocupado en el colorante, cerrando el ciclo de corriente:



Durante este ciclo se producen procesos no deseados que suponen una pérdida de la eficiencia de la celda solar. Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 pueden recombinarse con el colorante oxidado (ecuación 5) o con los iones I_3^- en la superficie del semiconductor (ecuación 6):



Para obtener buenas eficiencias es necesario que los procesos de inyección (ecuación 2) y regeneración (ecuación 4) estén cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación (ecuaciones 5 y 6).

La figura 6 muestra el principio de funcionamiento de las DSC, el cual se basa en procesos de transferencia interfacial de electrones. Entre ellos, el flujo de carga en la interface semiconductor – electrolito, que se debe a la diferencia entre el nivel de Fermi (E_F) del TiO_2 y el potencial redox del electrolito. En la oscuridad, el nivel de Fermi del TiO_2 es igual al potencial redox del electrolito, y no fluye una corriente neta. Bajo iluminación, el nivel de Fermi del TiO_2 se desplaza mientras la concentración de electrones aumenta en el TiO_2 [43].

Otro proceso clave en el mecanismo de funcionamiento de las DSC es la absorción de luz por el colorante. Cuando el colorante absorbe la luz del sol, un electrón es excitado desde el nivel del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) al nivel del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). Un aspecto importante a considerar es la posición relativa entre estos orbitales moleculares del colorante y las bandas de energía del semiconductor, para asegurar la transferencia electrónica.

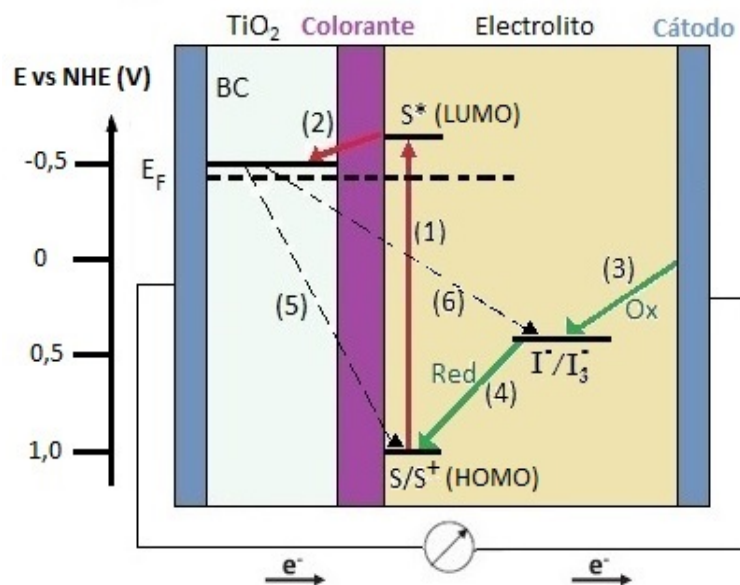


Figura 6: Esquema del funcionamiento de una DSC. Los procesos que tiene lugar son: excitación (1), inyección (2), reducción del electrolito (3), regeneración del colorante (4). Durante el ciclo pueden producirse pérdidas de eficiencia por recombinación (5 y 6) (Adaptado de [44]).

Existen reportes que indican que la inyección de electrones del colorante excitado a la banda de conducción del TiO_2 (1) toma un lapso de 100 fs a 100 ps , siendo de las reacciones más rápidas que existen. La regeneración de las moléculas del colorante (4) ocurre en el orden de los μs y compite con la recombinación de electrones a las moléculas oxidadas (5) que es del rango de μs a ms , y la recombinación de electrones a las moléculas oxidadas de la cupla redox que ocurre en el rango de ms a s [43].

2. Técnicas experimentales

A continuación se presentan las técnicas experimentales empleadas en el trabajo. Primero se comentarán las relacionadas a la fabricación del electrodo de TiO_2 - CuO , y el depósito de la película delgada de TiO_2 . Luego se comentarán las técnicas usadas para la caracterización estructural y morfológica del electrodo de trabajo. Y finalmente, las técnicas fotoelectroquímicas usadas para la caracterización de las celdas solares.

2.1. Preparación del electrodo de trabajo

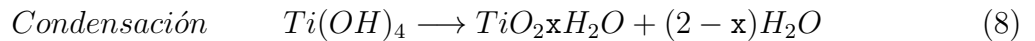
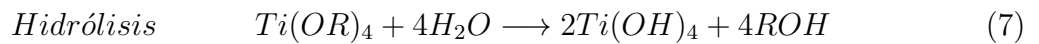
Esta preparación consta del depósito de una película delgada por la técnica de rociado pirolítico de TiO_2 , sobre la cual se depositó la pasta constituida por el polvo comercial P25 (anexo D) modificada con CuO , aplicada por medio de la técnica del doctor Blade [45, 46], y a la cual finalmente se realizó su sensibilización [47].

2.1.1. Depósito de la película delgada de TiO_2

Una película delgada de TiO_2 , llamada *blocking layer* [48], se depositó sobre el sustrato de vidrio conductor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) por la técnica de rociado pirolítico [49], ubicándose en la configuración final, entre la película porosa de TiO_2 y el sustrato conductor. La solución precursora a rociar fue isopropóxido de titanio diluido en alcohol isopropílico, en proporción de 1 a 4, y manteniendo el sustrato a $350\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura.

La figura 7 muestra el esquema del equipo de rociado pirolítico que se usó en el laboratorio para depositar las películas delgadas. Este esquema consistió de un pulverizador, donde se colocó la solución precursora, el cual se unió a una tobera para que dirija el flujo laminar de la nube al sustrato. El sustrato se ubicó sobre una resistencia cubierta por una plancha metálica que se desplazaba en un solo eje perpendicular a la tobera.

Las reacciones que se postulan serían las que evolucionan en el camino que recorre la nube desde la tobera al sustrato [50].



En este proceso se realizó un estudio del número de recorridos del sustrato que se debe realizar para alcanzar la mejor eficiencia solar. En la sección 3 correspondiente a resultados y discusiones se muestra este estudio.

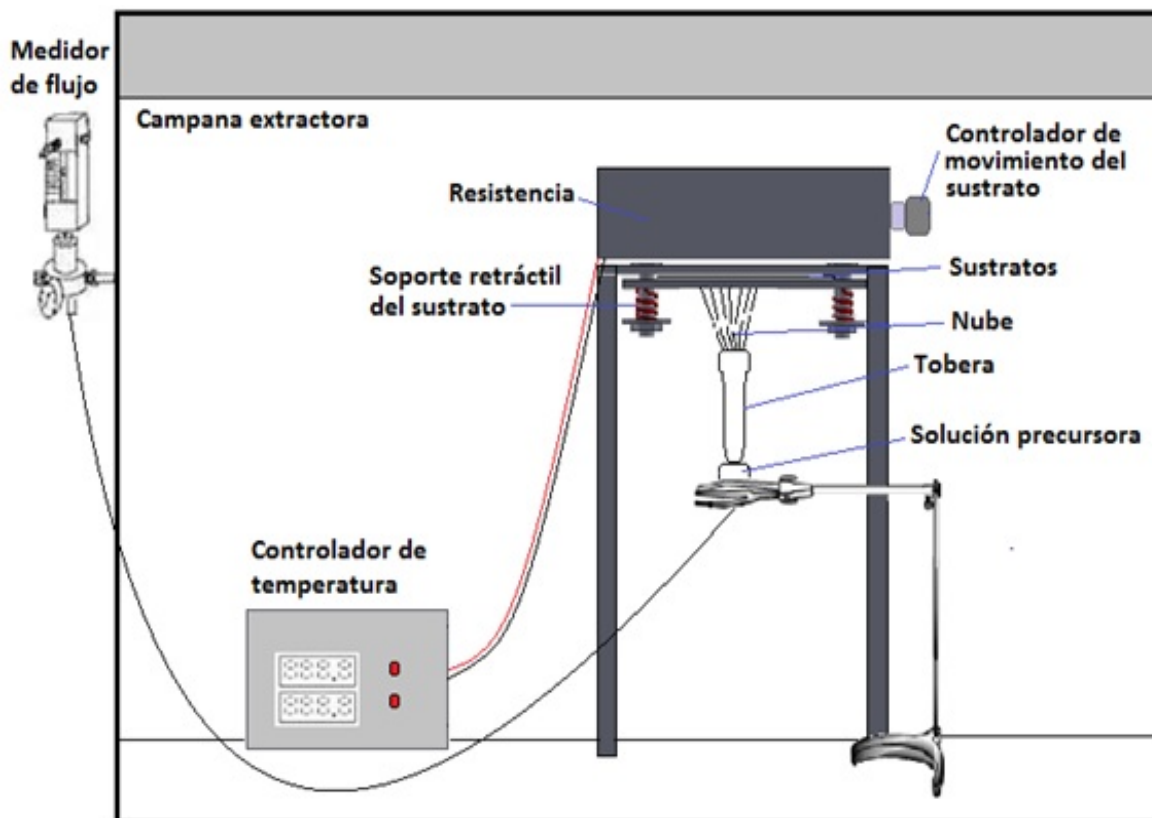


Figura 7: Esquema del equipo de rociado pirolítico.

2.1.2. Depósito del recubrimiento de TiO_2 modificado con CuO

El electrodo de trabajo, que en un inicio consistió solamente de TiO_2 , se modificó agregando cantidades pequeñas de CuO , con el fin de estudiar cómo afectaba la presencia de este óxido en la eficiencia de las celdas. Entonces se sintetizó previamente el CuO en forma de nanopartículas, y se lo agregó en la preparación de la pasta, llamando a este nuevo recubrimiento, TiO_2 modificado con CuO o $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$.

Síntesis de nanopartículas de óxido de cobre

El CuO se sintetizó preparando una solución inicial hidroalcohólica de 5 mM, y de pH aproximadamente igual a 6. Colocándose luego la solución dentro del baño ultrasónico [51] Cole - Parmer modelo 8891 (42 kHz, 130 W) por 1,5 horas a 60 °C con previo calentamiento de 30 minutos, durante el cual se agregaron 5 gotas de hidróxido de amonio al 25% diluido, teniendo cuidado de mantener el matraz tapado para evitar procesos de evaporación y verificando que el pH se encuentre alrededor a 9.

En la figura 8 se muestra el esquema del proceso de síntesis, teniendo cuidado de ubicar el matraz a la altura adecuada, de modo que se observe la mayor cantidad de burbujas.

El polvo de CuO obtenido se lavó agregando agua destilada, se centrifugó y se secó a 80 °C durante 2 horas.

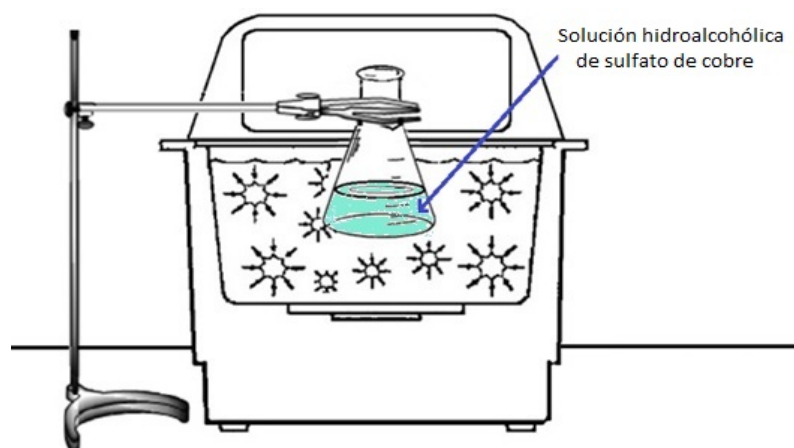


Figura 8: Montaje de la síntesis de nanopartículas de CuO asistida con ultrasonido [52].

Preparación del recubrimiento

En un vaso de precipitado se pesaron 0,12 g de etil celulosa (anexo E) y se agregó 1 ml de etanol, se agitó durante unos 10 minutos, hasta que se volviera una solución densa; en otro vaso se pesaron 0,8 g de α -terpineol (Aldrich) y se le agregó 0,5 ml de etanol, se agitó manualmente. Se agregó la cantidad de CuO deseada (0,5 a 5,0 mg o su equivalente en % p/p de 0,17 a 1,67%), y luego se adicionó 0,3 g del polvo de TiO₂ (Degussa P25). Se agitó un par de minutos y se agregó la solución de etil celulosa con etanol. Para homogenizar la pasta, ésta se realizó mediante un proceso intercalado de agitación magnética y ultrasonido durante algunos minutos en cada proceso, la pasta modificada de TiO₂ con CuO obtenida fue depositada sobre el vidrio conductor por el método del doctor Blade [45].

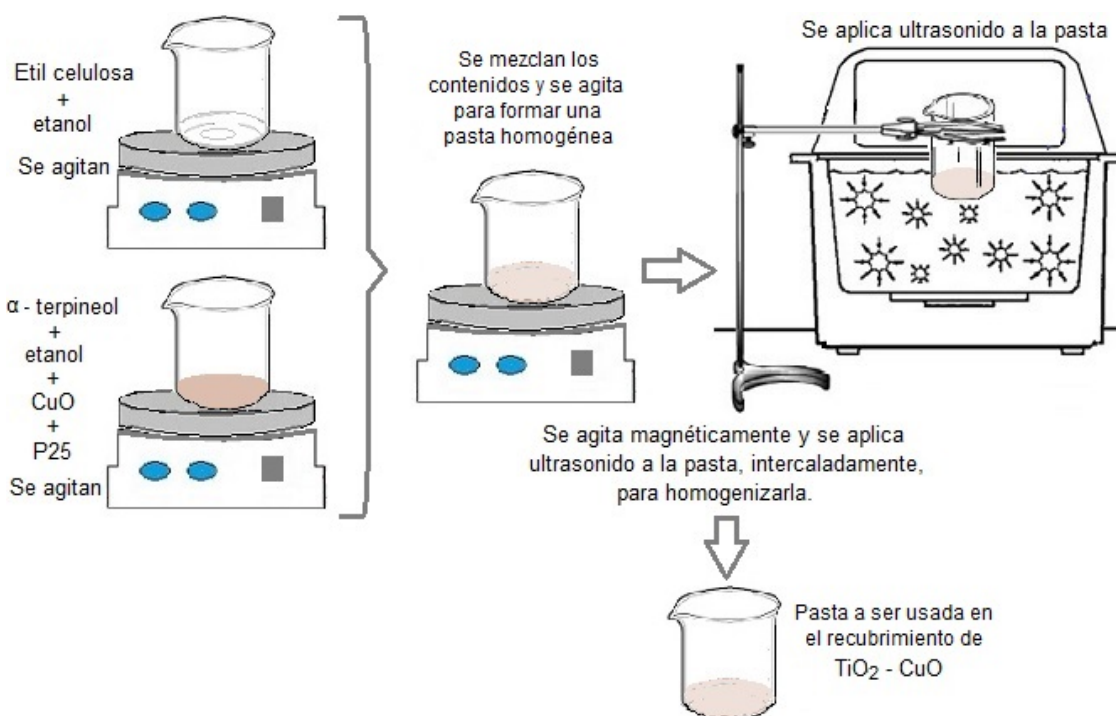


Figura 9: Esquema de la preparación del recubrimiento TiO₂ - CuO.

Luego que estos recubrimientos hayan secado por unas horas, se les realizó un proceso de sinterización, usando una mufla (Thermo Scientific con controlador Eurotherm 3216); este proceso consistió en aumentar la temperatura de forma escalonada, con una rampa de 4 °C por minuto, con tiempos de parada de 2 a 15 minutos para ciertas temperaturas, hasta llegar a 500 °C.

2.1.3. Sensibilización

Luego del proceso de sinterización, los vidrios con recubrimiento de TiO₂ modificado con CuO, y a una temperatura de 80 °C fueron sumergidos en una solución alcohólica del colorante, de concentración 0,5 mM, durante 15 horas en oscuridad. Al retirarlos fueron enjuagados con etanol para remover el exceso del colorante y se los dejó secar a temperatura ambiente durante algunos minutos.

Se midió el espectro de absorción ultravioleta - visible del colorante N719, el cual se muestra en la figura 10.

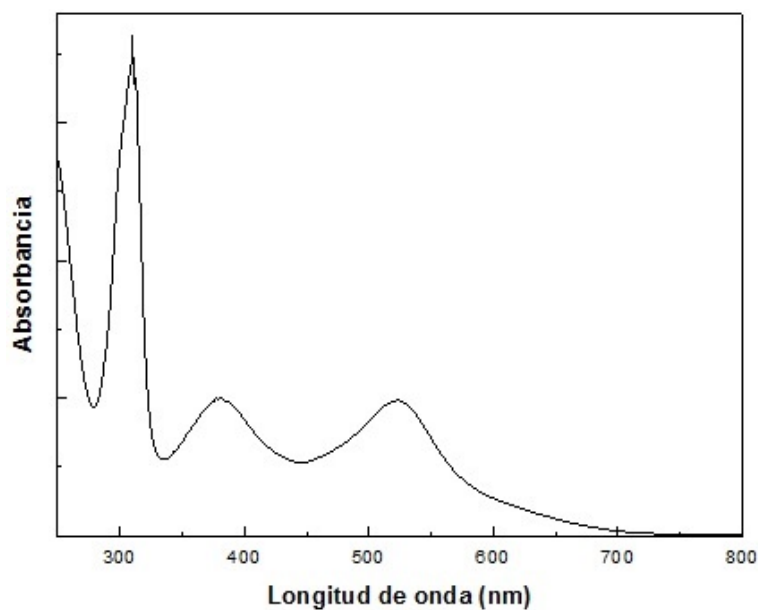


Figura 10: Espectro de absorción del colorante N719.

En la región visible, se exhiben picos en 381 y 525 nm que corresponden a los complejos metálicos de Ru(II) que contienen ligandos dominados por bandas resultantes de transiciones de transferencia de carga del metal hacia el ligando (MLCT). Y en la región UV, el pico en 310 nm se debe a transiciones electrónicas entre ligandos [53, 54].

Con este análisis se verifica que el colorante permite una absorción de la luz solar hasta una longitud de onda aproximada a 700 nm, cubriendo gran parte del rango visible.

2.1.4. Sellado

Una vez sensibilizado el electrodo de trabajo, se procede a sellar la celda. Este sellado consistió en colocar un área de surlyn entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, el surlyn tuvo la forma de un marco, de modo que no tape el área del electrodo, previamente se hicieron 2 agujeros al contraelectrodo, separados 0,6 cm aproximadamente, se aplicó presión y temperatura de 90 °C a estos 2 componentes, para que el surlyn se derrita y los selle. Una vez sellados, se introdujo el electrolito por uno de los agujeros usando una pipeta Pasteur, finalmente se colocó sobre los agujeros un área de surlyn y vidrio, se aplicó presión y temperatura hasta que se derritió el surlyn y se selló totalmente la celda, lista para evaluarla.

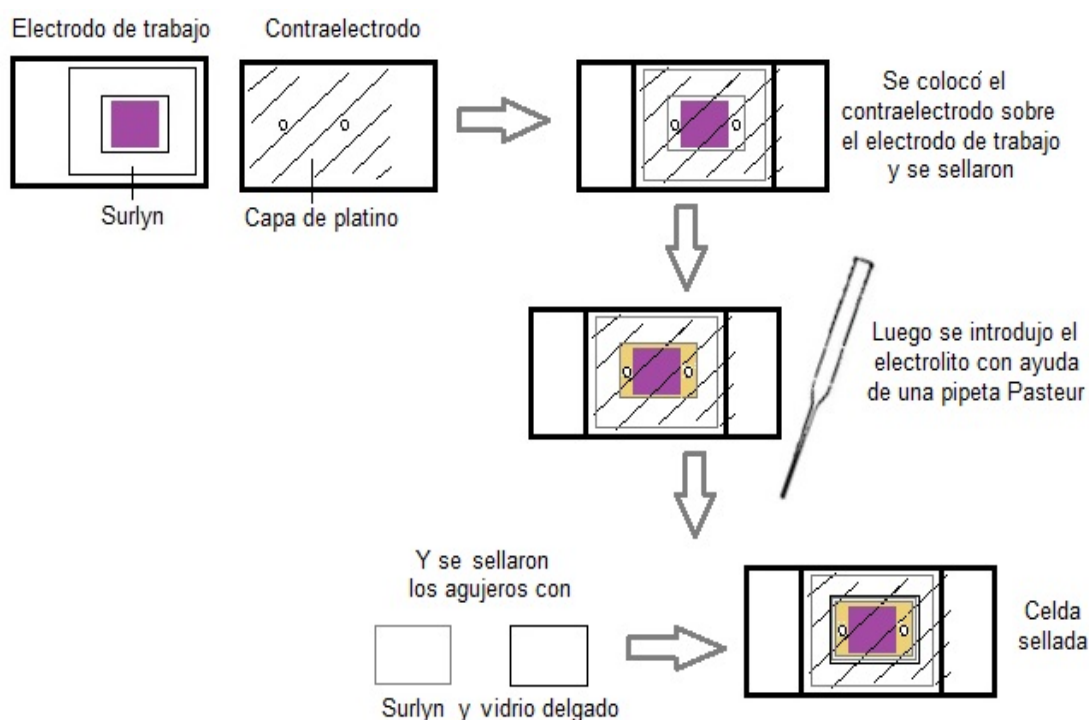


Figura 11: Esquema del sellado de las celdas.

A continuación se muestra un diagrama de flujo que representa la preparación completa de una DSC basada en electrodo de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$.

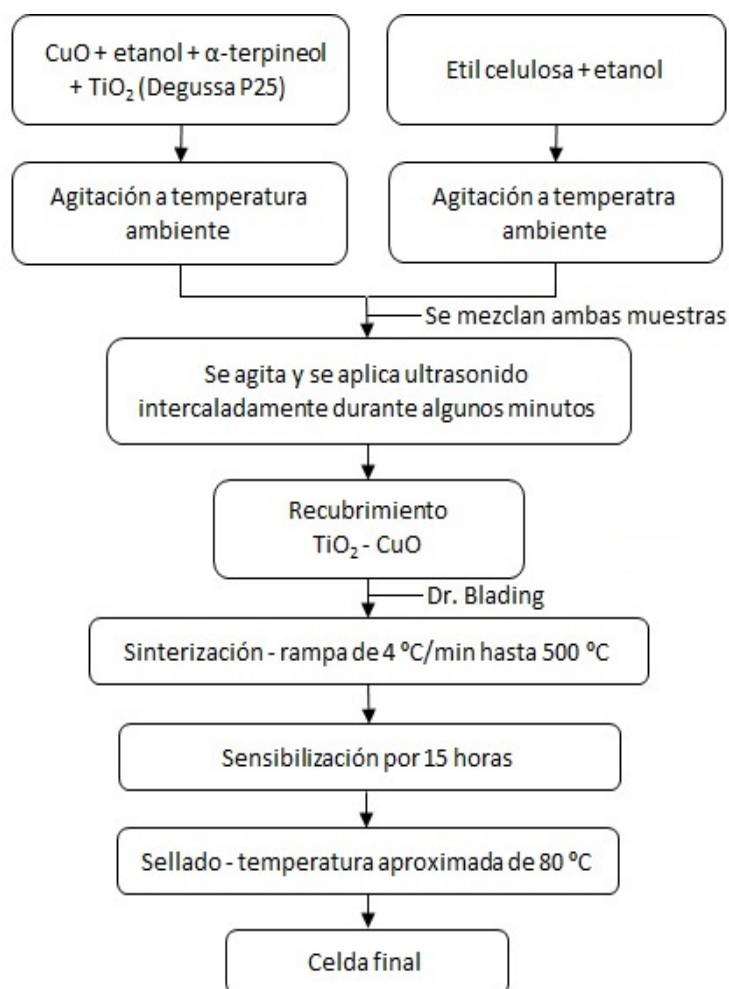


Figura 12: Diagrama de flujo de preparación de celda basada en electrodo $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$.

2.2. Técnicas de caracterización estructural y morfológica

A continuación se presentan los fundamentos de las técnicas de caracterización estructural y morfológica, que se usaron para estudiar las nanopartículas de CuO y los electrodos de trabajo de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$.

2.2.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para el análisis de compuestos cristalinos, debido a que los átomos presentan un arreglo periódico en las estructuras cristalinas, que simulan ser rejillas de difracción, por tanto, su interacción con los rayos X genera una difracción con su respectivo patrón de interferencias (constructiva y destructiva), los rayos dispersados contienen información de la estructura del cristal, como parámetro de red y tamaño de dominio cristalino, entre otros.

Si se considera un cristal perfecto y un haz incidente perfectamente monocromático, bajo ciertas condiciones se originará una dispersión de línea intensa. La condición de máxima difracción está descrita por la Ley de Bragg [55]. Esta ecuación establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda (λ) de la

radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares (d) de los planos cristalinos, que a continuación se describirá.

En la figura 13 se muestran planos de átomos distanciados una longitud d . Para el primer plano, los rayos 1 y 1a golpean los átomos K y P, con ángulo θ , entre el haz incidente y el plano de cristal, los cuales son dispersados en todas las direcciones; pero para cierta dirección, estos rayos (1' y 1a') se encuentran en fase. Esta condición se cumple para cada plano. Para analizar los rayos dispersados por átomos en diferentes planos se toma los rayos 1 y 2, estos rayos son dispersados por los átomos K y L, siendo la diferencia en sus caminos ópticos $2d \text{sen}(\theta)$, entonces estos rayos estarán completamente en fase si su diferencia de caminos es igual a un número entero n de longitudes de onda, de tal manera que se cumple que la conocida Ley de Bragg:

$$2d \text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (9)$$

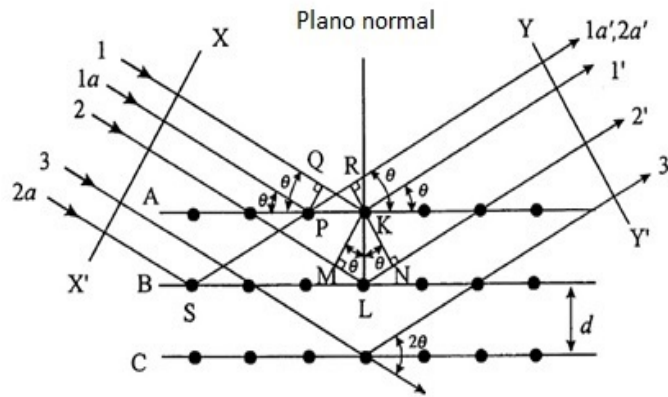


Figura 13: Representación gráfica de la ley de Bragg [56].

Con la obtención de los ángulos de Bragg es posible determinar algunas características de la red cristalina, como tipo de celda, orientación preferencial de crecimiento, etc. De la forma y ensanchamiento de los picos es posible determinar el tamaño promedio del dominio utilizando el método de Scherrer [57].

$$t = \frac{0,9 \lambda}{(B \cos \theta)} \quad (10)$$

Donde, t es el diámetro del cristal, B es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de intensidad máxima (en radianes) y; λ es la longitud de onda del haz de rayos X.

A partir del difractograma de rayos X obtenido y aplicando el método de Rietveld [58] se obtiene el tamaño aproximado del dominio cristalino de la muestra.

En este trabajo la caracterización por DRX de las muestras de TiO_2 y CuO fueron analizadas por el difractómetro RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray, perteneciente al

Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), con ánodo de Cu, operado con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1540562$ nm), en un montaje experimental convencional $\theta - 2\theta$ [59].

2.2.2. Fluorescencia de Rayos X

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que se basa en el proceso que sucede cuando un electrón de una capa interna de un átomo es expulsado, como resultado de un proceso de colisión, que involucra un fotón u otra partícula incidente, creándose una vacancia en aquella subcapa de colisión del electrón. De este modo, rayos X son emitidos del átomo con una energía igual a la diferencia entre el nivel de energía de la vacancia de la capa interna y el nivel de energía de la capa externa en particular, la cual pasa a reemplazar al electrón para llenar la vacancia [60]. Un esquema de algunas transiciones electrónicas se puede apreciar en la figura 14.

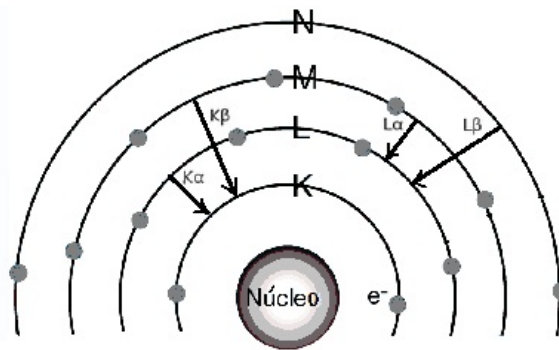


Figura 14: Transiciones electrónicas de las capas K y L [61].

La medida de la radiación emitida es la base de la técnica de fluorescencia de rayos X. Además, la intensidad de dicha radiación está directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra problema.

Para este análisis se usó una fuente de cadmio (Cd - 109), con un tiempo de irradiación de 3000 s; el sistema de espectrometría de rayos X constituido por un detector semiconductor de Si(Li) Marca Canberra, Modelo SL 30165 y el analizador multicanal marca The Nucleus, perteneciente al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica experimental es de gran importancia para determinar las propiedades morfológicas y estructurales de los materiales, pues está diseñada para analizar, en alta resolución, la morfología de las estructuras mesoporosas [62].

En el microscopio electrónico de barrido, se focaliza un haz de electrones de alta energía (30 keV) con el uso de lentes electromagnéticas, este haz hace un barrido sobre la superficie de la muestra. Debido a las interacciones de los electrones incidentes con los átomos de la muestra es posible obtener varios tipos de información con los cuales se pueden formar en una pantalla imágenes de la superficie. Los análisis más frecuentes son realizados con electrones secundarios, que son reemitidos por la muestra ante el impacto de los electrones

incidentes, los cuales muestran de manera muy fidedigna la estructura morfológica de la superficie, dando un aspecto tridimensional debido a su gran profundidad de foco ($10 \mu m$). El poder de resolución práctico está limitado por el diámetro del haz electrónico que incide sobre la muestra, el cual puede ser alrededor de los $10 nm$.

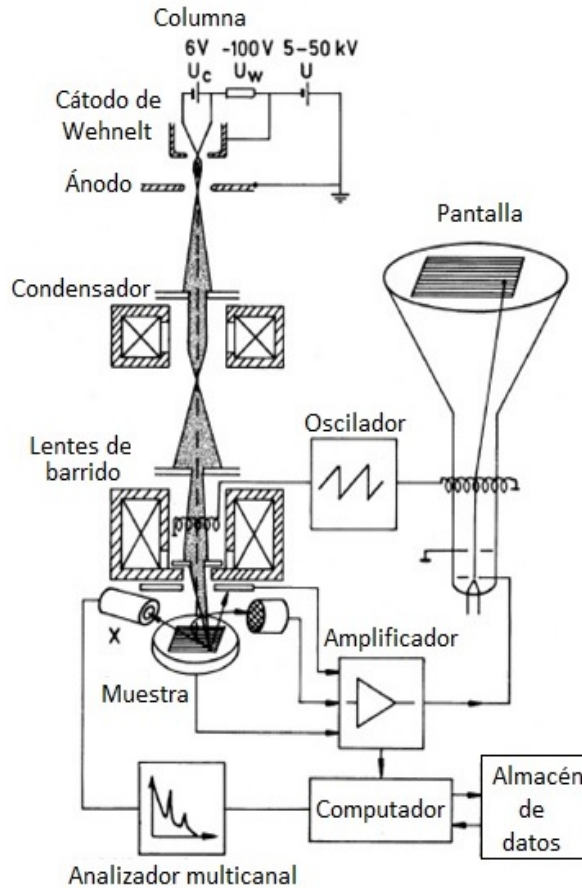


Figura 15: Esquema del microscopio electrónico de barrido mostrando sus principales componentes [63].

El microscopio electrónico de barrido usado en este trabajo, para la caracterización de las películas de TiO_2 modificado con CuO , y de las partículas de CuO fue el Vega3 TESCAN de la Morgue Central de Lima y de la Universidad Privada Antenor Orrego de Trujillo.

Análisis por dispersión de energía

El sistema de imágenes de electrones retrodispersados de un MEB muestra un contraste composicional que resulta de los elementos de número atómico diferente y su distribución. La espectroscopía por energía dispersiva (EDS) permite identificar cuáles son esos elementos particulares y sus proporciones relativas (% atómico, por ejemplo).

El análisis inicial por EDS por lo general implica la generación de un espectro de rayos X de toda el área de escaneo del MEB. A continuación en la figura 16 (a) se muestran los espectros de rayos X correspondientes a los que se generó a partir de la totalidad del área

de escaneo. El eje Y muestra las cuentas (número de rayos X recibido y procesado por el detector) y el eje X muestra el nivel de energía de estas cuentas. El software de EDS asocia el nivel de energía de los rayos X con los elementos y los niveles de las capas que los generaron. Además puede mapear la distribución y proporción relativa (intensidad) de los elementos definidos previamente sobre el área escaneada, como se muestra en la figura 16 (b).

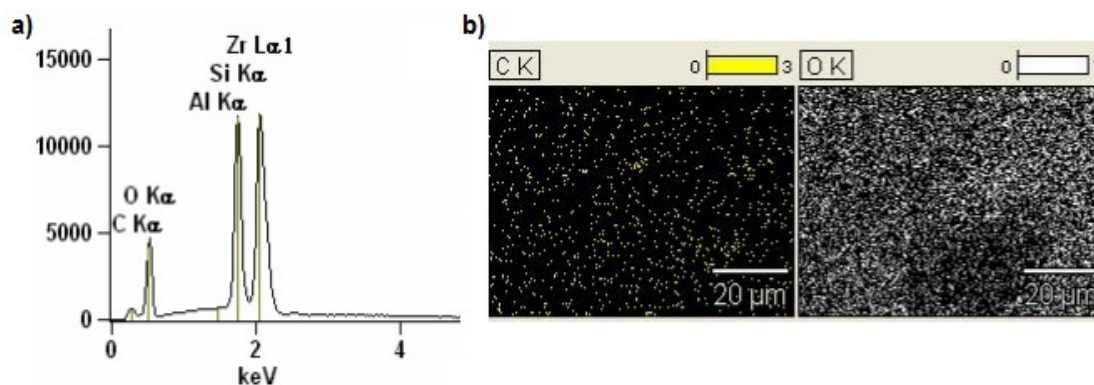


Figura 16: a) Espectros de rayos X que se genera a partir del área de escaneo y b) Mapa de distribución y proporción relativa (intensidad) de los elementos definidos previamente sobre el área escaneada, para la figura son Carbono y Oxígeno (Adaptada de [64]).

2.2.4. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes. La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia vibracional (dada en unidades de número de onda, es decir el número de ondas por unidad de longitud) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR [65].

En un espectrofotómetro FTIR, una onda de interferencia interactúa con la muestra, la cual es producida en un interferómetro, el más común es el interferómetro de Michelson [66]. Y una computadora es usada para controlar el interferómetro, recolectar y almacenar la información, finalmente presentar la Transformada de Fourier [67].

Un haz de luz colimado de fuente IR es dirigido al interferómetro de Michelson, donde es separado por el divisor de haz. Una mitad del haz es reflejado de un espejo fijo y la otra mitad de un espejo móvil. Los dos haces de luz se recombinan luego de retornar de los espejos y dan lugar a un haz reconstruido, el cual es ópticamente una onda de interferencia. El haz de luz de interferencia atraviesa la muestra y es modificada por la interacción con la muestra. Usualmente, un detector piroeléctrico recibe la luz modificada. Las señales análogas llegan al detector digitalizadas por un convertidor analógico digital (ADC) y almacenados en el computador [68].

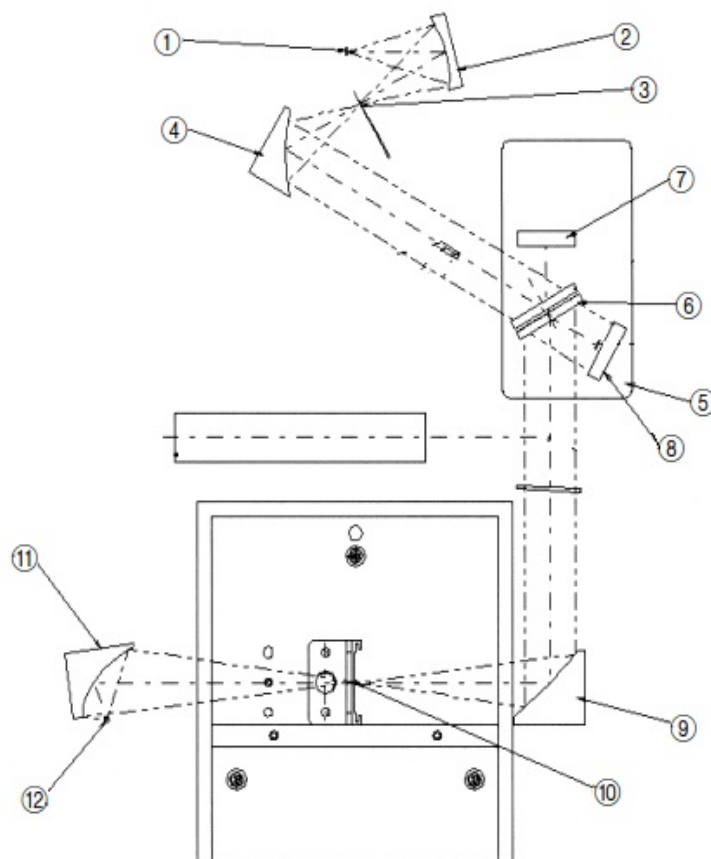


Figura 17: Sistema óptico del espectrómetro IR Prestige 21. Donde, (1) es el haz IR incidente, (2) espejo esférico, (3) apertura, (4) colimador, (5) interferómetro, (6) separador de haces, (7) espejo móvil, (8) espejo fijo, (9) espejo convergente, (10) imagen, (11) espejo convergente y (12) el detector [69].

En el presente trabajo se prepararon pastillas de KBr, para los análisis de TiO_2 y TiO_2 modificado con CuO (TiO_2 - CuO). Las medidas se realizaron usando el espectrómetro infrarrojo IR Prestige 21 Shimadzu del Laboratorio de Investigación en Análisis Instrumental y el Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias, UNI.

2.3. Técnicas de caracterización fotoelectroquímica

A continuación se presentan las técnicas de caracterización que muestran el enfoque fotoelectroquímico de las celdas.

2.3.1. Curva característica de Corriente - Voltaje

Es una de las técnicas de caracterización más importantes para celdas solares, con la cual, se determina la eficiencia de las celdas. La curva característica de corriente - voltaje ($I - V$) es monitoreada bajo irradiación solar por cambios de carga externa desde cero (condiciones de corto circuito) a carga infinita (condiciones de circuito abierto). Un típico gráfico de curva $I - V$ se muestra en la figura 18.

El punto de potencia máxima (P_{max}) es hallado, donde el producto corriente voltaje alcanza su máximo valor. La eficiencia de conversión de energía (η) de la celda solar es determinada por la razón entre la potencia máxima generada y la potencia de luz incidente ($P_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$), equivalente a la irradiancia por el área de la superficie donde incide la luz, de acuerdo a la ecuación 11.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{I \cdot A} \quad (11)$$

Donde FF es el factor de llenado, el cual relaciona la P_{max} con el voltaje a condiciones de circuito abierto (V_{oc}) y la corriente a condiciones de corto circuito (I_{sc}), de acuerdo a la ecuación 12.

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (12)$$

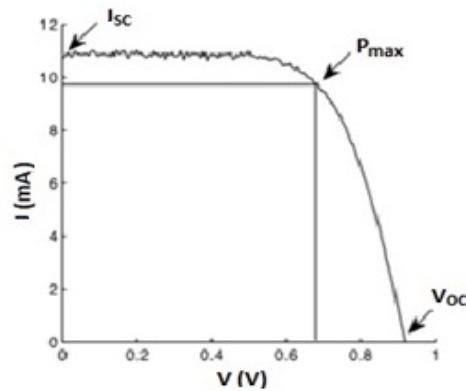


Figura 18: Curva característica $I - V$ de una celda solar sensibilizada con D35 empleando tris (2,2'-bipiridilo) de cobalto como electrolito [43]).

A continuación, la figura 19 muestra el arreglo experimental usado para las mediciones de $I - V$, la fuente de iluminación es una lámpara halógena (Philips, 240 W), delante se colocó una cubeta de agua que hace de filtro IR, adelante y sobre un banco óptico se colocó una lente convergente para dirigir la luz a la celda, y la celda a medir, todo este arreglo dentro de una cámara oscura.

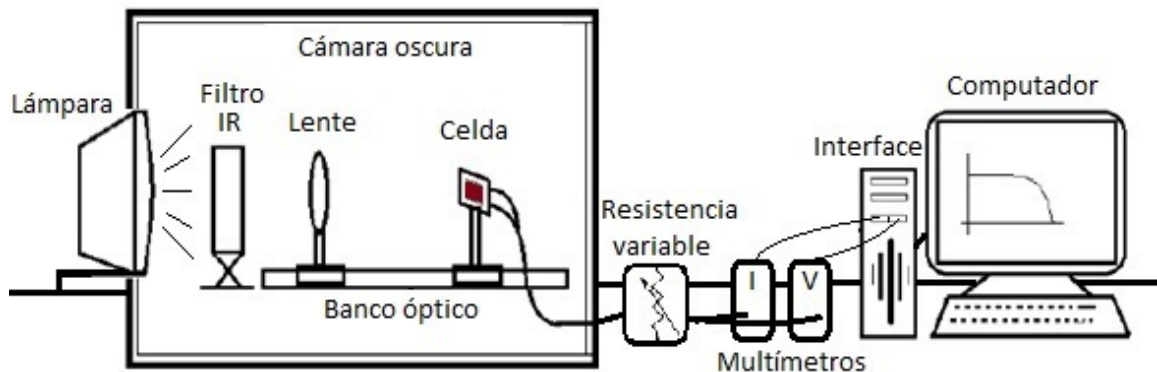


Figura 19: Montaje experimental para medición $I - V$ de las celdas (Adaptado de [70]).

La celda se conectó en serie a una resistencia variable, ésta a su vez se conectó en paralelo a un voltímetro y en serie a un amperímetro, así se midieron simultáneamente voltaje y corriente para cada valor de la resistencia. Los datos respectivos se guardaron en un computador mediante una interface de los multímetros (Prasek, modelo PR-61C).

2.3.2. Eficiencia en la Conversión Fotón Incidente a Electrón Generado

Este método, también conocido como IPCE (de los términos en inglés *Incident Photon to Current Efficiency*) revela cuan eficientemente una luz de longitud de onda específica es convertida a corriente, y se obtiene dividiendo el número de electrones generados en el circuito, entre el número de fotones monocromáticos incidentes a la celda, de acuerdo a la ecuación 13.

$$IPCE = \frac{n_{electrones}}{n_{fotones}} = \frac{I/q}{P/h\nu} = \frac{I}{P} \cdot \frac{hC}{q\lambda} = \frac{I}{P} \cdot \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (13)$$

Donde q es la carga elemental de un electrón y en el desarrollo de la ecuación se normaliza, λ la longitud de onda de la luz incidente, h la constante de Planck, C la velocidad de la luz en el vacío, I la fotocorriente expresada en A/m^2 y P es la irradiancia de la luz incidente expresada en W/m^2 .

Un gráfico que represente los valores del IPCE en función de la longitud de onda, se denomina espectro de acción de la fotocorriente. Para medir este espectro se usaron los siguientes equipos y el siguiente procedimiento, una lámpara de xenón (1000 W, Oriel Instruments, modelo 66921) conectada a un monocromador (Oriel Corner Stone 130 1/8 m), de modo que la luz de longitud de onda seleccionada pasa por una abertura y luego por una lente que hace converger la luz sobre un semiespejo, la mitad del haz incide sobre la celda y se mide la corriente generada usando un multímetro, y la otra mitad del haz incide sobre una fibra óptica la cual está conectada a un espectrofotómetro (200 - 700 nm, Ocean Optics), éste a su vez a una computadora para medir el espectro y potencia de la lámpara a ciertas longitudes de onda. La figura 20 muestra el arreglo experimental usado para desarrollar las medidas.

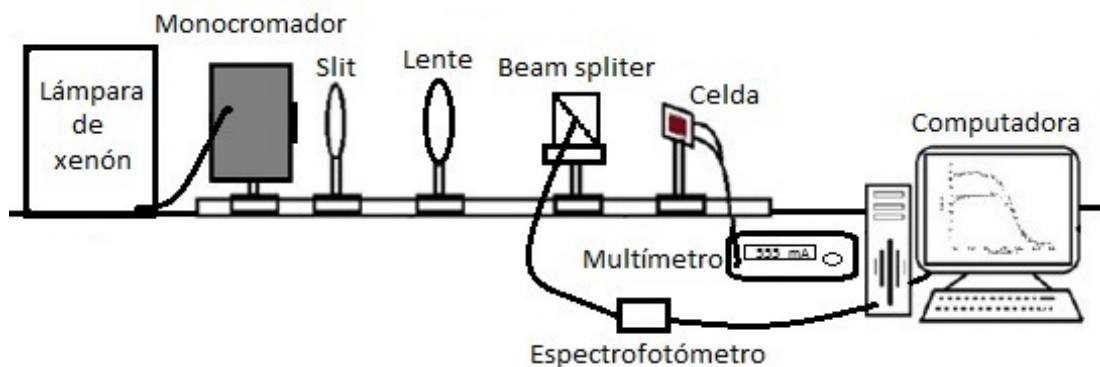


Figura 20: Montaje experimental del sistema de medida de IPCE.

2.3.3. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica [71, 72] es un tipo de medición electroquímica, que se utiliza para obtener información cualitativa y cuantitativa de los procesos de transferencia de electrones, como estudiar el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, y el mecanismo de la reacción.

En este método se utilizan tres electrodos, el de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo o electrodo auxiliar; este sistema permite minimizar errores de voltaje debido a caídas óhmicas a través de la solución. En el electrodo de trabajo, se tiene lugar las reacciones de interés, dependiendo de si la reacción es una reducción o una oxidación, el electrodo de trabajo puede ser contemplado como catódico o anódico. El de referencia, tiene un potencial conocido, los más usados son de Ag/AgCl o de calomel saturado. El electrodo auxiliar o contraelectrodo, generalmente es de platino u otro material inerte. El potencial del electrodo de trabajo es medido versus el electrodo de referencia. La corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Los terminales de los tres electrodos utilizados son conectados a un potenciostato, el cual aplica una rampa lineal de potencial al electrodo de trabajo gradualmente y luego invierte el sentido retornando a su posición inicial, formando una onda de forma triangular. Durante el barrido, el potenciostato mide la corriente resultante del potencial aplicado. Así esta voltametría consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en un electrolito y medir la corriente resultante. La señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados y regresa a la misma velocidad permitiendo la visualización de un voltamograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción), unas sobre la otra como se muestra en la figura 21.

La parte inicial de la curva de corriente - potencial muestra una onda catódica, a medida que la corriente crece y llega hasta un punto máximo llamado potencial de pico catódico (E_P^{RED}), en donde la corriente disminuye a medida que el potencial sigue creciendo. Debido a que la especie electroactiva se va agotando en la vecindad de la superficie del electrodo. En la curva superior, cuando se llega al potencial máximo alcanzado, la corriente catódica ha disminuido hasta un valor muy pequeño. Luego, el sentido del barrido de potencial se invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el potencial es suficientemente negativo para que la sustancia siga reduciéndose. Cuando el potencial se vuelve menos negativo, la sustancia reducida presente en la capa que rodea la superficie del electrodo empieza a oxidarse hasta un punto llamado potencial de pico anódico (E_P^{OX}) dando como resultado una onda anódica. A medida que la especie reducida se consume, la corriente anódica regresa hacia el valor inicial.

Las medidas se realizaron en un sistema donde, el electrodo de trabajo fue la película porosa de TiO₂ solamente y TiO₂ modificada con cobre, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl saturado en sal de cloruro de potasio, el contraelectrodo fue una punta de platino

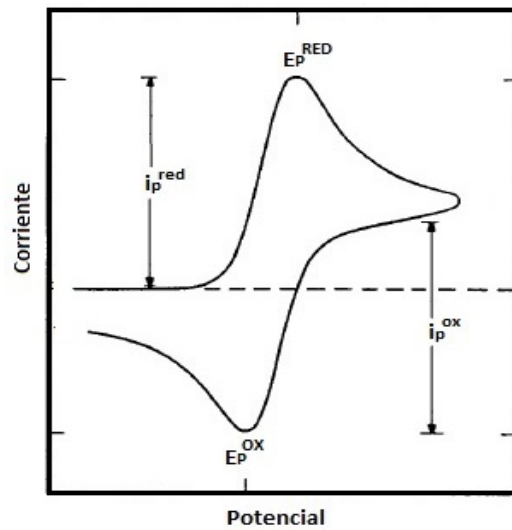


Figura 21: Voltograma cíclico típico [71].

y se midió en electrolito de ferricianuro de potasio. El perfil voltamperométrico estuvo estabilizado a 50 mVs^{-1} . Se usó el potenciostato/galvanostato modelo 263A Princeton Applied Research con el programa Power Suite National Instruments, perteneciente al laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, UNI.

3. Resultados y discusiones

Este capítulo muestra resultados de las caracterizaciones del electrodo de trabajo, que incluye caracterización estructural (DRX y FRX) y caracterización morfológica por MEB; así como del dispositivo final (celda solar sellada), que consta de la caracterización fotoelectroquímica, conformada por la medida de la curva $I-V$ de la celda y la eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado.

3.1. Caracterización de componentes del electrodo de trabajo

En los componentes del electrodo de trabajo de las celdas están incluidos: la película delgada de TiO_2 (depositada por la técnica de rociado pirolítico), las partículas de CuO usadas en el recubrimiento de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$, y el recubrimiento de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$.

3.1.1. Difracción de rayos X

En esta parte se obtuvo la caracterización estructural de los componentes del electrodo de trabajo: película delgada de TiO_2 y recubrimiento grueso modificado de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$.

Película delgada de TiO_2

La figura 22 muestra el patrón de difracción de una película delgada de TiO_2 obtenida por rociado pirolítico. Los picos de difracción corresponden a las reflexiones de la fase anatasa (A), además a picos adicionales correspondientes al SnO_2 , debido al recubrimiento del vidrio ($\text{SnO}_2:\text{F}$).

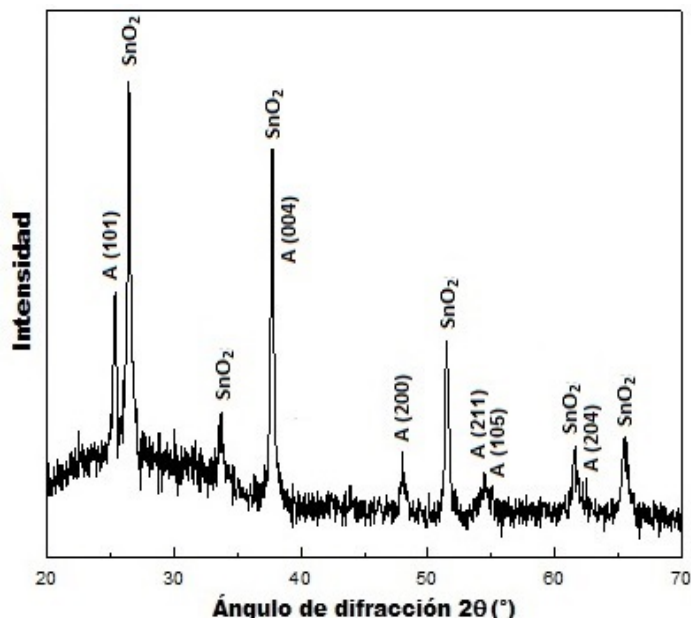


Figura 22: Diffractograma de rayos X para una película de TiO_2 depositada por rociado pirolítico sobre sustrato de vidrio recubierto de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Empleando el programa TOPAS [73] se obtuvo que el tamaño promedio de los cristales para la fase anatasa fue de 60 nm y del SnO_2 fue de 75 nm .

Partículas de óxido de cobre

La figura 23 corresponde a los difractogramas de rayos X de una serie de 3 muestras de CuO, sometidas a tratamiento térmico de 80, 250 y 500 °C. El tamaño de los cristales ha sido calculado por el programa TOPAS, obteniéndose, 9, 9 y 10 nm para las temperaturas de 80, 250 y 500 °C, respectivamente. Se observa que este rango de temperatura no afecta el tamaño de las nanopartículas.

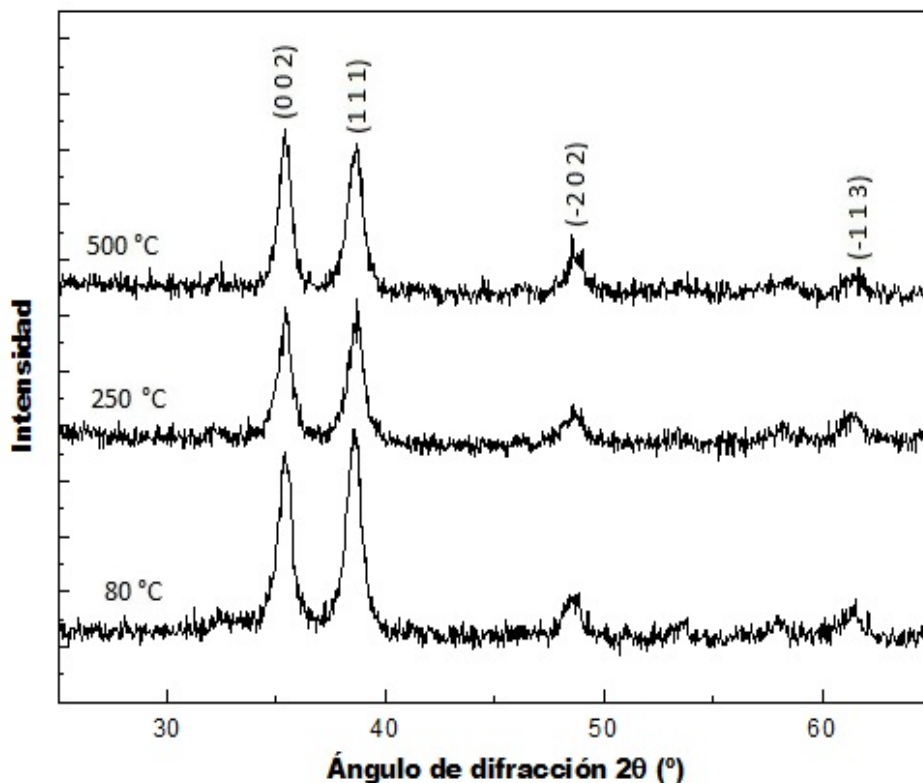


Figura 23: Serie de difractogramas de rayos X de tres muestras de CuO, con tratamiento térmico a 80, 250 y 500 °C.

Fluorescencia de rayos X

Por un estudio de FRX, en las muestras del recubrimiento de TiO₂ – CuO, se evidenció la presencia del CuO. A continuación se muestra la tabla 3, que indica la presencia del CuO en ppm, para dos cantidades distintas.

Tabla 3: Cantidad de CuO presente en la muestra depositada sobre el vidrio conductor.

Muestra	TiO ₂ con 1 mg CuO	TiO ₂ con 2 mg CuO
CuO (ppm)	1946 ± 79	4418 ± 158

Teóricamente, se espera que el CuO esté presente (en ppm), según los cálculos a continuación:

- En el recubrimiento de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ que posee 1 mg de CuO :
 $1 \text{ mg CuO} / 0,3 \text{ g de TiO}_2 = 3333 \text{ ppm de CuO}$.
- En el recubrimiento de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ que posee 2 mg de CuO :
 $2 \text{ mg CuO} / 0,3 \text{ g de TiO}_2 = 6667 \text{ ppm de CuO}$.

Esta diferencia de resultados muestra que la distribución de las partículas de CuO en la pasta no es uniforme, esto se debe a que las partículas de CuO no son de tamaño homogéneo, como se observará en las micrografías de MEB.

3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En esta parte se realiza la caracterización morfológica de las partículas de CuO , del recubrimiento $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ y un microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva del recubrimiento de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ (0,33% de CuO en 0,3 g de TiO_2).

Partículas de CuO

La figura 24 muestra la micrografía electrónica de barrido de partículas de CuO , las cuales han sido sometidas a dos tratamientos térmicos, a 80 y 500 °C, en ambas se observan conglomerados de diversos tamaños y formas, éstos varían desde 50 hasta 500 nm, con formas ovoides, laminares y esféricas, además se verifica que no se muestra una influencia de la temperatura en este rango de temperatura, tal como también se observa por DRX.

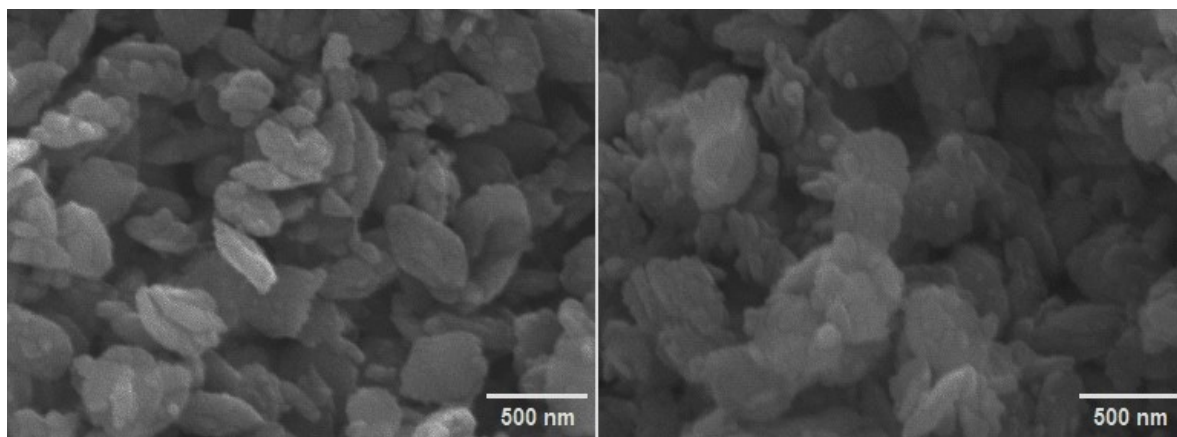


Figura 24: Micrografía electrónica de barrido de partículas de CuO . a) 80 °C, b) 500 °C.

Recubrimiento de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$

La figura 25 muestra micrografías de una película a base de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ (0,33% de CuO en 0,3 g de TiO_2) depositada sobre sustrato de vidrio recubierto con $\text{SnO}_2:\text{F}$. En las micrografías obtenidas a diferentes ampliaciones se observa una distribución uniforme de las partículas de TiO_2 , sin distinguirse la presencia del CuO , y siendo el tamaño estimado de las partículas de 100 nm, además se observan escasas cavidades superficiales.

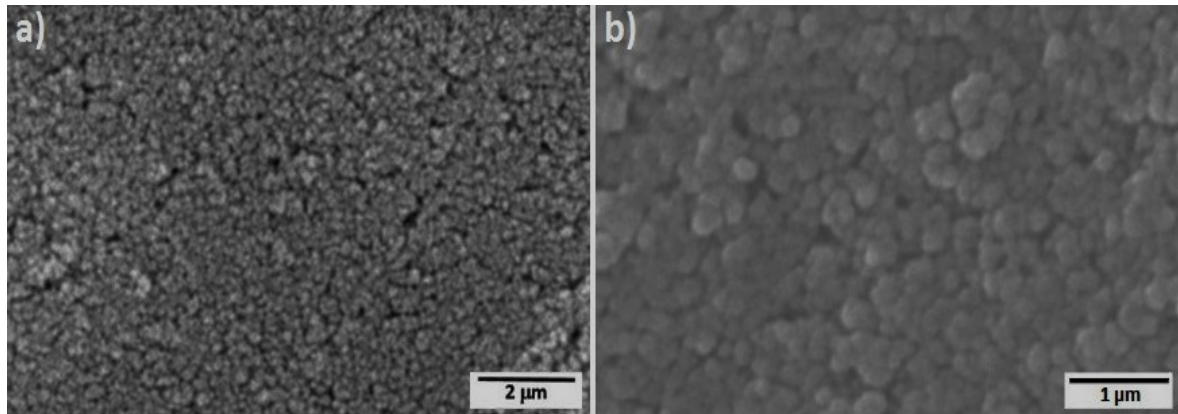


Figura 25: Micrografía de barrido de una película de TiO_2 - CuO . a) 13 kX y b) 27 kX.

La figura 26 muestra la micrografía MEB de la sección transversal de un electrodo de trabajo, la cual consta de un sustrato de vidrio recubierto con $\text{SnO}_2:\text{F}$, sobre el cual se depositó una película delgada de TiO_2 por la técnica de spray pirolítico y sobre ésta se depositó una película mesoporosa de TiO_2 por la técnica del doctor Blade. En la figura se indica la posición de estos materiales, y se estima que el grosor de la película mesoporosa es de $20 \mu\text{m}$ aproximadamente, mientras que la película delgada de TiO_2 no se logró resolver por esta técnica.

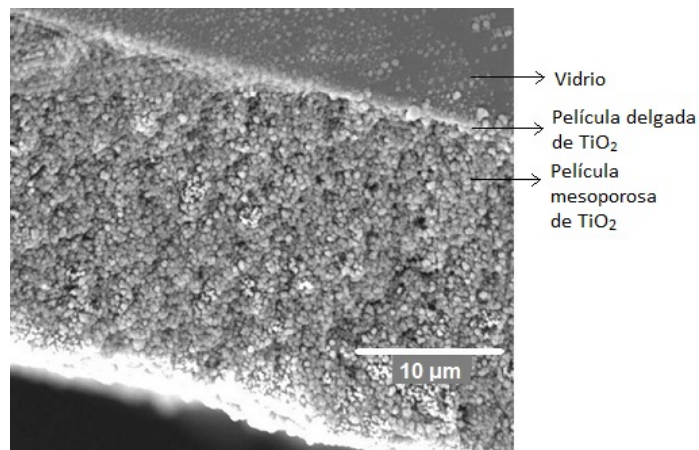


Figura 26: Micrografía electrónica de barrido de una película de TiO_2 - CuO .

Microanálisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva.

Las figuras 27 y 28 muestran el mapeo elemental microanalítico por EDS, realizado a una muestra de TiO_2 - CuO (0,33 % de CuO en 0,3 g de TiO_2) y a una muestra de solo TiO_2 , respectivamente. Los elementos se identifican por colores, rojo para el titanio, azul para el cobre y verde para el estaño, éste último es parte del recubrimiento conductor que tiene el vidrio. La presencia del cobre se hace notar escasamente, en forma de puntos, los más intensos pueden estar más cerca de la superficie o aglomerados y los menos intensos podrían ser más pequeños o estar a mayor profundidad (hasta $1 \mu\text{m}$ [74]). En la esquina superior derecha de la figura 27 se muestra la misma zona obtenida por electrones secundarios y equivalentemente en la esquina superior izquierda para la figura 28.

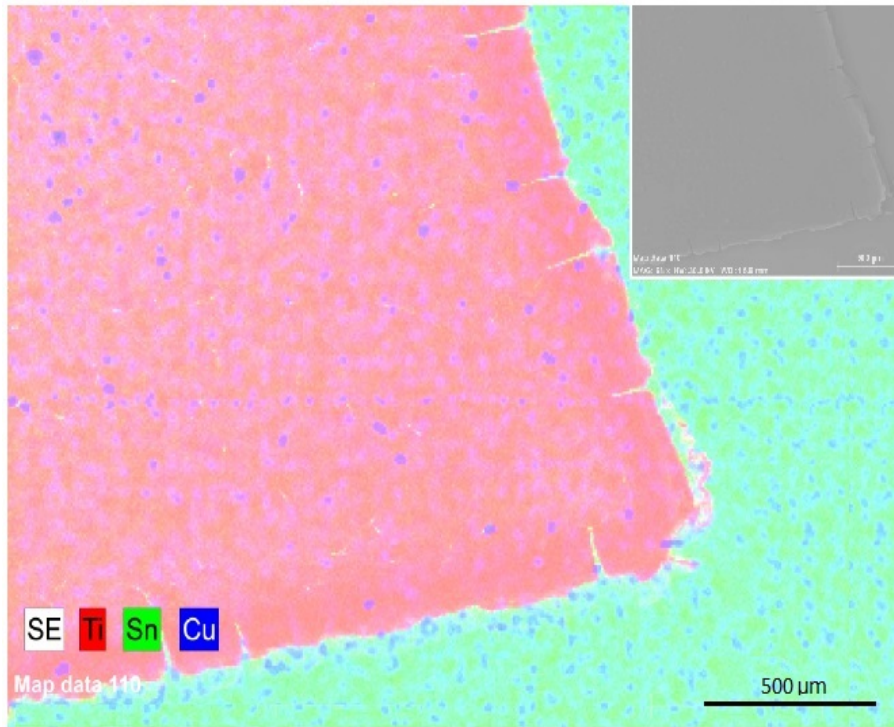


Figura 27: Mapeo elemental microanalítico por EDS de la película de TiO_2 - CuO , en la esquina superior derecha se muestra la misma zona por electrones secundarios.

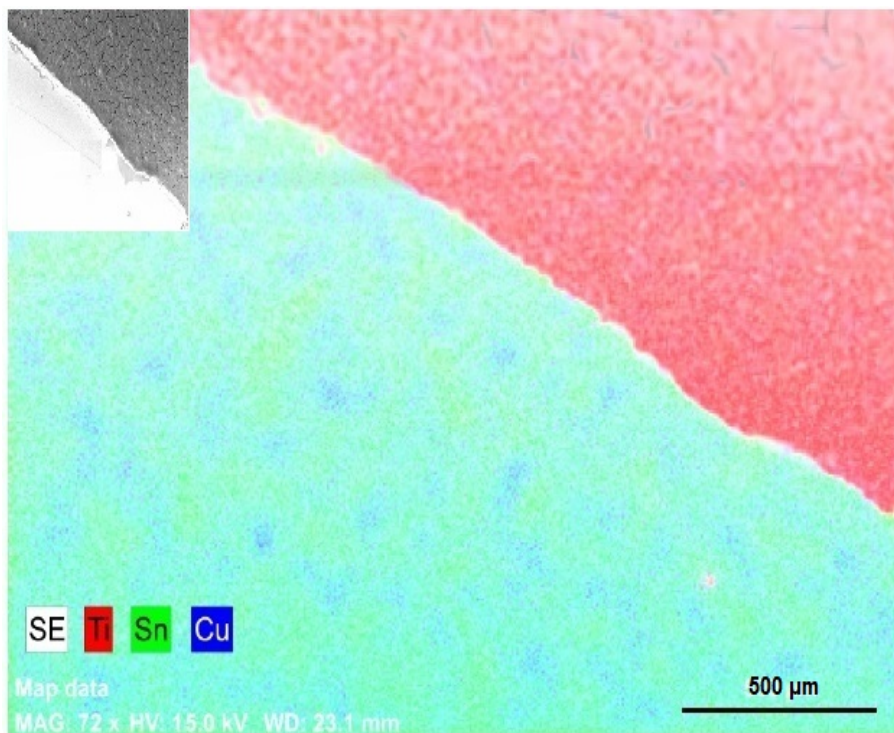


Figura 28: Mapeo elemental microanalítico por EDS de una película de TiO_2 solo, en la esquina superior izquierda se muestra la misma zona por electrones secundarios.

En las micrografías se observan que el vidrio también contiene pequeñas cantidades de cobre, presentes como contaminantes en el TCO.

3.1.3. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier

La figura 29 muestra los espectros FTIR, para las muestras de TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ (de concentraciones de 0,33% de CuO por 0,3 g de TiO_2 y de 1,67% de CuO por 0,3 g de TiO_2), y CuO .

En los espectros de TiO_2 y $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ se observa un pico amplio en 580 cm^{-1} debido al TiO_2 asignado al stretching del enlace O - Ti - O [75].

Los espectros de $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ son bastante parecidos al de TiO_2 , y no se observan picos adicionales debido a la adición del CuO . El espectro de la parte superior corresponde al CuO , en el cual se observan picos en 426 , 546 y 597 cm^{-1} que corresponden al stretching característico del enlace Cu - O [76, 77].

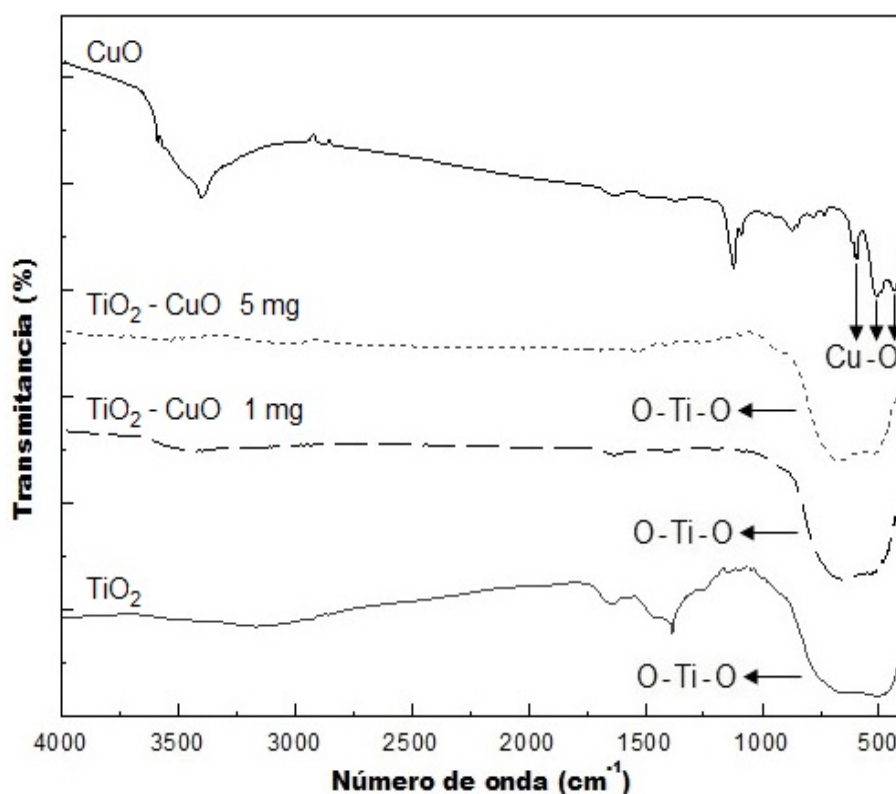


Figura 29: Espectros FTIR de nanopartículas de TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{CuO}$ y CuO .

Configuración final de la celda

Finalmente la celda solar sensibilizada en este trabajo tendría la configuración mostrada en la figura 30.

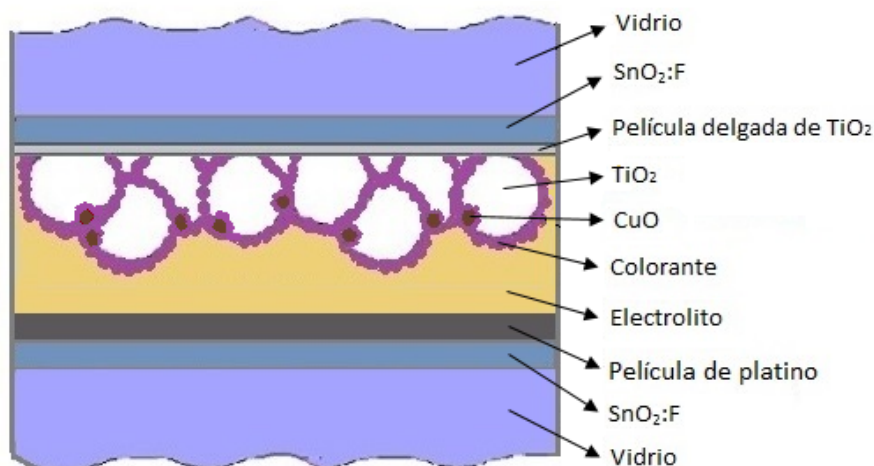


Figura 30: Distribución esperada de los componentes principales de la celda solar que se elaboró en el presente trabajo.

3.2. Caracterización fotoelectroquímica

En esta sección se presentan los resultados fotoelectroquímicos de las celdas, es decir la curva característica corriente - voltaje ($I-V$) y eficiencia en la conversión fotón incidente a electrón generado (IPCE).

3.2.1. Curva característica de Corriente – Voltaje

Película delgada o blocking layer

Se hicieron varios depósitos delgados de TiO_2 usando la técnica de rociado pirolítico. Para ello se varió la cantidad de recorridos de la tobera sobre el sustrato. A continuación en la tabla 4 se presentan los tiempos que demandan determinado número de recorridos.

Tabla 4: Cantidad de recorridos del rociado sobre los sustratos y sus respectivos tiempos.

Número de recorridos	Tiempo
5	1'40"
10	3'20"
15	5'00"
20	6'40"

Esta película delgada de TiO_2 , tiene la función de minimizar la pérdida de electrones a partir del sustrato conductor al electrolito, que conducen a la disminución en la eficiencia de la celda. A continuación, en la figura 31 se muestra esta forma de recombinación.

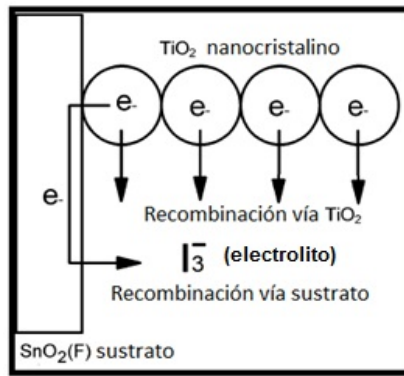


Figura 31: Esquema de la ruta de transferencia de electrones a I_3^- desde el TiO_2 y la ruta vía el sustrato de vidrio conductor [48].

Entonces para verificar si la película delgada está evitando dicha recombinación, se armaron las celdas, y se evaluaron las curvas $I - V$ y sus eficiencias, las cuales tienen diferentes números de recorrido del rociado pirolítico, dichas curvas se muestran en la figura 32.

Las eficiencias de las DSC, fueron evaluadas con el sistema experimental para medidas $I - V$, construido en el laboratorio de Energía Solar, bajo una irradiación de 1000 W/m^2 , sobre un área de $0,25 \text{ cm}^2$, correspondiente al área de las celdas. La fuente de luz usada fue una lámpara incandescente, cuyo espectro parcial fue obtenido en la esfera integradora (Labsphere, modelo LMS-400) del Laboratorio de Fotometría de la Facultad de Ciencias, y se muestra en el anexo F. El valor de 1000 W/m^2 se midió con un radiómetro de celda de silicio monocristalino fabricado en la Facultad de Ciencias y calibrado con el piranómetro Kipp & Zonen, cuyo factor de sensibilidad es $8,07 \times 10^{-6} \text{ V/Wm}^{-2}$.

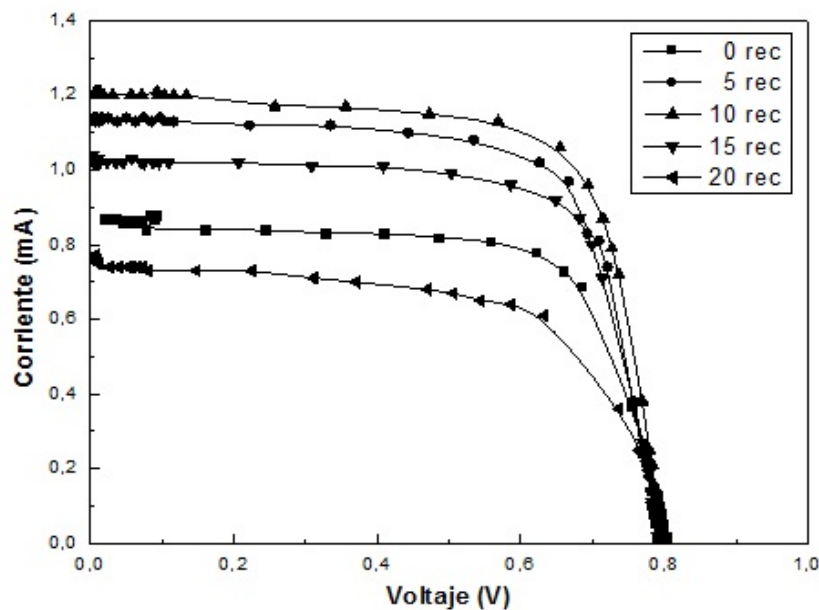


Figura 32: Curva característica de celdas de óxido de titanio mesoporoso con películas delgadas de diferentes espesores, determinados por el número de recorridos del sistema de rociado pirolítico.

A continuación, en la figura 33 se muestra la eficiencia promedio de las celdas con respecto al número de recorridos que se realizó el sistema de rociado pirolítico, que es proporcional a su espesor.

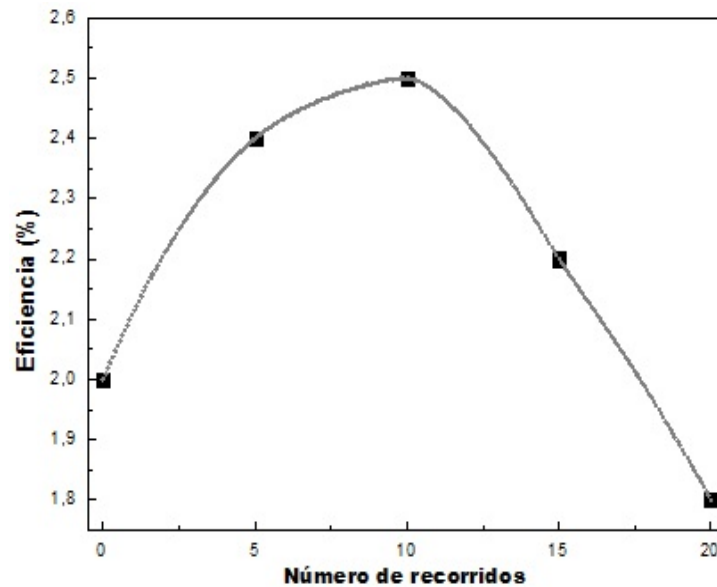


Figura 33: Gráfica de la eficiencia solar de la celda vs. número de recorridos del sistema de rociado pirolítico.

Se observa que las mejores eficiencias se encuentran en el rango de 5 y 10 recorridos.

A continuación se procederá a elaborar las películas modificadas, tal como se presenta en la sección de técnicas experimentales, descrito en la figura 9, pero antes se mostrará la influencia de aditivos (etil celulosa y α -terpineol) en la eficiencia de las celdas.

Tabla 5: Eficiencias de las celdas de acuerdo a la pasta de P25 elaborada.

Muestra	η promedio (%)
P25 solo con etanol	1,4
P25 con aditivos y etanol	1,7

Como la celda de P25 con aditivos mejoró en eficiencia en comparación a la celda de pasta de P25 solo con etanol, se decidió trabajar con los aditivos para las siguientes pruebas, es decir, las películas modificadas.

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos. Del cual se deduce que la mejor eficiencia presenta la celda con recubrimiento de pasta en base a TiO_2 - CuO , cuando la concentración de CuO es 0,33%. En la figura 34 se muestran algunas curvas $I - V$ obtenidas.

Tabla 6: Eficiencias de acuerdo a la concentración de CuO agregado a la pasta de P25.

Muestra	η promedio (%)
P25 con 0,17% de CuO	1,8
P25 con 0,33% de CuO	2,0
P25 con 0,67% de CuO	1,6
P25 con 1,00% de CuO	1,0
P25 con 1,33% de CuO	0,8
P25 con 1,67% de CuO	0,8

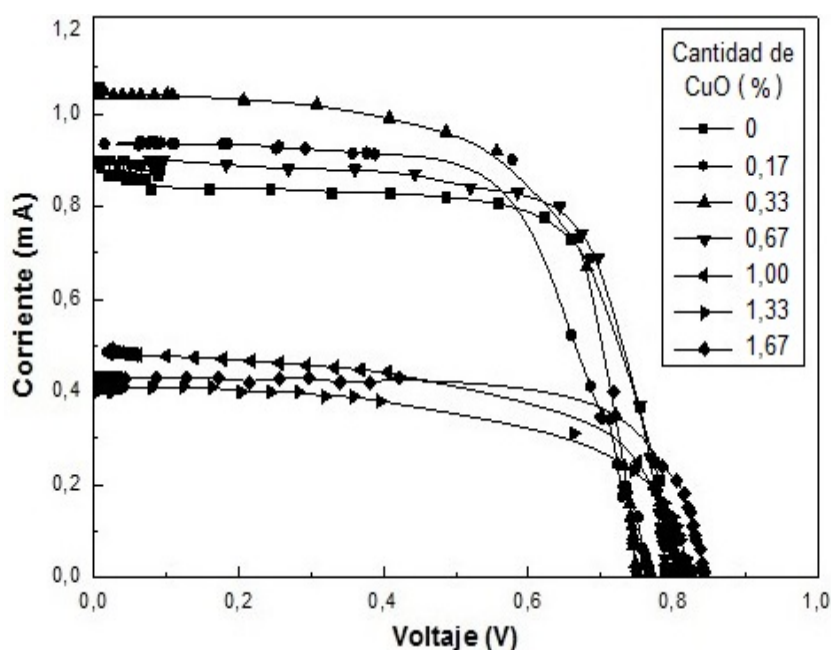


Figura 34: Curvas $I - V$ obtenidas con diferentes concentraciones de CuO añadidas a la pasta elaborada con 0,3 g de TiO_2 .

Se observa que para las celdas cuyos recubrimientos que contuvieron 0,17, 0,33 y 0,67% p/p de CuO, la corriente aumentó con respecto a la celda de solamente TiO_2 , especialmente la que se elaboró con 0,33% p/p de CuO, mientras los valores de V_{oc} , oscilaron en el rango de 0,75 a 0,80 V. Obteniéndose como resultados un aumento de la eficiencia solar. Mientras que las celdas cuyos recubrimientos contuvieron 1,00, 1,33 y 1,67% p/p de CuO, la corriente disminuyó notablemente a valores de 0,4 a 0,5 mA, mientras los correspondientes valores de V_{oc} aumentaron a valores de 0,84 V, lo cual llevó a una disminución de la eficiencia solar de 0,8%. Lo que representó una disminución de 100% con respecto a la celda de solo TiO_2 . Esta disminución en la eficiencia probablemente se debe a que cristales o conglomerados cristalinos de CuO podrían inhibir el enlace del colorante a las partículas de TiO_2 cuando el contenido de CuO excede al valor óptimo. Es decir, cuando concentraciones altas de CuO se agregan, estas partículas se quedan en la superficie de las partículas de TiO_2 , y los grupos de anclaje del colorante (COO^- y C=O) [38] estarían

interactuando con el CuO sin producir una transferencia o inyección de electrones del colorante al óxido semiconductor [78]. Causando la disminución de corriente.

Los valores representados como corriente de corto circuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), *fill factor* (FF) y eficiencia solar (η) para las celdas solares sensibilizadas basadas en electrodos de $TiO_2 - CuO$ se encuentran representados en la tabla 7 y exhibidos en la figura 35. Además, en el anexo G se muestran los valores de eficiencia de un grupo de celdas.

Tabla 7: Performance de las celdas sensibilizadas basadas en electrodos de $TiO_2 - CuO$ modificados con las diferentes concentraciones de CuO indicadas.

Muestra	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
TiO ₂ - CuO (0%)	3,52	0,80	0,69	1,7
TiO ₂ - CuO (0,17%)	3,75	0,77	0,72	1,8
TiO ₂ - CuO (0,33%)	4,20	0,75	0,65	2,0
TiO ₂ - CuO (0,67%)	3,60	0,79	0,72	1,6
TiO ₂ - CuO (1,00%)	1,67	0,81	0,72	1,0
TiO ₂ - CuO (1,33%)	1,64	0,82	0,59	0,8
TiO ₂ - CuO (1,67%)	1,68	0,84	0,81	0,8

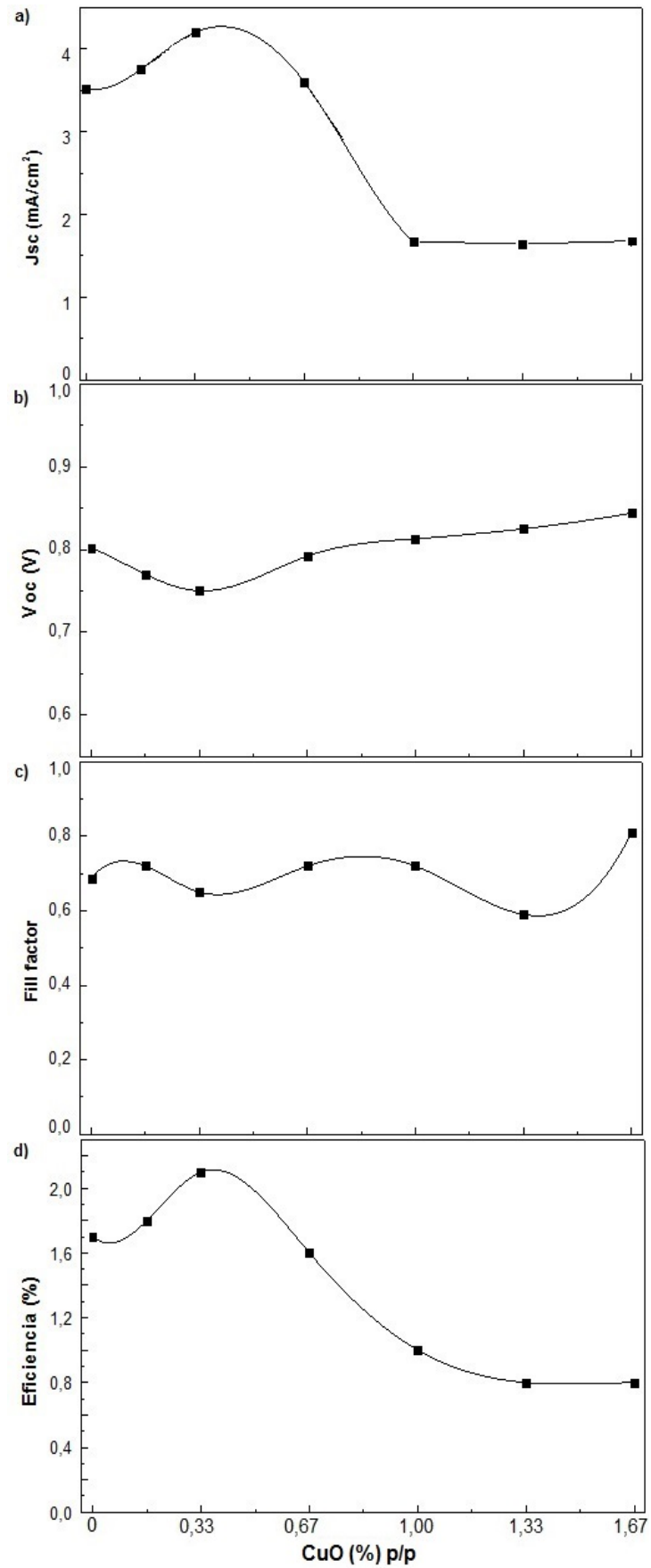


Figura 35: Curvas que muestran a) Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), b) V_{oc} , c) *fill factor* (FF) y d) eficiencia solar de la celda vs cantidad de cobre presente en la muestra.

Entonces una vez hallados las mejores condiciones para la obtención del *blocking layer*, así como la concentración de CuO en el recubrimiento TiO₂ – CuO, se fabricó la celda con estas 2 mejores condiciones, a continuación su curva característica y sus respectivos valores.

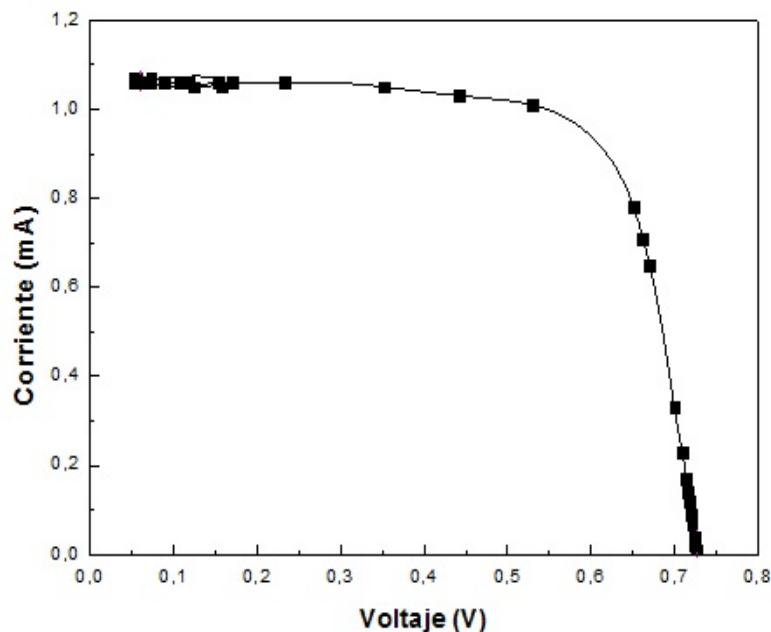


Figura 36: Curva característica ($I - V$) de la celda solar (TiO₂ – CuO) modificada con 0,33% de CuO fabricada con *blocking layer*.

Tabla 8: Valores de la celda óptima.

J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
4,20	0,73	0,69	2,1

Cabe señalar que esta medida se realizó empleando un colorante que no se encontraba en sus condiciones óptimas, lo que podría ser la causa de no haber alcanzado una colección mayor de radiación, por lo tanto valores mayores de eficiencia solar.

3.2.2. Eficiencia en la Conversión Fotón Incidente a Electrón Generado

Los espectros fueron registrados en el rango de 400 a 700 nm. La celda con la película de TiO₂ – CuO (0,33% de CuO con la película delgada de 10 recorridos) posee un máximo de 56,9%, este máximo se encuentra a 530 nm. Mientras que la película de TiO₂ posee un máximo de 52,1% en 530 nm y la película de TiO₂ – CuO (1,67% de CuO), su máximo es 22,6% en 548 nm.

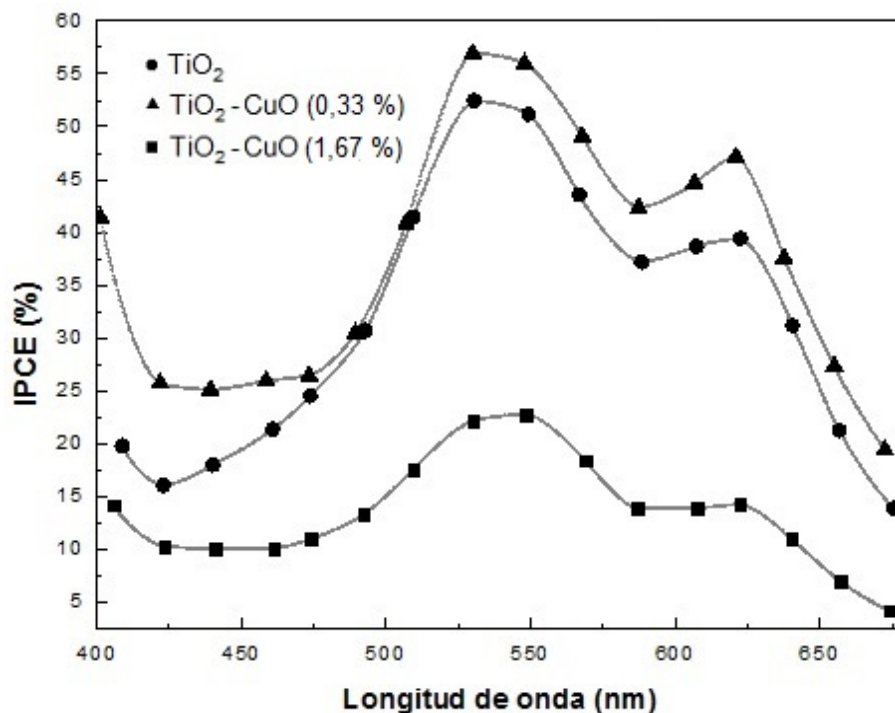


Figura 37: Eficiencia de conversión de fotón incidente a electrón generado. Las líneas son guías visuales que facilitan seguir la tendencia de los puntos, que vienen a ser los datos.

Tal como se esperaba, el perfil de este espectro presenta una relación con el espectro del colorante mostrado en la figura 10, en el que se observa un pico de máxima absorción en la región visible corresponde al valor de 530 nm .

Se observa que se tienen valores de 56 %, 52 % y 22 %, los que son relativamente altos y contrastan con los datos de eficiencia solar obtenidos con la curva $I-V$, los cuales están en el orden de 2 %. Esto posiblemente se debe a una baja regeneración del colorante por parte del electrolito o a una baja eficiencia en la inyección de electrones del colorante al semiconductor [79].

3.2.3. Voltametría Cíclica

En esta parte se muestra el estudio por voltametría cíclica de los electrodos de trabajo que se prepararon para las celdas.

Electrodo de trabajo mesoporoso de TiO₂ con 0 % de CuO

En la figura 38 se muestran los voltagramas cíclicos de una película de TiO₂, de área $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$, medidos con un potencial de barrido de 50 mV/s . El pico catódico alrededor de $-0,12 \text{ V}$ representa el primer pico de reducción del $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, y el pico anódico alrededor de $0,29 \text{ V}$ es la correspondiente curva de oxidación del mismo compuesto, es decir, $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$.

También se observa en los voltagramas cíclicos que la corriente aumentó, comparan-

do el proceso sin luz (líneas negras) con el proceso con luz (líneas punteadas) en 0,04 aproximadamente. Indicando que el TiO₂ favorece las reacciones redox del Fe [80].

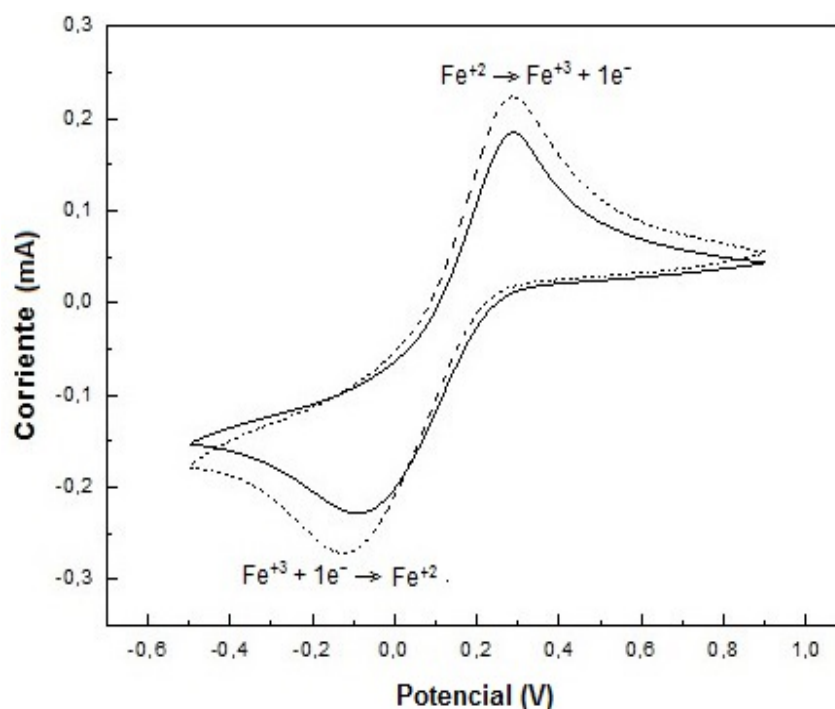


Figura 38: Voltagrama cíclico de la película de TiO₂, proceso sin luz (líneas negras) y proceso con luz (líneas punteadas).

Electrodo de trabajo mesoporoso modificado TiO₂ - CuO con 0,33% de CuO

En la figura 39 se muestran los voltagramas de la película de TiO₂ - CuO con 0,33% de CuO, en el inicio del proceso (sin luz), al aplicar el potencial hacia valores más positivos se observan los picos reportados de Fe³⁺/Fe²⁺ y Fe²⁺/Fe³⁺ (para el caso de trabajar con un electrodo de solo TiO₂) y se observa además, la formación de un pico a un potencial de 640 mV, que se atribuye al proceso de oxidación de Cu¹⁺/Cu²⁺ [81]. Continuando el proceso, se observa un pico bastante pequeño a 600 mV, asignado al proceso de reducción de Cu²⁺/Cu¹⁺. La disminución en tamaño indica que se pierden iones de cobre en la solución, lo cual evidencia que no es reversible en medio acuoso. Y en el proceso con luz no se observa ninguna reacción redox del Cu, indicando que se perdieron los iones de cobre en la solución.

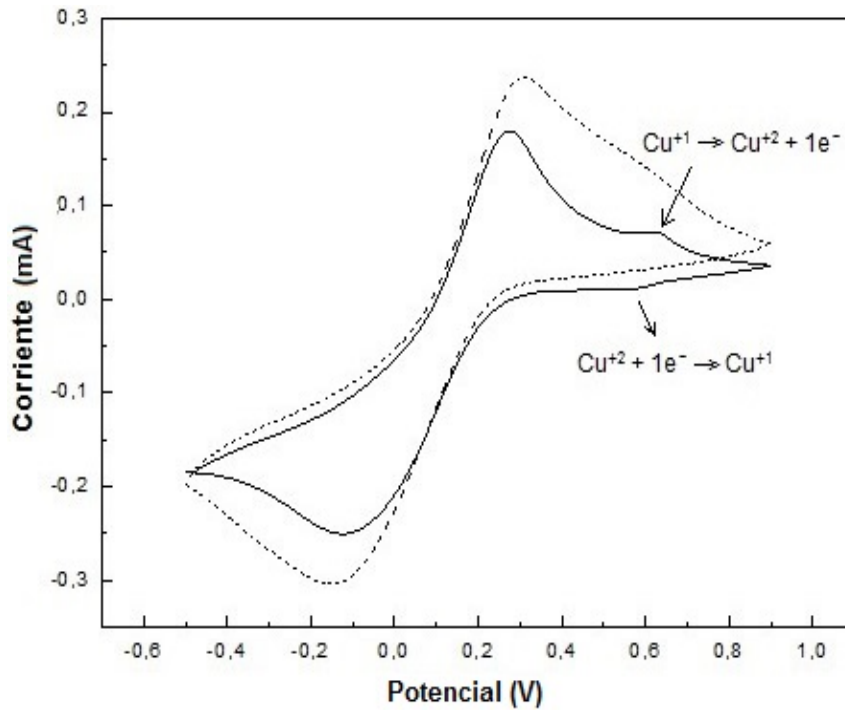


Figura 39: Voltagrama de la película de TiO_2 - CuO de 0,33% de CuO , proceso sin luz (líneas negras) y proceso con luz (líneas punteadas).

Electrodo de trabajo mesoporoso modificado TiO_2 - CuO con 1,67% de CuO

En la figura 40 se muestran los voltagramas de la película de TiO_2 - CuO con 1,67% de CuO , al inicio del proceso (sin luz) la principal diferencia es la presencia bastante notoria del pico anódico en 640 mV, atribuido al proceso de oxidación de Cu^{+1} a Cu^{+2} , también se observa un pico catódico a 620 mV, que se asigna a la reducción de Cu^{+2} a Cu^{+1} . Esta protuberancia es mayor a la película que contiene 0,33% de CuO lo que estaría en concordancia con la mayor presencia de cobre.

En el proceso con luz (líneas punteadas), no se observa dicha protuberancia, posiblemente el Cu pasó a la solución acuosa en forma de acuo-complejo y no formó parte de la red del óxido de cobre, por tanto no volvió a formarse CuO . Lo cual provocó la pérdida de iones cobre en la película.

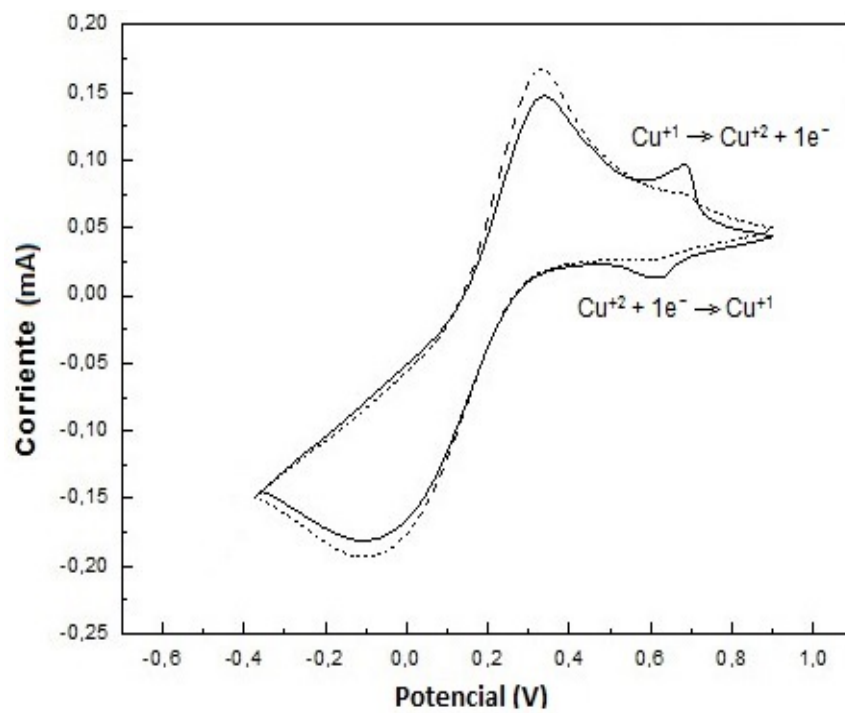


Figura 40: Voltagrama de la película de TiO_2 - CuO con 1,67% de CuO , proceso sin luz (líneas negras) y proceso con luz (líneas punteadas).

4. Conclusiones

Se prepararon celdas solares sensibilizadas selladas, siendo el electrodo de trabajo un recubrimiento de TiO_2 - CuO . La mejor eficiencia obtenida fue con el recubrimiento con la concentración de 0,33 % de CuO en 0,3 g de TiO_2 . Mayores cantidades de CuO generan una reducción en la foto-respuesta de las celdas solares con respecto a los recubrimientos a base de solamente TiO_2 . Esta reducción en la eficiencia, puede deberse a la disminución de adsorción del colorante.

Se determinó la mejor condición experimental para la obtención del blocking layer de dióxido de titanio entre el sustrato conductor y el dióxido de titanio mesoporoso, por el método de rociado pirolítico. Resultando de su caracterización que esta película está compuesta de la fase anatasa y el tamaño promedio de sus cristales fue de 60 nm. En la caracterización de corriente - voltaje se obtuvo que aumenta la eficiencia solar de la celda para recorridos del rociado pirolítico menores a 15, a más recorridos disminuye la eficiencia. Los mejores resultados presentan las de 10 recorridos.

Se caracterizó estructuralmente el CuO empleado para la modificación de las celdas, mostrando que sus cristales tuvieron un tamaño promedio de 10 nm. Además, con la técnica de FTIR se identificaron sus modos de vibración característicos a 426, 546 y 597 cm^{-1} .

Se caracterizó morfológicamente (por MEB), los polvos de CuO mostrando conglomerados polimorfos de tamaños entre 50 y 500 nm.

Para los electrodos de trabajo modificados (TiO_2 - CuO) con la caracterización por FTIR no se detectó la presencia del CuO ; y por MEB se mostró una distribución uniforme de las partículas de TiO_2 sin distinguirse la presencia del CuO . Sin embargo, se verificó la presencia del cobre en este recubrimiento usando la técnica de microanálisis elemental por EDS.

El estudio por voltametría cíclica de los electrodos de trabajo modificados (TiO_2 - CuO) evidenció la presencia del CuO , siendo reconocidos los picos de oxidación y reducción del Cu , ubicados a 640 y 620 mV respectivamente.

Se estudió la eficiencia de conversión fotón incidente a electrón generado, cuyo espectro de acción de la fotocorriente muestra que la película de TiO_2 - CuO (con 0,33 % de CuO con la película delgada de 10 recorridos) posee un máximo de 57 %, en 530 nm , mientras que la película a base de solamente TiO_2 posee un máximo de 52 % también a 530 nm . Además este estudio también verifica la compatibilidad del electrodo con el colorante usado, ya que éste último muestra un pico de absorción cerca a los 530 nm .

La celda de condiciones óptimas es la que posee 0,33 % de CuO por 0,3 g De TiO_2 , y posee una película delgada con 10 recorridos de rociado pirolítico, resultando el valor de su eficiencia 2,1 %. El uso de un colorante en sus condiciones óptimas podría absorber una mayor radiación, y por tanto obtener valores mayores de eficiencia solar.

5. Sugerencias para futuros trabajos

- Explorar nuevos métodos de síntesis de CuO con el que se obtenga partículas de CuO con tamaños homogéneos.
- Modificar el dióxido de titanio con otros óxidos, y verificar el rendimiento de este tipo de celdas.
- Realizar un estudio de la cinética de la transferencia de electrones que ocurren en la celda.

Bibliografía

1. Boyle, G., Renewable energy 2004: OXFORD University Press.
2. Sorensen, B., Renewable Energy: Its physics, engineering, environmental impacts, economics planning. 2000: Academic Press, Incorporated.
3. VijayaVenkataRaman, S., S. Iniyan, and R. Goic, A review of climate change, mitigation and adaptation. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(1): p. 878-897.
4. IEA, Energy Supply Security Emergency Response of IEA Countries 2014, 2014.
5. IEA, Solar Energy Perspectives, 2011.
6. INEI, 11 de julio Día de la población peruana, 2014.
7. MINEM, Plan Nacional de Electrificación Rural (PNER) Periodo 2015-2024, M.d.E.y. Minas, Editor 2014.
8. INEI, Evolución de la pobreza en el Perú Informe técnico 2014. 2015.
9. Horn, M., Matriz energética en el Perú y contribución de las energías renovables Aprovechamiento descentralizado de fuentes renovables de energía, 2009, Friedrich Ebert Stiftung.
10. Osinergmin, Procedimiento de determinación de los costos a conexión a la red de distribución eléctrica para el periodo 2011-2015, 2011, Organismo Superior de la Inversión en Energía y Minería.
11. MINEM, Atlas de energía solar del Perú: www.dger.minem.gob.pe/atlassolar/.
12. MINEM, Matriz Energética del Perú Resumida 2012, 2012.
13. Becquerel, A.E., Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. Comptes Rendus de LAcademie des Sciences, 1839. 9.
14. Tobin, L.L., et al., Characterising dye-sensitised solar cells. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2011. 122(14): p. 1225-1230.
15. Zhang, J., et al., Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion, 2012, John Wiley Sons.
16. Artigas, J.M., P.C. Perea, and J.P. i Ramo, Tecnología del color. Vol. 58. 2002: Universitat de Valencia.
17. Tshubomura, H., et al., Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. 1976.
18. O'Regan, B. y Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. Nature, 1991. 353: p. 737-740.

19. Nazeeruddin, M.K., et al., Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 1993. 115(14): p. 6382-6390.
20. Yella, A., et al., Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *science*, 2011. 334(6056): p. 629-634.
21. Ye, M., et al., Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Materials Today*, 2015. 18(3): p. 155-162.
22. Sun, L., Perovskite solar cells: Crystal crosslinking. *Nat Chem*, 2015. 7(9): p. 684-5.
23. H. Tang, H.B., P.E. Schmid, F. Lévy, G. Burri, Photoluminescence in TiO₂ Anatase single crystals. *Solid State Communications*, 1993. 87(9): p. 847-850.
24. Smyth, J.R. and D.L. Bish, *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock Forming Minerals*. 1988: Allen & Unwin.
25. Winkler, J., *Titanium dioxide*, ed. E.c. literature. 2003: Vincentz Network, Hannover.
26. Wang, Q., et al., Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. 110(50): p. 25210-25221.
27. Gómez, M., Photoelectrochemical and physical properties of sputter deposited titanium oxide electrodes, in *Faculty of Science UNI 2001*, Uppsala University Sweden.
28. Alarcón, H., Celdas solares fotoelectroquímicas de dióxido de titanio sensibilizado y modificado con aluminio, in *Facultad de Ciencias 2008*, Uppsala Universitet.
29. García-Fernández, I., et al., Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. *Catalysis Today*, 2015. 240, Part A: p. 30-38.
30. Chen, X. and S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev*, 2007. 107(7): p. 2891-959.
31. Crawford, G.A., et al., Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO₂ nanotubes on titanium substrate. *Acta Biomaterialia*, 2007. 3(3): p. 359-367.
32. Fathi, H.M. and A. Johnson, The effect of TiO₂ concentration on properties of apatite-mullite glass-ceramics for dental use. *Dental Materials*, 2016. 32(2): p. 311-322.
33. Zhu, L., G. Shao, and J.K. Luo, Numerical study of metal oxide Schottky type solar cells. *Solid State Sciences*, 2012. 14(7): p. 857-863.
34. Kidowaki, H., et al., Fabrication and Characterization of CuO-based Solar Cells. *Journal of Materials Science Research*, 2011. 1(1).

35. S. Åsbrink, J.N., A Refinement of the Crystal Structure of Copper(II) Oxide with a Discussion of Some Exceptional E.s.d.'s. *Act. Crystallographica*, 1970. 8.
36. Raksa, P., et al., Copper oxide thin film and nanowire as a barrier in ZnO dye-sensitized solar cells. *Thin Solid Films*, 2009. 517(17): p. 4741-4744.
37. Ryosuke Motoyoshi, et al., Fabrication and Characterization of Copper System Compound Semiconductor Solar Cells. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2010: p. 11.
38. Dyesol. Product Catalogue. www.dyesol.com/products/ 2015.
39. Kay, A., Solar cells based on Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ electrodes, in Département de Chimie 1994, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
40. Mahmood, A., Recent research progress on quasi-solid-state electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Energy Chemistry*.
41. Nazeeruddin, M.K., E. Baranoff, and M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 2011. 85(6): p. 1172-1178.
42. IUPAC, diffusion. Gold book 2014.
43. Feldt, S., Alternative redox couples for Dye-Sensitized Solar Cells, in Faculty of Science and Technology 2013, Uppsala Universitet.
44. Grätzel, M., Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells solar cells. *Acc Chem Res*, 2009. 42(11): p. 1788-98.
45. Williams, J.C., Doctor-Blade Process, in *Treatise on Materials Science Technology*, F.Y.W. Franklin, Editor. 1976, Elsevier. p. 173-198.
46. Ding, I.K., et al., Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading. *Organic Electronics*, 2010. 11(7): p. 1217-1222.
47. Tributsch, H., Dye sensitization solar cells: a critical assessment of the learning curve. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004. 248(13-14): p. 1511-1530.
48. Cameron, P.J. and L.M. Peter, Characterization of titanium dioxide blocking layers in dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(51): p. 14394-14400.
49. Mooney, J.B. and S.B. Radding, *Spray Pyrolysis Processing*. 1982.
50. Jiang, C., et al., Influences of alcoholic solvents on spray pyrolysis deposition of TiO₂ blocking layer films for solid-state dye-sensitized solar cells. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013. 198: p. 197-202.

51. Suslick, K., Sonochemistry. *Science*, 1990. 247: p. 1439-1445.
52. Martinez, V., et al., Obtención de partículas de TiO₂ por sol gel, asistido con ultrasonido para aplicaciones fotocatalíticas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2015.
53. Saxena, V., et al., Co-sensitization of N719 and RhCL dyes on carboxylic acid treated TiO₂ for enhancement of light harvesting and reduced recombination. *Organic Electronics*, 2013. 14(11): p. 3098-3108.
54. Joo, S.-W., Electric Field-induced Charge Transfer of (Bu₄N)₂[Ru(dcbpyH)₂-(NCS)₂] on Gold, Silver, and Copper Electrode Surfaces Investigated by Means of Surface-enhanced Raman Scattering. *Bull. Korean Chem. Soc*, 2007. 28(8).
55. Guinebretière, R., X-ray diffraction by polycrystalline materials. 2013: John Wiley Sons.
56. Waseda, Y., E. Matsubara, and K. Shinoda, X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. 2011: Springer Science Business Media.
57. Snyder, R. and R. Jenkins, Introduction to X-ray powder diffractometry. 2012: Wiley-Interscience.
58. Petrick, S. and R. Castillo, Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas, 2004: Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.
59. Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction. Second ed. 1978.
60. J. H. Hubbell, P.T., N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M. Garg, R. Garg, S. Singh, S. Suri, A review bibliography and tabulation of K, L and higher atomic shell x-ray fluorescence yields. *Physical chemistry*, 1994. 23(2): p. 339-364.
61. Amptek-Inc. X-Ray fluorescence (XRF).
62. IUPAC. mesopore in catalysis. Gold Book 2009.
63. Reimer, L., Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis: Ludwig Reimer. 1985: Springer.
64. Hafner, B., Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A primer University of Minnesota -Twin Cities, Characterization Facility:
http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf.
65. Faraldos, M., Técnicas de análisis y caracterización de materiales. 2012: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
66. Peng, Y., Y. Xue, and R. Gao, An optical Fourier Transform spectrometer based on the Michelson interferometer with angle difference between two mirrors. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 2015. 126(9-10): p. 1002-1005.

67. Griffiths, P.R. and J.A. De Haseth, Fourier transform infrared spectrometry. Vol. 171. 2007: John Wiley Sons.
68. Faix, O., Fourier Transform Infrared Spectroscopy, in *Methods in Lignin Chemistry*, S. Lin and C. Dence, Editors. 1992, Springer Berlin Heidelberg. p. 83-109.
69. Shimadzu-Corporation, IRPrestige21 Users System Guide, 2002.
70. Cahuana, V., Seminario de tesis I, 2013, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias.
71. Flores, E., Voltametría. *Revista de Química*, 1995. IX(2).
72. Kawagoe, K.T., J.B. Zimmerman, and R.M. Wightman, Principles of voltammetry and microelectrode surface states *Journal of Neuroscience Method*, 1993. 48: p. 225-240.
73. Coelho Software, TOPAS-Academic V5, www.topas-academic.net, 2012, C. Ltd: Brisbane, Australia.
74. Yacamán, M.J. and J. Reyes, *Microscopía electrónica: una visión del microcosmos*. Vol. 1. 1995: Fondo de Cultura Económica.
75. Gharagozlou, M. and S. Naghibi, Preparation of vitamin B12–TiO₂ nanohybrid studied by TEM, FTIR and optical analysis techniques. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015. 35: p. 166-173.
76. Rosa Arroyo-Carmona, et al., Síntesis microquímica y microelectroquímica de acetato de cobre (II) a partir de vinagre: un ejemplo de química verde, in *Áreas temáticas emergentes en la educación química 2012*, Educación Química. p. 127-135.
77. Bhattacharjee, A. and M. Ahmaruzzaman, Facile synthesis of 2-dimensional CuO nanoleaves and their degradation behavior for Eosin Y. *Materials Letters*, 2015. 161: p. 20-25.
78. Park, J.-Y., et al., Copper and nitrogen doping on TiO₂ photoelectrodes and their functions in dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2016. 306: p. 764-771.
79. Katoh, R. and A. Furube, Electron injection efficiency in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2014. 20: p. 1-16.
80. Perenlei, G., et al., Voltammetric Detection of Potassium Ferricyanide Mediated by Multi-walled Carbon Nanotube/Titanium Dioxide Composite Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011. 6: p. 11.
81. Shakeela, K., et al., Electrochemical behaviour of Cu(II)/Cu(I) redox couple in 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Journal of Chemical Sciences*, 2015. 127(1): p. 133-140.

Anexos

A. Artículo de simposio

XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XIX-SPES), Puno, 12 -17.11.2012

CELDA SOLARES DE DIÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO COMO ALTERNATIVA PARA LA GENERACIÓN FOTOVOLTAICA EN EL PERÚ

¹Maria Galicia – mavi1503@hotmail.com

¹Vanessa Martínez – vanessac.rojas@gmail.com

^{1,2}Alcides López – alcideslopez@uni.edu.pe; alopez@ipen.gob.pe

^{1,2}José Solís – jsolis@uni.edu.pe; jsolis@ipen.gob.pe

¹Mónica Gómez – mgomez@uni.edu.pe

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias

²Instituto Peruano de Energía Nuclear, Dirección de Investigación y Desarrollo

Resumen. En el presente trabajo se detalla la elaboración de celdas solares sensibilizadas con colorante empleando como electrodo de trabajo el óxido de titanio nanoestructurado.

Los recubrimientos de óxido de titanio han sido obtenidos empleando polvo nanoporoso del semiconductor comercial (P25), así también como la pasta comercial adquirida de la empresa Dyesol. Para el depósito de las películas se ha empleado el método del Dr. Blasing sobre sustratos conductores de SnO₂:F.

Las películas de óxido de titanio obtenidas presentan un espesor del orden de micrómetros. Según los análisis de difracción de rayos se obtiene que el óxido depositado está constituido básicamente por la fase anatasa y en menor proporción por la fase rutilo.

Para la sensibilización de las películas de óxido de titanio se ha empleado el compuesto cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bistetra-butil amonio, también conocido como N719. Como contraelectrodo se ha utilizado una superficie conductora de SnO₂:F platinizada. El electrolito utilizado está constituido por el par redox I/I³⁺.

Para la evaluación corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas se ha construido un sistema constituido por una fuente de iluminación de 250W, una cámara oscura, un banco óptico y un filtro IR. Las medidas reportan eficiencias de hasta 4,7% para una irradiancia de 1000 W/m² para una celda con pasta de polvo comercial p25 y 7,4% para pasta comercial.

Palabras clave: Celdas solares sensibilizadas, Óxido de titanio, Nanopartículas

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas sensibilizadas han cobrado gran importancia en los últimos años y vienen siendo intensamente estudiadas (O'Regan y Grätzel, 1991; Vougioukalakis, 2011) porque se presentan como una opción importante al requerimiento energético que el mundo, en unas décadas, se sabe enfrentará (REN 21).

Estas celdas constan de un sistema constituido por dos electrodos y un electrolito líquido. Uno de los electrodos, el denominado electrodo de trabajo, está constituido por un recubrimiento de un material semiconductor nanoestructurado que ha sido sensibilizado con un colorante que presenta su máximo de absorción a una longitud de onda 533 nm (Dyesol, 2012), la Fig. 1 muestra la estructura molecular de este colorante. El semiconductor más estudiado hasta el momento para este tipo de celdas es el óxido de titanio (Hagfeldt et al, 2012).

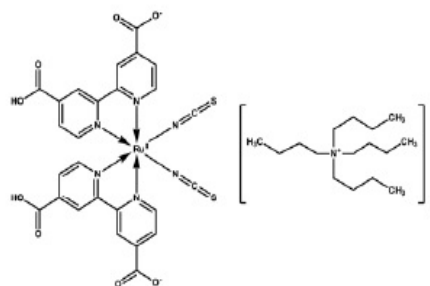


Figura 1 – Estructura molecular del colorante empleado en la evaluación de las celdas solares fabricadas en el presente trabajo (Dyesol, 2011).

En la Fig. 2 (Gómez, 2001) se muestra el esquema de los niveles de energía de los componentes de la celda solar nanoestructurada. Se puede apreciar que el máximo voltaje de la celda está definido por el potencial redox del electrolito (Bard y Falkner, 1980) y el nivel de Fermi del semiconductor (Sze, 1981). Esta es una de las principales diferencias de este tipo de celdas en relación a las celdas convencionales de silicio, donde el voltaje máximo está definido entre la diferencia de los niveles de Fermi de las regiones n y p del semiconductor.

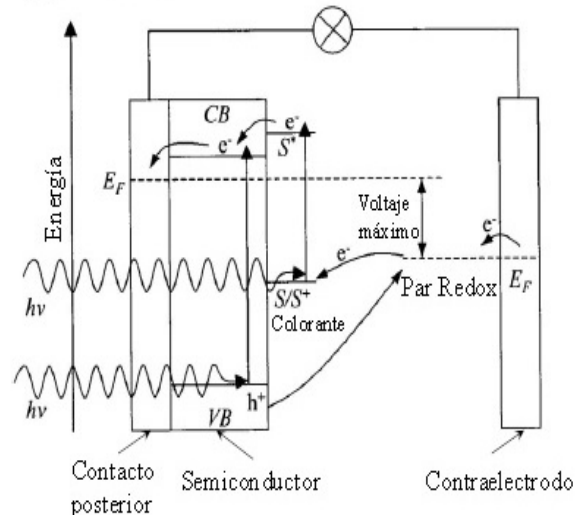


Figura 2 – Esquema de niveles de energía para una celda solar sensibilizada nanoestructurada. Con el paso de la luz ($h\nu$) el colorante se excita y pasa a un nivel energético excitado (S^*), desde allí inyecta electrones a la banda de conducción del semiconductor (CB). Estos electrones pasan al circuito y regresan al sistema por el contraelectrodo que reduce el par redox del electrolito y este a su vez regenera el colorante (Gómez, M. 2001).

2. DEPOSITO DE LAS PELICULAS DE ÓXIDO DE TITANIO

Las películas de óxido de titanio nanoporoso son depositadas por la técnica del Dr. Blading (Naupa, 2012) luego son sometidas a tratamiento térmico a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 45 minutos para eliminar el solvente de la pasta y lograr la sinterización de las nanopartículas entre sí. Las áreas depositadas son cuadradas con 0.5 cm de lado.

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO

La microestructura cristalina y la morfología de las películas del semiconductor son de gran importancia para interpretar su comportamiento en la fotorespuesta de la celda solar.

La microestructura ha sido estudiada por dos técnicas complementarias, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

3.1 Difracción de Rayos X

La característica estructural de las películas de óxido de titanio fue analizada por DRX, usando el difractómetro RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray con ánodo de Cu, operado con radiación CuK_α ($\lambda=0.15045\text{ nm}$) 30 kV y 20 mA con una velocidad de barrido de $3^{\circ}/\text{min}$, en un montaje experimental convencional θ - 2θ . La Figura 3 muestra la información para una película de óxido de titanio obtenida de una pasta elaborada de P25. Como se puede observar las nanopartículas muestran dos picos de reflexión prominentes (101) y (004) correspondientes a la fase anatasa, también se observan dos pequeños picos de reflexión asignados a la fase rutilo (110) y (101).

Empleando la ecuación de Scherrer y el refinamiento de RITVEL en el programa TOPAS Académico se obtuvo que el tamaño de cristalito para fase anatasa es de 41 nm y la fase rutilo en 103 nm.

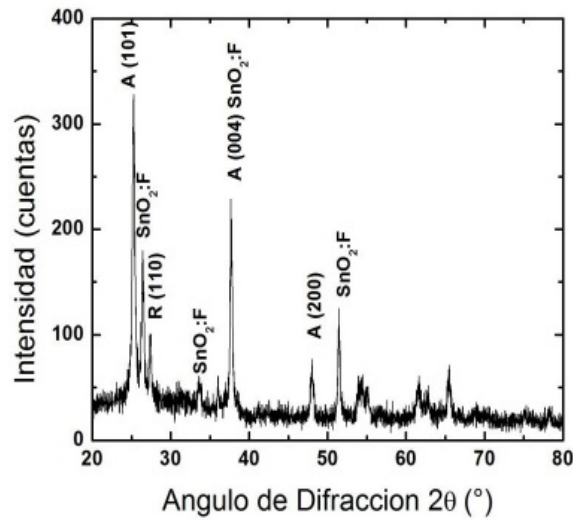


Figura 3 – Difractograma de rayos X para una película de óxido de titanio depositada de una pasta de P25, sobre sustrato de vidrio precubierto de SnO₂:F. Los picos de difracción son asignados para las reflexiones de las fases estructurales anatasa (A) y rutilo (R). Los picos adicionales corresponden al SnO₂:F.

3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La estructura de las nanopartículas de P25 fue analizada por microscopía electrónica de transmisión usando un microscopio Philips EM 400 operado a 120 kV de aceleración. La Fig. 4 muestra la micrografía electrónica de transmisión de campo brillante así como la difracción de la muestra analizada. Se puede observar una distribución de tamaños en las nanopartículas que varía entre algunos tamaños pequeños alrededor de 30 y 50 nm y otros más grandes de ~100 nm. El tamaño obtenido para las nanopartículas coincide con la información obtenida por difracción de rayos X para las dos fases presentes.

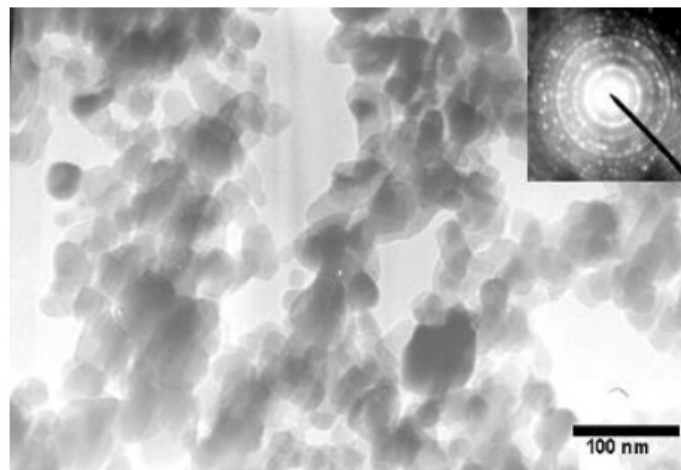
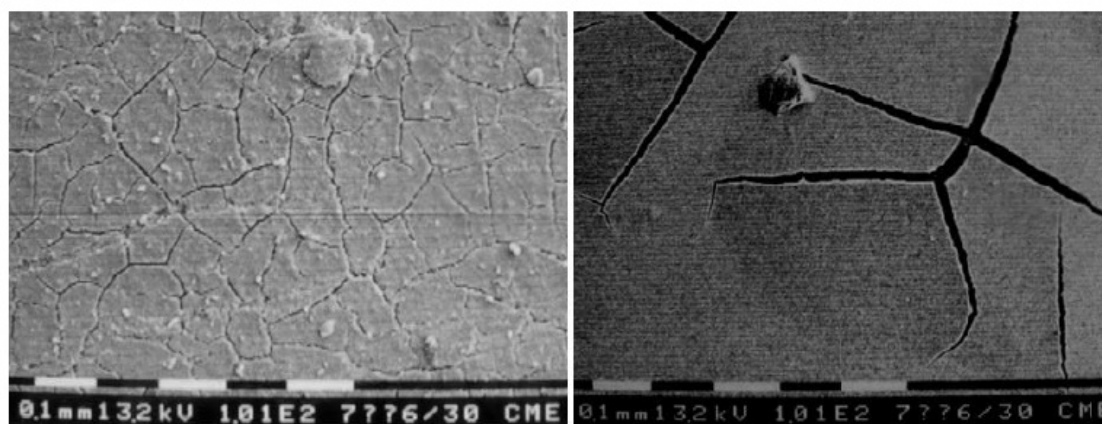


Figura 4 – Micrografías electrónicas de transmisión de nanopartículas de óxido de titanio. En la pequeña inserción se muestra el patrón de difracción de las nanopartículas.

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología superficial de las películas de óxido de titanio fue estudiada por microscopía electrónica de barrido empleando el microscopio PHILLIPS 505 operado a 80 kV. La Fig. 5 muestra las micrografías de las películas como depositadas empleando una pasta a base de P25 y una pasta comercial. Como se puede observar se presentan rajaduras superficiales en ambos recubrimientos. La película obtenida de pasta a base de P25 muestra mayor número de rajaduras que están en el orden de micrómetros; mientras en la película obtenida de pasta comercial Dyesol se observa menor presencia de rajaduras de mayor tamaño (decenas de micrómetro).

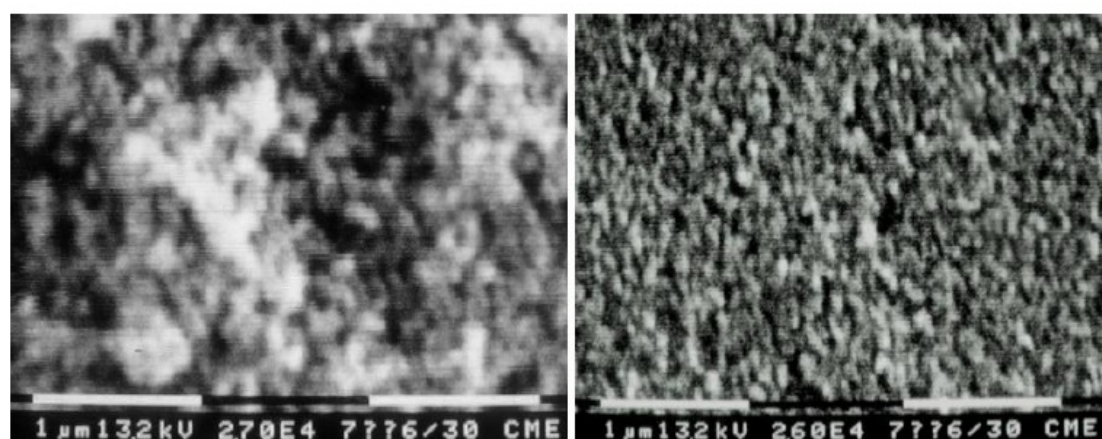


(a)

(b)

Figura 5 – Micrografías electrónicas de barrido de películas de óxido de titanio depositado sobre sustrato precubierto de $\text{SnO}_2:\text{F}$ para (a) pasta a base de P25 y (b) pasta comercial (Dyesol). Magnificación 100x

La Fig. 6 muestra las magnificaciones de la Fig. 5. Claramente se puede apreciar como la muestra obtenida de la pasta de P25 presenta conglomerados de mayor tamaño observándose notorias irregularidades superficiales. Por otro lado la película obtenida de pasta comercial (Dyesol) presenta una distribución uniforme de las partículas y no se observan cavidades superficiales notorias a la magnificación analizada.



(a)

(b)

Figura 6 – Micrografías electrónicas de barrido de películas de óxido de titanio depositado sobre sustrato precubierto de $\text{SnO}_2:\text{F}$ para (a) pasta a base de P25 y (b) pasta comercial (Dyesol). Magnificación 27000x

FOTORESPUESTA

El propósito de esta sección es presentar los resultados obtenidos comparativamente para celdas solares armadas empleando la pasta a base de P25 y la pasta comercial Dyesol. Las evaluaciones como celda solar se realizaron en un sistema experimental como el mostrado en la Fig. 7. Como fuente luminosa se empleó una lámpara halógena de 250W.

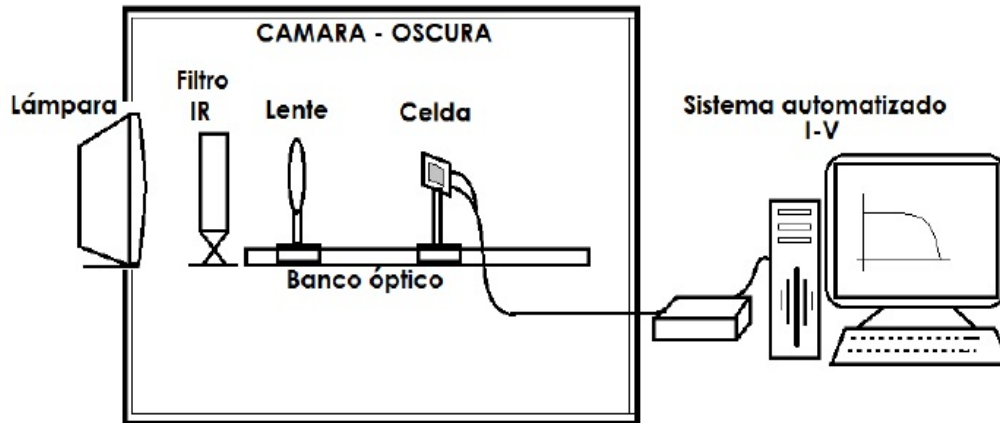


Figura 7 – Montaje experimental para las medidas corriente-voltaje de las celdas solares nanoestructuradas.

El arreglo del montaje de la celda con relación a la incidencia de la luz se muestra en la Fig. 8, donde se observa que la luz incide primero sobre el electrodo de trabajo, luego atraviesa el electrolito y finalmente el vidrio platinizado.

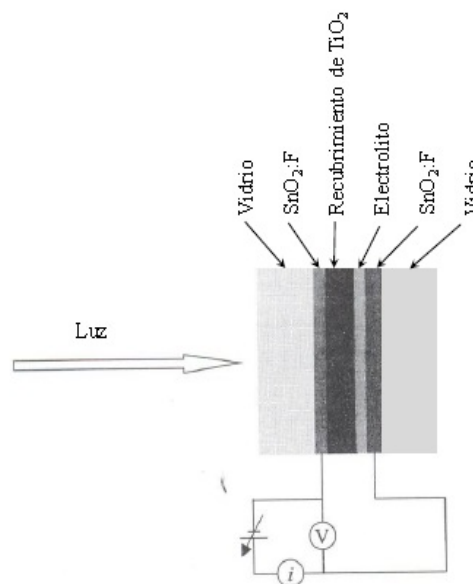


Figura 8 – Detalle de la incidencia de la luz sobre la celda solar sensibilizada. Se muestra también el principio de las medidas corriente (i)-voltaje (V) (Gómez, M. 29001).

La Fig.9 muestra la evaluación corriente-voltaje de una celda solar ensamblada empleando como electrodo de trabajo una película de óxido de titanio depositada de una pasta preparada usando P25. Como se puede observar el voltaje de circuito abierto alcanza un valor de hasta 880 mV y la corriente de corto circuito un valor de 2.7 mA. La eficiencia calculada para esta celda a una radiación de 1000 W/m^2 fue de 4,7%.

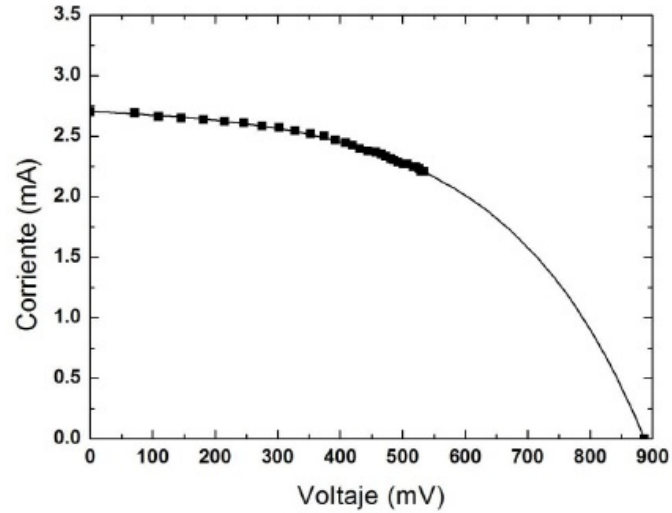


Figura 9 – Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en una pasta preparada a base de nanopartículas de óxido de titanio comercial P25.

Por otro lado la Fig 10 muestra la curva característica corriente-voltaje para una celda ensamblada usando un electrodo de trabajo depositado empleando la pasta comercial Dyesol. Se puede observar que el voltaje de circuito abierto muestra un valor aproximado de 830 mV y la corriente de corto circuito esta aproximadamente en 3.26 mA. La eficiencia de esta celda para una irradiancia de 1000 W/m^2 fue de 7,4%.

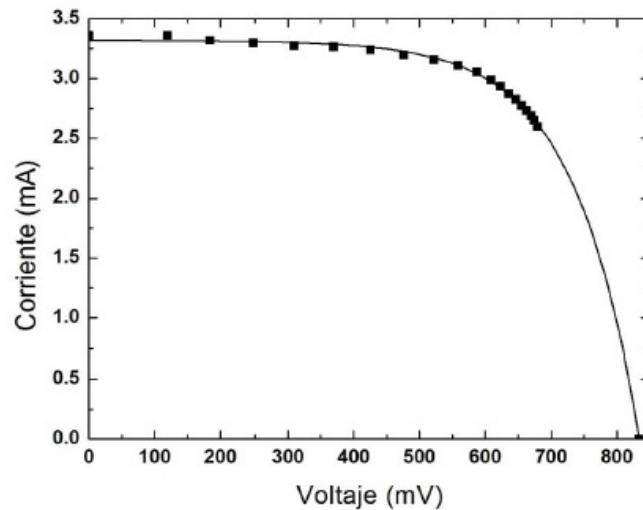


Figura 10 – Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en pasta comercial de óxido de titanio Dyesol.

4. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

Se han obtenido celdas solares nanoestructuradas de óxido de titanio empleando dos tipos de pastas, una a base del polvo P25, y otra pasta comercial de la empresa Dyesol. Las eficiencias para ambos casos fué de 4,7 y 7,4 respectivamente.

Del análisis morfológico de las películas se puede observar que para ambos casos se presentan microrajaduras. Para el recubrimiento obtenido de P25 las rajaduras se presentan en mayor número que para el polvo comercial, pero por otro lado, el tamaño es menor que en el caso del polvo comercial, donde las microrajaduras están en el orden de decenas de micrometro.

El análisis estructural por difracción de rayos X coincide con el análisis por microscopía electrónica de transmisión, donde se obtiene que el tamaño de grano esta aproximadamente 40 nm para la fase anatasa y 100 nm para la fase rutilo..

De las características corriente-voltaje de las celdas evaluadas, se observa que el factor de llenado de la celda procedente del electrodo de trabajo fabricado a base de P25 es menor que el obtenido de la celda que usa el electrodo de trabajo elaborado con pasta comercial. Esto puede estar ligado a la mayor presencia de rajaduras que permite el contacto del electrolito con la superficie conductora donde se deposita el óxido de titanio.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con el auspicio del Concejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC). Uno de nosotros (V.M.) agradece al CONCYTEC por la beca dentro del programa de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Universidad Nacional de Ingeniería.

5. REFERENCIAS

- Bard, A. y Faulkner, L. 1980. *Electrochemical Methods*, Wiley & Sons.
- Dyesol, Product Catalogue, Mar2011. (www.dyesol.com).
- Gómez, M. 2001. *Photoelectrochemical and Physical Properties of Sputter Deposited Titanium Oxide Electrodes: A new option for dye-sensitized nanocrystalline solar cells*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Ingeniería-Universidad de Uppsala, LIMA.
- Hagfeldt, A. 2012, *Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells*, Practical Handbook of Photovoltaics, Elsevier Ltd.
- Naupa, A. 2012, *Fabricación y construcción de celdas solares a base de dióxido de titanio nanoestructurado*, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, LIMA.
- O'Regan B. y Grätzel, 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, vol. 353, pp. 737 – 740.
- REN, Renewables 2012, Global Status Report. (www.ren21.net).
- Sze, S. 1981. *Physics of Semiconductors Devices*, John Wiley & Sons.
- Vougioukalakis, G. 2011. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Coordination Chemistry Reviews* vol. 255 pp. 2602– 2621.

Caracterización de celdas solares económicas basados en nanopartículas sensibilizadas de TiO₂

Alcides López^{1,2,*}, Mónica Gómez², José Solís^{1,2}, Clemente Luyo², Alex Naupa²,
Vanessa Martínez², María Galicia², Víctor Cahuana²

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

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

Resumen

Celdas solares depositadas sobre sustratos conductores de SnO₂:F y electrodo de trabajo de TiO₂ nanoestructurado P25 y pasta comercial Dyesol fueron sensibilizados con *cis*-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bistetraetil amonio, (N719), el contraelectrodo fue de SnO₂:F platinizado y un electrolito constituido por el par redox I⁻/I₃⁻. La caracterización morfológica, cristalina y molecular fueron hechos mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido, difracción de electrones, difracción de rayos X y FTIR. El recubrimiento está constituido básicamente por anatasa y en menor proporción por rutilo, con espesor del orden de micrómetros, tamaño de grano promedio de 40 nm. Para la caracterización de la respuesta corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas se ha diseñado y construido un sistema simulador de radiación solar, con fuente luminosa de 250W, cámara oscura, banco óptico, filtro IR y analizador espectral.

Palabras clave: TiO₂, Fotovoltaico, Nanopartículas, Celda sensibilizada

Abstract

Solar cells deposited on SnO₂:F conductive substrates and TiO₂ working as electrode of nanostructured P25 and commercial Dyesol, were sensitized with *cis*-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bistetraetil ammonia, (N719), the counter electrode was of SnO₂:F platinized and an electrolyte constituted by the I⁻/I₃⁻ redox couple. Morphological characterizations, crystalline and molecular were made by Transmission and Scanning Electron Microscopy, Electron Diffraction, X-ray Diffraction and FTIR. The coating consists basically of anatase and rutile in smaller proportion, thickness was on the order of micrometers, average grain size of 40 nm. For the characterization of the current-voltage response of sensitized cells was designed and constructed a solar radiation simulator with a 250W light source, dark camera, an optical bench, IR filter and spectrum analyzer.

Keywords: TiO₂, Photovoltaic, Nanoparticles, Sensitized cell

1. Introducción

A partir del año 1954 se establece formalmente la fotoelectroquímica como fruto de los estudios efectuados por Brattain y Garrett [1] y a mediados de 1980 se inicia en la Universidad de Lausanne el estudio de la sensibilización de electrodos para procesos de fotoconversión eléctrica. En el año 1991 se publica por primera vez en la revista Nature una eficiencia solar de 7,1 % para celdas a base de nanopartículas de TiO₂ que pueden ser elaboradas con muy bajo costo y se presenta promisoriamente como una alternativa a explorar para aplicaciones fotovoltaicas [2]. Actualmente, estas celdas han alcanzado valores de un 12 % de

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

Estas celdas están constituidas básicamente por: *Semiconductor* de TiO₂ nanoestructurado con bandas prohibidas de 3,0 y 3,2 eV (rutilo y anatasa respectivamente) [4, 5]. Las celdas utilizan un colorante que produce la conversión cuántica y determina la capacidad del sistema para capturar fotones; en la actualidad los más empleados son complejos de Ru (II) [6]. El *Electrolito* regenera el colorante y consiste en una solución que contiene un par redox I⁻/I₃⁻ [7]. El *Contraelectrodo* es generalmente un vidrio

* Correspondencia autor: alopez@ipen.gob.pe

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

2. Procedimiento experimental

2.1 Preparación de los recubrimientos de TiO_2 como electrodo de trabajo

Las películas gruesas de nanopartículas de TiO_2 se prepararon con P25-Degussa, depositándolas mediante los métodos de Screen printing y del Dr. Blading [8], mezclando 2,6 g de P25 con 10 ml de etanol y homogenizado por ultrasonido durante 30 minutos. La película se preparó sobre sustratos de FTO, una vez seca fue sometida a un tratamiento térmico a 450° durante 45 minutos. Se obtuvo un espesor del orden de 20 micrómetros. Como contraelectrodos se utilizaron sustratos conductores de ITO soportados en vidrio que adicionalmente fueron modificados con la presencia de pequeños conglomerados metálicos de Pt. Este proceso de activación se realizó mediante una pequeña adición de una solución de H_2PtCl_6 en la superficie del ITO para luego ser sometido a un tratamiento térmico a 350°C durante 15 min. El electrolito utilizado fue el par redox I^-/I_3^- que fue preparado con una concentración de yodo 0,5 mM, LiI 2,5 mM y 4-ter-butilfenol 2,25 mM en metoxipropionitrilo.

El armado de las celdas se consiguió formando la estructura laminar (tipo sándwich) del electrodo de trabajo (el recubrimiento de TiO_2) unido al contraelectrodo (recubrimiento de ITO-Pt) manteniendo el electrolito entre ellos por capilaridad. Para realizar las medidas corriente-voltaje de las celdas, los extremos libres de ambos electrodos fueron cubiertos con una pasta conductora de Pt.

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

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

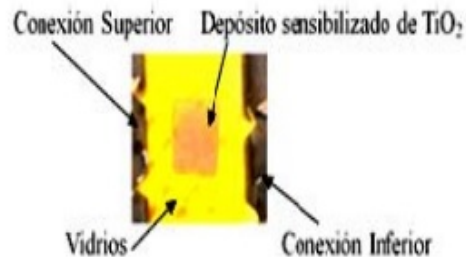


Figura 1. Celda solar sensibilizada para las pruebas de rendimiento fotoeléctrico.

2.2 Caracterización de la eficiencia de las celdas solares

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

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

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

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

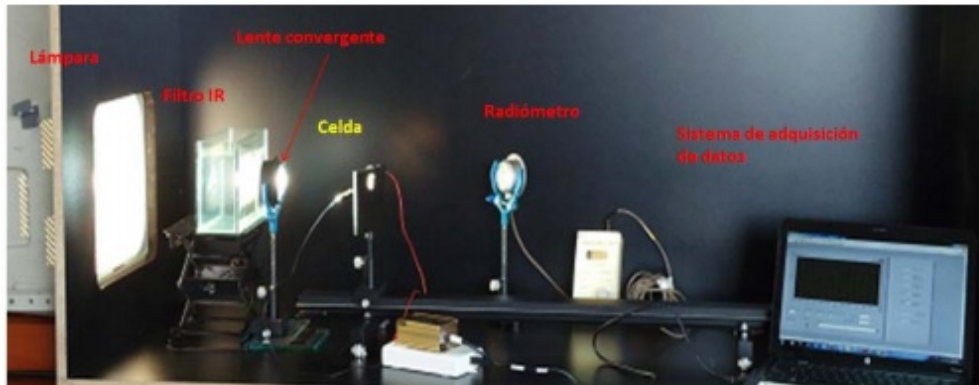


Figura 2. Simulador solar usado para la caracterización del comportamiento corriente-voltaje de las celdas solares sensibilizadas.

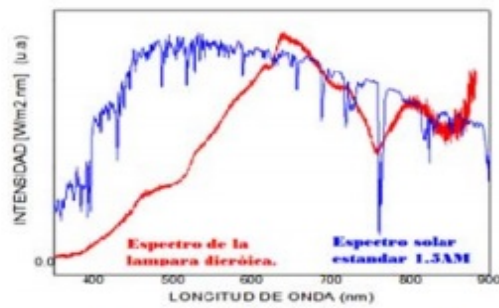


Figura 3. Espectros solar y de la lámpara de mercurio a 1000W/m².

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

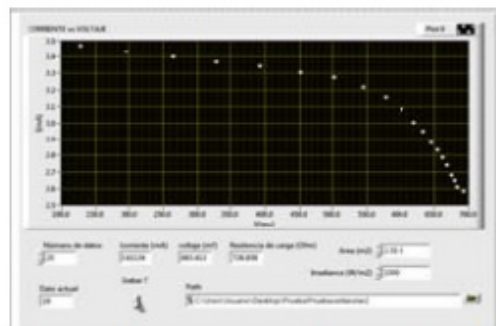


Figura 4. Monitor mostrando los resultados de la medición de la eficiencia de las celdas solares.

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

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

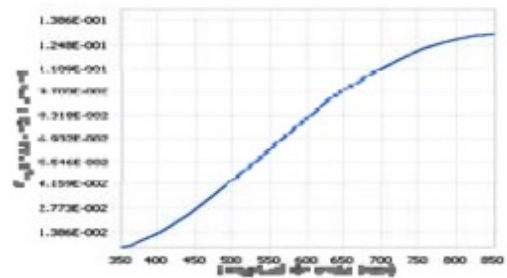


Figura 5. Flujo radiométrico de la lámpara incandescente empleada en las medidas corriente-voltaje.

2.3 Caracterización cristalina de las películas de TiO₂

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los recubrimientos de TiO₂ - P25 usados para la preparación de la película del fotoelectrodo antes y después del tratamiento térmico a 450 °C se muestran en las Figuras 6 y 7.

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

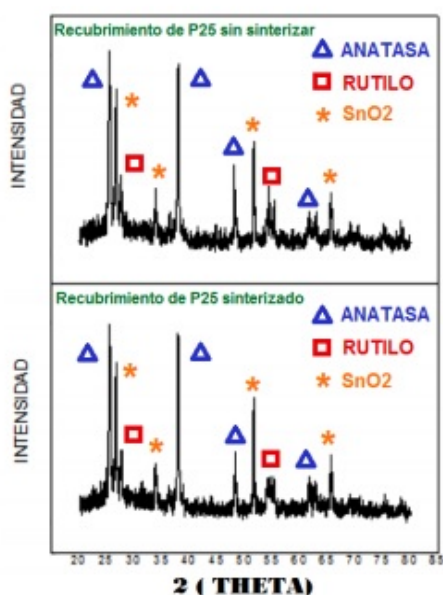


Figura 6. Difractogramas de rayos X para películas de TiO_2 depositadas en sustrato conductor (a) sin sinterización (b) sinterizado.

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

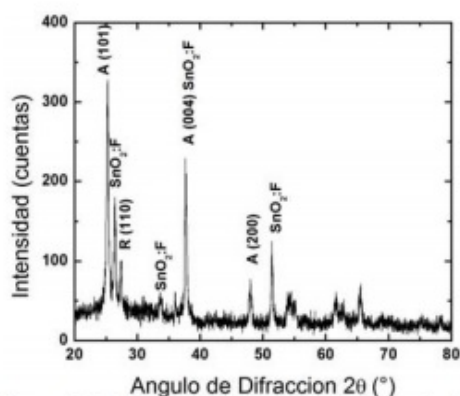


Figura 7. Difracción de rayos X de una película de dióxido de titanio P25, depositado sobre FTO. Anatasa (A) y rutilo (R). Los picos adicionales corresponden al $\text{SnO}_2\text{:F}$.

2.4 Caracterización morfológica por microscopías de luz, electrónica de transmisión y barrido de las películas de TiO_2 .

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

técnica que nos permite resaltar por el contraste de sombras e iluminaciones la superficie, en este caso de la superficie del recubrimiento de la pasta de TiO_2 , los resultados han servido para estimar la calidad del recubrimiento especialmente en el control de la población de grietas, aglomerados y texturas, permitiéndonos medir el espesor de dichos recubrimientos a partir de una fractura del sistema vidrio-recubrimiento, esta técnica tiene la gran ventaja de ser muy sencilla y accesible, pues solo requiere de un microscopio de luz, iluminación externa rasante de intensidad controlada y una cámara fotográfica digital. Los resultados de estos análisis se aprecian en la Figura 8.

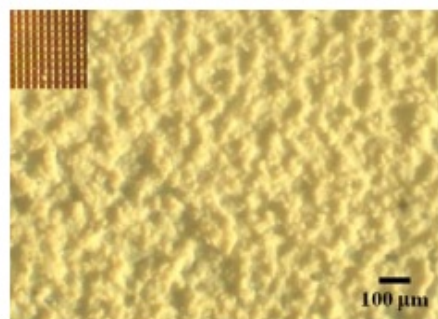


Figura 8. Micrografía de luz de la superficie del TiO_2 aplicado por la técnica de screen printing, se muestra red y barra de calibración.

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

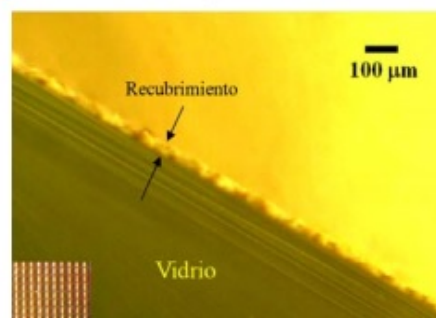


Figura 9. Micrografía de luz de una fractura del sistema vidrio-recubrimiento, se aprecia red y barra de calibración y el recubrimiento entre flechas.

La morfología y la caracterización de la estructura cristalina del TiO_2 P25 se ha

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

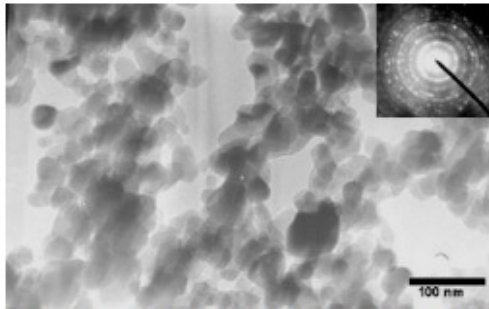


Figura 10. Micrografía TEM de nanopartículas de óxido de titanio. En la esquina se muestra el patrón de difracción electrónica de las nanopartículas.

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

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

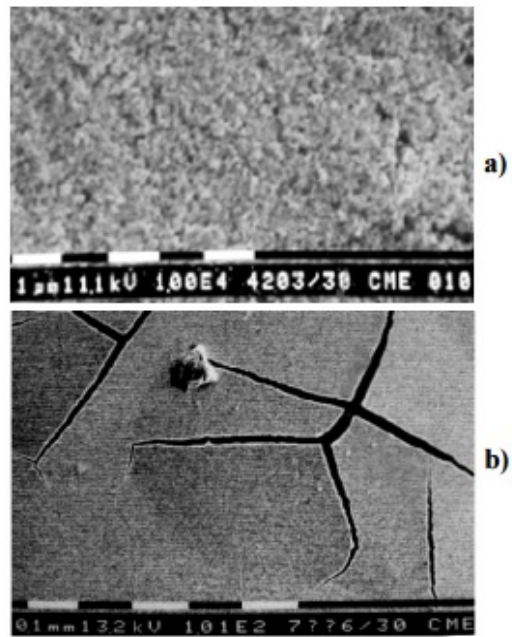


Figura 11. Micrografías SEM de películas de TiO_2 depositado sobre $\text{SnO}_2:\text{F}$ para (a) pasta a base de P25 y (b) pasta Dyesol.

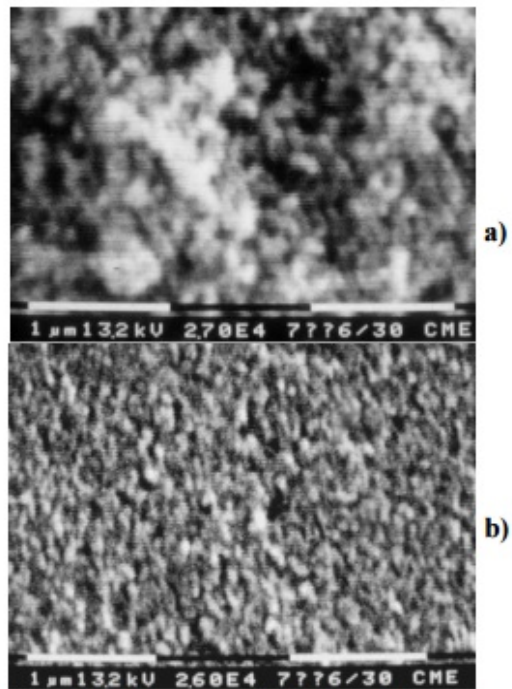


Figura 12. Micrografías SEM de películas de TiO_2 sobre sustrato de $\text{SnO}_2:\text{F}$ para (a.) pasta a base de P25 y (b.) pasta comercial (Dyesol). M 27000X.

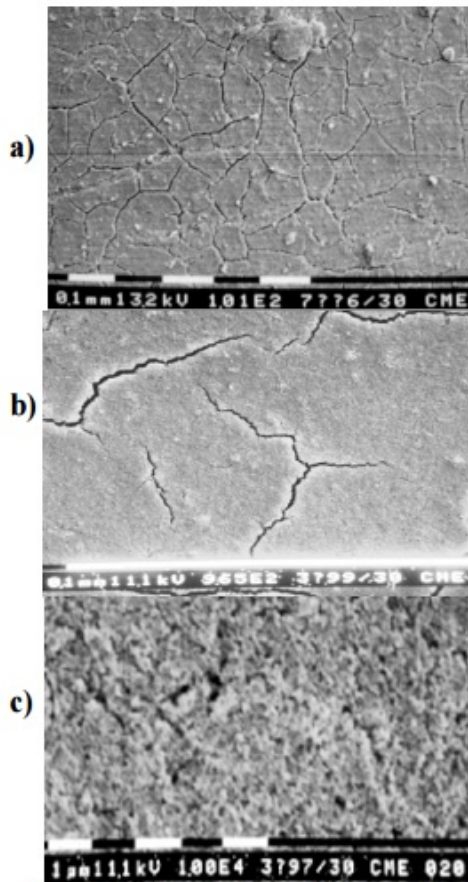


Figura 13. a): Fracturas presentes en la superficie b y c): superficies de las películas de TiO_2 antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 13 muestra micrografías de barrido de la superficie de las películas de TiO_2 antes y después del tratamiento térmico, después del tratamiento térmico se observa una superficie más homogénea con relación a la presencia de cavidades entre los conglomerados cristalinos, lo que podría entenderse luego del proceso de sinterizado. En la parte superior de la micrografía se muestra claramente fracturas superficiales del recubrimiento semiconductor. La presencia de estos defectos favorecería procesos de recombinación y falta de conductividad que para este caso resultan no deseados en el sistema.

La Figura 14 muestra micrografías SEM de secciones transversales de los recubrimientos de películas de TiO_2 constituidas por (a) una y (b) dos capas, dichos recubrimientos fueron realizados mediante el sistema screen printing, se puede ver que el recubrimiento de una capa tiene un espesor entre 5 y 7 micras, mientras la película de dos capas tiene un espesor de $\sim 20 \mu\text{m}$.

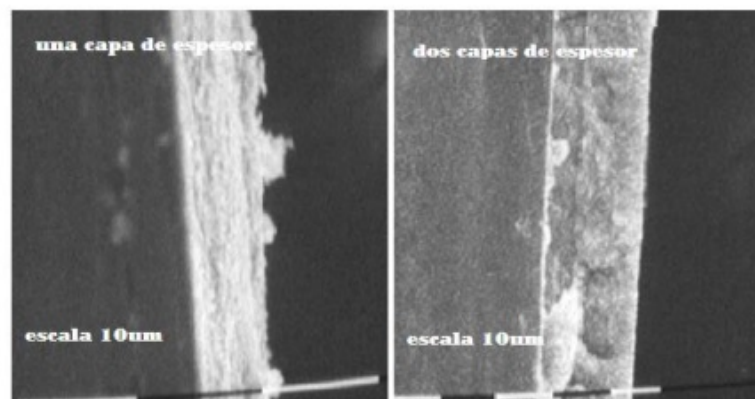


Figura 14. Micrografías SEM de los espesores de las películas de TiO_2 de una y dos capas de depósito.

2.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de las películas de TiO_2

La Figura 15 muestra el espectro de

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

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

apreciar en dicha figura.

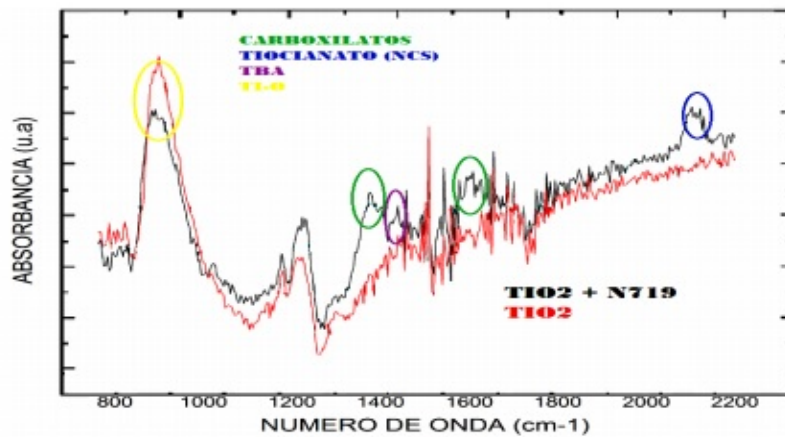


Figura 15. Espectro de absorción FTIR de la película de TiO₂ sin colorear y coloreada.

2.6 Caracterización corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas de TiO₂

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

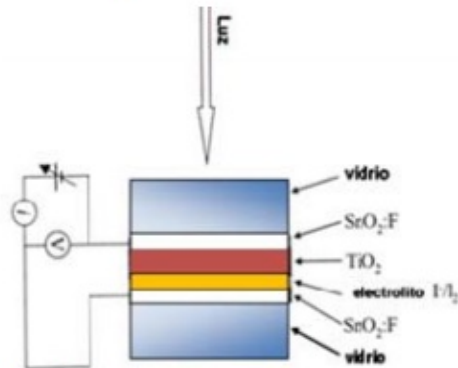


Figura 16. Representación del circuito para la medida de las características corriente-voltaje de las celdas solares sensibilizadas a base de óxido de titanio nanoporoso.

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

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

luz a la celda en evaluación. Una mejor respuesta se consiguió con la intensidad estándar de 1000 W/m² tal como se aprecia en la Figura 17.

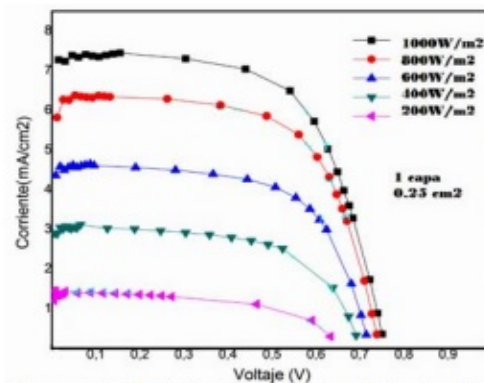


Figura 17. Variación de la eficiencia de la celda de TiO₂ con respecto a la intensidad de la luz.

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

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

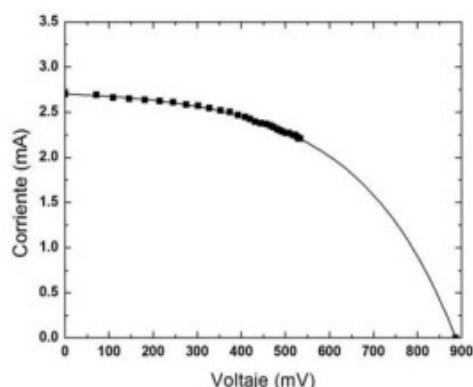


Figura 18. Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en una pasta preparada a base de nanopartículas de óxido de titanio comercial P25.

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

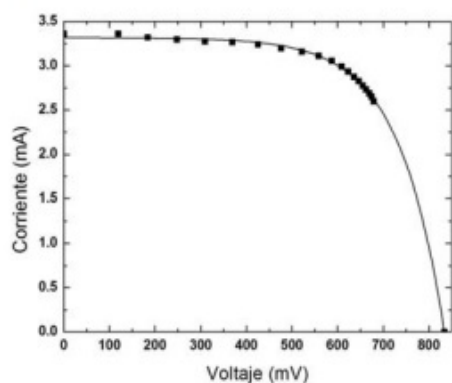


Figura 19. Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en pasta comercial de óxido de titanio Dyesol.

3. Discusión de resultados

Se obtuvieron recubrimientos de TiO_2 de espesor definido sobre vidrios conductores, la caracterización cristalina de estas películas fue realizada mediante difracción de rayos X y de electrones, se comprobó la presencia de la anatasa y rutilo, así como las transformaciones de fase durante el tratamiento térmico y con tamaños de grano que se encuentran entre 30 y 50 nm respectivamente.

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

en las películas antes y después del tratamiento térmico.

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

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

4. Agradecimientos

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

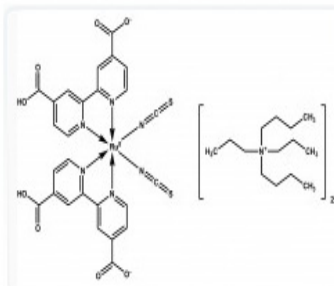
5. Bibliografía

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

C. Ficha de especificaciones del colorante N719

N719 Industry Standard Dye

Use Dyesol's N719 Industry Standard Dye to produce Dye Solar Cells with higher cell voltage than the N3 Foundation Dye.



SPECIFICATIONS

Formula	[RuL ₂ (NCS) ₂] · 2 TBA (L=2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid; TBA=tetra-n-butylammonium)
CAS#	207347-46-4
Molecular Weight	1188.55
Chemical Formula	C ₅₈ H ₆₆ N ₈ O ₈ RuS ₂
Aspect	Maroon crystalline powder

PRODUCT DETAILS

Dyesol's N719 Industry Standard Dye is a modification of the N3 Foundation Dye with changes that increase cell voltage. It is the most common high performance dye, often called the industry's "workhorse dye".

N719 Industry Standard Dye is more soluble than N3 Foundation Dye in polar solvents. Like all Dyesol dyes, Dyesol's N719 Industry Standard Dye offers guaranteed performance, high reproducibility, stable/consistent results, and is of the highest purity.

Recommended application in 0.2-0.3mM solution with ethanol or acetonitrile/tert-butanol (1:1, vol:vol).

Consider also purchasing:

1) Depending on your cell chemistry, an equimolar amount of Dyesol's bis-(3, 3-dimethyl-butyl)-phosphinic acid (DINHOP Surface Modifier), added to your dyeing solution may increase cell performance.

2) Test Cell Dyeing Tanks

D. Ficha de especificaciones del TiO₂ comercial

▶ AEROXIDE[®] TiO₂ P 25

Hydrophilic Fumed Titanium Dioxide

AEROXIDE[®] TiO₂ P 25 is a highly dispersed titanium dioxide manufactured according to the AEROSIL[®] - process.

Applications and Properties

Applications

- Catalyst carrier
- Active component for photocatalytic reactions
- Heat stabilizer for silicone rubber

Properties

- Process related high purity
- Heat stabilizing properties for silicone-elastomers through its effect on redox reactions
Thereby:
 - Improvement of ageing properties at high temperature (= 200 °C)
 - Positive impact on flammability protection

Physico-chemical Data

Properties	Unit	Typical Value
Specific surface area (BET)	m ² /g	50 ± 15
Average primary particle size	nm	21
Tapped density* (approx. value) acc. to DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983	g/l	approx. 130
Moisture* 2 hours at 105 °C	wt. %	≤ 1.5
Ignition loss 2 hours at 1000 °C, based on material dried for 2 hours at 105 °C	wt. %	≤ 2.0
pH in 4% dispersion		3.5 - 4.5
Titanium dioxide based on ignited material	wt. %	≥ 99.50
Al₂O₃ - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.300
SiO₂ - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.200
Fe₂O₃ - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.010
HCl - content based on ignited material	wt. %	≤ 0.300
Sieve residue (by Mocker, 45µm) acc. to DIN EN ISO 787/18, Apr. 1984	wt. %	≤ 0.050

* ex plant

The data represents typical values and not production parameters.

E. Ficha de especificaciones del etil celulosa

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Ethyl cellulose viscosity 22 cP, 5% in toluene/ethanol 80:20 (lit.), extent of labeling: 48% ethoxyl

Product Number:

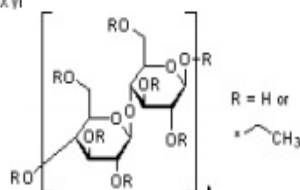
200697

CAS Number:

9004-57-3

MDL:

MFCD00131037



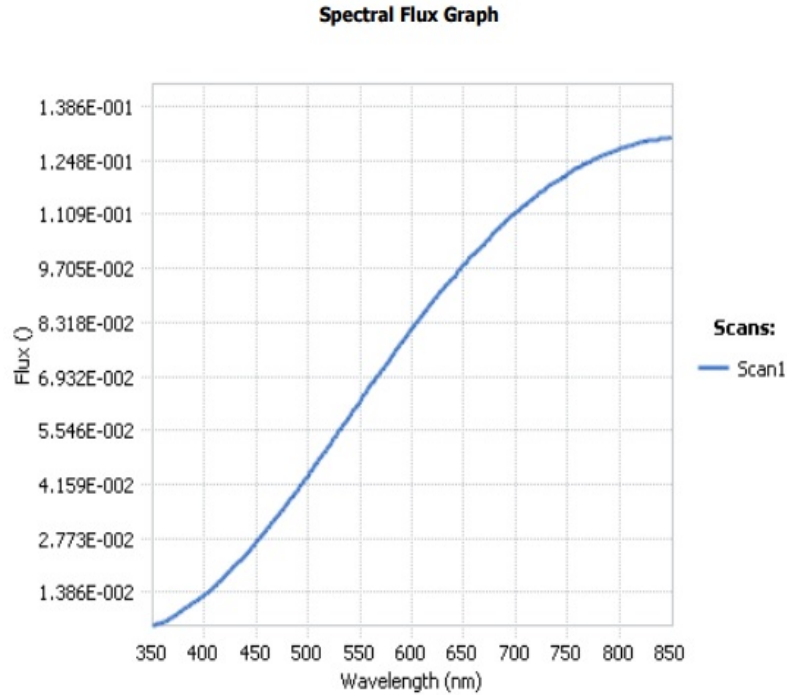
TEST	Specification
Appearance (Color)	White to Off-White
Appearance (Form)	Powder
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Ethoxyl	47.5- 49.5 %
Viscosity C= 5%, Toluene:Ethanol 80:20 at 25 Degrees Celsius	18- 24 cps

Remarks:

Specification Date : 21.06.2010

F. Espectro de la lámpara usada en el sistema de medidas $I-V$

A continuación, el espectro de la lámpara usada en el sistema de medidas $I-V$, que fue medido en la esfera integradora Labsphere modelo LMS-400, del Laboratorio de Fotometría de la Facultad de Ciencias.



G. Datos de eficiencia de las celdas de acuerdo a la cantidad de CuO

A continuación, se muestra valores de eficiencia de las celdas, de acuerdo a la cantidad agregada de CuO, con su respectivo promedio y desviación estándar.

Tabla 9: Performance de las celdas sensibilizadas basadas en electrodos de $TiO_2 - CuO$ modificados con las diferentes cantidades de CuO indicadas.

Cantidad de CuO (% p/p)	Eficiencia (%)				Promedio	Desviación estándar
0,17	1,7	1,7	1,8	1,8	1,75	0,05
0,33	2,0	2,1	1,8	2,0	1,98	0,11
0,67	1,4	1,8	1,7	1,5	1,60	0,16
1,00	1,0	0,9	0,9	1,0	0,95	0,05
1,33	0,8	0,7	0,7	0,8	0,75	0,05
1,67	0,8	0,5	0,8	1,0	0,78	0,18