



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
(IICBA)**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
(CIICAp)**

**Efecto en la Estabilidad Fotovoltaica de Celdas Solares
Sensibilizadas por Colorantes al Incorporar
Nanopartículas de Au en el Electrodo Activo**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS (MICA)

ING. JAVIER SOTELO MEDINA

Directores: Dr. Adalberto Alejo Molina y Dr. Julio Villanueva Cab.

**Sinodales: Dr. Omar Palillero Sandoval, Dr. Pablo Genaro Martínez Torres y
Dr. Miguel Ángel Basurto Pensado.**

Cuernavaca, Mor.

Febrero 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 14 de noviembre de 2019.

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS
DIRECTORA INTERINA DEL CIICAp
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Efecto en la Estabilidad Fotovoltaica de Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes al Incorporar Nanopartículas de Au en el Electrodo Activo" que presenta el alumno **JAVIER SOTELO MEDINA**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. MIGUEL ÁNGEL BASURTO PENSADO	Aprobatorio	
DR. OMAR PALILLERO SANDOVAL	Aprobatorio	
DR. PABLO GENARO MARTÍNEZ TORRES (IFM-UMSNH)	Aprobatorio	
DR. JULIO VILLANUEVA CAB (IFUAP- BUAP)	Aprobatorio	
DR. ADALBERTO ALEJO MOLINA	Aprobatorio	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RJRDR*RSU/nmc



Resumen

Este trabajo analiza el efecto causado en la estabilidad y eficiencia fotovoltaica de Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes (CSSC) al incorporar nanopartículas de Au en el electrodo activo. Para la creación de las CSSC se depositó sobre un sustrato FTO una capa compacta de TiO_2 por el método de rocío pirolítico, a esta capa se le añadió una película nanoestructurada de TiO_2 la cual tiene nanopartículas (NPs) de Au incorporadas. Se utilizó un catalizador de base platino que fue depositado en otro sustrato FTO y ambos vidrios fueron unidos con polímeros y el espacio fue rellenado con un electrolito base Cobalto. A estas celdas se les realizaron estudios morfológicos como Raman, SEM, UV-Vis, perfilometría y EDS, de los cuales concluimos que la composición de nuestra capa compacta es TiO_2 y la fase obtenida fue anatasa con un espesor de 100 nm, también observamos una película nanoestructura de TiO_2 de 2 μm de espesor y NPs de Au con un diámetro ~ 27 nm. También se monitoreó el Voltaje y la Corriente de dichas celdas en conjunto con mediciones de espectros UV-Vis al hacer incidir luz de 355 nm (UV) y 530 nm (Verde) y en completa oscuridad. Esto nos permitió conocer las posiciones de pico de absorción de las NPs de Au y relacionarlo con un cambio en sus niveles de Fermi (carga y descarga). La carga o descarga de las NPs de Au no contribuye con un aumento en la fotocorriente y el fotovoltaje de la CSSC lo cual nos llevó a la conclusión de que las NPs de Au funcionan como sitios de recombinación, haciendo disminuir el voltaje y la corriente debido al contacto directo de las NPs de Au con la solución electrolítica. También observamos que el uso de una capa compacta de TiO_2 permite disminuir la recombinación en la interfaz del FTO/Electrolito.



Abstract

This work analyzes how the photovoltaic efficiency and stability of Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) changes by the incorporation of Au nanoparticles in the active electrode. We manufactured a DSSC electrode by a compact layer deposited using the spray pyrolytic method over the FTO substrate, consequently a TiO₂ nanostructured film, with Au nanoparticles on their matrix, was deposited by screen printing method. A counter electrode we fabricated by deposition of a platinum solution over an FTO substrate. These electrodes were ensembled in a sandwich configuration and sealed with a polymer, temperature and pressure. The space between both electrodes was filled with a cobalt base redox mediator. These electrodes were morphologically analyzed by Raman, SEM, UV-Vis, profilometry and EDS, which we conclude that we have a compact layer composited of TiO₂ in anatase phase with a thickness of 100 nm, also we observed a TiO₂ nanostructured film with a thickness of 2 μm and Au NPs with diameter ~27 nm. The Voltage and Current of these cells were simultaneously monitored with measurements of UV-Vis spectra when switch on/off light (355 nm and 530). This simultaneous measurement allowed us to know the absorption peak positions of Au NPs and relate it to a change in their Fermi levels (charging and discharging) on assembled CSSC. This change discharge processes does not contribute to increase the photovoltage and photocurrent of the DSSC. We concluded that the Au NPs function as recombination sites, reducing the voltage and current due to the direct contact with the electrolyte solution. We also observe that the use of a TiO₂ compact blocking layer allows to reduce recombination at the FTO/Electrolyte interface.

Agradecimientos

Expreso mis más sinceros agradecimientos a las siguientes personas por la confianza, apoyo y asesorías para la realización de esta tesis:

- Al Dr. Adalberto Alejo Molina, por la confianza otorgada, al permitirme ser su primer estudiante de tesis de maestría, por el apoyo incondicional durante la realización de la tesis y mi estancia en el Instituto de Física de la BUAP, asimismo por haberme impulsado a participar en todos los congresos y actividades académicas.
- Al Dr. Julio Villanueva-Cab, por haberme otorgado un tema de tesis, darme la confianza y el apoyarme en su laboratorio, durante mi estancia en el Instituto de Física de la BUAP. También por el apoyo en congresos y trámites académicos.
- Al Dr. Omar Palillero Sandoval, por haberme apoyado, guiado y asesorado en todo momento durante la duración de la maestría, por la revisión de tesis y por formar parte de mi comité tutorial, además, por haberme dado la oportunidad de dar asesoría de manera oficial a alumnos de la licenciatura en Tecnologías.
- Al Dr. Miguel Ángel Basurto Pensado, por el apoyo académico otorgado durante la duración de la maestría, por formar parte de mi comité tutorial y haberme dado críticas constructivas que me ayudaron a mejorar mi trabajo.
- Al M.C. Alfredo Romero Contreras, por enseñarme y apoyarme en todas mis actividades de laboratorio para la realización de esta tesis.
- Al Ing. Emigdio Reyes, en el apoyo en el laboratorio de celdas emergentes.
- A la Dra. Anabel Romero López y a la Dra. Eunice de Anda, por todo el apoyo que me otorgaron durante mi estancia en el ecocampus Valsequillo de la BUAP y que fueron de gran ayuda en la realización del proyecto.
- Al Dr. José Luís Ortiz Quiñonez, por guíame en procesos llevados a cabo en laboratorio y el apoyo en la obtención de NPs de Au utilizadas en este proyecto.



- Agradezco al Laboratorio Central del Instituto de Física de la BUAP (IFUAP) por el apoyo otorgado en mediciones necesarias para el estudio morfológico realizado en este proyecto.
- También agradezco al Dr. Enrique Sánchez Mora, el Instituto de Física de la BUAP ecocampus Valsequillo, por el apoyo en el uso del accesorio de fibras ópticas del espectrofotómetro de UV-Vis.
- Agradezco ampliamente al CONACYT por el apoyo otorgado en la realización de este proyecto mediante la beca de manutención (CVU: 894911) y el proyecto CB-2015-01/254617.
- De igual manera, agradezco al CIICAP por todos los conocimientos que he adquirido gracias a su programa de posgrado.

De manera personal agradezco:

- Inmensamente a mis padres, mamá Mica y mi Papá Elías por tanto apoyo, comprensión y amor. Sin ustedes no habría llegado tan lejos, los amo.
- A mis compadres Juan Bahena y Carmen Cales por brindarme su apoyo en todo momento.
- De igual manera, a la Sra Silvia, al Sr. Benito, a Dani y a Leo por todo el apoyo incondicional que me brindaron en estos dos años y por todos los consejos que me hicieron crecer académicamente como personalmente.
- También agradezco a mis tíos y primos que han estado al pendiente de mi en cada logro académico.

Dedicatoria

Dedico este trabajo con todo mi corazón a esa personita tan especial que ha estado a mi lado en todo momento dándome apoyo, consejos, confianza, pero sobre todo amor. Gracias por enseñarme que nunca es tarde y que pase lo que pase siempre hay una forma de seguir adelante. Estoy seguro de que este es el primero de muchos éxitos a tu lado.

Je t'aime, Mon Chou!!!



Contenido

Resumen	i
Abstract.....	ii
Agradecimientos	iii
Dedicatoria.....	v
Contenido	vi
Índice de ilustraciones	ix
Introducción	- 1 -
Justificación	- 4 -
Hipótesis	- 4 -
Objetivo General	- 5 -
Objetivos Específicos.....	- 5 -
Capítulo 1: Marco Teórico.....	- 6 -
1.1 Energía solar	- 6 -
1.2 Efecto fotovoltaico	- 6 -
1.3 Semiconductores.....	- 7 -
1.4 Celdas solares.....	- 8 -
1.5 Celda Solar Sensibilizada por Colorante (CSSC).....	- 9 -
1.6 Estructura de una CSSC	- 9 -
1.6.1 Óxido Conductor Transparente, sustrato	- 10 -
1.6.2 Capa compacta.....	- 10 -
1.6.3 TiO ₂ mesoporoso	- 11 -

1.6.4 Nanopartículas plasmónicas	- 12 -
1.6.5 Colorante sensibilizador.....	- 14 -
1.6.6 Solución con par redox	- 15 -
1.6.7 Catalizador.....	- 16 -
1.7 Parámetros de una CSSC	- 16 -
1.7.1 Densidad de corriente en función del Voltaje, J-V	- 16 -
1.7.2 Voltaje de circuito abierto.....	- 16 -
1.7.3 Corriente a corto circuito.....	- 17 -
1.7.4 Factor de llenado y eficiencia de conversión	- 17 -
1.8 Técnicas de caracterización	- 18 -
1.8.1 Perfilometría.....	- 18 -
1.8.2 Espectrofotometría de UV-Vis	- 18 -
1.8.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	- 18 -
1.8.4 Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) ...	- 19 -
1.8.5 Espectroscopía micro-Raman.....	- 20 -
Capítulo 2. Metodología de Experimentación	21
2.1 Fabricación de celdas.....	21
2.1.1 Sustrato	21
2.1.2 Aplicación de capa compacta	22
2.1.3 Obtención de nanopartículas de Au.....	23
2.1.4 Preparación pasta de TiO ₂ +Au	24
2.1.5 Obtención de películas mesoporosas de TiO ₂ +Au:.....	24

2.1.6 Preparación de contraelectrodo (Pt)	25
2.1.7 Armado de celda.....	25
2.1.8 Solución electrolítica	26
2.1.9 Sellado de orificios.....	26
2.1.10 Voltaje vs Tiempo	27
Capítulo 3: Metodología de Caracterización	28
3.1 Caracterización de películas	28
3.1.1 Perfilometría	28
3.1.2 Morfología.....	28
3.1.3 Medición espectrofotometría de UV-Vis.....	28
3.1.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	29
3.1.5 Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)	29
3.1.6 Espectroscopía micro-Raman.....	29
3.2 Caracterización de CSSC.....	29
3.2.1 Desplazamiento del Pico del Plasmón en CSSC en Condiciones de Trabajo.....	29
3.2.2 Análisis de datos.....	31
Capítulo 4: Resultados y Discusiones.....	32
4.1 Resultados morfológicos	32
4.2 Resultados de caracterización eléctrica	35
Capítulo 5: Conclusiones	53
Bibliografía.....	56
Anexo1.....	62

Índice de ilustraciones

Figura 1: Esquematización de diagrama de bandas de un semiconductor. - 7 -	
Figura 2: Esquema de una CSSC con un par redox de I^-/I_3^- . _____ - 10 -	
Figura 3: Ilustración del equilibrio en el Nivel de Fermi en NPs de Au (Jakob et al., 2003; Scanlon et al., 2015). _____ - 14 -	
Figura 4: Esquema de procesos en un CSSC (Kalyanasundaram et al., 2010). _____ - 16 -	
Figura 5: Esquema de puntos de perforación de contraelectrodos. _____ 21	
Figura 6: Aplicación de la pasta de TiO_2 por serigrafía. _____ 25	
Figura 7: Esquema de armado de una CSSC. _____ 26	
Figura 8: Sellado de orificios de la CSSC. _____ 27	
Figura 9: Fibras ópticas del sistema de medición de UV-Vis dentro de una caja negra. Con la incidencia de luz UV de 355 nm (izquierda) y luz verde de 530 nm (derecha) ambas con una potencia de 0.5 mW. Se utilizó una rueda cargada con filtros de densidad neutra para atenuar la intensidad de los láseres. _____ 30	
Figura 10: Función gaussiana utilizada para el ajuste del del pico del plasmón de las NPs de Au, medido por espectrofotometría UV-Vis. _____ 31	
Figura 11: Perfilometría de la a) capa compacta de TiO_2 dando un promedio de 100 nm con 5 aplicaciones y de b) película mesoporosa de TiO_2+Au dando un promedio de 2 μm de espesor. _____ 32	
Figura 12: Espectro de EDS de capa compacta de TiO_2 por rocío pirolítico de ~100 nm de espesor. _____ 33	



Índice de ilustraciones

- Figura 13: Espectro Raman de (a) la superficie FTO y la capa compacta de 100 nm de espesor, además, (b) la película mesoporosa de TiO_2 de 2 μm de espesor. _____ 34
- Figura 14: a) superficie del FTO, b) superficie de la capa compacta de TiO_2 y c) superficie de la película mesoporosa de TiO_2 con NPs de Au, todas estas obtenidas por SEM con una escala de 100 nm. _____ 35
- Figura 15: Decaimientos de voltaje a celdas con 2 μm de espesor y diferentes concentraciones de Au. _____ 36
- Figura 16: Cambios en el pico del plasmón de las NPs de Au de celdas con electrolito de Cobalto (color negro) y de Cobre (color azul) en oscuridad y al ser iluminadas con luz de 355 nm con 2.5 mW de potencia. Mediciones hechas cada 30 minutos y por un periodo de 7 horas. _____ 38
- Figura 17: Gráfica de los espectros del pico del plasmón de las NPs de Au de $\sim 27\text{nm}$ en película de 2 μm de espesor y en celda al incidir luz UV (2.5 mW) y en completa oscuridad utilizando par redox de Cobalto. _____ 40
- Figura 18: Gráfica de picos de absorción de las NPs de Au en celda al estar en oscuridad, luz UV (2.5 mW) y el Voltaje Vs Tiempo. _____ 41
- Figura 19: Gráfica de Voltaje Vs Tiempo en oscuridad e iluminación (355 nm de 2.5 mW) de celda de TiO_2 (referencia sin NPs de Au). _____ 42
- Figura 20: Gráfica de posición del pico de plasmón (azul) y Corriente Vs Tiempo (negra) con luz UV de 2.5 mW de potencia. _____ 44
- Figura 21: a) Voltaje Vs Tiempo y b) Corriente Vs Tiempo, de celdas con y sin NPs de Au y desplazamientos en el pico del plasmón de las NPs al estar en oscuridad e iluminación de luz UV de 2.5 mW de potencia. _____ 46
- Figura 22: a) Gráfica de posición del pico de plasmón y voltaje Vs Tiempo y referencia, b) Gráfica de posición del pico de plasmón y corriente Vs Tiempo y



Índice de ilustraciones

referencia, ambas iluminadas con láser verde de 530 nm con una potencia de 0.5 mW. _____	47
Figura 23: Gráfica de posición del pico de plasmón y voltaje Vs Tiempo y voltaje de celda de referencia con luz UV de 0.5 mW de potencia. _____	48
Figura 24: Gráfica de espectros de absorción de película de capa compacta por rocío pirolítico de TiO ₂ (rojo), Película TiO ₂ mesoporoso (azul), Película de TiO ₂ con capa compacta por rocío pirolítico (verde) y película de TiO ₂ +Au con capa compacta de TiO ₂ por rocío pirolítico (rosa). Utilizando un vidrio FTO limpio como línea base. _____	49
Figura 25: a) Gráfica de posición del pico de plasmón y voltaje Vs Tiempo y referencia, b) Gráfica de posición del pico de plasmón y corriente Vs Tiempo y referencia, ambas iluminadas con luz UV con 0.5 mW de potencia. _____	50
Figura 26: a) Gráfica de corriente Vs intensidad de luz de celda con NPs de Au y referencia, b) Gráfica de corriente Vs intensidad de luz de celda con NPs de Au y referencia, ambas iluminadas con láser verde de 530 nm, c) Gráfica del cambio inmediato en la longitud de onda de oscuridad a iluminación en corriente y voltaje con respecto a la intensidad de luz incidente. _____	51

Introducción

Hoy en día existen diferentes formas de generar energía eléctrica limpia, esto se ha implementado paulatinamente debido a la urgencia de frenar la emisión de gases de efecto invernadero producidos por la fuerte demanda en el uso de combustibles fósiles. Entre estas fuentes de energía limpia se encuentran, las llamadas, celdas solares, que por medio del efecto fotovoltaico, transforman la energía solar en energía eléctrica limpia.

Las celdas solares desde su invención en 1954 a la fecha han ido evolucionando, generando un impacto más grande en el sector industrial y residencial siendo cada vez más común su uso. Actualmente, existen tres generaciones de celdas solares; las de primera y segunda generación son las ya comercializadas de silicio, y película delgada (estado sólido) respectivamente, las de tercera generación todavía se encuentran a nivel laboratorio, por ejemplo, las Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante, CSSC, (Dye Sensitized Solar Cells, por sus siglas en inglés DSSCs) o también llamados celdas de tipo Grätzel. Las CSSCs presentan alternativas interesantes, prometedoras y de bajo costo en comparación con celdas solares convencionales de estado sólido (Villanueva-Cab, Montaño-Priede, & Pal, 2016).

Las celdas convencionales de estado sólido, donde el semiconductor lleva a cabo las tareas de absorción de luz y transporte de carga, en las CSSCs se hace este proceso por separado, lo que abre la posibilidad de combinar propiedades de transporte de carga y absorción de luz de materiales diferentes con el fin de optimizar la respuesta fotovoltaica de la CSSCs. Estas celdas están basadas en películas nanoestructuradas y porosas (que le da una relación de área por unidad de volumen de hasta 2000 veces más que una superficie plana) de un semiconductor que no absorbe fotones en el rango de luz visible (típicamente, TiO_2 o ZnO), por el cual, se le agrega un sensibilizador

(orgánico-inorgánico) encargado de la absorción de luz visible. Este sensibilizador es adsorbido en la superficie del semiconductor (Villanueva-Cab et al., 2016). Además, las CSSCs cuentan con un par redox aceptor y donador de electrones, usualmente I^-/I_3^- , cuya función es regenerar al colorante después de ceder electrones en la banda de conducción del semiconductor por la excitación que sufre al absorber la luz. Esta solución es reducida al coleccionar los electrones provenientes del circuito exterior pasando por el contraelectrodo, el cual cuenta con un catalizador que ayuda a que esta regeneración de electrones hacia el electrolito sea más rápida.

El proceso llevado a cabo en este tipo de celdas es muy parecido al de la fotosíntesis, en ambas, la absorción de luz y el transporte de electrones se lleva a cabo en diferentes materiales. Existen distintos tipos de materiales semiconductores utilizados para el transporte de electrones, donde el más común y el cual será utilizado en este trabajo de investigación es el TiO_2 (César, Vela, & Rangel, 2012; Míreles et al., 2014).

Una CSSC, es una celda electroquímica, la cual está formada por un arreglo entre un electrodo y un contraelectrodo cuyo sustrato para ambos casos es un óxido conductor transparente (Transparent Conductive Oxide, TCO); Óxido de estaño dopado con Flúor (Fluorine doped Tin Oxide, FTO). El electrodo está formado por una película semiconductor porosa nanoestructurada con el colorante adsorbido en la superficie. El contraelectrodo está formado por una capa catalizadora (~100 nm) de platino (Pt) cuya función es mejorar la transferencia de electrones procedentes del circuito exterior para regenerar a la solución electrolítica.

El colorante sensibilizador, además, de ser el encargado de la absorción de luz, inyecta electrones en la banda de conducción del TiO_2 . Estos electrones viajan a través de la red nano-cristalina del TiO_2 hasta encontrarse con el sustrato conductor, donde por medio de un circuito eléctrico externo es llevado

al contraelectrodo, generando una fotocorriente. Por otra parte, el colorante oxidado vuelve a su estado original tomando electrones de los iones de la solución electrolítica, pasando de I^+ a I_3^- . Estos iones I_3^- se reducen, al llegar a la superficie del contraelectrodo por la transferencia de electrones, provenientes del circuito externo (César et al., 2012; Míreles et al., 2014)

En la CSSC existen 4 interfaces importantes, las cuales juegan un papel importante en el proceso de transporte, los cuales son: TiO_2 /colorante, FTO/ TiO_2 , FTO/electrolito y electrolito/catalizador. De estos se crean procesos de recombinación dentro de la CSSC, los cuales toman distintos caminos, uno de ellos se lleva a cabo en la interfaz del vidrio FTO/par redox, TiO_2 poroso/Colorante sensibilizador, este último es prácticamente insignificante debido a que la inyección de carga del colorante a la estructura del TiO_2 es mucho más rápida que la transferencia de electrón inyectado a la molécula de colorante oxidado. El proceso de recombinación más grande se lleva a cabo en la interfaz FTO/par redox, es aquí donde los electrones en el vidrio FTO se transfieren hacia las moléculas de electrolito oxidado, creando una disminución en el voltaje de la CSSC (Kim, Jeon, Kim, Lee, & Kwak, 2012).

Últimamente, una de las mejoras hechas a la matriz del TiO_2 de las CSSCs es la incorporación de nanopartículas plasmónicas, por lo general plata u oro. Estas nanopartículas plasmónicas mejoran las propiedades de absorción de luz por medio del campo eléctrico generado por la oscilación de sus electrones libres, oscilación generada por excitación electromagnética (Luz). Nanopartículas plasmónicas de diferentes geometrías/morfologías ya han sido probadas para la mejora de la eficiencia de las CSSCs (Gou et al., 2013; Schaadt et al., 2005). Aunque las nanopartículas de Au "desnudas" incorporadas al material, en este caso TiO_2 , han demostrado disminuir la fotocorriente de las celdas, el uso de los electrolitos líquidos de base I^-/I_3^- corroe las nanopartículas metálicas, así mismo, existen problemas asociados

con la recombinación (pérdida de electrones fotogenerados) por lo cual se requiere que las nanopartículas estén protegidas con un recubrimiento, por ejemplo TiO_2 o SiO_2 (Villanueva-Cab et al., 2016).

Justificación

Se ha reportado en la literatura un aumento en la eficiencia de las CSSCs al incorporar NPs plasmónicas en el electrodo activo de la misma, típicamente Au y Ag, debido a un aumento en la absorción de luz por parte del colorante otorgada por la oscilación de electrones libres dentro de las NPs, llamado efecto plasmónico. Las NPs incorporadas comúnmente a la matriz del electrodo activo de la CSSC son recubiertas, normalmente por un semiconductor, impidiendo así una oxidación de estas. Al incorporar NPs de Au sin recubrir se crearía un reacomodo de los niveles de Fermi de estas y el medio, llamado por algunos autores como carga y descarga de las NPs, provocando una recombinación electrónica en la interfaz Au/electrolito y por ende una disminución en el voltaje de la CSSC. A la fecha no existen reportes de la cinética (o velocidad de transferencia) de carga y descarga de las NPs de Au incorporadas en la matriz del TiO_2 de la CSSC. Es por eso que en esta investigación, se propone estudiar el proceso de carga y descarga de las nanopartículas de Au “desnudas” en las CSSCs (sin colorante) con respecto a una celda de referencia (sin NPs de Au y sin colorante).

Hipótesis

Las nanopartículas de Au, sin recubrimiento, incorporadas a la matriz de TiO_2 en el electrodo activo, generan una disminución en la eficiencia debido a la corrosión generada al contacto directo con una solución electrolítica y al aumento en la recombinación dentro de la CSSC.

Objetivo General

Estudiar el efecto que causa la carga y descarga de las nanopartículas de Au “desnudas” en la fotocorriente y fotovoltaje de una Celda Solar Sensibilizada por Colorante de TiO_2 (sin colorante) utilizando un par redox de Cobalto.

Objetivos Específicos

- Fabricar Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante de TiO_2 (sin colorante) con nanopartículas de Au incorporadas en el electrodo activo y verificar su reproducibilidad.
- Caracterizar los dispositivos desarrollados por medición de su voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito en función del tiempo y bajo iluminación (350 nm y 530 nm).
- Estudiar el efecto de carga y descarga de las nanopartículas de Au en el voltaje y la corriente de las celdas.
- Analizar los datos obtenidos para relacionar los procesos (mecanismos) de carga y descarga con el voltaje y la corriente de las celdas, de esta forma probar nuestra hipótesis.

Capítulo 1: Marco Teórico

1.1 Energía solar

La energía solar es uno de los recursos más abundantes en nuestro planeta, considerada energía limpia, pero sobre todo prácticamente inagotable. Según la IRENA (International Renewables Energy Agency 2015), en México se recibe un promedio de 5.5 kWh/m² de radiación solar, un gran recurso que puede ser aprovechado para satisfacer las necesidades del ser humano. Esto aunado a la búsqueda de nuevas fuentes de generación de energía limpia y a la creciente demanda de esta ha llevado al desarrollo de tecnologías capaces de aprovechar dicho recurso; como las celdas solares, que, basadas en el efecto fotovoltaico, aprovechan los fotones provenientes de la luz solar y la transforman en energía eléctrica limpia.

1.2 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es la conversión directa de fotones de luz en electricidad. Esto es posible gracias al empleo de materiales capaces de generar cargas libres, las cuales pueden producir una corriente eléctrica. Los materiales empleados son llamados semiconductores. El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez en 1839 por el físico francés Edmund Becquerel. Becquerel observó que se producía un voltaje al iluminar uno de dos electrodos idénticos inmersos en una solución electrolítica conductora, pero el efecto fotovoltaico en sólidos fue estudiado hasta 1870 (Hersch & Zweibel, 1982).

1.3 Semiconductores

Los materiales semiconductores tienen niveles energéticos (banda de valencia y banda de conducción) que permiten generar pares electrón-hueco, es decir movimientos de cargas negativas y positivas, separadas por una brecha entre ellas llamada brecha de energía (band gap) o banda prohibida y es uno de los parámetros más importantes de los semiconductores, representadas en la figura 1. La brecha de energía es el camino que deben saltar los electrones presentes en la banda de valencia para llegar a la banda de conducción y poder ser recolectados para generar la corriente eléctrica. La brecha de energía de un semiconductor va de 0.5 eV a 3 eV con algunas excepciones (Kitai, 2011).

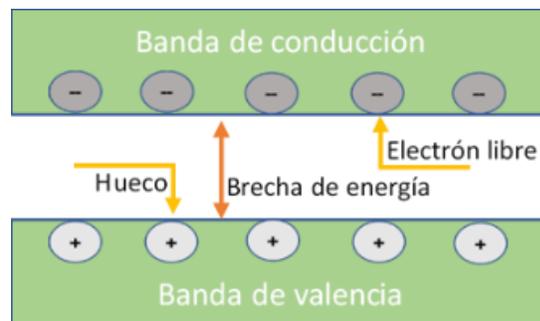


Figura 1: Esquematización de diagrama de bandas de un semiconductor.

Los semiconductores que tienen una red cristalina perfecta, sin dislocaciones son llamados intrínsecos, los cuales tienen la banda de valencia completa y la banda de conducción vacía (de electrones), justamente en medio de estas se encuentra su nivel de Fermi. A los que se les agrega alguna imperfección (dopante) son llamados extrínsecos, de estos se derivan los *tipo-p* y *tipo-n*. Los semiconductores *tipo-n* tienen menor número de huecos en la banda de conducción y mayor número de electrones en la banda de valencia, lo que los hace donadores de electrones, al ser donadores el nivel de fermi se mueve acercándose a la banda de conducción. Para los *tipo-p* ocurre lo contrario, estos tienen mayor número de huecos que de electrones libres, lo que los hace

receptores, para este caso el nivel de Fermi se mueve alejándose de la banda de conducción. Los semiconductores extrínsecos han sido usados para crear uniones *tipo p-n*, las cuales otorgan propiedades que mejoran el transporte y disminuyen la recombinación (S.M. Sze Kwok K. Ng, 2006)(Newell, 2010).

1.4 Celdas solares

Los paneles fotovoltaicos son dispositivos electrónicos constituidos por celdas solares. Dichas celdas fueron inventadas en Estados Unidos en 1954 por Bell Telephone Laboratories (Fink, 2017). Con el paso de los años, la línea de investigación ha ido mejorando sus materiales, procesos y costos de fabricación, convirtiéndose en una tecnología viable para la generación de energía limpia. Las celdas solares están constituidas por materiales semiconductores, de diferentes composiciones, encargados de la separación de electrones y huecos generados al absorber luz ($h\nu$), generando así una corriente eléctrica.

Existen tres tipos de celdas solares, las de primera, segunda y tercera generación. **Las de primera generación** inicialmente fueron sólo para uso en el espacio exterior. Estas celdas solares tienen las más altas eficiencias de conversión conocidas, aunque el proceso de producción es complejo debido a la pureza de sus materiales (uso de altas energías) que necesitan la menor cantidad de defectos estructurales, tales como el Silicio monocristalino. **Las de segunda generación** son de película delgada como las de CdTe/CdS, Si policristalino y amorfo, entre otros. La gran mayoría están basados en una unión *p-n* de materiales semiconductores y han alcanzado eficiencias altas y un menor costo de fabricación aun cuando utilizan diversas técnicas de preparación menos complejas que las utilizadas para las de primera generación. **Las de tercera generación** están basadas en colorantes sensibilizadores (Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes), heterouniones de polímeros orgánicos (Perovskitas) y puntos cuánticos. Este tipo de

celdas solares tienen un menor costo de producción, comparadas con las de primera y segunda generación, además, son ambientalmente más amigables con materiales y procesos de producción más sencillos, siendo estas las únicas en que su principio de funcionamiento no está basado por completo en la física del estado sólido. Actualmente, se encuentran en desarrollo (Hersch & Zweibel, 1982) (Kalyanasundaram et al., 2010).

1.5 Celda Solar Sensibilizada por Colorante (CSSC)

Las CSSCs o celdas Grätzel (DSSC por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cell) fueron creadas en 1991 por el Dr. Michael Grätzel y Brian O'Regan. Las CSSCs tienen la estructura de una celda electroquímica, donde se genera una diferencia de potencial entre los dos electrodos y esto depende del medio en el que se encuentran inmersos, en este caso un par redox. Una CSSC es un arreglo en sándwich de vidrios FTO (electrodos). El electrodo activo consta de una película delgada mesoporosa de un semiconductor y un colorante sensibilizador adherido a ella y el contraelectrodo de una película de Pt catalizadora; ambos electrodos inmersos en una solución que contiene un par redox comúnmente I^-/I_3^- . La función del par redox es regenerar al colorante sensibilizador una vez que éste haya sido oxidado por la transferencia de un electrón al semiconductor mesoporoso, quedando el par redox cargado parcialmente positivo. La carga entregada por el colorante es inyectada a la nanoestructura del semiconductor, éste a su vez hacia un circuito exterior, generando así una corriente eléctrica que regresa a la celda por medio del contraelectrodo. (Kalyanasundaram et al., 2010).

1.6 Estructura de una CSSC

Como se ha explicado con anterioridad, una CSSC está compuesta de un electrodo y un contraelectrodo inmersos en una solución electrolítica. En la figura 2 se muestra la estructura de una típica CSSC.

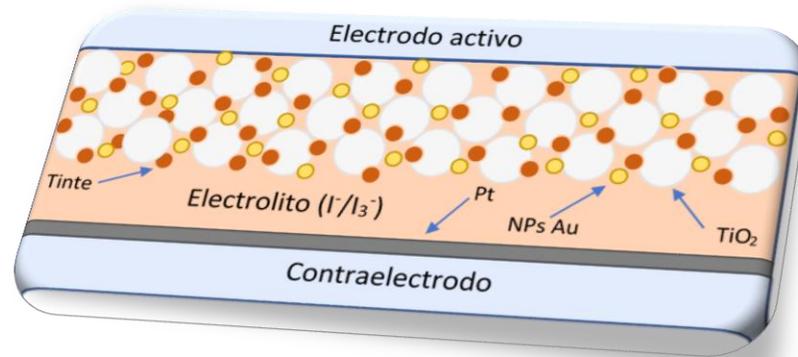


Figura 2: Esquema de una CSSC con un par redox de I^-/I_3^- .

1.6.1 Óxido Conductor Transparente, sustrato

Las CSSC están soportadas sobre vidrios con una película de Óxido conductor transparente, TCO (por sus siglas en inglés, Transparent Conducting Oxide). Sus propiedades son: baja resistencia eléctrica, alta transmitancia que permite la absorción de luz del rango del visible hasta el infrarrojo (IF) y resistencia a altas temperaturas ($\sim 500^\circ\text{C}$). El TCO consta de un vidrio (principalmente sodalima) con una capa de SnO_2 , normalmente dopado con Flúor ($\text{F}:\text{SnO}_2$, FTO). (Fortunato, Ginley, Hosono, & Paine, 2007)(Kalyanasundaram et al., 2010).

1.6.2 Capa compacta

Dentro de la CSSC se crean interfaces entre los distintos materiales utilizados, algunas de estas interfaces provocan una disminución en el voltaje de la celda, esto se debe a la recombinación de electrones fotogenerados. Una de las interfaces que provoca mayor problema es la interfaz FTO/Electrolito, esto a causa del contacto directo entre el sustrato (FTO) y el electrolito, provocando que los electrones en el FTO se recombinen con los iones de electrolito oxidados, I_3^- . En estudios previos se ha demostrado que la utilización de una capa compacta de un óxido metálico impide el contacto físico entre el vidrio FTO y el electrolito, reduciendo el proceso de recombinación en esta interfaz.

Capítulo 1. Marco Teórico

Se han implementado varios óxidos metálicos como el ZnO, Nb₂O₅, pero el más eficiente ha resultado ser el TiO₂, el cual ha sido estudiado ampliamente obteniendo como resultado la mejora de la eficiencia de colección electrónica, de igual manera es un buen bloqueador entre el FTO y el TiO₂ mesoporoso. Varios métodos de crecimiento han sido reportados como: el método de sol-gel, dip-coating (inmersión), rocío pirolítico, doctor-Blading, sputtering, entre otras técnicas (Cameron & Peter, 2005; Chou, Yang, Yeh, & Lin, 2009; Hart, Menzies, Cheng, Simon, & Spiccia, 2006; Palomares, Clifford, Haque, Lutz, & Durrant, 2003)

1.6.3 TiO₂ mesoporoso

El TiO₂ tiene excelentes propiedades físicas y químicas aplicadas a la producción de cosméticos, pinturas, polímeros, también para aplicaciones en la industria textil, farmacéutica y alimenticia, adicionalmente es utilizado como fotocatalizador para la degradación de materia orgánica (Lukáč et al., 2007). Así mismo, este es un semiconductor polimorfo, con tres fases cristalinas reportadas en la naturaleza, la fase rutilo, anatasa y brookita, formándose la fase rutilo a altas presiones y temperaturas a comparación de la fase anatasa, siendo la fase rutilo más común y la única estable. (Frank, P. Y., & Rustum, 1968). La fase anatasa y la brookita son metaestable, convirtiéndose en rutilo al aumentar la temperatura. La anatasa es la más sencilla de producir a bajas temperaturas, las transformaciones de dichas fases ya han sido estudiadas, siendo la fase anatasa y rutilo las de mayor interés científico (Zhang & Banfield, 1999).

El TiO₂ en fase Anatasa tiene una estructura cristalina tetragonal con una brecha de energía de 3.2 eV, absorbiendo luz cerca de la región el UV. Esto último, lo ha limitado a ser usado como semiconductor en aplicaciones fotovoltaicas y ser usado como catalizador. En la publicación de O Regan y Grätzel, en 1991 sobre la creación de las CSSC, fue reportado como el

Capítulo 1. Marco Teórico

semiconductor más viable para altas eficiencias de conversión solar en dichas celdas solares, por ser un material químicamente estable, de baja toxicidad y abundante (Kalyanasundaram et al., 2010). Comúnmente se utilizan películas delgadas de entre 2 y 15 μm de espesor, también se ha observado que el uso de películas mesoporosas de TiO_2 aumenta la eficiencia de las CSSCs debido a que el área superficial aumenta hasta 2 mil veces. La película mesoporosa, facilitan la adsorción de una mayor cantidad de moléculas del colorante, obteniendo una mayor captación de luz y una mejor transferencia de carga (Yu, Wang, & Fu, 2004). El colorante sensibilizador tiene un nivel energético por encima de la banda de conducción del TiO_2 , por lo tanto, inyecta la carga que el TiO_2 transporta hasta el vidrio FTO para poder generar una fotocorriente que fluye a través de un circuito exterior.

1.6.4 Nanopartículas plasmónicas

La resonancia de plasmón localizada (LSPR, por sus siglas en inglés, Localized Surface Plasmons Resonance) es un fenómeno ocasionado por la oscilación coherente de electrones libres en la superficie de partículas metálicas, esto debido a un campo electromagnético externo. La intensidad de esta oscilación depende fuertemente del tamaño, forma y medio dieléctrico en el que se encuentra la partícula (Lim et al., 2012; Wu et al., 2011). Este fenómeno puede ser encontrado en superficies rugosas, nanoestructuras, así como también, en grupos de nanopartículas (Noginov, Zhu, Drachev, & Shalaev, 2007) tales como Cu, Ag, Pt y Au (Wu et al., 2011). La excitación de plasmones superficiales en metales ha sido utilizada desde detección y etiquetado molecular, enfoque de luz, para la microscopía óptica de campo cercano, además de aplicaciones fotovoltaicas al incrementar su absorción óptica, promoviendo la generación de portadores de carga (Schaadt et al., 2005; Wen, Ishikawa, Kishima, & Yamada, 2000).

Capítulo 1. Marco Teórico

La utilización de nanopartículas plasmónicas en CSSC provocan un incremento en la absorción de luz del colorante, por lo que ha sido objeto de interés de estudio en los últimos años (Deepa, Lekha, & Sindhu, 2012; Jun, Careem, & Arof, 2016; Nahm et al., 2011; Villanueva-Cab et al., 2016), aumentando la fotocorriente de las CSSCs, esto se ha probado tanto teóricamente como experimentalmente (Deepa et al., 2012; Gou et al., 2013). Se ha reportado que las “partículas metálicas incrementan la absorción del colorante de 100 a 1000 veces” (Deepa et al., 2012). Aunque se ha encontrado que existe un retardo en el proceso de transferencia de carga hacia ellas, haciendo disminuir la fotocorriente de la CSSC (Wen et al., 2000) al estar en contacto directo con medios corrosivos tales como electrolitos líquidos (Villanueva-Cab et al., 2016).

Algunos autores han reportado este retardo de transferencia de carga de las nanopartículas como una carga y descarga, es decir, un equilibrio entre los niveles de Fermi de las nanopartículas y el medio llegando así a un equilibrio, que a su vez, como consecuencia se obtiene la disminución del Voltaje a circuito abierto, y por ende el decremento de la fotocorriente generada (Jakob, Levanon, & Kamat, 2003; Scanlon, Peljo, Méndez, Smirnov, & Girault, 2015). Como se puede observar en la figura 3, donde vemos que el Nivel de Fermi de la NPs entra en un estado de equilibrio con el medio, oxidándose o reduciéndose, dando lugar a una carga y una descarga. Esta carga y descarga que es nada más que el cambio en el nivel de Fermi de las NPs se ve reflejado en un cambio en el pico del plasmón del Au, este cambio puede ser hacia longitudes de onda mayores, una descarga, o hacia longitudes de onda menores, una carga.

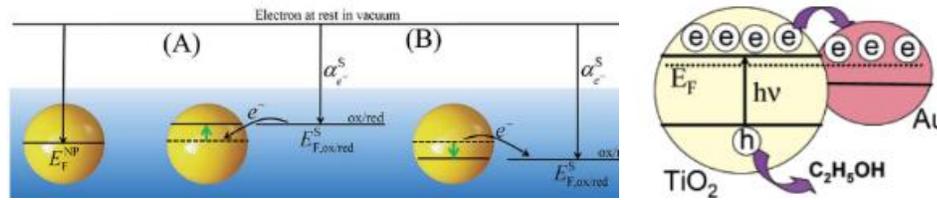


Figura 3: Ilustración del equilibrio en el Nivel de Fermi en NPs de Au (Jakob et al., 2003; Scanlon et al., 2015).

1.6.5 Colorante sensibilizador

Uno de los componentes más importantes en la CSSC es el colorante, el encargado de la absorción de luz y de la inyección de la carga a la banda de conducción del TiO_2 . Se han investigado moléculas de colorante de todos los tamaños en las últimas dos décadas. El colorante debe cumplir con ciertos requisitos, tales como, gran rango de absorción de luz en el visible y cerca al IF, buena solubilidad en disolventes orgánicos, buena estabilidad durante todas las reacciones involucradas, incluso de contar con algún grupo de anclajes que garantice un enlace covalente, formando así una quimisorción entre este y el TiO_2 , por ejemplo $-\text{COOH}$, $-\text{HSO}_3$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{OH}$. Para que el colorante pueda cumplir la tarea de inyectar la carga producida una vez adherido a la película mesoporosa, la energía del orbital HOMO (Highest occupied Molecular Orbital) debe estar por encima de la banda de conducción del TiO_2 , y para que este pueda ser regenerado, la energía del orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) debe de estar por debajo del potencial redox del electrolito. Esto puede ser visto en la figura 4. Los colorantes más utilizados para las CSSCs son los basados en Rutenio (Ru), los cuales han demostrado altas eficiencias de conversión gracias a su amplio espectro de absorción (Ananthakumar, Ramkumar, & Babu, 2016; Gra, 2009; Selopal et al., 2016).

1.6.6 Solución con par redox

Otro factor importante por considerar es la solución de par redox, esta debe tener un potencial energético más alto que el del colorante oxidado para poder volverlo a su estado original (reducirlo). El par redox juega un papel importante debido a que el voltaje de circuito abierto está definido por la diferencia entre el nivel de Fermi de este y el nivel de Fermi del TiO_2 . El par redox más utilizado para alcanzar altas eficiencias hasta ahora es el I^-/I_3^- , aunque tiene una pequeña desventaja, este logra absorber una pequeña fracción de luz filtrada del TiO_2 sensibilizado, conjuntamente se limita a su uso con metales tales como Ag, Au, Al, y Cu, debido a su alta corrosividad. Por lo que se han hecho bastantes estudios para reemplazar dicho par redox (Kalyanasundaram et al., 2010).

Investigaciones han encontrado que al utilizar un par redox basado en cobalto (III/II), con baja corrosividad y absorción de luz en el visible. Aunque sufren de la desventaja de tener una regeneración (reducción) lenta en el contraelectrodo y una alta recombinación en la interfaz con el TiO_2 , entre los iones oxidados de par redox y los electrones inyectados en el TiO_2 (Hamann, 2012). Por otra parte, se han encontrado voltajes de circuito abierto más altos para el par redox de cobalto (Co) que para el de I^-/I_3^- debido a que su potencial redox es más positivo que este último. En los últimos años, dicho par redox (Co) ha alcanzado gran popularidad como el ideal para celdas CSSCs, por lo que investigadores se han enfocado en la estabilidad de la CSSC con dicho par redox (Co) y en el aumento de la eficiencia obtenida, hasta ahora se han alcanzado eficiencias de hasta el 13% bajo luz solar de AM1.5 simulado (Mathew et al., 2014; Yella et al., 2011).

1.6.7 Catalizador

El catalizador del contraelectrodo es otro componente importante de la CSSC, su tarea, inyectar los electrones provenientes del circuito exterior al par redox, llevando a cabo la reacción de reducción del par redox. Siendo el Platino (Pt) el material más utilizado para el contraelectrodo, esto por su excelente capacidad electrocatalítica, el cual hace que la reacción de reducción se haga más rápida.

1.7 Parámetros de una CSSC

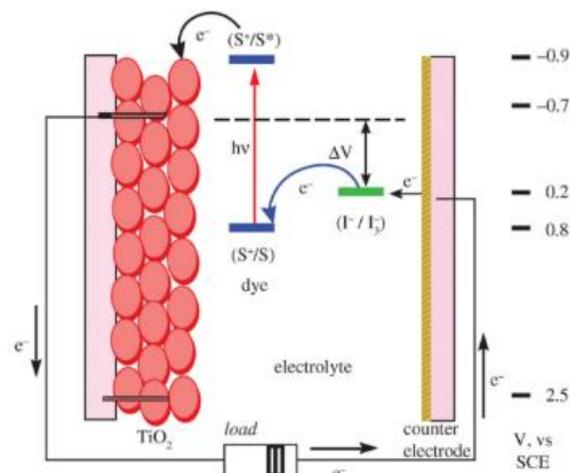


Figura 4: Esquema de procesos en un CSSC (Kalyanasundaram et al., 2010).

1.7.1 Densidad de corriente en función del Voltaje, J-V

La densidad de corriente está dada por el cociente entre la corriente de la celda y su área. Esta densidad de corriente se grafica en función del voltaje para caracterizar los parámetros de la celda. Dichos parámetros, son la densidad de corriente de corto circuito, voltaje a circuito abierto, factor de llenado y la eficiencia de conversión de la celda.

1.7.2 Voltaje de circuito abierto

El voltaje de circuito abierto (V_{OC}) se da cuando la corriente de la celda es nula y se dice que es el máximo voltaje otorgado. El voltaje generalmente está

descrito como una diferencia de potencial entre el nivel de Fermi de los electrones en el TiO₂ y el del par redox, entonces, para una CSSC el voltaje máximo que se puede obtener está dado por la diferencia de energética entre la banda de conducción del semiconductor y el nivel de Fermi de la solución electrolítica (Pérez, 2007).

1.7.3 Corriente a corto circuito

La corriente que atraviesa la celda cuando su voltaje es nulo, se encuentra en corto circuito, se le llama Corriente de corto circuito (I_{sc}), dicho valor depende de la generación y recolección de los portadores de cargas. La corriente de la celda depende de la eficiencia de colección electrónica (transporte y recombinación), la eficiencia de absorción del colorante y de la eficiencia de inyección de electrones excitados en el colorante hacia la banda de conducción del TiO₂ (Villanueva-Cab et al., 2016).

1.7.4 Factor de llenado y eficiencia de conversión

El factor de llenado es un valor adimensional que representa la idealidad de la curva J-V de la celda. Está dado por el producto de la máxima corriente y voltaje (que definen la máxima potencia generada por la CSSC) de la celda dividido por el producto de la corriente a corto circuito y el voltaje a circuito abierto, mostrado en la Ec. (1):

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{J_{sc} \times J_{oc}} \quad (1)$$

El parámetro más buscado y el que define la calidad del dispositivo es la eficiencia de conversión (η) e indica la capacidad de transformar la cantidad de energía luminosa recibida a energía eléctrica. Esta depende directamente de la potencia entregada por la CSSC. La eficiencia está determinada por la máxima potencia entregada por la celda dividida por la máxima potencia de

radiación incidente. La Ec. (2) describe la eficiencia de conversión de una celda solar (Kalyanasundaram et al., 2010),

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{In}} = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{P_{In}} = \frac{J_{SC} \times V_{OC}}{P_{In}} FF. \quad (2)$$

1.8 Técnicas de caracterización

1.8.1 Perfilometría

Esta técnica es utilizada para la caracterización de espesores y de rugosidad de materiales sólidos hechos película. Por medio de barridos con una aguja de punta diamante que transmite las irregularidades de la muestra hacia un amplificador.

1.8.2 Espectrofotometría de UV-Vis

La técnica de espectrofotometría es utilizada para el análisis de propiedades ópticas de materiales, tales como; absorbancia, transmitancia y reflectancia en función de la longitud de onda. El haz de luz monocromático proveniente de una lampara de Alógeno Tungsteno y enfocado por una lente, incide sobre una lente semitransparente que lo separa en dos haces que son dirigidos a dos fotodetectores, uno de estos haces atraviesa la muestra antes de llegar al fotodetector. Los dos fotodetectores comparan la intensidad de luz recibida con un divisor de voltaje, y envía la señal a una computadora para ser procesados y representados en una gráfica dependiente de la longitud de onda (Pérez, 2007).

1.8.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) es una técnica de caracterización de materiales a nivel nanométrica, que proporciona imágenes que facilitan el estudio de muestras rugosas o

microcristales. Esta técnica es utilizada sólo en muestras que sean capaces de liberar electrones de su superficie o en su defecto con alguna capa de metal noble como el oro. Su principio de funcionamiento se basa en un haz de electrones que son acelerados por una rejilla con carga positiva y este es direccionado por medio de un campo eléctrico, el cual golpea a la muestra haciendo barridos y desprendiendo electrones de la superficie de la muestra. Dichos electrones son llamados electrones secundarios, y estos salen disparados en todas direcciones, algunos de estos son captados por un detector, los cuales pueden ser utilizados para recrear la imagen. Este proceso es el más utilizado, aunque durante la incidencia del haz de electrones primarios se producen otros procesos como la producción de rayos X, excitaciones de fotones, plasmones y radiación electromagnética como la IF, visible y UV. Todos estos procesos pueden ser utilizados para la creación de imágenes SEM (Martin Gago, 2003).

1.8.4 Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)

EDS es una técnica estándar para la identificación de fases cristalinas presentes en los materiales, es llevada a cabo en el equipo de SEM junto con un accesorio que detecta los rayos X generados por la muestra al ser golpeada por el haz de electrones generados por el SEM (Hollerith et al., 2004). Los rayos X son generados cuando un electrón acelerado golpea un átomo de un sólido haciéndolo desprender un electrón de su nivel energético K , dejando un hueco o vacancia que a su vez es ocupado por otro electrón de otro nivel energético (conocido como transiciones electrónicas), este movimiento de electrones genera rayos X. Dependiendo del nivel energético del que se mueva el electrón para cubrir la vacancia del nivel K será el tipo de rayos X emitido y esto es característico de cada elemento químico (Girão, Caputo, & Ferro, 2017).



1.8.5 Espectroscopía micro-Raman

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional complementaria a la espectroscopía IR pero con fotones emitidos de mayor energía, que consiste en la dispersión inelástica de radiación del rango del visible al cercano al infrarrojo, por un sólido, líquido o gas. Se utiliza una lámpara de luz monocromática, generalmente de mercurio, con un filtro de banda de paso. Un espectro Raman grafica la intensidad de radiación dispersada Vs energía generando picos. Estos picos corresponden a un cambio Raman de la luz incidente y son característicos de cada material, esta técnica es utilizada para conocer fases cristalinas de los materiales (McCreery, 2000).

Capítulo 2. Metodología de Experimentación

2.1 Fabricación de celdas.

Para la fabricación de las celdas se lleva a cabo el siguiente procedimiento, en el cual se debe de realizar cuidadosamente para lograr obtener una CSSC en la mejor condición.

2.1.1 Sustrato

Para la preparación de los sustratos, se utilizan placas de vidrio TEC 15 FTO las cuales son cortadas, del lado conductor, en piezas de 1.6×2 cm, con un cortador de vidrio y una regla, aplicando fuerza y precisión para no hacer cortes desalineados. Este tipo de sustratos son utilizados como electrodos activos y contraelectrodos. Para su uso como *contraelectrodos*, a los vidrios se les hacen dos perforaciones como se muestra en la figura 5, donde las líneas punteadas simulan el área activa de la celda y los puntos negros son las perforaciones por donde se introducirá la solución electrolítica. Esto se hace con la parte conductora hacia arriba.

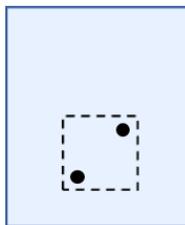


Figura 5: Esquema de puntos de perforación de contraelectrodos.

Antes de ser usados, los sustratos son lavados, para esto los sustratos son puestos en forma vertical dentro de cubetas de tinción y separados con vidrios portaobjetos. Se hacen tres series de lavados introduciendo los vidrios en una

Capítulo 3. Metodología de Caracterización

solución que contiene una cuarta parte de jabón y el resto de agua desionizada, llevándolos a baño ultrasónico por 15 minutos, la solución es desechada y los vidrios son enjuagados con agua desionizada. Una vez terminado se hacen dos series de lavado una con etanol y la última con acetona, repitiendo el baño ultrasónico por el mismo tiempo. Al culminar, los electrodos son puestos a un tratamiento térmico (llamado comúnmente como activación de sustratos) en una mufla de calentamiento a 500°C por 1 hora para eliminar la mayor cantidad de residuos orgánicos que puedan estar en la superficie. Después de esto, los sustratos están listos para ser utilizados.

2.1.2 Aplicación de capa compacta

Las capas compactas fueron crecidas por el método de rocío pirolítico, utilizando una solución de Disopropóxido de Titanio disuelto en etanol absoluto (99.96% de pureza) en una relación 1:3.5 v/v. Dicha solución es vertida en un aerógrafo conectado a aire comprimido que atomiza la solución con una presión de 30 psi. Los sustratos son puestos en una parrilla de calentamiento con la capa conductora hacia arriba, se cubre una parte del sustrato (~3 mm) para evitar el depósito en esta región, que será nuestro contacto FTO. La parrilla es calentada gradualmente por una hora hasta alcanzar los 450°C con la ayuda de un controlador de temperatura *programme controller PR 5-3T*. Una vez alcanzada la temperatura, se procede hacer el rocío haciendo barridos de derecha a izquierda a una altura de 30 cm de los sustratos, 8 barridos cuentan como una aplicación y se deja transcurrir 10 segundos entre cada aplicación, es decir 10 segundos cada 8 barridos. Las capas fueron hechas con 5 aplicaciones. Al termino, se les hace tratamiento térmico colocando la parrilla a una temperatura de 500°C por una hora y después se deja enfriar a temperatura ambiente.

2.1.3 Obtención de nanopartículas de Au

Las nanopartículas fueron preparadas por medio de crecimiento de semillas mediante el siguiente procedimiento. En un matraz Erlenmeyer se agregaron 50 μL de HAuCl_4 (ácido cloro áurico) de 100 mM a 5 mL de una solución 100 mM CTAC (cloruro de cetiltrimetilamonio); seguidamente se agregaron 200 μL de NaBH_4 (20 mM) bajo agitación magnética por 5 minutos. Esta solución, la cual se denominará solución a, es utilizada para obtener semillas de ~ 10 nm de tamaño. Posteriormente estas semillas se usan para sintetizar NPs de Au como se describe a continuación. 2.25 mL de una solución de ácido cloro áurico (100 mM) se agregaron a una solución de 500 mL de CTAC (100 mM) manteniéndose bajo agitación magnética por 5 minutos. Después, se tomaron 5 mL de la solución a y se agregaron a 12.5 mL de solución de ácido cloro áurico (10 mM) para obtener una solución que llamada b que contiene NPs de Au con un tamaño de 10 nm.

Para preparar NPs de Au de ~ 27 nm de tamaño se mezclaron 3.25 mL solución de ácido cloro áurico (100 mM) y 500 mL de CTAC (100 mM) bajo agitación magnética. Luego se agregó 30 mL de la solución (b), a razón de ~ 0.5 mL por minuto hasta que la solución en reacción transparente cambiara su color a gris oscuro y luego a rojo (se usaron ~ 18.5 mL). La reacción se dejó en agitación por 30 minutos más. Las NPs formadas fueron centrifugadas a 10,000 rpm por 20 minutos y redispersadas con CTAC 10 mM. Estas NPs fueron transferidas en etanol absoluto, 24 horas después de haber sido separadas fueron centrifugadas una vez más y funcionalizadas con mPEG-t (poli(ethilenglicol) methyl ether thiol) a 20 mM. La concentración final de la solución es de 2.46 mg/mL.

Las NPs obtenidas fueron previamente caracterizadas por espectrofotometría de UV-Vis-IF de doble haz para conocer su espectro de absorción y determinar su pico de absorción, localizado a 523 nm. La morfología y tamaño de las NPs

Capítulo 3. Metodología de Caracterización

fue previamente caracterizada bajo microscopio de electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) operado a 20 keV y dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS), habiendo obtenido un tamaño ~27 nm.

2.1.4 Preparación pasta de TiO₂+Au

Se utiliza una pasta comercial conocida como 18NR-T de la marca Dyesol, de la cual se utilizó 0.5 g de esta y se agregó a 2 mL de etanol anhidro que contiene las NPs de Au. Para obtener una concentración de 3% w/w de NPs de Au preparadas previamente. Esta mezcla es puesta en agitación magnética por 24 horas para lograr dispersar homogéneamente las NPs de Au en la pasta de TiO₂. Posteriormente, se evapora el etanol de la mezcla aproximadamente a una tercera parte del volumen original mediante calentamiento a una temperatura de 70°C y agitación, en una parrilla de calentamiento con agitación magnética. Finalmente se obtuvo una pasta lo suficientemente viscosa para poder ser aplicada mediante serigrafía.

2.1.5 Obtención de películas mesoporosas de TiO₂ +Au:

La pasta obtenida es depositada por el método de serigrafía sobre los sustratos FTO limpios con capas compactas de TiO₂. El método consiste en colocar el sustrato en una base de cristal con la parte conductora hacia arriba y centrarlo a modo de coincidir el recuadro de 0.25 cm² de una malla de serigrafía con 90 hilos/cm². Se agrega un poco de pasta en la parte superior del recuadro de la malla y con el rodillo puesto en un ángulo aproximado de 45°, se desplaza sobre el recuadro una sola vez y aplicando fuerza uniformemente, la malla también debe de sujetarse para no ser movida al momento de hacer el movimiento con el rodillo, como lo muestran las líneas punteadas de la figura 6. Con esta aplicación se logra obtener una película con un espesor aproximado de 2µm. Los sustratos con la pasta 18NR-T (con o sin NPs de Au, según sea el caso) se colocan en una parrilla de calentamiento

Capítulo 3. Metodología de Caracterización

que está a una temperatura de 120°C por 5 minutos para secar la pasta. Una vez que se terminó de aplicar la pasta a la cantidad de sustratos deseados, estos son puestos a un tratamiento térmico de 500°C por 1 hora, esto para poder evaporar los disolventes orgánicos que contiene la pasta 18NR-T, quedando así una película mesoporosa, posteriormente se deja enfriar hasta llegar a los 120°C. Un ejemplo de cómo aplicar la pasta lo podemos ver en la figura 6. El tratamiento térmico también es necesario para crear contactos eléctricos entre las nanopartículas de TiO₂ y también con el sustrato (FTO/capa compacta).

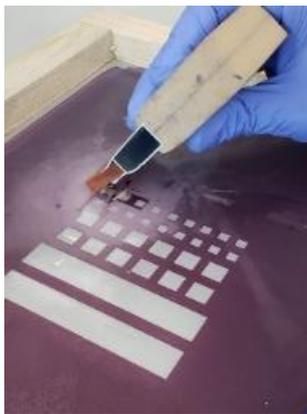


Figura 6: Aplicación de la pasta de TiO₂ por serigrafía.

2.1.6 Preparación de contraelectrodo (Pt)

Para el *contraelectrodo* se utilizan los sustratos FTO con los agujeros, proceso previamente detallado. La aplicación de la capa de platino (Pt) se lleva a cabo mediante goteo, agregando sólo dos gotas de 11 µL c/u de una disolución de H₂PtCl₆ a 5 mM (disuelto en 2-propanol) dejándola secar a temperatura ambiente por 15 minutos entre gota y gota. Después se someten a tratamiento término en una mufla de calentamiento a 450°C durante 30 minutos.

2.1.7 Armado de celda

Para hacer el arreglo en sándwich de los electrodos, se utiliza un polímero comercial (Surlyn, Dupont grado 1702) entre los electrodos que al aplicar

Capítulo 3. Metodología de Caracterización

temperatura y presión quedan unidos. Esto se logra sujetando por la mitad a los dos vidrios unidos y con el polímero alrededor de la película a 2 mm de distancia de esta, formando un cuadrado y haciendo que ambos agujeros queden dentro del recuadro, además de dejar suficiente espacio para poder hacer contacto con los sustratos, como se muestra en la figura 7. Una vez sujetos se colocan sobre una parrilla con una temperatura de 205°C por 20 segundos. Procurar no exceder este tiempo o se puede hacer algún daño a la película. Los electrodos se mantienen bajo presión después de retirados de la parrilla hasta enfriarse por completo.

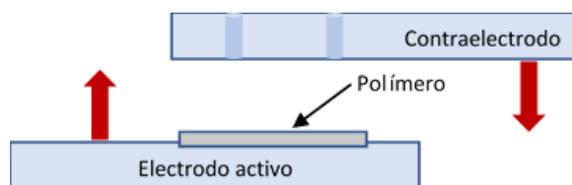


Figura 7: Esquema de armado de una CSSC.

2.1.8 Solución electrolítica

El electrolito (par redox) de Cobalto está compuesto de 0.165 M Co (II)tris(bipiridil) Tetracianoburato, 0.045 M Co (III)tris(bipiridil) Tetracianoburato con 0.8 M ter-butil piridina, y 0.1 M LiClO₄ disuelto en acetonitrilo. El electrolito es introducido por los agujeros del contraelectrodo con una jeringa limpia, previamente puesto en agitación, con la misma jeringa se extrae el electrolito extra que queda en la superficie del vidrio y se limpia con un pañuelo kimwipe (pañuelo que no deja residuos o rayaduras). Se tiene cuidado de no hacer el proceso muy largo debido a que disolvente que tiene el electrolito tiende a evaporarse muy rápido.

2.1.9 Sellado de orificios

El sellado se lleva a cabo con el mismo polímero mencionado anteriormente con una dimensión de 3x3 mm y vidrio Corning del mismo tamaño. Aplicando temperatura y presión para su unión como se muestra en la figura 8. Cuidando

Capítulo 3. Metodología de Caracterización

no calentar por más de 3 segundos la celda o podría evaporarse el electrolito. Una vez terminado todo este proceso es posible realizar la caracterización de la celda.



Figura 8: Sellado de orificios de la CSSC.

2.1.10 Voltaje vs Tiempo

Para la medición de voltaje se utilizó un láser de luz UV de 355 nm con una potencia configurada de 5 mW como fuente de iluminación. Esta fuente, es colocada dentro de una caja oscura (la cual también tiene las puntas de las fibras ópticas del sistema UV-Vis) el láser incide sobre la celda excitando los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción del TiO_2 y con esto fue posible generar un voltaje o corriente en la celda. Se monitoreo el voltaje o corriente en oscuridad-iluminación-oscuridad. Todo el proceso fue monitoreado con un multímetro de la marca Keithley (modelo 2110 5 ½ digit multimeter) conectado a una computadora y utilizando un software del mismo proveedor.

Capítulo 3: Metodología de Caracterización

3.1 Caracterización de películas

3.1.1 Perfilometría

Las mediciones de perfilometría fueron realizadas a las películas mesoporosas con y sin capa compacta para conocer el espesor de las películas. Como resultado unos espesores de 80 nm y 2 μm para las capas compactas y mesoporosa respectivamente. Se utilizó un equipo de la marca Veeco (Bruker), modelo DEKTAK 150, con una punta de 12.5 nm de radio la cuál es utilizada para obtener una resolución de 1 nm.

3.1.2 Morfología

Las películas fueron caracterizadas mediante SEM y EDS con esto podemos conocer el tamaño de grano de las moléculas de TiO_2 y el tamaño de las NPs de Au, además de conocer la composición de la capa compacta.

3.1.3 Medición espectrofotometría de UV-Vis

Se realizaron espectros de absorción a películas de TiO_2 con y sin NPs de Au, así se conoce la posición del pico del plasmón de estas últimas y se pueden tomar como referencia de estudio. Los espectros fueron tomados bajo un sistema en completa oscuridad, habiendo puesto como línea base un vidrio FTO con capa compacta. Para esto se utilizó un equipo de la marca Varian, modelo Cary 100 Scan, con el sistema de fibras ópticas.

3.1.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Las imágenes de la morfología de las películas de TiO_2+Au , capa compacta de TiO_2 y superficie del vidrio FTO fueron obtenidas mediante un haz de electrones secundarios. El microscopio electrónico de barrido de alta resolución es un modelo JSM7800F Schottky Field Emission Scanning Electron (JEOL, Tokio Japón).

3.1.5 Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)

Los espectros de EDS fueron obtenidos con un detector de energía dispersada acoplada de rayos X (EDS) de la marca Oxford Instruments acoplado al equipo de SEM modelo JSM7800F de la marca Jeol.

3.1.6 Espectroscopía micro-Raman

Las mediciones de espectroscopía micro-Raman fueron hechas a las capas compactas de TiO_2 , para conocer los modos activos de la muestra y corroborar con la literatura que corresponden a TiO_2 en la fase anatasa, para esto se utilizó el modelo LabRAM-HR de la marca HORIBA-JOBINYVON, con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 632.8 nm.

3.2 Caracterización de CSSC

3.2.1 Desplazamiento del Pico del Plasmón en CSSC en Condiciones de Trabajo

Los espectros de absorción tanto de las NPs de Au como del TiO_2 en las CSSC se obtuvieron mediante la medición de espectrofotometría de UV-Vis en el rango de 350 a 800 nm, con el uso de fibras ópticas colocadas de manera que el haz incidente penetre perpendicularmente a la celda (como se muestra en la figura 9). Este estudio fue realizado en celdas CSSC y también a las películas antes de ser armadas en celdas, esto para corroborar el pico de absorción de las NPs de Au, utilizando una línea base de vidrio y capa

Capítulo 3. Metodología de Caracterización

compacta. Para la medición de las CSSCs se utilizó como línea base una celda que consiste de vidrio FTO con capa compacta, electrolito de cobalto y vidrio FTO con una capa de Pt. La medición es hecha dentro de una caja oscura aislada eléctricamente. Se utilizó un láser de 355 nm para la excitación del TiO_2 el cual se mantiene encendido por aproximadamente 1 hora antes de la medición, logrando así una estabilidad en la potencia (esto se verificó experimentalmente). Cabe aclarar que para mediciones bajo condiciones de oscuridad el láser se mantenía encendido pero bloqueada su emisión. También se utilizó un láser de 530 nm (marca ML-Boqiang, modelo Pointer Pen) el cuál fue utilizado para la excitación de las NPs de Au dentro de la CSSC. En la figura 9 se muestra el montaje experimental en el que fueron medidos los espectros de UV-Vis simultáneamente al voltaje y la corriente, según el caso, de la CSSC.

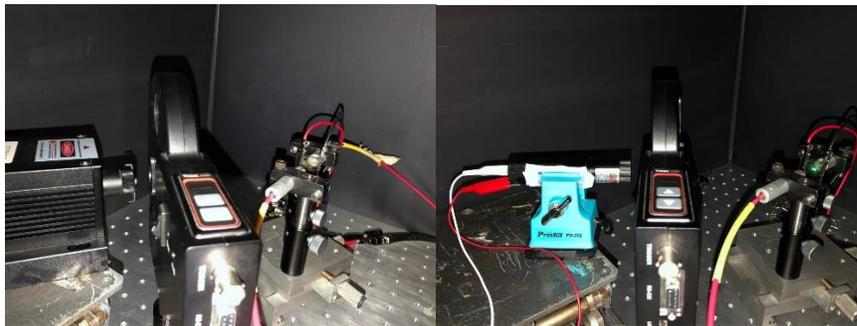


Figura 9: Fibras ópticas del sistema de medición de UV-Vis dentro de una caja negra. Con la incidencia de luz UV de 355 nm (izquierda) y luz verde de 530 nm (derecha) ambas con una potencia de 0.5 mW. Se utilizó una rueda cargada con filtros de densidad neutra para atenuar la intensidad de los láseres.

Las mediciones de voltaje y corriente se hacen de forma simultánea a los espectros de absorción de la celda. Dichas mediciones se realizan bajo oscuridad e iluminación (de luz a 355 nm y 530 nm) en un periodo de tiempo de 12 minutos. El tiempo de medición utilizado inicialmente fue de 90 minutos en iluminación y 30 minutos posteriores en oscuridad, para poder conocer el comportamiento del voltaje y la corriente en iluminación y conocer el tiempo en el que la celda llega al estado estacionario una vez que la iluminación es

Capítulo 3. Metodología de Caracterización

apagada, además, debe conocer el comportamiento del pico del plasmón dependiendo del tiempo de iluminación. Después se redujo a un tiempo de 9 minutos en iluminación y 2 en oscuridad. De igual manera la medición de la corriente se hace en el mismo rango de medición y el mismo tiempo de exposición a la luz.

3.2.2 Análisis de datos

Se grafican los datos obtenidos de la espectrofotometría de UV-Vis y por medio del ajuste del espectro de absorción del pico del plasmón con una función gaussiana (Ec. (3)) se obtiene el pico máximo del plasmón de las NPs de Au, la anchura máxima a media altura del pico, entre otros datos. Este ajuste realiza utilizando el programa OriginPro 2016 a través de la Ec. (3) mostrada a continuación:

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}}, \quad (3)$$

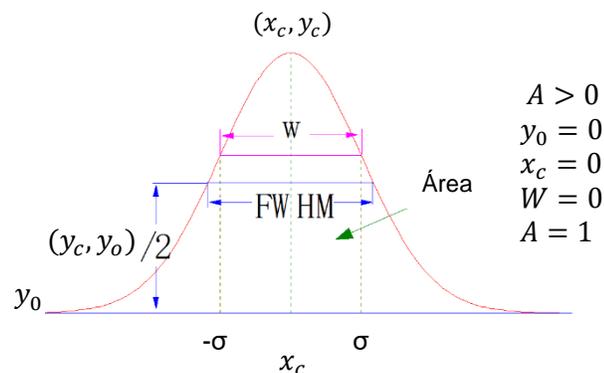


Figura 10: Función gaussiana utilizada para el ajuste del del pico del plasmón de las NPs de Au, medido por espectrofotometría UV-Vis.

Capítulo 4: Resultados y Discusiones

4.1 Resultados morfológicos

Uno de los primeros estudios realizados es la medición del espesor de las películas, esto se llevó a cabo mediante la medición de perfilometría de las películas a utilizar, en la figura 11 se muestran los perfiles de medición de la capa compacta hecha por rocío pirolítico y de la capa mesoporosa de TiO_2+Au . En promedio obtuvimos 100 nm y 2 μm de espesor para la capa compacta y la película mesoporosa respectivamente, esto fue lo óptimo de acuerdo con la caracterización previamente hecha por los compañeros del laboratorio y reportado en la literatura (Bogireddy, Pal, Gomez, & Agarwal, 2018; Villanueva-Cab et al., 2018).

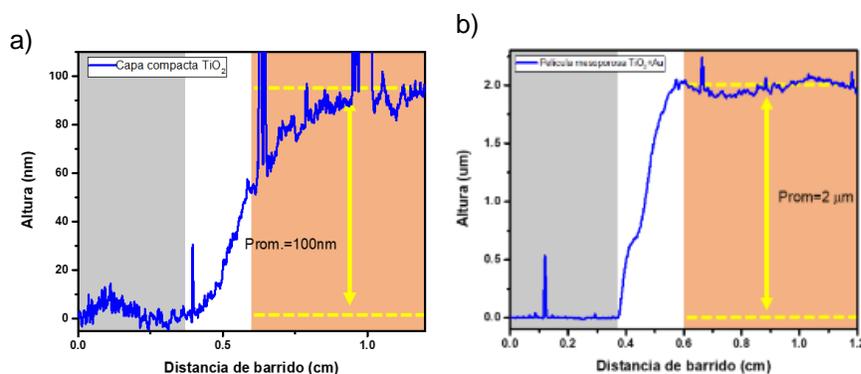


Figura 11: Perfilometría de la a) capa compacta de TiO_2 dando un promedio de 100 nm con 5 aplicaciones y de b) película mesoporosa de TiO_2+Au dando un promedio de 2 μm de espesor.

A continuación, en la figura 12 se presentan los espectros de EDS obtenidos para las capas compactas de TiO_2 hecha por rocío pirolítico de 5 aplicaciones.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

Donde se grafica el número de rayos X procesados por el fotodetector en función de la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados, tal que podemos observar que el elemento más abundante en la superficie es el oxígeno seguido del titanio pudiendo comprobar de esta manera la presencia de TiO_2 en la superficie. También notamos la presencia de Sn, que junto con el oxígeno conforman la superficie FTO. Así corroboramos la presencia de moléculas de Ti y O, que forman el TiO_2 .

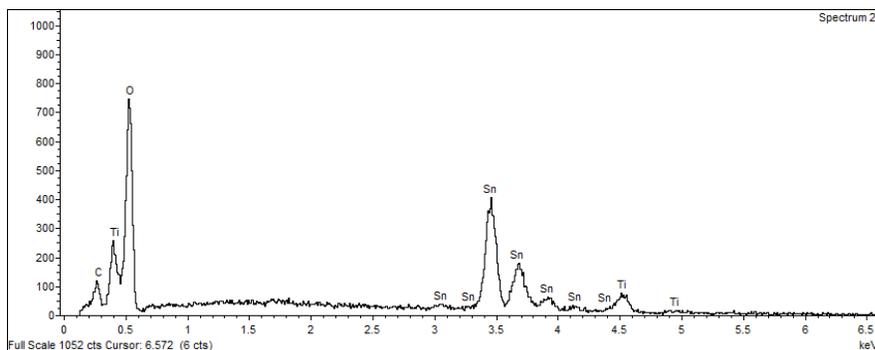


Figura 12: Espectro de EDS de capa compacta de TiO_2 por rocío pirolítico de ~ 100 nm de espesor.

Habiendo comprobado la composición de las capas compactas mediante EDS, se realizaron las mediciones de micro Raman a la capa compacta y a la película mesoporosa de TiO_2 para corroborar la fase en la que se encuentra nuestro material (TiO_2).

En la figura 13 se grafica la intensidad de la señal en relación con el corrimiento Raman. En la figura 13 a) se muestran la señal Raman de la capa compacta de TiO_2 hecha con 5 aplicaciones, la cual nos dio un espesor promedio de 100 nm; donde podemos ver que el espectro Raman de la capa compacta presenta tres picos característicos de la fase anatasa del TiO_2 , el de mayor intensidad posicionado en 145 cm^{-1} , aunado a la contribución del FTO. En la figura 13 b) tenemos el espectro de Raman de la película mesoporosa donde encontramos el pico característico del TiO_2 en 145 cm^{-1} , con otros 3 picos, posicionados en 401 cm^{-1} , 518 cm^{-1} y 641 cm^{-1} , también característicos del TiO_2 en la fase

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

anatasa. Así comprobamos que nuestro material se encuentra en la fase anatasa, la cual es la fase utilizada en las CSSCs.

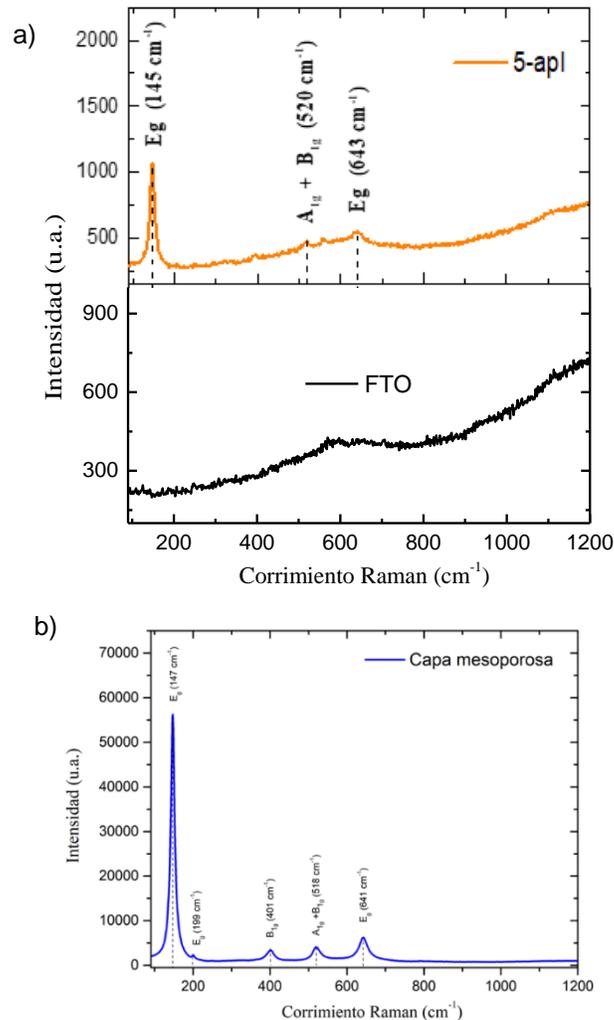


Figura 13: Espectro Raman de (a) la superficie FTO y la capa compacta de 100 nm de espesor, además, (b) la película mesoporosa de TiO₂ de 2 μm de espesor.

En la figura 14 vemos ahora las imágenes obtenidas de SEM a la superficie del FTO (a), la superficie de la capa compacta (b) y de la película mesoporosa de TiO₂+Au (c), todas tomadas a la misma escala. En la figura 14 a) vemos que la superficie del FTO muestra partículas en forma de semillas y perfectamente distribuidas, en la figura 14 b) tenemos ahora partículas de TiO₂ completamente esféricas de aproximadamente 100 nm de diámetro, así mismo

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

no se observa rastro alguno de la superficie del FTO, por lo que decimos que la capa compacta depositada por rocío pirolítico con un espesor promedio de 100 nm es uniforme y suficiente para recubrir por completo la superficie del FTO y evitar un contacto directo con la solución electrolítica. En la figura 14 c) observamos a las NPs de Au esféricas de ~27 nm, adheridas y distribuidas sobre una superficie mesoporosa de TiO_2 , el diámetro aproximado de las partículas de TiO_2 de esta superficie mesoporosa es de 17 nm, un diámetro menor al de las partículas de la capa compacta (~100 nm) mostrada en la figura 14) y también de las NPs de Au (27 nm).

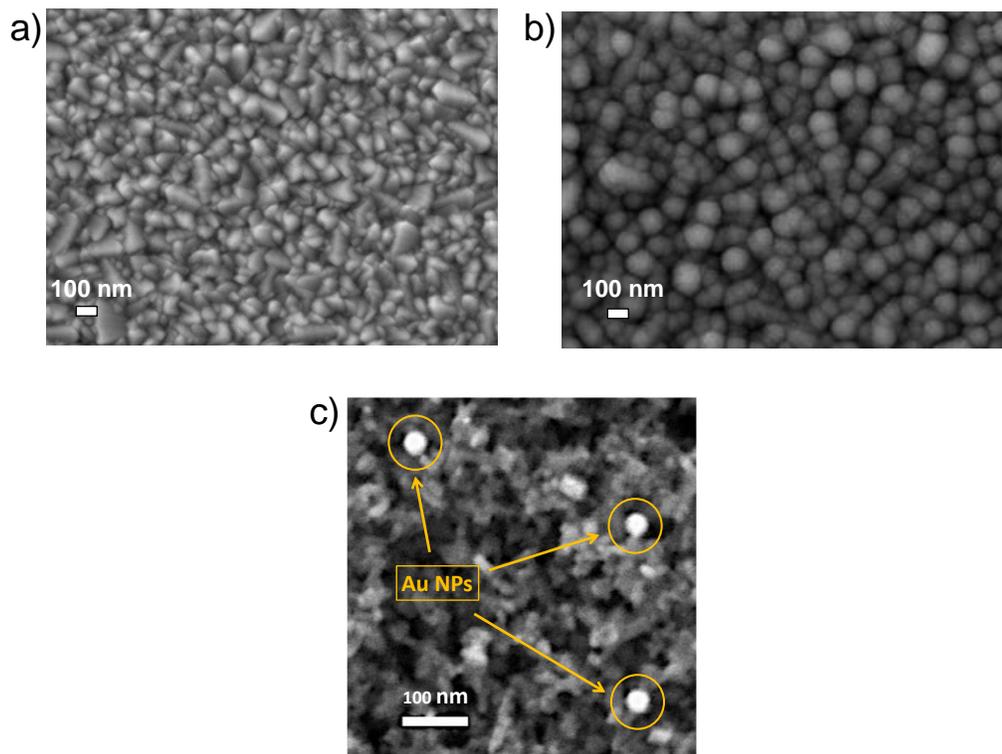


Figura 14: a) superficie del FTO, b) superficie de la capa compacta de TiO_2 y c) superficie de la película mesoporosa de TiO_2 con NPs de Au, todas estas obtenidas por SEM con una escala de 100 nm.

4.2 Resultados de caracterización eléctrica

Los estudios comenzaron con la optimización de concentración de NPs de Au y el espesor de la película mesoporosa. Los experimentos se hicieron

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

mediante el desarrollo de celdas con colorante, solución electrolítica de I^-/I_3^- (compuesta de 0.6 M de yoduro 1-butil-3-metilimidazolio y 0.03 M yoduro en acetonitrilo/valeronitrilo (85:15, v/v %)) y espesores de películas mesoporosas de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 μm de espesor variando la concentración de Au en cada una de ellas (0, 1.5, 3 y 6% de Au respecto a TiO_2). Dichas celdas fueron puestas bajo iluminación de luz 355 nm y se monitoreó el voltaje de estas con respecto al tiempo. En la figura 15 se presenta la gráfica del mejor de los casos, donde la concentración de NPs de Au que presenta menor decremento en el voltaje con respecto al tiempo es para la celda de 2 μm de la película de TiO_2 -Au y con 3% de Au respecto al TiO_2 .

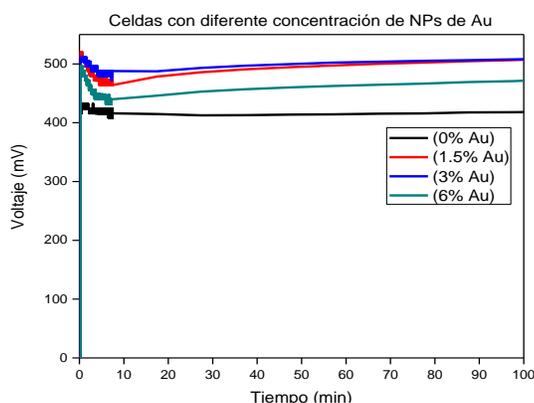


Figura 15: Decaimientos de voltaje a celdas con 2 μm de espesor y diferentes concentraciones de Au.

A partir de esto se midieron los espectros de absorción de las NPs de Au con el espectrofotómetro de UV-Vis a celdas nuevas sin colorante, debido a que según la literatura el pico de absorción de las NPs de Au y el del colorante coinciden.

En los espectros de absorción se observó que el pico del plasmón de las NPs no se distingue, después de armar la celda. Por lo tanto, se hicieron pruebas con películas de TiO_2 con NPs de Au y sin colorante dejando caer gotas de solución electrolítica de I^-/I_3^- , y midiendo los espectros de absorción de la

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

película antes y después del goteo. A partir de estas mediciones se observó la pérdida del pico del plasmón después de entrar en contacto con la solución electrolítica. Por lo que se concluyó que dicha solución electrolítica causaba una degradación de las NPs de Au incorporadas en la matriz del TiO₂. Aunque, no se descarta la posibilidad de que todavía exista Au en el TiO₂, que no es distinguible con la resolución del equipo UV-Vis. Debido a que en este trabajo deseamos monitorear el pico de plasmón del Au dentro de la CSSC y en condiciones de trabajo, se optó por utilizar soluciones electrolíticas menos corrosivas basadas en Cobalto y Cobre según se reporta en la literatura.

El electrolito basado en Co^{+II/+III} ha mostrado altas eficiencias de conversión al disminuir la recombinación de electrones en la banda de conducción de TiO₂ hacia el electrolito (Yella et al., 2011). También se ha reportado que el transporte de masas del electrolito de Co entre los poros de la película mesoporosa de TiO₂ puede ser lento, limitando el fotovoltaje de la celda, aunque la corriente no se ve afectada por esto (Feldt et al., 2010).

En la figura 16 se grafican los cambios en pico del plasmón en CSSC con electrolitos en base de cobalto y en base de cobre, en oscuridad y en iluminación con luz láser a 355 nm. Se aprecian las curvas en color azul la celda con electrolito de Cobre y en color negro la celda con electrolito de Cobalto. La celda con electrolito de cobalto presenta una mayor estabilidad en oscuridad e iluminación de luz 355 nm en función del tiempo, en comparación con la celda con electrolito de Cobre. La figura 16, también nos indica que para nuestra configuración de CSSC el electrolito de cobalto da un mayor cambio en el pico del plasmón de las NPs de Au y con una mayor estabilidad, llegando a un equilibrio en aproximadamente 5 horas después de haber armado la celda. Estas mediciones fueron llevadas a cabo cada 30 minutos durante 7 horas y se grafican con un ajuste gaussiano.

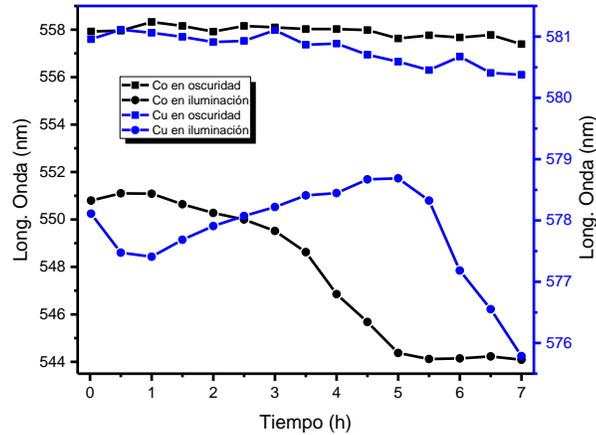


Figura 16: Cambios en el pico del plasmón de las NPs de Au de celdas con electrolito de Cobalto (color negro) y de Cobre (color azul) en oscuridad y al ser iluminadas con luz de 355 nm con 2.5 mW de potencia. Mediciones hechas cada 30 minutos y por un periodo de 7 horas.

Warren y colaboradores (Warren, Walker, & Grzybowski, 2012) observaron que el proceso de equilibrio electroquímico de las NPs de Au dispersas en etilferroceno en (2:1) mezclas de tolueno-acetonitrilo con hexafluorofosfato de tet-rabutlamonio puede durar días, incluso años. Dicho equilibrio se lleva a cabo entre los niveles de energía (niveles de Fermi) de las NPs y el medio en el que se encuentran. Ellos relacionan matemáticamente (ver Ec. (4)) el movimiento del pico de plasmón con una variación en la densidad de carga de las NPs plasmónicas, es decir, con una carga y una descarga en las NPs de Au.

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_i} = \sqrt{n_i/n_f}, \quad (4)$$

donde:

λ_i es la posición del pico del plasmón inicial

λ_f es la posición del pico del plasmón final y

n_i/n_f es la densidad electrónica inicial (i) y final (f) de la NP metálica.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

Entonces esta carga y descarga de las NPs puede estar relacionada con la disminución en el voltaje de la celda (CSSCs con incorporación de NPs plasmónicas), efecto que en algunos casos contribuye a la mejora del fotovoltaje de la celda (Choi, Chen, & Kamat, 2012). A partir de esto se procedió a realizar mediciones simultáneas del pico de absorción de las NPs de Au y del voltaje en función del tiempo en celdas CSSCs plasmónicas. Las mediciones se hicieron a celdas con electrolito de Cobalto debido a que son las que presentan mayor cambio en el pico del plasmón. Se hicieron pruebas a las nuevas celdas armadas para asegurarnos de la reproducibilidad de los resultados anteriores. Una imagen representativa de los corrimientos del pico de plasmón en películas de $\text{TiO}_2\text{-Au}$ y en CSSCs, antes y después de iluminarla con luz UV, se puede apreciar en la figura 17. El pico de absorción de las películas plasmónicas ($\text{TiO}_2\text{-Au}$) se encuentra en 540 nm, cuando la película entra en contacto con la solución electrolítica el pico del plasmón se desplaza a 566 nm (en oscuridad), dando lugar a una descarga en la NPs de Au hacia la solución electrolítica, ahora bien, cuando esto ha ocurrido y le hacemos incidir luz de 355 nm, este pico del plasmón se desplaza hacia 562 nm.

Recordemos que la luz UV excita al TiO_2 generando electrones y huecos provocando así una diferencia de potencial (V) entre los electrodos de la CSSC, y haciendo que el pico del plasmón de las NPs de Au se mueva, generando la carga y una descarga al ser apagada la iluminación. La descarga está asociada a movimientos del pico del plasmón hacia longitudes de onda más grandes y la carga con el movimiento de este pico hacia longitudes de onda más cortas, es decir, menores y mayores energías respectivamente. El pico de absorción está localizado en 540 nm antes y 566 nm después de entrar en contacto con el par redox. Una vez que incide el haz de 355 nm sobre las NPs de Au, estas comienzan a cargarse, es decir, el pico de absorción del

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

plasmón se mueve hacia 562 nm. Cabe resaltar que para todas las mediciones se dejaron pasar alrededor de 8 horas para esperar a que el sistema llegara a su punto de equilibrio.

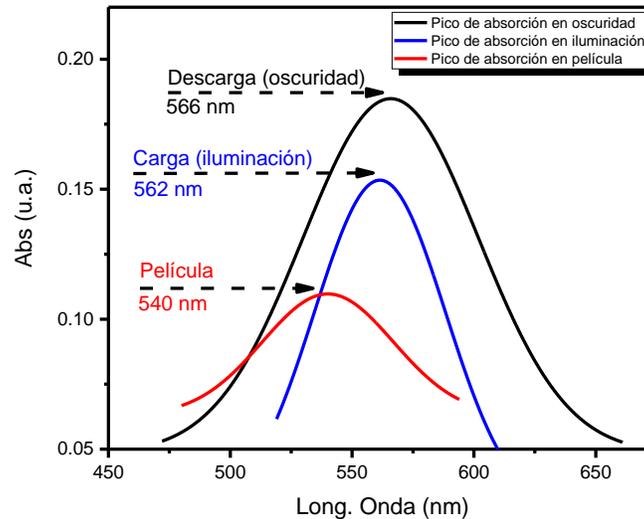


Figura 17: Gráfica de los espectros del pico del plasmón de las NPs de Au de ~27nm en película de 2 μm de espesor y en celda al incidir luz UV (2.5 mW) y en completa oscuridad utilizando par redox de Cobalto.

A partir de observar la descarga y la carga de las NPs de Au al entrar en contacto con la solución electrolítica y al excitar al TiO_2 , respectivamente, se pudo comenzar con las mediciones de Voltaje Vs Tiempo a la par con el espectro de UV-Vis en las celdas.

En la figura 18, la curva de color negro muestra el comportamiento del voltaje de la celda con respecto al tiempo y las esferas de color azul, las posiciones de los picos del plasmón en oscuridad y al incidir la luz (355 nm). Se visualiza que el voltaje comienza a subir poco a poco hasta alcanzar un valor estable, aproximadamente a los 110 mV, mientras que los corrimientos del pico del plasmón comienzan a moverse a longitudes de ondas menores, dando lugar a una carga en las NPs. Esto ocurre conforme avanza el tiempo y es iluminada la celda, hasta alcanzar un valor estable. Cuando la celda está en oscuridad tenemos localizado el pico de absorción de las NPs en 566 nm mientras que

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

el voltaje es cero. Cuando encendemos la luz se observa el corrimiento del pico de plasmón hacia longitudes de onda menores, hasta alcanzar un valor mínimo de 562 nm. Cuando la luz es apagada el pico tiende a regresar a su valor inicial en oscuridad en aproximadamente 1 hora (tiempo estimado una vez que el sistema ha estado en condiciones de trabajo), como se ha reportado en la literatura (Parente, Sheikholeslami, Naik, Dionne, & Baldi, 2018).

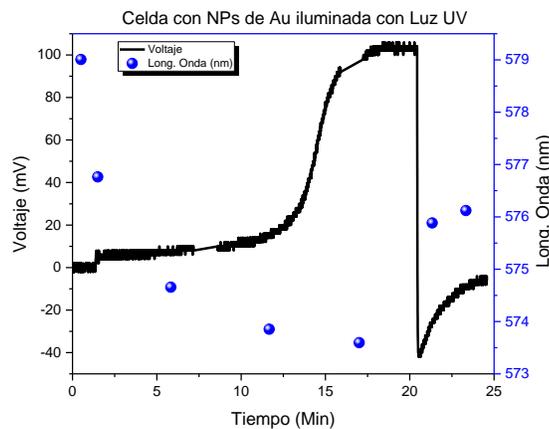


Figura 18: Gráfica de picos de absorción de las NPs de Au en celda al estar en oscuridad, luz UV (2.5 mW) y el Voltaje Vs Tiempo.

Por otro lado, el voltaje cae rápidamente a valores por debajo de cero y poco a poco se va acercando al valor inicial en oscuridad (0V), esto es debido a un cambio abrupto en la dirección del flujo de cargas en la CSSCs.

Ulteriormente, se fabricó una celda de referencia (celda sin NPs de Au) y se realizó una medición similar a la figura 18. En la figura 19 se observa el voltaje de la celda en función del tiempo cuando es iluminada con luz de 355 nm, el voltaje llega a un máximo valor aproximadamente en 25 minutos y comienza a descender. Cuando la iluminación es apagada, el valor de voltaje cae rápidamente a valores por debajo del cero como en la figura 18) y poco a poco regresa a cero. Entonces corroboramos que este fenómeno es característico de la CSSC y no un efecto debido a la presencia de las NPs de Au. El valor del voltaje máximo para las celdas de referencia es de aproximadamente de

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

220 mV. Esto sería el Voltaje que está generando el TiO₂ al ser iluminado con luz de 355 nm.

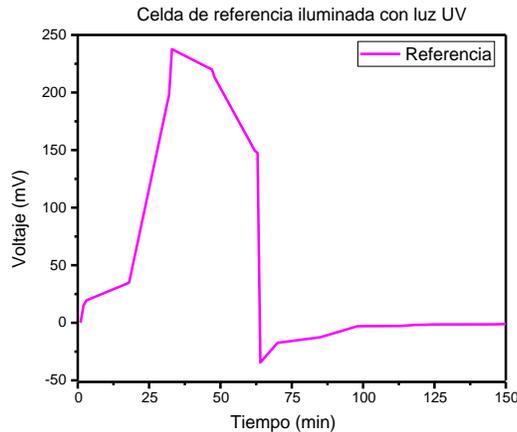


Figura 19: Gráfica de Voltaje Vs Tiempo en oscuridad e iluminación (355 nm de 2.5 mW) de celda de TiO₂ (referencia sin NPs de Au).

Recordando que en la medición anterior el Voltaje proporcionado por la celda con NPs de Au es de aproximadamente de 110 mV y para el caso de una celda con NPs de Au es de 220 mV, esto nos dice que las NPs de Au están provocando una disminución en el Voltaje de la celda. Para conocer el efecto en la variación del voltaje debido a la carga del pico de plasmón de las NPs de Au se recurrió a la Ec. (5) (Anta et al., 2012), que relacionan el voltaje de circuito abierto con la densidad de carga retenida por las NPS de Au.

$$\Delta V = V_f - V_i = \frac{\left(\frac{k_B T}{e}\right)}{\alpha} \ln\left(\frac{n_f}{n_i}\right), \quad (5)$$

donde:

k_B es la constante de Boltzmann y es igual a 1.3864×10^{-23} J/K

T es la temperatura ambiente (298 K)

e es la carga elemental (1.602×10^{-19} C)



Capítulo 4. Resultados y Discusiones

α es un parámetro adimensional que determina la profundidad promedio de las trampas energéticas por debajo de la banda de conducción del semiconductor, en este caso, del TiO_2

n_f/n_i es la densidad de carga final (n_f) e inicial (n_i) del material.

Por lo tanto, a partir de las Ec. (4) y (5) es posible relacionar la variación del voltaje de circuito abierto de las CSSCs debido a la presencia de las NPs de Au a partir del corrimiento del pico de plasmón asociado. De la Ec. (5) obtenemos la contribución en el V_{OC} debido a la presencia de las NPs de Au en las CSSCs. Usando los valores del corrimiento del pico de plasmón en la figura 18, para la CSSC plasmónica. Usando $\lambda_i = 579 \text{ nm}$ y $\lambda_f = 573.6 \text{ nm}$ obtenemos que la carga de las NPs de Au aumenta aproximadamente un 2% al iluminar la celda con luz UV (con una potencia de 5mW).

$$\frac{573.6 \text{ nm}}{579 \text{ nm}} = \sqrt{\frac{n_i}{n_f}}, \quad (6)$$

$$\left(\frac{573.6 \text{ nm}}{579 \text{ nm}}\right)^2 = \frac{n_i}{n_f}, \quad (7)$$

$$\frac{n_i}{n_f} = 0.9814. \quad (8)$$

Usando este valor en la Ec. (8) podemos obtener la contribución en el V_{OC} de las NPs de Au. Sabiendo que $\frac{kT}{e}$ es la constante de Boltzmann multiplicada por la temperatura y dividida por la carga del electrón (con un valor aproximado de 26 mV a temperatura ambiente) y α es un parámetro adimensional que determina la profundidad promedio de los estados (o trampas) energéticos por debajo de la banda de conducción del TiO_2 , con un valor aproximado a 0.5 para este tipo de configuración de CSSCs. Estos valores son introducidos en la ecuación 9 para obtener la contribución de las NPs de Au en V_{OC} de la

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

CSSC, con un valor de -1.09 mV. Por otra parte, la disminución en el V_{oc} de la CSSC es de aproximadamente 110 mV (diferencia en V_{oc} entre las CSSCs de referencia y plasmónica), por lo que, concluimos que esa disminución no está relacionada con la carga de las NPs de Au, si no es debido a que las NPs de Au funcionan como sitio de recombinación.

$$V = \frac{\left(\frac{kT}{e}\right)}{\alpha} \ln(0.9814), \quad (9)$$

$$V = -1.09 \text{ mV} . \quad (10)$$

Ahora se muestran en la figura 20 la medición de corriente y las posiciones de los picos del plasmón en función del tiempo. En dicha figura podemos ver como la corriente sube a valores mayores a $30 \mu\text{A}$, y después de 3 minutos disminuye hasta aproximadamente $1 \mu\text{A}$ y se mantiene estable. Posteriormente, al apagar la iluminación (luz UV) la corriente es nula. En cuanto a los picos de absorción, sufren un cambio desde que se enciende la luz UV y se va estabilizando con forme pasa el tiempo. Al apagar la iluminación estas posiciones de picos tienden a regresar al valor inicial en oscuridad, aunque no se logra al menos en los primeros 5 minutos. Este decaimiento en la corriente es tan rápido y significativo que hace alusión a una gran recombinación dentro de la celda, dicha recombinación se puede deber a tres

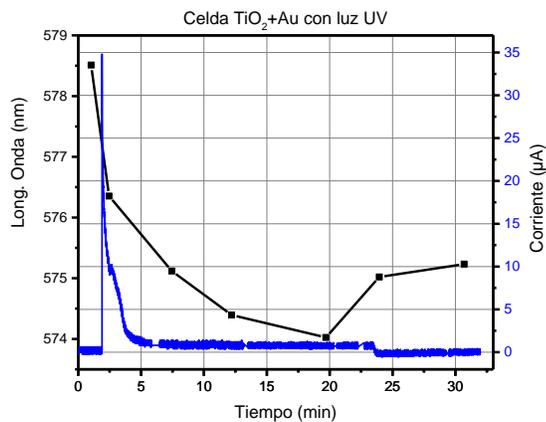


Figura 20: Gráfica de posición del pico de plasmón (azul) y Corriente Vs Tiempo (negra) con luz UV de 2.5 mW de potencia.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

procesos. El primero a la interfaz NPs/electrolito, que es la que estamos estudiando, el segundo a la interfaz de la matriz TiO₂/electrolito y el tercero a la interfaz sustrato FTO/electrolito.

Se ha encontrado en la literatura que, para la configuración de la CSSC que utilizamos, existe una recombinación de carga en la interfaz de la superficie del vidrio FTO y el electrolito (que es la más significativa). Según los resultados de Hyun-Joong y colaboradores, para evitar esta recombinación se coloca una capa compacta bloqueadora de un óxido metálico entre la interfaz FTO y la película mesoporosa, comúnmente se utiliza TiO₂, ZnO y Nb₂O₅. La capa bloqueadora (blocking layer) o capa compacta más efectiva al momento para celdas sensibilizadas con colorantes es de TiO₂ (Kim, Jeon, Kim, Lee, & Kwak, 2012). A partir de esto se comenzó con la incorporación de la capa compacta o blocking layer de TiO₂ entre la interfaz del FTO y la película mesoporosa de TiO₂. La capa compacta utilizada fue hecha por el método de rocío pirolítico con un espesor promedio de 100 nm, la cual se sometió a estudios morfológicos como perfilometría, EDS, Raman y SEM mostrados en las figuras 11 a), 12, 13 b), y 14 b), respectivamente.

Un mayor voltaje fue encontrado después de la incorporación de la capa compacta lo que corrobora que si disminuye la recombinación en la interfaz del FTO/Electrolito. Los datos obtenidos del voltaje son mostrados en la figura 21 a) donde observamos un voltaje mayor y más estable para la celda sin NPs de Au denotado por la curva en color rosa, que, aunque hay una disminución en el voltaje (recombinación) en los primeros 10 minutos, este es menor al encontrado en la celda sin la capa compacta (figura 19). Para el voltaje de la celda con NPs de Au, vemos una disminución mayor después de 30 minutos de estar iluminada, esta disminución se la atribuimos al contacto entre las NPs de Au y la solución electrolítica. También puede observarse que, el voltaje de la celda con NPs de Au llega más rápido al equilibrio que la celda de referencia.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

Finalmente se sigue observando una carga en la NPs, denotada por el corrimiento del pico de plasmón de Au, cuando estas se iluminan. Además, se observa que, al apagar la iluminación, tienden a regresar al punto, esto es representado con las esferas de color azul. Con esto terminamos de comprender que existe una transferencia de energía del TiO₂ hacia las NPs de Au cuando este es excitado con luz UV de 355 nm (~3.45 eV), dicha carga transferida a las NPs de Au es a su vez transferida al par redox (recombinación), lo que ocasiona una disminución en el V_{oc} de la celda.

En la figura 21 b) observamos que la corriente a corto circuito es mayor para la celda con NPs de Au, aunque después de 20 minutos esta disminuye a valores menores que la celda de referencia (sin NPs de Au). Esta disminución en J_{sc} no se le atribuye totalmente a la recombinación por las NPs de Au debido a que casi al mismo tiempo existe una disminución en la corriente para la celda de referencia. Aquí vemos que existe una mejora en la corriente de corto circuito debido a la incorporación de Au. Los corrimientos del pico de absorción del plasmón son muy similares que los anteriores mostrados en la figura 20.

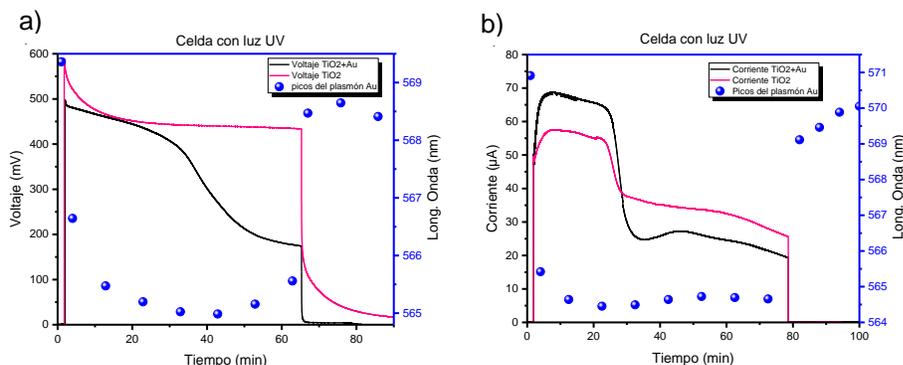


Figura 21: a) Voltaje Vs Tiempo y b) Corriente Vs Tiempo, de celdas con y sin NPs de Au y desplazamientos en el pico del plasmón de las NPs al estar en oscuridad e iluminación de luz UV de 2.5 mW de potencia.

Como se muestra en la figura 21 aún existe una inestabilidad en la corriente y el voltaje de la celda con NPs de Au, posiblemente debido a que no hay

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

suficientes iones de Co^{+3} para ceder electrones en la banda de valencia del TiO_2 provocando una saturación en el sistema debido a la alta intensidad de luz de 355 nm, por lo que se pensó en disminuir la intensidad de la luz incidente (UV) de 2.5 mW a 0.5 mW. Se realizaron las mismas pruebas que en los casos anteriores y en la figura 22 se muestra un voltaje de 458.66 mV para la celda con NPs de Au y un corrimiento del pico de absorción menor a 2 nm. Este voltaje es menor debido a la disminución en la potencia de la luz incidente. Ese decaimiento en el voltaje que observamos después de los primeros 30 minutos nos hace corroborar que las NPs de Au actúan como centros de recombinación dentro de la celda. Los picos del plasmón no son muy estables, pero observamos una carga cuando se ilumina la celda, el tiempo de equilibrio del pico del plasmón es largo, además, al momento de apagar la iluminación, la densidad de carga de las NPs aumenta inmediatamente, moviéndose el pico del plasmón a longitudes de onda mayores, y poco a poco comienza a regresar al punto inicial, esto debido al cambio en la dirección de flujo de las cargas. Aunque en la gráfica no lo muestra, se ha corroborado que tarda entre 30 y 60 minutos en llegar al punto inicial, después de apagar la iluminación.

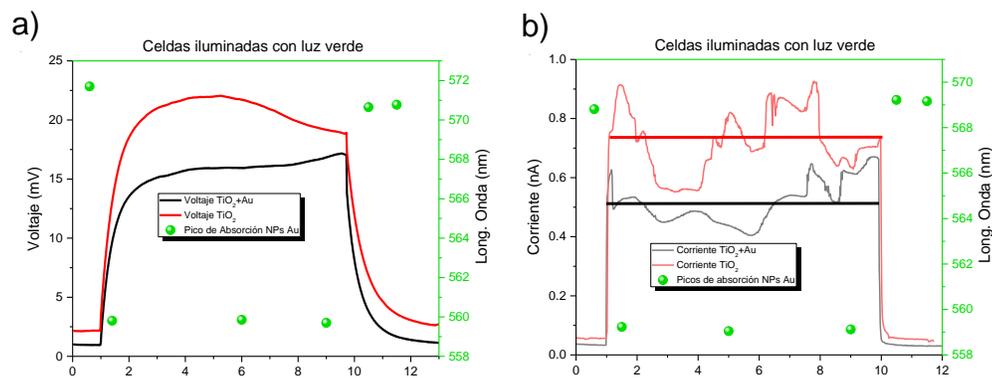


Figura 22: a) Gráfica de posición del pico de plasmón y voltaje Vs Tiempo y referencia, b) Gráfica de posición del pico de plasmón y corriente Vs Tiempo y referencia, ambas iluminadas con láser verde de 530 nm con una potencia de 0.5 mW.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

Para la celda de referencia, mostrado en la figura 22, el voltaje es estable, aunque se observa un decremento, este es mínimo. El cambio en la longitud de onda, para la DSSC plasmónica, es menor debido a que la intensidad de luz fue menor a las mediciones anteriores.

Con estos resultados, se decidió tomar mediciones en un periodo más corto para ver la respuesta de las NPs de Au, además de utilizar una fuente de luz verde (530 nm) que excite a las NPs de Au y poder ver su respuesta ahora generando el efecto plasmónico directamente. La potencia de la luz verde incidente se igualó a la potencia de la luz UV para poder hacer comparaciones, también se optó por utilizar un intervalo de tiempo de 10 minutos de medición.

Ahora se muestran los datos obtenidos de la celda iluminada con luz verde (530 nm) con el cual se están excitando a las NPs de Au. En la figura 23 a) podemos apreciar un cambio inmediato en el pico del plasmón al momento de encender la iluminación, al igual que al apagarla. El cambio en el pico del plasmón de alrededor de 10 nm, un cambio mayor que las mediciones con luz UV incluso con intensidad alta. El voltaje tiene una forma estable, si bien el voltaje es mayor para la celda de referencia, lo cual no debería de ser el caso debido a que la longitud de onda de la luz verde (530 nm) solo debería de excitar a las NPS de Au, pero esto podría deberse a la absorción por parte del

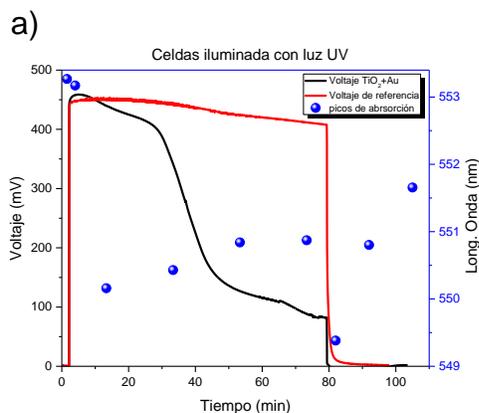


Figura 23: Gráfica de posición del pico de plasmón y voltaje Vs Tiempo y voltaje de celda de referencia con luz UV de 0.5 mW de potencia.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

TiO₂. Lo mismo sucede para la corriente, mostrada en la figura 23 b), es mayor para la celda de referencia, que, si bien la señal no es estable, al calcular los promedios de ambas señales y trazar una línea de estos podemos apreciar más claramente la diferencia entre ambas celdas. Los desplazamientos en los picos del plasmón siguen siendo de carga en iluminación y descarga en oscuridad y con los mismos valores.

La hipótesis de una posible absorción del TiO₂ con luz verde (532 nm) puede ser corroborada con espectros de absorción de las películas de TiO₂. Dichos espectros de absorción son mostrados en la figura 24, donde vemos que la película de TiO₂ (curva en color azul) comienza a absorber radiación alrededor de 550 nm, la capa compacta de TiO₂ tiene una mayor absorción, pero es aún mayor la absorción al tener ambas películas, la configuración que se utilizó para las CSSCs. Para la película con NPs de Au la absorción aumenta considerablemente. Por lo tanto, es posible generar carga en el TiO₂ a partir de la fuente de luz verde, entonces concluimos que el voltaje y la corriente es menor para la celda con NPs de Au debido a que están actuando como centros de recombinación.

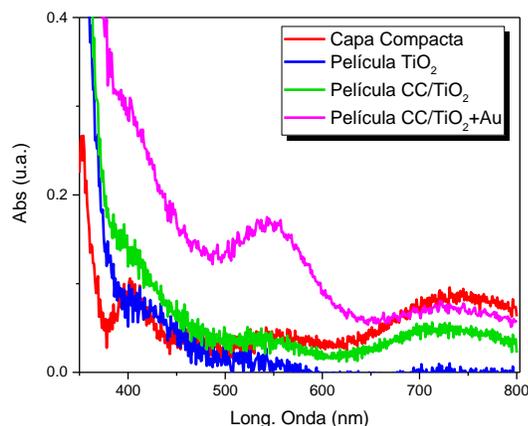


Figura 24: Gráfica de espectros de absorción de película de capa compacta por rocío pirolítico de TiO₂ (rojo), Película TiO₂ mesoporoso (azul), Película de TiO₂ con capa compacta por rocío pirolítico (verde) y película de TiO₂+Au con capa compacta de TiO₂ por rocío pirolítico (rosa). Utilizando un vidrio FTO limpio como línea base.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

La figura 25 a) muestra el comportamiento del voltaje en la celda con y sin NPs de Au junto con los cambios en el pico del plasmón, pero ahora para la celda iluminada con luz UV de 0.5 mW. Seguimos observando una densidad de carga mayor en las NPs cuando estas están iluminadas, incluso cuando la luz UV es apagada debido a que toma poco más de 40 minutos en llegar al estado estacionario. El voltaje se mantiene estable pero el tiempo que toma en regresar a su estado estacionario es mayor para la celda de referencia cuando la iluminación es apagada, por lo que las NPs de Au ayudan a un rápido regreso al estado estacionario (recombinación). El voltaje es mayor para la celda de referencia y con mayor estabilidad. El movimiento en el pico del plasmón tan corto lo atribuimos a la baja potencia utilizada. La figura 25 b) muestra una corriente mayor y en crecimiento para la celda de referencia, los picos de absorción no llegan a un estado estacionario, además de que el cambio es menor a 1 nm, debido a la baja intensidad de la luz, por lo que la densidad de carga es muy pequeña y aun así la corriente es menor, con esto se corrobora una vez más la recombinación causada por las NPs de Au en la CSSC.

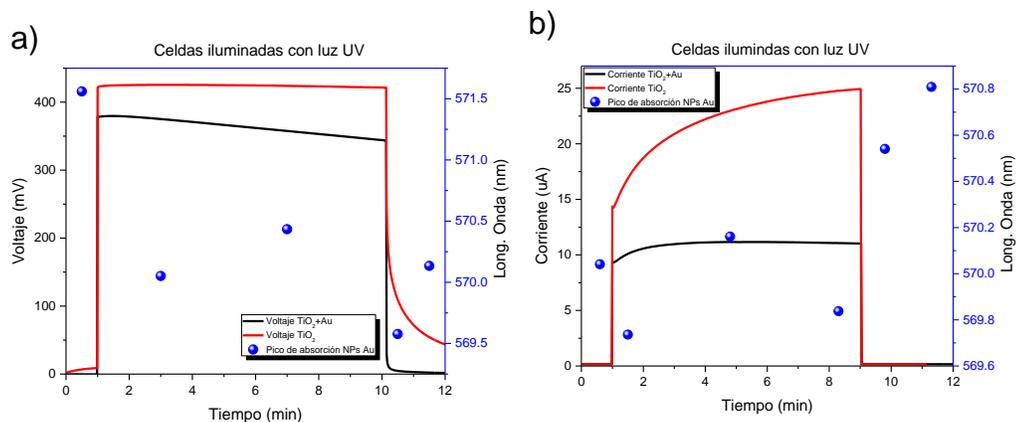


Figura 25: a) Gráfica de posición del pico de plasmón y voltaje Vs Tiempo y referencia, b) Gráfica de posición del pico de plasmón y corriente Vs Tiempo y referencia, ambas iluminadas con luz UV con 0.5 mW de potencia.

Capítulo 4. Resultados y Discusiones

Ahora bien, en la figura 26 a) se presentan el promedio de la corriente para la celda con NPs de Au y la celda de referencia con diferentes intensidades de iluminación, para una iluminación con luz de 532 nm. En la cual podemos ver que el cambio en la corriente sigue la misma tendencia para ambas celdas conforme se aumenta la intensidad de luz incidente. En la figura 26 b) podemos ver que el voltaje sigue el mismo comportamiento en la celda con NPs de Au y la celda de referencia. Ambas gráficas en escala logarítmica muestran que la corriente y el voltaje de la CSSC siguen el mismo comportamiento y que aumentan con la intensidad de iluminación. Algo que cabe destacar es que el voltaje, así como la corriente son siempre mayores para la celda de referencia.

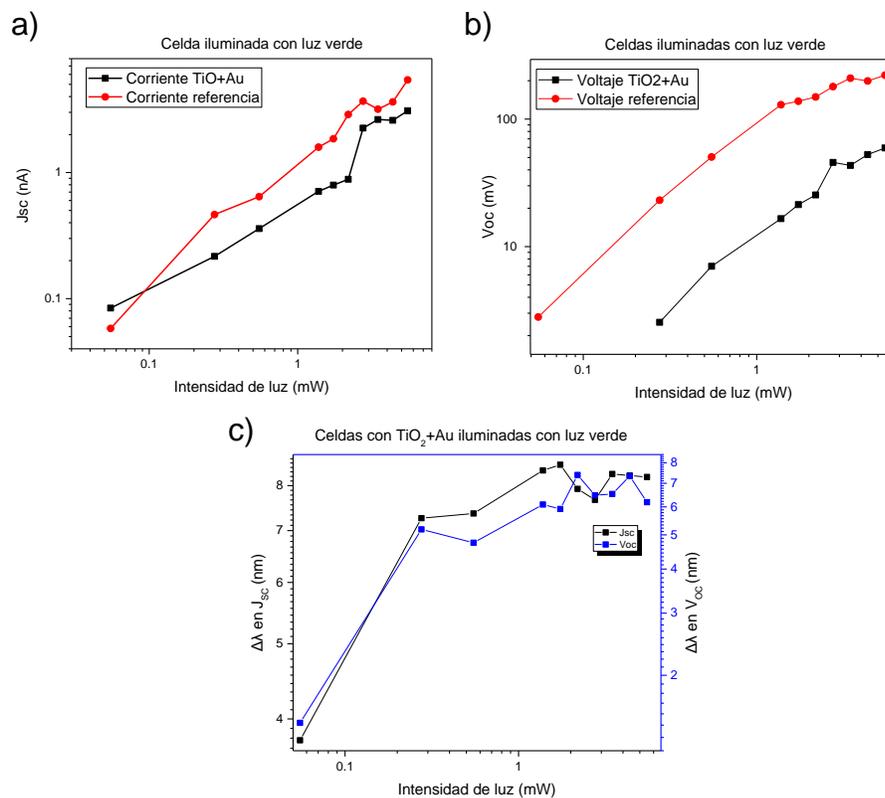


Figura 26: a) Gráfica de corriente Vs intensidad de luz de celda con NPs de Au y referencia, b) Gráfica de corriente Vs intensidad de luz de celda con NPs de Au y referencia, ambas iluminadas con láser verde de 530 nm, c) Gráfica del cambio inmediato en la longitud de onda de oscuridad a iluminación en corriente y voltaje con respecto a la intensidad de luz incidente.



Capítulo 4. Resultados y Discusiones

En la figura 26 c) tenemos el cambio en el pico del plasmón ($\Delta\lambda$) cuando la CSSC es iluminada con luz de 532 nm a diferentes intensidades. En la figura 26 c) es posible observar que existe un mayor desplazamiento en la longitud de onda del pico de plasmón, cuando se mide la variación en la corriente, en contraste que cuando se mide la variación en voltaje. Sin embargo, ambas curvas siguen el mismo comportamiento con la intensidad de iluminación, y al llegar a altas intensidades el sistema es saturado por lo que no responde a un cambio mayor. Las mediciones de V_{oc} y J_{sc} en función de la intensidad de iluminación no fue posible de realizar con luz de 335 nm debido a que el desplazamiento del pico de plasmón es muy pequeño a bajas intensidades de iluminación e inestable a altas intensidades.

Capítulo 5: Conclusiones

Se fabricaron CSSCs sin colorantes con NPs de Au en el electrodo activo y se verificó su reproducibilidad.

Por primera vez, se diseñó y se armó un sistema de medición para determinar los corrimientos del pico de plasmón en CSSCs plasmónicas, en condiciones de trabajo.

Ocurre una degradación de NPs de Au en la DSSC al utilizar el electrolito de I^-/I_3^- . De aquí que se optó por utilizar otra solución electrolítica menos agresiva. Se hicieron pruebas con par redox base Cobalto y Cobre. De estos últimos el electrolito base Cobalto presentó cambios más notorios en la posición del pico del plasmón, por lo que se utilizó dicha solución para los experimentos.

Se observó en todas las celdas un cambio en el pico del plasmón del Au al momento de hacer espectroscopía de UV-Vis en celdas, tanto en oscuridad como en iluminación. Esto se relacionó con un efecto de carga y descarga de las nanopartículas de Au cuando se encuentran inmersas en la solución electrolítica (D. Scanlon, Peljo, Méndez, & Smirnova, 2015). Según Scanlon y otros, este efecto de carga y descarga está asociado con un equilibrio entre los niveles de Fermi de las nanopartículas y el de la solución electrolítica en las cuales se encuentran inmersas. Si el nivel de Fermi de las NPs es mayor que el del par redox, estas le transfieren electrones a la solución, es decir, se descargan; en cambio si el nivel de fermi de las NPs es menor que el del par redox, entonces las NPs reciben carga de la solución en la cual están inmersas, esto hace que las NPs se carguen.

Capítulo 5: Conclusiones

Se caracterizaron las CSSCs plasmónicas y de referencia (sin colorante ambas) por medio de mediciones de corriente y voltaje en función del tiempo y bajo iluminación de 355 y 530 nm.

Hay una disminución considerable en el voltaje de la celda al incorporarle NPs de Au en la matriz del TiO_2 , esto se debe al proceso de transferencia de carga entre las NPs de Au y la solución electrolítica, proceso conocido como recombinación.

Se corroboró la carga y descarga de las NPs de Au, además fue posible cuantificar teóricamente la contribución esperada al aumento en el voltaje de circuito abierto de las NPs de Au en la DSSC, proceso conocido como photocharging. Sin embargo, debido a la recombinación en la interfaz NPs Au/electrolito, la contribución total de las NPs de Au en la CSSC fue una disminución en los voltajes y corrientes respecto a las celdas de referencia.

Entonces la disminución en el Voltaje se atribuye a que las NPs de Au actúan como un sitio de recombinación entre la interfaz NPs de Au/Electrolito. Por lo que el efecto photocharging no contribuye a un aumento en el voltaje como se ha reportado para celdas con I^-/I_3^- . Esto por la gran recombinación que existe dentro de la DSSC.

Se redujo la recombinación existente entre la interfaz del FTO/electrolito al incorporar una capa compacta por rocío pirolítico de TiO_2 , aumentando así el fotovoltaje de la celda. De esta manera, se observó la disminución real del voltaje de la celda debido a la recombinación por la NPs de Au.

Al iluminar la CSSC con luz monocromática de 355 nm, el desplazamiento en el pico del plasmón no varía significativamente a bajas intensidades de iluminación. Sin embargo, para altas intensidades las señales, el pico de plasmón como de voltaje y corriente, son inestables debido a una saturación del sistema por limitación iónica del par redox.

Capítulo 5: Conclusiones

Al iluminar la CSSC con luz monocromática de 535 nm, el fotovoltaje de la celda y la fotocorriente dependen de la intensidad de luz incidente siguiendo una ley de potencias (gráficas con escalas logarítmicas dobles, ver figura 26). Además, presentaron un corrimiento del pico de plasmón mayor (~4 nm) y más estable (significativo), también para las corrientes y voltajes, en comparación con las mediciones utilizando luz monocromática de 355 nm.

En todos los casos el voltaje de circuito abierto de las CSSCs fue el parámetro mayormente afectado por la presencia de las NPs de Au en las CSSC. También es importante mencionar que para observar un aumento de 40 mV (valor reportado por Kamat y colaboradores en 2010) es necesario un cambio en el pico de plasmón de alrededor de 120 nm. Valor que, de acuerdo con nuestros resultados, corresponde a un aumento del 40% en su densidad de carga electrónica. Con esto se comprobó que nuestra hipótesis es correcta, existe una disminución en la eficiencia de las CSSCs al incorporar NPs de Au desnudas en el electrodo activo.

Se demostró que el TiO₂ comienza a absorber luz alrededor de 550 nm, además de que la implementación de una capa compacta de TiO₂ aumenta la absorción en todo el espectro.

Bibliografía

- Ananthakumar, S., Ramkumar, J., & Babu, S. M. (2016). Semiconductor nanoparticles sensitized TiO₂ nanotubes for high efficiency solar cell devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *57*, 1307–1321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.129>
- Anta, J. A., Idígoras, J., Guillén, E., Villanueva-Cab, J., Mandujano-Ramírez, H. J., Oskam, G., ... Palomares, E. (2012). Continuity Equation for the Simulation of the Current-Voltage Curve and the Time-Dependent Properties in Dye-Sensitized Solar Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *14*, 10285–10299. <https://doi.org/10.1680/jmacr.18.00057>
- Bogireddy, N. K. R., Pal, U., Gomez, L. M., & Agarwal, V. (2018). Size controlled green synthesis of gold nanoparticles using Coffea arabica seed extract and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction. *RSC Advances*, *8*(44), 24819–24826. <https://doi.org/10.1039/c8ra04332a>
- Cameron, P. J., & Peter, L. M. (2005). How Does Back-Reaction at the Conducting Glass Substrate Influence the Dynamic Photovoltage Response of Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells? *Journal of Physical Chemistry B*, *109*, 7392–7398. <https://doi.org/10.1021/jp0407270>
- César, P., Vela, C., & Rangel, E. R. (2012). *Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural Electrochemical process in solar cells sensibilized with a natural dye*. 3–10.
- Choi, H., Chen, W. T., & Kamat, P. V. (2012). Know thy nano neighbor. Plasmonic versus electron charging effects of metal nanoparticles in dye-sensitized solar cells. *ACS Nano*, *6*(5), 4418–4427. <https://doi.org/10.1021/nn301137r>
- Chou, C. S., Yang, R. Y., Yeh, C. K., & Lin, Y. J. (2009). Preparation of TiO₂ /Nano-metal

- composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Powder Technology*, 194(1–2), 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.03.039>
- Deepa, K. G., Lekha, P., & Sindhu, S. (2012). Efficiency enhancement in DSSC using metal nanoparticles: A size dependent study. *Solar Energy*, 86(1), 326–330. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.10.007>
- Feldt, S. M., Gibson, E. A., Gabrielsson, E., Sun, L., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2010). Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(46), 16714–16724. <https://doi.org/10.1021/ja1088869>
- Fink, J. K. (2017). *Fuel Cells, Solar panels and storage devices: Materials and methods* (W.-S. and scrivener P. Scri, ed.). <https://doi.org/10.1002/9781119480143>
- Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., & Paine, D. C. (2007). Transparent conducting oxides for photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(3), 242–247. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>
- Frank, D., P. Y., S., & Rustum, R. (1968). Pressure-Temperature Studies of Anatasa, Brookita, Rutilo and TiO₂-II. *The American Mineralogist*, 53(11–12), 1929–1939.
- Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75, 153–168. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>
- Gou, K., Li, M., Fang, X., Liu, X., Zhu, Y., Hu, Z., & Zhao, X. (2013). Enhanced Properties of Dye-Sensitized Solar Cells by Surface Plasmon Resonance of Ag Nanowires core-shell structure in TiO₂ films. *Materials Chemistry A*, 1(207890), 7229–7234. <https://doi.org/10.1039/C3TA10495H>
- Gra, M. (2009). Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1788–1798. <https://doi.org/10.1021/ar900141y> CCC:
- Hamann, T. W. (2012). The end of iodide? Cobalt complex redox shuttles in DSSCs. *The Royal Society of Chemistry*, 41, 3111–3115. <https://doi.org/10.1039/c2dt12362b>
- Hart, J. N., Menzies, D., Cheng, Y., Simon, G. P., & Spiccia, L. (2006). TiO₂ sol – gel blocking

- layers for dye-sensitized solar cells. *Elsevier*, 9, 622–626.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.052>
- Hersch, P., & Zweibel, K. (1982). *Basic Photovoltaic Principles and Methods*.
<https://doi.org/10.2172/5191389>
- Hollerith, C., Wernicke, D., Bühler, M., Feilitzsch, F. V., Huber, M., Höhne, J., ... Westphal, W. (2004). Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 520(1–3), 606–609.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.11.327>
- Jakob, M., Levanon, H., & Kamat, P. V. (2003). Charge Distribution Between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. *American Chemical Society*, 3(3), 353–358. <https://doi.org/10.1021/nl0340071>
- Jun, H. K., Careem, M. A., & Arof, A. K. (2016). Plasmonic Effects of Quantum Size Gold Nanoparticles on Dye-sensitized Solar Cell. *Materials Today: Proceedings*, 3(Icfmd 2015), S73–S79. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.010>
- Kalyanasundaram, E. K., Bertoz, M., Bisquert, J., Angelis, F. De, Desilvestro, H., Fabregat-santiago, F., ... Yum, J. (2010). *DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS* (H. Girault, ed.). New York: CCR Press Taylor & Francis Group.
- Kim, H. J., Jeon, J. D., Kim, D. Y., Lee, J. J., & Kwak, S. Y. (2012). Improved performance of dye-sensitized solar cells with compact TiO₂ blocking layer prepared using low-temperature reactive ICP-assisted DC magnetron sputtering. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1807–1812. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.04.008>
- Kitai, A. (2011). *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction* (1 edition). <https://doi.org/10.1002/9781119974543>
- Lim, S. H., Mar, W., Matheu, P., Derkacs, D., Yu, E. T., Lim, S. H., ... Yu, E. T. (2012). Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 101(104309). <https://doi.org/10.1063/1.2733649>

Bibliografía

- Lukáč, J., Klementová, M., Bezdička, P., Bakardjieva, S., Šubrt, J., Szatmáry, L., ... Jirkovský, J. (2007). Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(1–2), 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.01.014>
- Martin Gago, J. a. (2003). La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas. In J. M. Almella (Ed.), *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones* (pp. 519–540). Madrid.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., ... Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), 242–247. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>
- McCreery, R. L. (2000). *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* (D. W. N, ed.). New York.
- Míreles, E. N. A., Vela, P. C. C., Hernández, J. L., Peña, E. M., Rangel, E. R., García, J. A. R., & Bocanegra, C. A. H. (2014). *Ingeniería bioinspirada*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3926/oms.235> ©
- Nahm, C., Choi, H., Kim, J., Jung, D. R., Kim, C., Moon, J., ... Park, B. (2011). The effects of 100 nm-diameter Au nanoparticles on dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 99(25). <https://doi.org/10.1063/1.3671087>
- Newell, J. (2010). *Ciencia de Materiales: aplicaciones en Ingeniería* (Primera). Cd de México: Alfaomega.
- Noginov, M. A., Zhu, G., Drachev, V. P., & Shalaev, V. . (2007). Surface plasmons and gain media. In V. . Shalaev & S. Kawata (Eds.), *Nanophotonics with surface plasmons* (Vol. 0018, pp. 141–169). [https://doi.org/10.1016/S1871-0018\(06\)02005-X](https://doi.org/10.1016/S1871-0018(06)02005-X)
- Palomares, E., Clifford, J. N., Haque, S. A., Lutz, T., & Durrant, J. R. (2003). *Control of Charge Recombination Dynamics in Dye Sensitized Solar Cells by the Use of Conformally Deposited Metal Oxide Blocking Layers*. (11), 475–482.
- Parente, M., Sheikholeslami, S., Naik, G. V., Dionne, J. A., & Baldi, A. (2018). Equilibration

Bibliografía

- of Photogenerated Charge Carriers in Plasmonic Core@Shell Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(41), 23631–23638. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05003>
- Pérez, R. M. (2007). *DESARROLLO DE CELDAS SOLARES PROTOTIPO DE CdTe CON CdS PROCESADO POR BAÑO QUÍMICO* (Instituto Politécnico Nacional). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/333>
- S.M. Sze Kwok K. Ng. (2006). *Physics of Semiconductor Devices*. <https://doi.org/10.1002/0470068329>
- Scanlon, M. D., Peljo, P., Méndez, M. A., Smirnov, E., & Girault, H. H. (2015). Charging and discharging at the nanoscale: Fermi level equilibration of metallic nanoparticles. *Chemical Science*, 6(5), 2705–2720. <https://doi.org/10.1039/c5sc00461f>
- Schaadt, D. M., Feng, B., Yu, E. T., Schaadt, D. M., Feng, B., & Yu, E. T. (2005). Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 86(063106). <https://doi.org/10.1063/1.1855423>
- Selopal, G. S., Wu, H., Lu, J., Chang, Y., Wang, M., Vomiero, A., ... Diao, E. W. (2016). Metal-free organic dyes for TiO₂ and ZnO dye-sensitized solar cells. *Nature*, 6(18756), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep18756>
- Villanueva-Cab, J., Montañó-Priede, J. L., & Pal, U. (2016). Effects of Plasmonic Nanoparticle Incorporation on Electrodynamics and Photovoltaic Performance of Dye Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(19), 10129–10136. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01053>
- Villanueva-Cab, J., Olalde-Velasco, P., Romero-Contreras, A., Zhuo, Z., Pan, F., Rodil, S. E., ... Pal, U. (2018). Photocharging and Band Gap Narrowing Effects on the Performance of Plasmonic Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells [Research-article]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(37), 31374–31383. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10063>
- Warren, S. C., Walker, D. A., & Grzybowski, B. A. (2012). Plasmoelectronics: Coupling plasmonic excitation with electron flow. *Langmuir*, 28(24), 9093–9102. <https://doi.org/10.1021/la300377j>

- Wen, C., Ishikawa, K., Kishima, M., & Yamada, K. (2000). Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO thin films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, *61*, 339–351.
- Wu, J.-L., Chen, F.-C., Hsiao, Y.-S., Hsiao, Y.-S., Chen, P., Kuo, C.-H., ... Hsu, C.-S. (2011). Surface Plasmonic Effects of Metallic Nanoparticles on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Nano*, *5*(2), 959–967. <https://doi.org/10.1021/nn102295p>
- Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., ... Grätzel, and M. (2011). Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)–Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Ekklesiastikos Pharos*, *334*(4), 629–634. <https://doi.org/10.1126/science.1209688>
- Yu, J. C., Wang, X., & Fu, X. (2004). Pore-Wall Chemistry and Photocatalytic Activity of Mesoporous Titania Molecular Sieve Films. *Chemistry of Materials*, *16*(8), 1523–1530. <https://doi.org/10.1021/cm049955x>
- Zhang, H., & Banfield, J. F. (1999). New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles. *American Mineralogist*, *84*(4), 528–535. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0406>

Anexo1

1. Participación con poster titulado “Evaluando la estabilidad y cinética de recombinación en celdas solares sensibilizadas con tintes al incorporar nanopartículas de Au en el electrodo fotoactivo”, en el LXI Congreso Nacional de Física, Puebla, Puebla, del 7 al 12 de octubre de 2018.
2. Participación con sesión simultánea con el título “Quantifying charge transfer at TiO_2 -Au-Electrolyte interfaces in Au Nanoparticles incorporated Dye Sensitized Solar Cells”, en el Segundo Congreso Internacional “Luz, Ciencia y Arte” (II-CILCA), del 13 al 17 de mayo del 2019 en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la BUAP, Puebla, Pue. (Sesión simultánea S3-1Y del martes 14 de mayo).
3. Contribución con sesión simultánea titulada “Plasmon absorption peak shifts on Au nanoparticles incorporated dye sensitized solar cells”, en el RIAO-OPTILAS and MOPM 2019 (X Reunión Iberoamericana de Óptica, XIII Reunión Iberoamericana de Óptica, Láseres y Aplicaciones, and Mexican Optics and Photonics Meeting), Cancún, México, del 23 al 27 septiembre, 2019.
4. Curso corto titulado “Scanning Microscopies and the Nanoworld”, celebrado en el Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) del 14 al 15 de agosto de 2019.
5. Asesorías de manera oficial de la materia de Cálculo integral a alumnos de la licenciatura en Tecnologías ofertada por el CIICAp, durante el semestre de enero a junio de 2018.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS



Anexo 1

1.-



LA SOCIEDAD MEXICANA de FÍSICA

Agradece la asistencia y participación de:

Javier Sotelo Medina

Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



en el **LXI Congreso Nacional de Física**

Centro Cultural Universitario
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
del 7 al 12 de octubre de 2018

Dr. Darío Núñez Zúñiga
Presidente de la SMF

2.-

La Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
a través de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas,
otorga la presente:

CONSTANCIA

a: **Javier Sotelo Medina**

Por haber participado en el Segundo Congreso Internacional
"LUZ CIENCIA ARTE", celebrado en las sedes del II CILCA y en la
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.



Dr. Cruz Meneses Fabián
Presidente II-CILCA



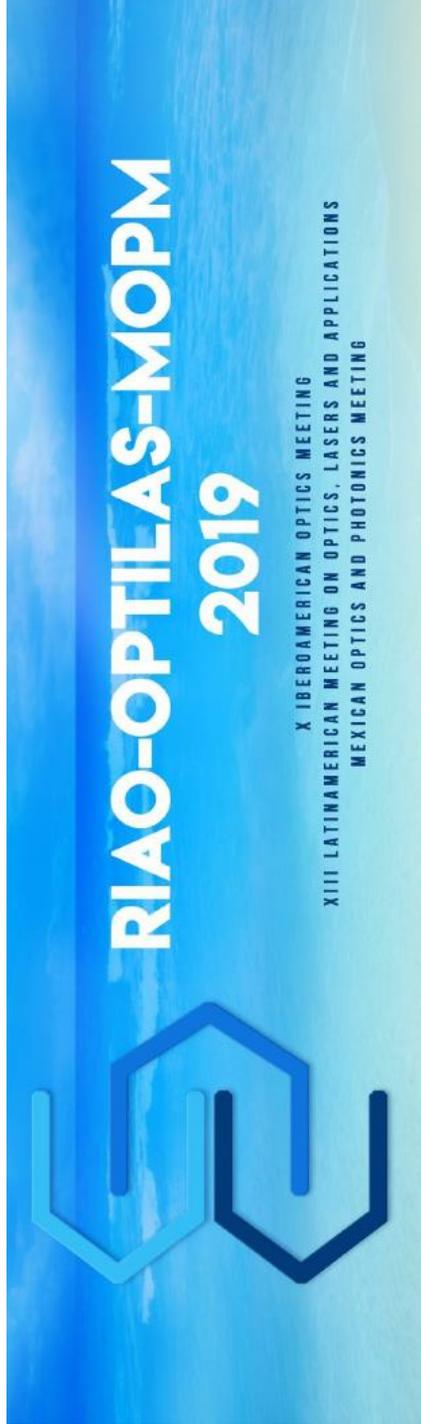
Dra. Martha Alicia Palomino Ovando
Directora de la FCFM-BUAP



BUAP



3.-



THE RED IBEROAMERICANA DE ÓPTICA AND ACADEMIA MEXICANA DE ÓPTICA

RIAO

Grant the present Diploma to:

JAVIER SOTELO-MEDINA, ADALBERTO ALEJO-MOLINA, JULIO VILLANUEVA-CAB

FOR THE WORK PRESENTED:

PLASMON ABSORPTION PEAK SHIFTS ON Au NANOPARTICLES INCORPORATED DYE SENSITIZED SOLAR CELLS.

September 23 - 27, Cancún, México

EFRAÍN SOLARTE R.
RED IBEROAMERICANA DE ÓPTICA / PRESIDENT

JOSUÉ ÁLVAREZ BORREGO
ACADEMIA MEXICANA DE ÓPTICA / PRESIDENT
RIAO-OPTILAS-MOPM 2019 / GENERAL CHAIR

4.-



BUAP



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Física**

Otorga la presente

CONSTANCIA

a: **Javier Sotelo Medina**

Por su asistencia en el *Curso Corto: "Scanning microscopies and the nanoworld"*, realizado los días miércoles 14 y jueves 15 de agosto de 2019, en el Auditorio del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla, ~~del 14~~ de Agosto de 2019




Dra. Ma. Eugenia Mendoza Alvarado
Directora
Instituto de Física, BUAP


Dra. Ana Lilia González Ronquillo
Secretaría de Investigación
Instituto de Física, BUAP


Dr. Luca Gavioli
Universidad Católica de Brescia, Italia

5.-



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Presidencia del Consejo Directivo



Licenciatura en Tecnología con Áreas Terminales en: Física Aplicada y Electrónica

A QUIEN CORRESPONDA:

El que suscribe, **Dr. Alejandro Ramírez Solís**, Presidente del Consejo Directivo del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos:

HACE CONSTAR

Que el **Mtro. Javier Sotelo Medina** impartió tutorías bajo la figura de asesor de la materia **Cálculo Integral** durante el **semestre enero – junio 2018**, con una duración de **10 hrs/sem/mes**, correspondiente al 3° semestre de la **Licenciatura en Tecnología con Áreas Terminales en: Física Aplicada y Electrónica**, programa educativo adscrito al Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas y que opera en el Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

Se extiende la presente constancia, para los fines legales a que haya lugar en la ciudad de Cuernavaca, Morelos a los veintidós días del mes de junio del año dos mil dieciocho.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia



DR. ALEJANDRO RAMÍREZ SOLÍS
Presidente del Consejo Directivo

