

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**DESARROLLO DE CELDAS SOLARES DE TiO_2
SENSIBILIZADAS CON COLORANTE DE RUTENIO
N-719 Y SU ESCALAMIENTO A MÓDULOS
FOTOVOLTAICOS**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS CON OPCIÓN
TERMINAL EN TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

SERGIO VELÁZQUEZ MARTÍNEZ

ASESOR INTERNO: DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ

ASESOR EXTERNO: DR. ANTONIO ESTEBAN JIMÉNEZ GONZÁLEZ

SINODALES: DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS

DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ

DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO

DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. JOSE GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

CUERNAVACA MOR.

DICIEMBRE 2018

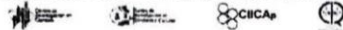


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, a 20 de agosto de 2018.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DE POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS “DESARROLLO DE CELDAS SOLARES DE TiO_2 SENSIBILIZADAS CON COLORANTE DE RUTENIO N-719 Y SU ESCALAMIENTO A MÓDULOS FOTOVOLTAICOS” que presenta el alumno SERGIO VELÁZQUEZ MARTÍNEZ, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ	APROBADO	
DR. ALBERTO ARMANDO ÁLVAREZ GALLEGOS	Aprobado	
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ	A probado	
DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO	Aprobado.	
DR. ANTONIO ESTEBAN JIMÉNEZ GONZÁLEZ	Aprobado	
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ	APROBADO	

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.

RESUMEN

Un módulo fotovoltaico está compuesto por un arreglo serie-paralelo de celdas solares, las cuales, por medio del efecto fotovoltaico, son capaces de convertir la luz solar en energía eléctrica. Durante este proyecto de tesis se trabajó en el desarrollo y fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cells*) para posteriormente implementar su escalamiento a módulos solares de área activa variada (1, 2, 8 y 28 cm²). Las celdas solares DSSC son una tecnología con costos de generación relativamente bajos gracias a la alta disponibilidad de materiales y a procesos de fabricación de baja complejidad. El dispositivo se compone, principalmente, de una película mesoporosa del semiconductor tipo n nanoestructurado de TiO₂^m sensibilizado a la luz visible por medio de una molécula de colorante N-719, el cual, mediante la absorción de un fotón, promueve un electrón a su estado excitado y de allí lo transfiere a la banda de conducción del TiO₂^m. En este trabajo, para la estructura de la celda solar DSSC se empleó principalmente la configuración SnO₂:F/TiO₂^c/TiO₂^m/N-719/I⁻/I₃⁻/Pt/SnO₂:F. Gran parte de este trabajo se concentró en la síntesis y caracterización de la capa mesoporosa de TiO₂^m por lo que a detalle se estudiaron los parámetros de síntesis por medio de un método combinado sol-gel/solvotermal a una temperatura de 200 °C. Con el propósito de optimizar la eficiencia de conversión en las celdas DSSC, fue necesario correlacionar los parámetros de desempeño de la celda solar (V_{oc}, I_{sc}, FF y η%) con los parámetros de síntesis del TiO₂^m, esto es, tanto con la concentración del HCl como la del H₂O utilizados durante del proceso de hidrolisis del reactivo precursor isopropóxido de titanio. Al variar la concentración del HCl en la síntesis TiO₂^m por medio del proceso solvotermal, se obtuvo un polvo blanco de nanopartículas de TiO₂^m con morfología esférica cuyo diámetro de partícula varía de 2 a 7 micras. Con microscopia electrónica de alta resolución y difracción de rayos-X se encuentra que las esferas están compuestas de nanocristales de TiO₂^m con fase cristalina

anatasa cuyo diámetro de cristal varía de 8 a 13 nm. Por otro lado, la optimización en la concentración de H₂O permitió un decremento del tamaño de cristal del TiO₂^m, y, en consecuencia, un incremento en el área superficial y en el valor de la banda prohibida del TiO₂^m. El incremento en el área superficial permitió aumentar el número de puntos de contacto entre el TiO₂^m y el colorante de la celda DSSC y esto se reflejó positivamente en el desempeño de la celda solar.

El depósito de las películas de TiO₂^m se realizó por medio de la técnica de serigrafía (*screen printing*) con un subsecuente tratamiento térmico en aire a 530 °C. Aquí se estudió el efecto de espesor en función del número de depósitos. Posteriormente, se sensibilizó la capa mesoporosa de TiO₂^m con un colorante a base de complejos de rutenio (N-719) y se ensamblaron las celdas solares y módulos fotovoltaicos con cuatro y siete celdas solares DSSC conectadas en paralelo y dos conectadas en serie. Se unió el electrodo activo con el contraelectrodo, colocando un espaciador de polímero Surlyn® entre ellos, el cual sello mediante un tratamiento térmico a 215 °C. A través del análisis de su curva corriente-voltaje obtenidas a una irradiancia de 1000 W/m² se determinaron la corriente de corto circuito (I_{SC}), el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión ($\eta\%$) tanto para las celdas DSSC como para los mini-módulos fotovoltaicos desarrollados. Para ambos sistemas, celdas y mini-módulos fotovoltaicos, se obtuvieron eficiencias de conversión $\eta\%$ cercanos al 5% y 0.5%, respectivamente.

ABSTRACT

A photovoltaic module is composed of a series-parallel set of solar cells, which, by means of the photovoltaic effect, can convert sunlight into electrical energy. During this thesis project was work on the development and manufacture of solar cells sensitized with DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) dye to later implement its scaling to solar modules of varied active area (1, 2, 8 and 28 cm²). DSSC are a technology with relatively low generation costs due to the high availability of materials and low complexity manufacturing processes. The device is composed mainly of a mesoporous nano-structured layer of semiconductor N type of TiO₂^m, sensitized by means of a molecule of dye N-719, which by means of the absorption of a photon, promotes an electron to its excited state and from there it is transferred to the conduction band of the TiO₂^m. In this work, for the structure of the DSSC, the SnO₂ configuration was mainly used: F / TiO₂^c / TiO₂^m / N-719 / I⁻ / I³⁻ / Pt / SnO₂: F. This work concentrated on the synthesis and characterization of the mesoporous TiO₂^m layer, so in detail the synthesis parameters were studied by means of a combined sol-gel / solvothermal method at a temperature of 200 °C. To optimize the conversion efficiency in the DSSC, it was necessary to correlate the performance parameters of the solar cell (V_{oc}, I_{sc}, FF and η%) with the synthesis parameters of the TiO₂^m, that is, the concentration of HCl as the H₂O used during the hydrolysis process of the precursor reagent titanium isopropoxide. By varying the concentration of HCl in the TiO₂^m synthesis by means of the solvothermal process, a white powder of TiO₂^m nanoparticles with spherical morphology was obtained, by means of the FE-SEM analysis and X-ray diffraction it is found that the spheres are composed of nanocrystals of TiO₂^m with anatase crystalline phase whose crystal diameter varies from 8 to 13 nm. On the other hand, optimizing the H₂O concentration enabled a decrease in the crystallite size of TiO₂^m and increases in the surface area and the energy gap of the forbidden band of TiO₂^m. The enlarged surface area

enabled an increase in the number of contact points between TiO_2^m and the dye of a DSSC, resulting in a better solar cell performance. The deposition of the TiO_2^m films was carried out by means of the screen printing technique with a subsequent thermal treatment in air at 530 °C. Subsequently, the mesoporous layer of TiO_2^m was sensitized with a colorant based on ruthenium complexes (N-719) and assembled the solar cells and photovoltaic modules were in parallel or series connection the electrode was joined to the counter electrode, placing a Surlyn® polymer spacer between them, which seal by a heat treatment at 215 °C. Through the analysis of its current-voltage curve obtained at an irradiance of 1000 W / m², the short circuit current (I_{SC}), the open circuit voltage (V_{OC}), the filling factor (FF) and the efficiency of conversion ($\eta\%$) both for the DSSC and for the developed photovoltaic mini-modules. For both systems, cells and mini-photovoltaic modules, conversion efficiencies $\eta\%$ close to 5% and 0.5% were obtained, respectively.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, por la oportunidad brindada para la realización de mis estudios de doctorado, así como la formación de excelencia que he recibido dentro de sus aulas y laboratorios, y todo apoyo que obtuve durante este trabajo de tesis.

Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo a través del uso de sus instalaciones y todas las facilidades brindadas.

Agradezco de manera especial a la Doctora Susana Silva Martínez por todo su apoyo, tiempo, dedicación y paciencia empleados como tutora de este trabajo de tesis, así como por sus conocimientos compartidos, consejos, recomendaciones y amistad brindada.

Agradezco de manera especial al Dr. Antonio E. Jiménez González por el apoyo brindado durante todo este trabajo, por su tiempo en la realización de este proyecto, así como por sus enseñanzas, consejos y asesoría.

Al Dr. Carlos A. Pineda Arellano por su apoyo en la metodología de síntesis de dióxido de titanio, así como por orientar, revisar y comentar este trabajo de tesis, además de sus consejos y amistad.

A los Doctores: Alberto Armando Álvarez Gallegos, Armando Huicochea Rodríguez, José Alfredo Hernández Pérez, José Gonzalo González Rodríguez por formar parte de mi comité tutorial, así como por su dedicación y tiempo empleados para revisar y comentar este trabajo de tesis.

Al Ing. Rogelio Moran Elvira por su apoyo técnico en mediciones de microscopía de barrido de electrones FE-SEM, así como por los consejos, enseñanzas, experiencia compartida y amistad.

A la M. en C. Ma. Luisa Ramón García por los análisis de XRD realizados en películas de TiO_2 .

Al Dr. Mario A. Sánchez García por su colaboración al principio y a lo largo de este trabajo.

De manera especial agradezco Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios de Doctorado con número de CVU 427739.

A los proyectos SENER-CONACYT: a) Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), 2074560 en su Proyecto Estratégico 27, titulado “Desarrollo y fabricación de módulos de celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorante (DSC) y puntos cuánticos (QDs), y de orgánicas fotovoltaicas (OPVs)” y b) “Alianzas Estratégicas para la Sustentabilidad Energética” 2018-2 proyecto B-S-69369 por su apoyo financiero durante la realización de la fase experimental de este trabajo de tesis.

DEDICATORIA

A mi madre Rosalinda Martínez González por su apoyo brindado en todos los momentos tanto alegres como difíciles, consejos, amistad, educación, así como una cantidad innumerable de razones las cuales me han llevado a convertirme en la persona que ahora soy, ser alguien en la vida se debe a ti mama.

A mi hermano mayor Joel Velázquez M., gracias por todo el apoyo recibido, así como consejos a lo largo de la vida, por ayudarme siempre y crecer conmigo.

A mi hermana menor Magnolia Velázquez M. por su amistad, comprensión, sentido del humor y manera peculiar de enfrentar las dificultades de la vida.

A mi hermano menor Augusto Velázquez M. el cual cada día madura un poco más, por los buenos momentos que hemos compartido, así como el apoyo que a su manera me brinda.

A mi hermano pequeño Samuel Velázquez M. por los buenos momentos de alegría que hemos compartido, así como su apoyo en diferentes desafíos que en conjunto hemos afrontado.

A mi sobrino Héctor R. Patiño Velázquez. por su cariño, travesuras, llantos y risas las cuales me recuerdan que la vida es más simple de lo que parece.

A mi nuevo sobrino del cual solo sabemos viene en camino.

A Ana Gabriela Gutiérrez Mata por el apoyo incondicional que me brindas en todo momento, por animarme, guiarme y darme paz para alcanzar mis metas, por alentarme a mejorar y emprender nuevos desafíos, por siempre entenderme y estar a mi lado. gracias por compartir tu vida junto a mí.

Muchas gracias Dios.

“En tiempos de cambio, quienes estén abiertos al aprendizaje se adueñarán del futuro, mientras que aquellos que creen saberlo todo estarán bien equipados para un mundo que ya no existe”

Eric Hoffer

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	V
ABSTRACT.....	VII
AGRADECIMIENTOS.....	IX
DEDICATORIA.....	XI
ÍNDICE GENERAL.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XXI
Capítulo I Introducción.....	1
1.1 Aspectos generales.....	1
1.2. Panorama energético y fuentes de energías actuales.....	2
1.3 El sol como fuente de energía.....	3
1.3.1 Energía solar concentrada.....	4
1.3.2 Tecnología fotovoltaica.....	4
1.4 Celdas solares sensibilizadas.....	5
1.5 Justificación y alcance.....	7
1.6 Objetivos.....	9
1.6.1. Objetivo General.....	9
1.6.2 Objetivos Específicos.....	9
Capítulo II Principios teóricos.....	11
2.1 Materiales semiconductores.....	11
2.1.1 Tipos de semiconductores.....	13
2.2 Unión p-n.....	17
2.3 Efecto fotovoltaico.....	18

2.4 Oxido semiconductor tipo n de dióxido de titanio	20
2.5 Caracterización de celdas solares.....	21
2.5.1 Circuito equivalente de una celda solar convencional	21
2.5.2 Masa de aire	23
2.5.3 Curva I-V.....	24
Capítulo III Metodología experimental y técnicas analíticas	27
3.1 Metodología experimental	27
3.1.1 Síntesis de la solución Sol-Gel de TiO_2^c y su depósito como película compacta	27
3.1.2 Síntesis de nanopartículas de TiO_2^m por el método sol-gel/solvotermal.....	30
3.1.3 Depósito de película mesoporosa TiO_2^m	30
3.1.4 Colorante de Rutenio N-719	32
3.1.5 Electrolito I^-/I_3^-	33
3.1.6 Película de Platino en el contra electrodo.....	34
3.1.7 Ensamble de una celda DSSC	35
3.2 Técnicas analíticas.....	36
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD).....	38
3.2.2 Sistema de medición de curvas I-V.....	39
Capítulo IV Resultados y discusión sobre la síntesis de TiO_2^m y su aplicación en celdas solares DSSC	41
4.1 Efecto de la temperatura en la síntesis del TiO_2^m durante el proceso solvotermal.....	41
4.2 Influencia del HCl como catalizador de la hidrólisis en la síntesis de nanopartículas de TiO_2^m	43

4.3 Influencia del H ₂ O durante el proceso de hidrólisis en la síntesis de nanopartículas de TiO ₂ ^m	52
4.4 Análisis comparativo del papel de la concentración de HCl y del H ₂ O en la síntesis del TiO ₂ ^m	55
4.5 Efecto del espesor de la película de TiO ₂ ^m en el desempeño de la celda DSSC	64
4.6 Efecto del número de tratamientos térmicos en el depósito de TiO ₂ ^m para su aplicación en celdas DSSC	66
4.7 Efecto de la concentración de isopropóxido de titanio como precursor de TiO ₂ ^m en los parámetros de la DSSC	67
4.8 Acerca de la metodología de preparación de esferas mesoporosas y de la eficiencia de conversión alcanzada	69
Capítulo V Escalamiento de celdas solares DSSC a mini-módulos fotovoltaicos	71
5.1 Mini-módulos fotovoltaicos en conexión en paralelo	71
5.2 Módulos fotovoltaicos en conexión en serie	73
5.3 Aplicación de una pista de plata como colector de electrones en mini-módulos de 2 cm ²	76
5.4 Mini-módulo fotovoltaico DSSC de siete celdas DSSC conectadas en paralelo	78
Capítulo VI Conclusiones y perspectivas	83
6.1 Conclusiones.....	83
6.2 Perspectivas.....	84
Bibliografía.....	87
Apéndice A	95
Anexo 1.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estimación de energía renovable en el consumo mundial final de energía para los años 2012, 2014, 2015 (REN21, 2017, 2016, 2014).....	2
Figura 1.2 Funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC)	7
Figura 2.1 Descripción de bandas de energía en materiales sólidos cristalinos	12
Figura 2.2 Representación de los niveles de energía en aislantes, semiconductores y conductores.....	13
Figura 2.3 Diagrama esquemático de la ubicación del nivel de Fermi de acuerdo con la distribución de Fermi-Dirac para un (a) semiconductor tipo n, un (b) semiconductor tipo p y para un (c) semiconductor intrínseco.....	16
Figura 2.4 Ejemplo esquemático de la unión p-n en materiales semiconductores y diagrama de bandas del mismo	18
Figura 2.5 Diagrama del efecto fotovoltaico en una unión p-n	19
Figura 2.6 Estructura cristalina del dióxido de Titanio: a) Brookita b) Rutilo y c) Anatasa (Moellmann et al., 2012).	21
Figura 2.7 Diagrama del circuito eléctrico equivalente de una celda solar..	22
Figura 2.8 Representación general de la curva I-V de una celda solar (Kumavat et al., 2017).....	24
Figura 3.1 Preparación de la solución precursora de isopropóxido de titanio.	28
Figura 3.2 Descripción del proceso de inmersión-emersión en una solución sol-gel	29
Figura 3.3 Fotografía del equipo de depósito de serigrafía	31
Figura 3.4 Fotografía de películas de TiO_2^m por el método de depósito de serigrafía.....	32
Figura 3.5 a) Fotografía de Películas de TiO_2^m después de proceso de tinción y b) molécula de colorante de Rutenio N-719.....	33

Figura 3.6 Fotografía de contra electrodos con película de platino.....	34
Figura 3.7 Ensamblado de la celda utilizando un polímero Surlyn.....	35
Figura 3. 8 Fotografía de celda solar ensamblada	36
Figura 3. 9 Diagrama de difracción en dos planos cristalinos	38
Figura 4. 1 Patrón de difracción de TiO_2^m sometido a diferentes temperaturas de tratamiento solvotermal.....	42
Figura 4. 2 Tamaño de cristal para las nanopartículas de TiO_2^m a diferentes temperaturas de Tratamiento Solvotermal (T. S.).....	43
Figura 4. 3 Patrones de difracción de rayos X de TiO_2^m mesoporoso en función del porcentaje de HCl a una temperatura de 200°C	44
Figura 4. 4 Patrones de difracción de rayos X de TiO_2^m mesoporoso en función del porcentaje de ácido preparados a una temperatura de 530 °C.....	45
Figura 4. 5 Imágenes de TiO_2^m (10,000 ampliaciones) sintetizados a diferentes concentraciones de HCl: a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5%, d) 2.0%, e) 2.5% y f) 3.0%.....	48
Figura 4. 6 Imágenes de TiO_2^m (50,000 ampliaciones) sintetizados a diferentes concentraciones de HCl: a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5%, d) 2.0%, e) 2.5% y f) 3.0%.....	49
Figura 4. 7 Patrón de difracción de TiO_2^m por medio del proceso solvotermal variando el contenido del H_2O de 1.9 a 4.9 v/v% a 200°C.....	52
Figura 4. 8 Patrón de difracción de las muestras preparadas por medio del proceso hidrotérmico a 200 °C y posteriormente tratadas a 530 ° variando el contenido de H_2O de 1.9 a 4.9 v/v%	53
Figura 4.9 Tamaño de cristal en función de la concentración de a) HCl y b) H_2O en el proceso solvotermal (200 °C,)	56
Figura 4.10 Comportamiento de banda prohibida del TiO_2^m en función de la concentración a) HCl y b) H_2O después del tratamiento térmico en aire a 530°C	58

Figura 4.11 Curva I-V de celdas DSSC cuyo semiconductor tipo n fue preparado a diferentes concentraciones de HCl como catalizador del proceso de hidrólisis.....	59
Figura 4.12 a) Comportamiento de la corriente de corto circuito J_{sc} y b) eficiencia de conversión como función de la de la concentración de HCl como catalizador de la hidrólisis.....	61
Figura 4.13 Curva I-V de celdas DSSC cuyo semiconductor tipo n fue preparado a diferentes concentraciones de H_2O y a una concentración de 2.5 ml de HCl como catalizador del proceso de hidrólisis.....	62
Figura 4.14 Eficiencia de conversión de energía para las nanopartículas de TiO_2^m en función de su espesor.....	65
Figura 4.15 a) Eficiencia de conversión de energía y b) densidad de corriente para las nanopartículas de TiO_2^m en función del número de tratamientos térmicos.....	67
Figura 4. 16 a) $\eta\%$, b) I_{sc} en función del contenido del precursor de las nanopartículas de TiO_2^m	69
Figura 5. 1. a) Modelo eléctrico genérico de una celda solar, b) Arreglo eléctrico propuesto para módulos solares conectados en paralelo.....	72
Figura 5. 2 Fotografía de módulos solares conectados en paralelo con un área activa de 8 cm^2	72
Figura 5. 3 Valores de desempeño y Curvas I-V de los módulos en paralelo con un área activa de 8 cm^2	73
Figura 5. 4 Circuito eléctrico propuesto para módulos solares conectados en serie.....	74
Figura 5. 5 a) Esquema de electrodo y contra electrodo de trabajo para un módulo en conexión serie b) Fotografías del electrodo y contra electrodo en conexión serie.....	74
Figura 5. 6 a) Valores de desempeño del módulo solar conectado en serie, b) Curva I-V del mismo módulo.....	75

Figura 5. 7 Fotografías de módulos solares DSSC de área activa de 2 cm ² con y sin pistas de plata	76
Figura 5. 8 Comparativa de curvas I-V de módulos solares DSSC con sus celdas conectadas en paralelo, área activa de 2 cm ² con y sin pistas de plata	77
Figura 5. 9 Esquema de módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm ² y pistas eléctricas de platino	78
Figura 5. 10 Esquema de dimensiones empleadas módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm ² y una fotografía de este	79
Figura 5. 11 Curva I-V de módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm ²	80
Figura 5.12 Resumen de resultados obtenidos de los módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm ² y fotografía del dispositivo antes mencionado	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Equipos analíticos utilizados en la caracterización de películas de TiO_2^m	37
Tabla 4.1 Diámetro promedio de cristal, tamaño de poro y área superficial de muestras de TiO_2^m preparadas en autoclave a 200 °C y a 530°C.	50
Tabla 4.2 Diámetro promedio de cristal, banda prohibida de energía, área superficial y tamaño de poro de muestras de TiO_2^m tratadas térmicamente en aire a 530°C en función de la concentración de H_2O	54
Tabla 4.3 Parámetros de desempeño de las DSSC del TiO_2^m sintetizado por medio del proceso sol-gel/solvotermal a diferentes concentraciones de HCl, a una concentración de $\text{H}_2\text{O} = 1.9$ ml y a 530°C de tratamiento en aire.	60
Tabla 4.4 Parámetros de las DSSC preparadas a partir de TiO_2^m sintetizado a diferentes contenidos de H_2O y una concentración de 2.5 v/v% de HCl como catalizador del proceso de hidrolisis y tratado a 530 °C en aire.	63
Tabla 4.5 Parámetros de las DSSCs preparadas a partir de TiO_2^m variando el espesor de la película	64
Tabla 4.6 Valores promedio de DSSC en función del número de tratamientos térmicos	66
Tabla 4.7 Valores promedio de DSSC en función en función de la concentración del precursor de TiO_2^m	68
Tabla 5.1 Valores de desempeño de los módulos DSSC de 4 celdas conectadas en paralelo y un área activa 2 cm^2	77

Capítulo I Introducción

1.1 Aspectos generales

El papel de la energía es vital para el bienestar humano y crucial para el crecimiento económico, y para todo proceso de fabricación que desarrolla la sociedad moderna. El consumo y la demanda de energía crece a nivel mundial conforme aumenta el crecimiento de la población y el desarrollo económico (Hosenuzzaman et al., 2015; Khan y Arsalan, 2016; Shahsavari y Akbari, 2018). Hoy en día, la sociedad cubre sus necesidades energéticas mayoritariamente a través de la quema de combustibles fósiles. Sin embargo, el uso excesivo de éstos para generar energía eléctrica causa serios problemas ambientales, como el cambio climático, el calentamiento global, la contaminación del aire, la lluvia ácida, entre otros (Sampaio et al., 2018). La generación de electricidad produce el 25% de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero (GEI). No obstante, en los países donde la mayoría de la generación de electricidad se produce mediante la combustión de carbón (por ejemplo, Polonia, Estonia, China, Australia, Sudáfrica), las emisiones de GEI son aún mayores (Diesendorf y Elliston, 2018). Por otro lado, la dependencia en los combustibles fósiles está ligada al inconveniente de ser un recurso limitado además de que se prevé que, debido a la alta demanda, las reservas de combustibles fósiles sólo alcancen unas cuantas décadas más (Khan y Arsalan, 2016). Bajo esta perspectiva, es necesario buscar tecnologías alternativas más limpias y económicas para la generación de energía eléctrica.

Dicha búsqueda ha originado el surgimiento de nuevas áreas de investigación, las cuales de manera imprescindible buscan encontrar una solución sustentable que contribuyan a satisfacer la creciente demanda energética. Dentro las alternativas viables destacan las energías renovables: la energía

solar, eólica, biomasa y geotérmica. Actualmente, en todo el mundo y a nivel de investigación, se realizan pruebas con estas diferentes tecnologías con el propósito de incrementar su eficiencia y disminuir sus costos de operación/producción.

1.2. Panorama energético y fuentes de energías actuales

Debido a la problemática relacionada con el consumo de hidrocarburos, las energías renovables con el paso de los años han comenzado a ganar cada vez más terreno en relación con el consumo de energía mundial. No obstante, a pesar de la nueva conciencia que ha adquirido el hombre ante el cuidado del medio ambiente, la tendencia del elevado consumo de combustibles fósiles nos hace suponer que este recurso seguirá siendo utilizado durante muchos años.

En la Figura 1.1 se ilustra el consumo energético mundial de los años 2012, al 2015. Se observa que las energías renovables contribuyen cada vez más al suministro de la energía total.

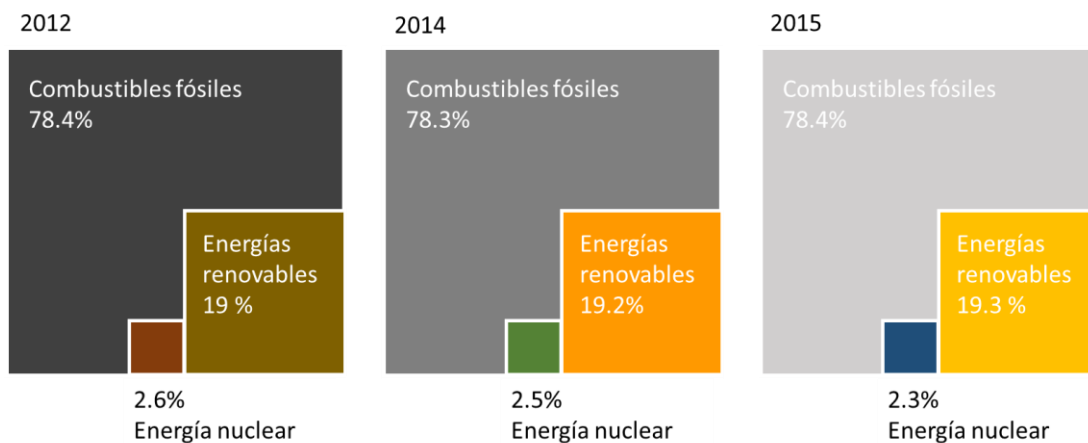


Figura 1.1 Estimación de energía renovable en el consumo mundial final de energía para los años 2012, 2014, 2015 (REN21, 2017, 2016, 2014)

Sin embargo, a pesar de los diferentes esfuerzos y la nueva conciencia que ha adquirido el hombre ante el cuidado del medio ambiente, la tendencia al elevado consumo de combustibles fósiles ha logrado mantenerse prácticamente sin cambio a pesar del incremento en el uso de las energías renovables.

De dicho análisis podemos concluir que aún dependemos en gran medida de los combustibles fósiles como fuente de energía primaria, donde la conversión a energía eléctrica se logra a través de la combustión de cualquiera de sus derivados (carbón, gas natural y petróleo). Es importante resaltar que, a nivel internacional, del año 2012 al 2015 ([REN21, 2017](#), [2016](#), [2014](#)), el uso de energía renovables se ha incrementado de 19 a 19.3%. Si bien puede parecer poco es un gran avance, tomando en cuenta que se trata del consumo total mundial. Sin embargo, dicho incremento de las energías renovables en el consumo energético ha sido debido a la reducción del uso de la energía nuclear y no de combustibles fósiles.

1.3 El sol como fuente de energía

El sol es la fuente de energía más abundante para la tierra. La energía solar disponible de forma natural incide en la superficie de la tierra a razón de 120 petawatts diarios lo que significa que la cantidad de energía recibida del sol en solo un día puede satisfacer la demanda mundial de energía durante más de 20 años ([Khan y Arsalan, 2016](#)). En comparación con los combustibles convencionales, la energía solar no contamina la atmósfera mediante la emisión de gases nocivos como el dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x) ([Shahsavari y Akbari, 2018](#)). Muchos países en todo el mundo ya han elegido la energía solar como fuente de energía limpia y alternativa para superar los impactos ambientales negativos de los combustibles convencionales. Las tecnologías basadas en la energía solar

representan alternativas reales para satisfacer las demandas de energía a pequeña y gran escala de una manera confiable, accesible, práctica y ambientalmente sostenible (Hosenuzzaman et al., 2015).

En general, las tecnologías basadas en la energía solar se pueden dividir en dos grandes categorías: tecnología fotovoltaica y energía solar concentrada.

1.3.1 Energía solar concentrada

La energía solar concentrada por sistemas termosolares, hace uso de espejos y lentes para concentrar la radiación que incide en una gran área de energía solar, en un área pequeña. El haz de luz concentrado se utiliza para calentar un fluido activo el cual mediante un ciclo termodinámico eficiente genera energía eléctrica (Khan y Arsalan, 2016). La principal ventaja de los sistemas termosolares sobre la tecnología fotovoltaica es su capacidad para proporcionar electricidad incluso en ausencia de sol (Desideri et al., 2013).

Existen en cuatro dispositivos de concentración solar: colectores parabólicos, colectores lineales Fresnel, disco parabólico y de torre central. Los diferentes tipos de concentradores producen cantidades variables de temperaturas máximas las cuales generan eficiencias termodinámicas variables según las formas de rastrear el sol y enfocarse en la insolación (Khan y Arsalan, 2016).

1.3.2 Tecnología fotovoltaica

La tecnología fotovoltaica, está basada en módulos fotovoltaicos construidos con las celdas solares, las cuales convierten directamente la energía solar incidente en energía eléctrica, por medio del efecto fotovoltaico. Múltiples celdas fotovoltaicas constituyen un módulo fotovoltaico y múltiples módulos fotovoltaicos conectados en serie o en paralelo constituyen un sistema de matriz fotovoltaica (Hosenuzzaman et al., 2015; Khan y Arsalan, 2016).

La tecnología fotovoltaica se puede dividir en tres generaciones (Hosenuzzaman et al., 2015; Sampaio et al., 2018):

- Primera generación (totalmente comerciales) que usan tecnología de silicio cristalino tanto en su forma cristalina simple como policristalina;
- Segunda generación basada en películas delgadas, incluyen tres familias principales: silicio amorfo, telururo de cadmio (CdTe) y cobre indio galio selenio (CuInGaSe₂)
- Tercera generación que incluyen tecnologías de celdas orgánicas y celdas solares sensibilizadas con colorante, ambas se encuentran en fase de demostración o aún no se han comercializado ampliamente.

1.4 Celdas solares sensibilizadas

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (*Dye Sensitized Solar Cells*; DSSC) fueron desarrolladas a principio de la década de los noventa (O'Regan y Grätzel, 1991) y hoy en día representan una tecnología madura y con un alto potencial comercialización ya que demuestran características favorables para ello, como son: estabilidad, alto rendimiento en diversas condiciones de iluminación, relativo bajo de costo de producción y baja toxicidad (Grätzel, 2006; Pazoki et al., 2017; Ye et al., 2015). El principio de funcionamiento de este tipo de celda se basa en la separación de carga eléctrica a través de la unión entre materiales semiconductores con diferente tipo de conductividad eléctrica (Grätzel, 2003).

Las celdas solares sensibilizadas se componen principalmente de un óxido semiconductor mesoporoso de gran área superficial (TiO₂^m), cuya fase cristalina anatasa ha sido la más utilizada para estos fines. Una celda solar DSSC presenta una estructura del tipo SnO₂:F/TiO₂^c/TiO₂^m/N-719/I⁻/I₃⁻/Pt/SnO₂:F donde SnO₂:F representa el conductor transparente de alta conductividad y transmitancia óptica, una delgada capa de TiO₂ denominada la capa compacta, una capa mesoporosa del semiconductor tipo n de TiO₂^m, el colorante de rutenio N-719, el par redox I⁻/I₃⁻, una capa de platino y

nuevamente el conductor transparente SnO₂:F.

Durante la preparación de la celda DSSC, la capa mesoporosa de TiO₂^m es sensibilizada con un colorante (por ejemplo: N719, N3 o colorantes orgánicos), con el objetivo de absorber la radiación electromagnética procedente del sol. Durante la excitación electromagnética del nivel HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) al nivel LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) del colorante N-719 se crea un electrón en el nivel LUMO y un hueco en el nivel HOMO. El electrón es inyectado rápidamente a la banda de conducción del TiO₂^m, y transferido al SnO₂:F a través de la capa compacta del TiO₂^c para posteriormente ser extraído hacia un circuito exterior conectado a la celda DSSC. Para regenerar el nivel HOMO ionizado es necesario transferir un electrón a dicho estado lo cual se logra a partir del par redox (por ejemplo, I₃⁻/I⁻ o I⁻/I₃⁻ o Co²⁺/Co³⁺) que tiene la función de donar electrones para restablecer el estado original del colorante (Ye et al., 2015). Para regenerar el par redox I⁻/I₃⁻ se utiliza el contraelectrodo Pt/SnO₂:F constituido por una capa delgada de platino que funciona como catalizador para facilitar la recolección de electrones (Gong et al., 2012).

Una vez que los electrones fotogenerados se inyectan en la banda de conducción del TiO₂^m, se transportan rápidamente al circuito externo produciendo una corriente eléctrica a través de una carga de prueba y arribando al conductor transparente del contraelectrodo. Finalmente, para completar el ciclo, estos electrones son recogidos en el contraelectrodo de Pt/SnO₂:F y están listos para iniciar un nuevo ciclo de regeneración del par redox (Gong et al., 2017; Ye et al., 2015). La Figura 1.2 presenta esquemáticamente el funcionamiento de la celda DSSC.

La eficiencia de las DSSC depende del rendimiento individual de cada uno de sus componentes. Uno de los aspectos cruciales que determinan el desempeño de la celda solar DSSC son las propiedades semiconductoras del

TiO_2^m . Sin embargo, dichas propiedades dependen en gran medida de sus propiedades de estado sólido tales como son su fase cristalina, tamaño del cristal, porosidad, área superficial, la morfología superficial, conductividad eléctrica, etc., que a su vez dependen de la química que ocurre durante su proceso de síntesis (Umale et al., 2017). La fase cristalina anatasa del TiO_2 es una de las más estudiadas debido a que presenta una alta actividad fotocatalítica y una alta eficiencia de conversión en celdas solares DSSC (Benkstein et al., 2003; Grätzel, 2005; Li et al., 2009).

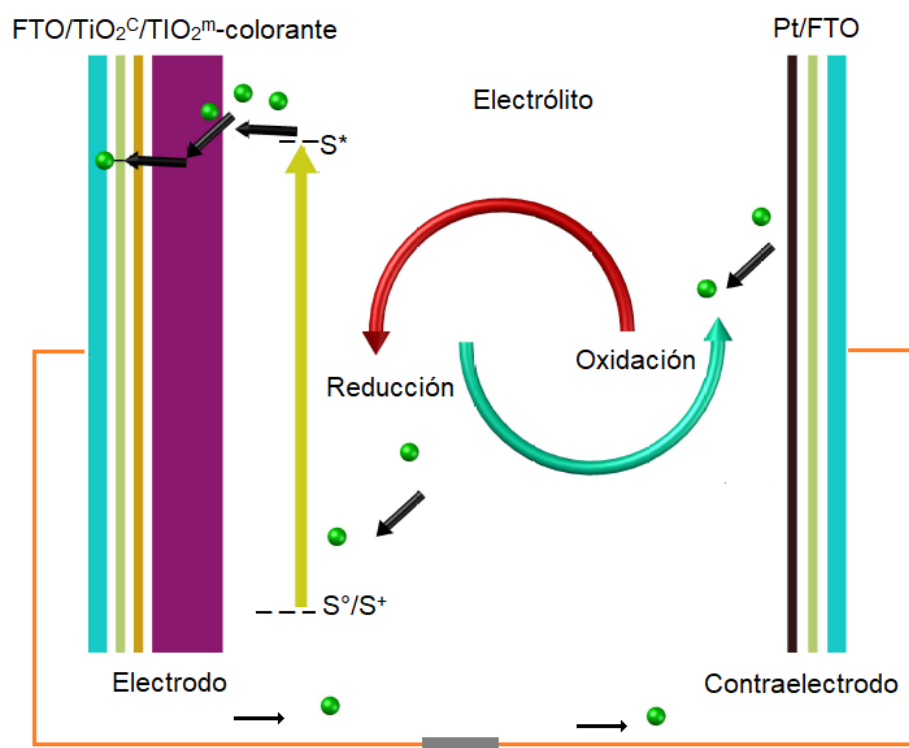


Figura 1.2 Funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC)

1.5 Justificación y alcance

La producción y suministro de energía eléctrica, tanto en pequeñas como grandes poblaciones, se produce a un costo muy elevado, ya que además del precio de generación energía eléctrica se deben de tomar en cuenta los gastos producidos por distribución, almacenamiento, mano de obra,

mantenimiento, etc. Así mismo, se deben de incluir los gastos asociados con daños al medio ambiente debido a la producción de contaminantes liberados al ambiente, agua, suelo, y su consecuente daño a la salud de los seres humanos, flora y fauna. De manera específica, el consumo de combustibles fósiles para generar energía eléctrica contribuye de manera significativa a la contaminación del medio ambiente a través de la emisión de gases tipo invernadero, como son el monóxido, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno (CO, CO₂, NO_x), entre otros.

En México, la producción de petróleo ya ha alcanzado su pico más alto y ahora se encuentra en decadencia al mismo tiempo que el costo de producción del crudo se eleva. Por otro lado, la generación de energía eléctrica tiene su origen en varias fuentes primarias donde el 90.1% proviene de combustibles fósiles (gas natural 24.2%, petróleo 62.6% y carbón 3.3%), mientras que solo el 8.4% proviene de energías renovables (hidroeléctrica 1.4%, biomasa y biogás 4.7%, solar geotérmica y eólica 2.3%) y el restante 1.4% proviene del sector nuclear (SENER, 2017). Esta estructura de generación de energía eléctrica basada principalmente en quema de hidrocarburos, se traduce en emisiones de CO₂ que al año 2010 representaron el 38% de las emisiones totales generadas en el país, solo por debajo de las emisiones generadas por transporte (39%), colocándolo como la segunda causa de generación de CO₂ (CFE y SENER, 2012). Tales cifras nos obligan a buscar nuevas fuentes de suministro de energía eléctrica. Entre las fuentes de energía alternativas al uso de combustibles fósiles, se encuentra la energía solar, la cual representa una fuente de energía eléctrica amigable con el medio ambiente. La utilización de la energía solar, hoy en día, se basa principalmente en el uso de sistemas fotovoltaicos cuyo principio de funcionamiento descansa en el efecto fotovoltaico que tiene lugar en una unión p-n de materiales semiconductores, la cual transforman la energía radiante en energía eléctrica. Es por ello que en este trabajo se plantea el desarrollo de

celdas solares DSSC con una heteroestructura del tipo $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^m/\text{N-719}/\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{:F}$ y de mini-módulos fotovoltaicos con dichas celdas.

1.6 Objetivos

1.6.1. Objetivo General

El objetivo primordial de este proyecto es contribuir al desarrollo y caracterización de celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorantes, estudiar sus capas componentes, llevar a cabo su ensamblaje y optimizar los parámetros experimentales que establecen la generación de potencia eléctrica. Esto con la finalidad de incrementar la eficiencia de conversión en celdas DSSC y aplicar los conocimientos generados a nivel laboratorio para escalarlos a nivel prototipo en un módulo fotovoltaico.

1.6.2 Objetivos Específicos

- ❖ Desarrollar la síntesis del semiconductor nanoestructurado de TiO_2^m como capa compacta (TiO_2^c) y capa mesoporosa (TiO_2^m), de manera reproducible. Optimizar la metodología de síntesis del TiO_2^m mesoporoso por medio de las técnicas de depósito químico Sol-Gel y proceso solvotermal.
- ❖ Preparar heteroestructuras del tipo $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{TiO}_2^c$ y $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^m$ mediante el depósito del TiO_2^c por la técnica sol-gel y TiO_2^m por serigrafía semiautomática sobre substratos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ en áreas pequeñas (0.5 cm^2) y mediana (20 cm^2) para escalamiento de las celdas solares a nivel prototipo.
- ❖ Caracterizar el semiconductor compacto TiO_2^c y capa mesoporosa TiO_2^m por medio de las técnicas analíticas XRD, FE SEM, Espectrofotometría UV-Vis, E_g , conductividad y fotoconductividad eléctrica, área superficial, espesor, etc.

- ❖ Ensamblar las celdas solares DSSC con estructuras del tipo $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^m/\text{N-719}/\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{Pt}/\text{SnO}_2\text{:F}$
- ❖ Llevar a cabo un estudio de los parámetros característicos que describen una celda solar a partir de su curva I-V tales como voltaje de circuito abierto (V_{oc}), corriente de corto circuito (I_{sc}), factor de llenado FF y su eficiencia de conversión $\eta\%$.
- ❖ Correlacionar los parámetros experimentales de síntesis del semiconductor mesoporoso tipo n de TiO_2^m como son la concentración de catalizador HCl y H_2O durante el proceso de hidrólisis, la temperatura, T, el tiempo de reacción, t, y espesor de la película, d, con los parámetros que caracterizan la celda solar DSSC, esto es, V_{oc} , I_{sc} , FF y $\eta\%$.
- ❖ Construir y optimizar módulos fotovoltaicos con celdas solares DSSC y con áreas activas mayores a los 20 cm^2

Capítulo II Principios teóricos

2.1 Materiales semiconductores

Las diferentes propiedades de los materiales juegan un papel fundamental cuando de eficiencia de conversión se trata. En el caso de las celdas solares, los materiales semiconductores deben contar con las propiedades optoelectrónicas adecuadas para alcanzar altas eficiencias de conversión.

Existen diferentes tipos de materiales sólidos con diferentes propiedades físicas. Una propiedad esencial en la descripción de un material sólido cristalino es la banda prohibida de energía E_g (band gap) la cual surge de la interacción de algunos electrones de conducción con el arreglo periódico de átomos en el sólido cristalino. Dichos electrones con vector de onda \mathbf{k} en la frontera de la zona de Brillouin experimentan difracciones de Bragg lo cual da origen a la banda prohibida de energía. Por otra parte, cuando una gran cantidad de átomos se unen para formar un sólido, sus orbitales más externos comienzan a interactuar (superponerse) formando la banda de valencia y la banda de conducción (Kittel, 2005).

Supongamos que un sólido se forma a partir de moléculas separadas a gran distancia donde es posible observar sus orbitales moleculares, **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Cuando dichas moléculas se juntan para formar el sólido cristalino, sus orbitales interactúan y se combinan para formar la banda de conducción y la banda de valencia como se observa en la Figura 2.1, siendo E_c el nivel mínimo de la banda de conducción, E_v el nivel máximo de la banda de valencia y E_g es la diferencia de energía entre E_c y E_v , representado la banda de energía prohibida (Sze, 2002).

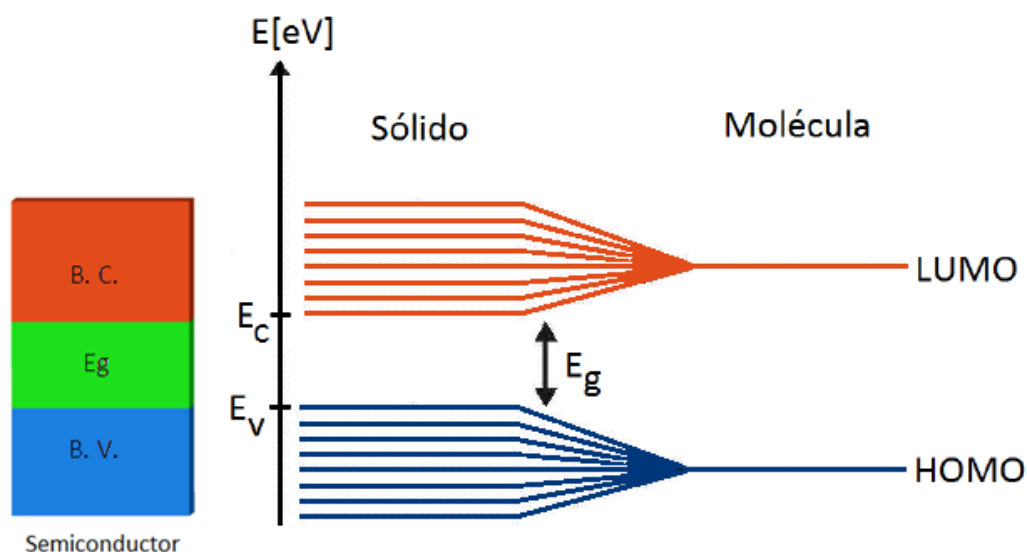


Figura 2.1 Descripción de bandas de energía en materiales sólidos cristalinos

En materiales sólidos cristalinos lo que da origen a que un material se comporte como conductor, semiconductor o aislante es el tamaño de la banda de energía prohibida (*Band Gap*, E_g) (Sze, 2002). En la Figura 2.2 se representan diferentes tamaños de banda de energía prohibida para los tres casos principales. Para el caso de los aislantes, la banda de conducción y la de valencia se encuentran demasiado separadas entre sí, es decir su E_g es demasiado grande ($E_g > 4$ eV y hasta valores por arriba de los 10 eV) por lo que los electrones difícilmente podrían moverse de la banda de valencia a la banda de conducción para lo cual se requeriría de una cantidad considerable de energía. En el caso de los metales, debemos su alta conductividad eléctrica a que prácticamente no poseen E_g que separe la banda de valencia de la banda de conducción, provocando que sus bandas se traslapen entre ellas y que favorezca el flujo de electrones por toda la banda de conducción. Cuando el número de electrones no es suficientemente grande para llenar completamente la banda, entonces dicha banda sirva para el transporte de carga eléctrica. Finalmente, los materiales semiconductores cuentan con una banda de energía prohibida (E_g) entre los límites de los conductores y los

aislantes, esto es, $0 < E_g < 4$ eV, por lo que al proporcionar cierta cantidad de energía es posible inducir transiciones electrónicas de la banda de valencia hacia la banda de conducción, a través de la banda de energía prohibida (Shackelford, 2005a). En la Figura 2.2 se muestra una representación de los niveles de energía para materiales aislantes, semiconductores y conductores respectivamente, en la que se puede observar los distintos tamaños en sus bandas de energía prohibida.

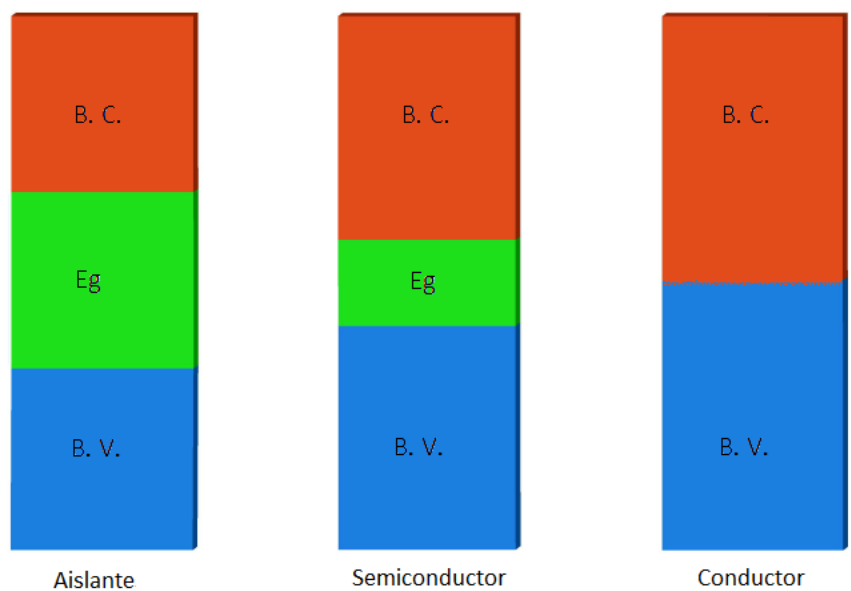


Figura 2.2 Representación de los niveles de energía en aislantes, semiconductores y conductores

2.1.1 Tipos de semiconductores

a) Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son materiales puros. Al excitar un el electrón con energía suficiente este será capaz de abandonar su posición, en el estado de valencia, dejando un espacio, agujero o hueco, que, al tratarse de la ausencia de un electrón, de carga negativa, este lucirá como una carga positiva. En los semiconductores intrínsecos, la concentración de electrones

n_o es igual a la concentración de huecos p_o , esto es, $n_o = p_o$, y existe un movimiento tanto de electrones como de huecos dando lugar a la conductividad intrínseca. Los semiconductores intrínsecos son materiales puros como el Silicio o el Germanio (McKelvey, 1984) que pertenecen al grupo IV de la tabla periódica por lo que cuentan que cuentan con 4 electrones de valencia formando enlaces covalentes que mantienen unidos a los átomos en el cristal (Sze, 2002).

Para semiconductores intrínsecos, como se observa Figura 2.3c, el nivel de Fermi se encuentra exactamente a la mitad de la banda prohibida de energía, también se indica la función de distribución de Fermi-Dirac $f(E)$, descrita en la ecuación 2.1, la cual establece la probabilidad de que el estado de energía E se encuentre ocupado por un electrón a la temperatura $T(0\text{ K})$, donde k_B es la constante de Boltzmann (Sze, 2002).

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Para una temperatura T , las concentraciones de electrones en la banda de conducción ($n_o(E)$) y de huecos en la banda de valencia ($p_o(E)$) están dadas por las ecuaciones 2.2 y 2.3, respectivamente.

$$n_o(E) \equiv 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{(E_f - E_g)/k_B T} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

$$p_o(E) \equiv 2 \left(\frac{2\pi m_{dh} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{(-\frac{E_f}{k_B T})} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$N_c(E)$ simboliza la densidad efectiva de los estados en la banda de conducción descrita por ecuación 2.4 y $N_v(E)$ describe la densidad de efectiva en la banda de valencia (Ec 2.5).

$$N_C(E) \equiv 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} M_C \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$N_V(E) \equiv 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Siendo m_e la masa efectiva del electrón en la banda de conducción y M_C el número de equivalencia mínima de la banda de conducción y m_h la masa efectiva del hueco en la banda de valencia.

b) Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son aquellos materiales a los que se les añaden impurezas durante el proceso de su fabricación. Dentro de los semiconductores extrínsecos existen los semiconductores tipo n y tipo p ([Shackelford, 2005b](#)). Tomando como base un semiconductor del grupo IV como el Si o Ge, en semiconductores tipo n, el número de electrones es mayor al número de huecos a consecuencia de que hay cierta concentración de átomos de impureza pentavalentes N_D (cinco electrones de valencia), esto quiere decir que en los enlaces donde exista un átomo de impureza existen electrones en exceso. Los semiconductores tipo p, tienen cierta concentración de átomos trivalentes P_A (tres electrones de valencia), esto quiere decir que en los lugares donde exista un átomo de impureza trivalente falta un electrón, es decir hay un hueco ([Rockett, 2008a](#)).

En la Figura 2.3 se representan los niveles de energía para los semiconductores tipo n y tipo p, donde se ejemplifica el nivel de Fermi (E_f) en cada uno de ellos, el cual se define como el nivel de energía más alto que ocupan electrones a una temperatura de 0 K. Las ecuaciones 2.6 y 2.7

describen la forma matemática de cada una de las concentraciones de electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, respectivamente.

$$n(E) \equiv 2(N_c N_D)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-E_g}{2kBT}} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

$$p(E) \equiv 2(N_V P_A)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-E_g}{2kBT}} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Por otro lado, en la Figura 2.3a y 2.3b $n(E) = n_0$ y $p(E) = p_0$ simbolizan las concentraciones en exceso de portadores de carga (electrones y huecos respectivamente) para los semiconductores tipo n y tipo p, respectivamente (McKelvey, 1984).

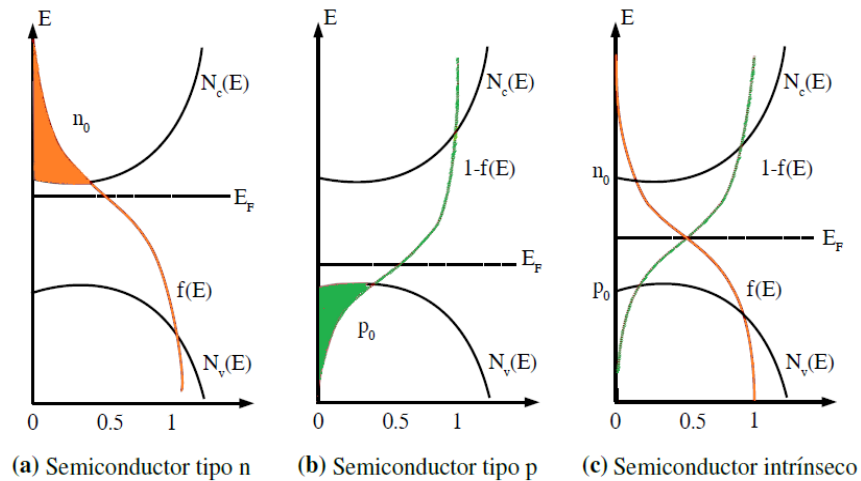


Figura 2.3 Diagrama esquemático de la ubicación del nivel de Fermi de acuerdo con la distribución de Fermi-Dirac para un (a) semiconductor tipo n, un (b) semiconductor tipo p y para un (c) semiconductor intrínseco.

En el caso de un semiconductor extrínseco tipo-n, como se aprecia en la Figura 2.3a, los portadores de carga mayoritarios son los electrones, $f(E) > 0.5$, y E_f se aproxima a la banda de conducción. Finalmente, en el caso de un

semiconductor extrínseco tipo-p, Figura 2.3b, los portadores de carga mayoritarios son los huecos ($f(E) < 0.5$) y E_F se aproxima a la banda de valencia (Sze, 2002).

2.2 Unión p-n

La unión p-n consiste en poner en contacto íntimo un material tipo p y uno tipo n. Al unirse dichos materiales, los electrones en exceso del lado n se difunden hacia el material tipo p (Kittel, 2005) donde posteriormente se recombinan con huecos del lado p dejando una zona de carga neta negativa debido a impurezas receptoras fijas ionizadas cargadas negativamente (A^-). Por otro lado, los huecos en exceso del material de tipo p se difunden hacia el lado del material tipo n y se recombinan con electrones del material tipo n dejando impurezas donadoras ionizadas cargadas positivamente (D^+). Las cargas fijas ionizadas A^- en el lado p y D^+ en el lado n da origen a un campo eléctrico (\mathbf{E}_0), que a su vez origina una región de agotamiento de portadores mayoritarios y una barrera de potencial, lo cual impedirá que más electrones se difundan hacia el material tipo p y huecos hacia el lado n (McKelvey, 1984). En la Figura 2.4 también se aprecia que cuando se forma una unión tipo p-n, los niveles de Fermi tanto del material tipo p como del tipo n se alinean. E_{cp} y E_{vp} representan al nivel mínimo de la banda de conducción y al nivel máximo de la banda de valencia del lado-p, respectivamente. A su vez que E_{cn} y E_{vn} al nivel mínimo de la banda de conducción y al nivel máximo de la banda de valencia del lado-n respectivamente, E_F representa al nivel de Fermi y $e\Phi_0$ simboliza la barrera de potencial formada por la unión p-n.

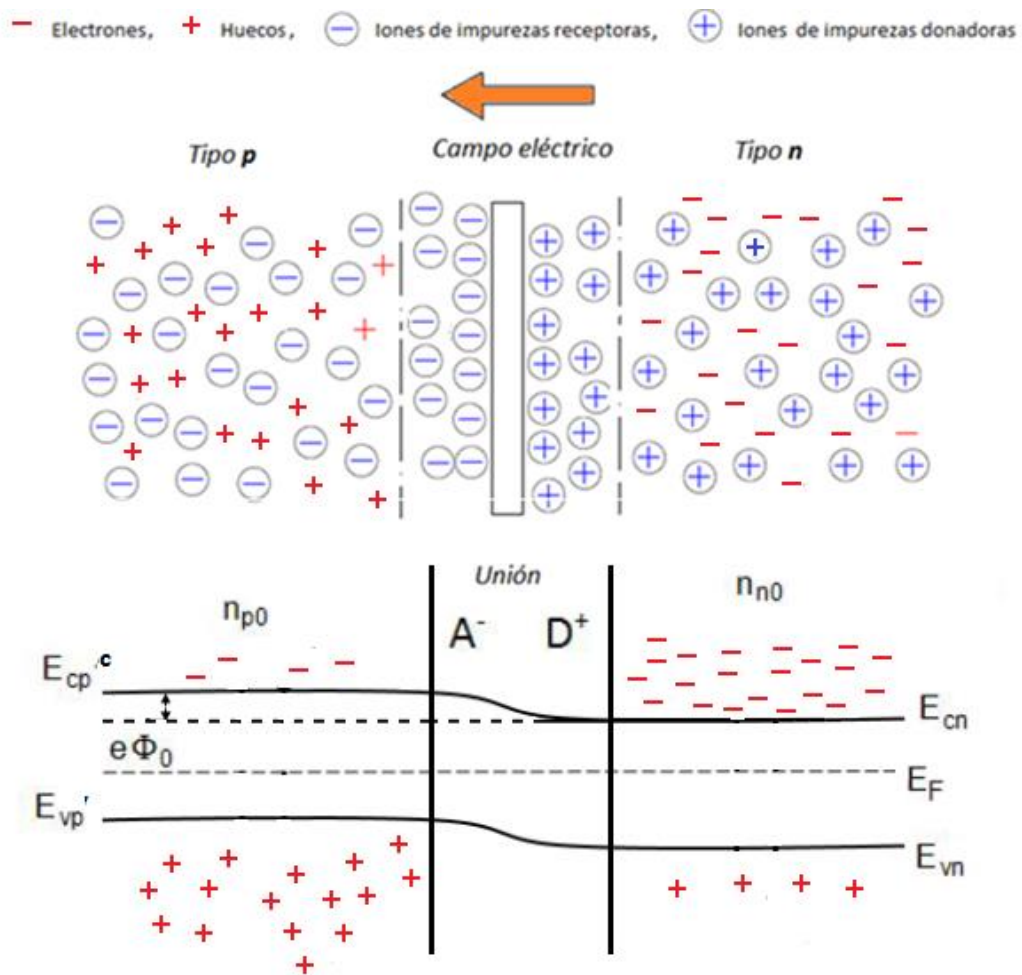


Figura 2.4 Ejemplo esquemático de la unión p-n en materiales semiconductores y diagrama de bandas del mismo

2.3 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico consiste, básicamente, en convertir la energía luminosa que transportan los fotones de luz en energía eléctrica. Al iluminar la unión p-n con radiación electromagnética se generan pares electrón-hueco en ambos lados de la unión p-n, siempre y cuando la energía del fotón sea mayor a la banda de energía prohibida de cada material semiconductor.

Para poder llevar a cabo el efecto fotovoltaico se tiene que contar con tres procesos principales; a) se deben de generar pares portadores de carga

positivo y negativos (electrón-hueco), b) dichos portadores de signo opuesto deben ser separados por el campo eléctrico interno provisto por la unión entre los dos materiales de conductividad opuesta y c) los portadores de carga generados se deben de mover y continuar moviéndose en sus estados separados por un tiempo, es decir, deben de poder mantener su tiempo de vida media lo suficiente como para poder ser colectados y participar en la corriente de salida (McKelvey, 1984). La Figura 2.5 ilustra el efecto fotovoltaico en una unión p-n iluminada. Los electrones generados en la banda de conducción del lado p serán arrastrados por efecto de campo eléctrico hacia el lado n, de igual manera sucede con los huecos generados en el lado n, serán arrastrados hacia el lado p, provocando un acumulamiento de electrones en el lado n y de huecos en el lado p. Este acumulamiento de cargas producirá un fotovoltaje y el voltaje generado debido a la absorción de luz en la unión rectificadora se le llama efecto fotovoltaico (Lynn, 2010).

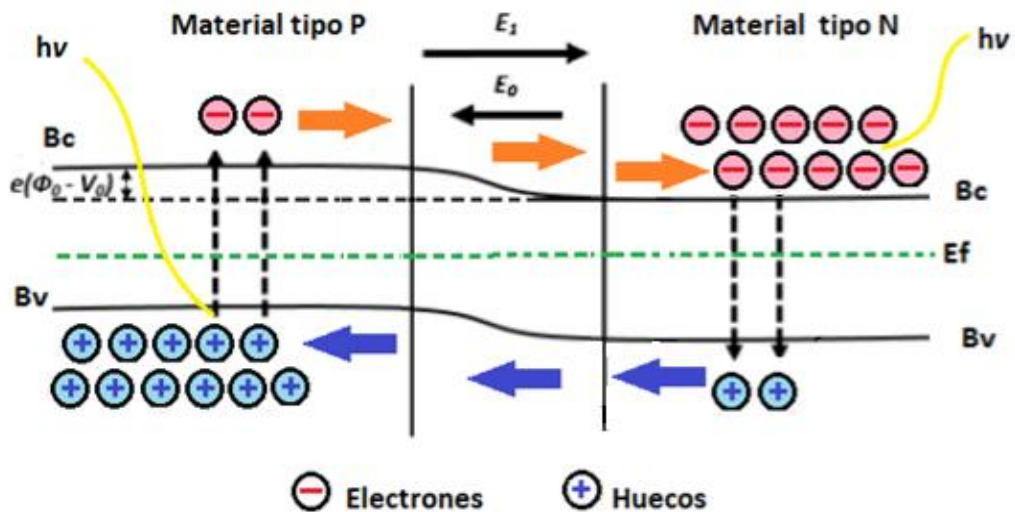


Figura 2.5 Diagrama del efecto fotovoltaico en una unión p-n

2.4 Óxido semiconductor tipo n de dióxido de titanio

Los óxidos semiconductores se obtienen a partir de la combinación de algunos de algunos metales con el oxígeno. En dichos materiales puede existir vacancias de oxígeno (anión) cargadas positivamente o vacancias de metal (catión) cargadas negativamente, es decir, poseen una deficiencia de oxígeno ajustable debido a una cantidad considerable de vacancias en su estructura cristalina. Otra característica peculiar de los óxidos semiconductores es que sus cationes (iones metálicos) pueden operar con estados de valencia diferentes; por lo que es posible cambiar sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas (Rockets, 2008b).

El dióxido de Titanio es un óxido metálico semiconductor, el cual puede perder o ganar O_2 con facilidad mediante la aplicación de calor. El TiO_2 cuenta con un número elevado de aplicaciones en el ámbito científico debido a sus propiedades tanto fotocatalíticas como fotovoltaicas; cristaliza en las fases cristalinas brookita (ortorrómbica), Anatasa (parámetros de red $a = b = 3.78 \text{ \AA}$, $c = 9.51 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) y Rutilo (parámetros de red $a = b = 4.59 \text{ \AA}$, $c = 2.95 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) siendo estas dos últimas de estructura tetragonal) como se muestra en la Figura 2.6 (Moellmann et al., 2012).

Tanto la anatasa como el Rutilo son fases cristalinas muy resistentes a la fotocorrosión y poseen una baja toxicidad. La anatasa cuenta con una temperatura de sintetizado de 350-600 °C y con un valor de banda prohibida de energía indirecta de 3.2 eV, mientras que el Rutilo se sintetiza en el rango de los 800-900 °C y posee una banda prohibida de energía indirecta de 3 eV. Debido a esos valores de banda prohibida de energía los electrones en anatasa y rutilo solo pueden ser excitados con fotones cuya longitud de onda sea menor a los 388 nm (Hu et al., 2003).

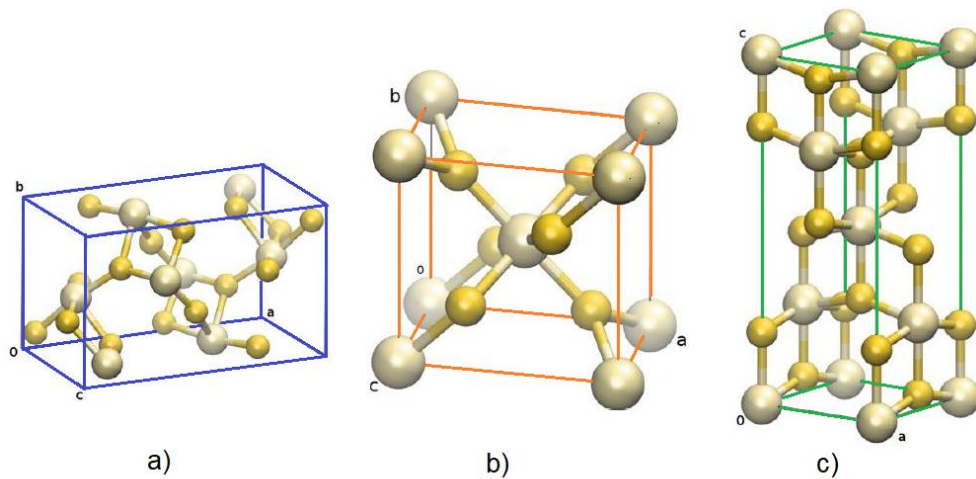


Figura 2.6 Estructura cristalina del dióxido de Titanio: a) Brokita b) Rutilo y c) Anatasa (Moellmann et al., 2012).

Por otro lado, siendo que la recombinación de portadores de carga tiende a ser menor en los materiales de banda prohibida de energía indirecta comúnmente se prefiere utilizar TiO_2 en su fase anatasa para la fabricación de celdas solares DSSC (Sánchez-García et al., 2015).

2.5 Caracterización de celdas solares

Durante la caracterización una celda solar se evalúan sus parámetros de desempeño, tales como corriente de corto circuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión (η). Los cuales se describen continuación además del circuito equivalente de la misma

2.5.1 Circuito equivalente de una celda solar convencional

La Figura 2.7 presenta el diagrama de un circuito eléctrico equivalente al de una celda solar ideal, en la cual la fuente de fotocorriente I_L es proporcional a la energía del fotón incidente ($h\nu$), igual o superior al valor de la banda prohibida E_g del material semiconductor. La radiación incidente genera pares electrón-hueco, los cuales son separados gracias a la acción del campo eléctrico creado en la unión p-n de la celda solar.

Por otra parte, el fenómeno de recombinación de portadores de carga da lugar a una corriente inversa la cual se representa con un diodo en paralelo I_D . Otros factores que influyen en la corriente generada I , son los representados por las dos resistencias, una en paralelo (R_P) también llamada corriente de fuga (R_f) debido a que indica fugas de corriente por la superficie de la celda. R_P tiende a disminuir cuando la temperatura de la celda se incrementa provocando que el voltaje de salida disminuya. La segunda resistencia se denomina, en serie (R_S) que representa la resistencia que se le atribuye a las propias películas que conforman los contactos metálicos con el semiconductor de TiO_2 y con el conductor transparente. Teniendo en cuenta estas contribuciones, el circuito resultante de una celda solar real es el que se muestra en la Figura 2.7

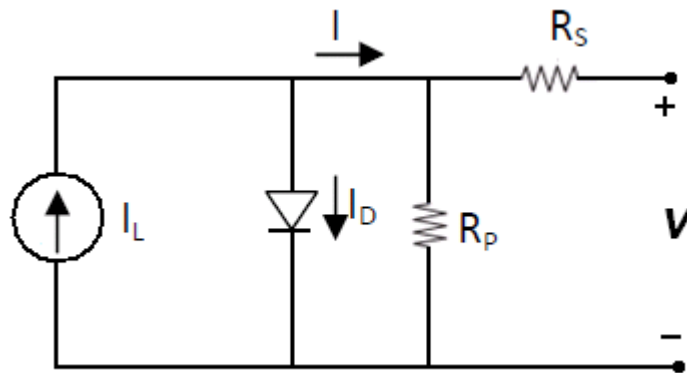


Figura 2. 7 Diagrama del circuito eléctrico equivalente de una celda solar

La ecuación que describe una celda solar representada en el diagrama mostrado en la figura 2.7 es la que se muestra a continuación: Donde: q es igual a la carga del electrón, K_B representa la constante de Boltzmann, T la temperatura de la celda y I_0 es la corriente de saturación del diodo (Sze, 2002)

$$I = I_L + I_D + \frac{V + R_S I}{R_P} = -I_L + I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V + R_S I)}{K_B T} \right] - 1 \right\} + -\frac{V + I R_S}{R_p} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Si se tiene una celda solar bajo iluminación y no hay una carga conectada a la salida del circuito, la corriente de salida I será igual a cero, por lo tanto, el voltaje de salida estará dado por la ecuación 2.9 (Sze, 2002).

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Para el cálculo de la resistencia en paralelo hay que tomar en cuenta que a partir del circuito equivalente podemos decir que la corriente producida por la celda será igual a la procedente de la fuente de corriente, menos la que fluye a través del diodo, menos la que fluye a través de la resistencia en paralelo (Sze, 2002).

$$I = I_L - I_D - I_{RP} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

2.5.2 Masa de aire

Normalmente durante la caracterización de una celda solar se toma como base un valor de masa de aire (AM, *Air Mass* por sus siglas en inglés) el cual se define como:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Donde, θ es el ángulo vertical (ángulo cenital). Cuando el ángulo del cenit es cero, es decir, el sol está directamente sobre la cabeza, el valor de la masa de aire es igual a 1 (Kumavat et al., 2017).

El coeficiente de masa de aire generalmente se utiliza para describir las condiciones estándar del desempeño de las celdas solares. Su valor estándar se representa como 'AM1.5' donde 1.5 es el espesor de la atmósfera con un ángulo cenital solar de 48.2°. En general, se utiliza una densidad de potencia y un espectro estándar para una comparación exacta y precisa entre el rendimiento de las celdas en diferentes momentos y ubicaciones. Los términos AM 1.5G (donde: G significa global) que incluye radiación directa y difusa o AM 1.5D que incluye solo radiación directa se usan para indicar el espectro estándar en la superficie de la Tierra (Kumavat et al., 2017).

2.5.3 Curva I-V

La curva I-V es una medición que permite tener una idea general del desempeño de una celda solar, este estudio consiste en la aplicación de un barrido de voltaje en el cual se registra la corriente para diferentes estados de carga de la muestra, arrancando desde el estado de mínimo voltaje y hasta alcanzar el estado de máximo de voltaje y mínima corriente de la celda solar exponiéndola a una iluminación, de 1000 W/m^2 , la cual es la radiación estandarizada que se obtiene a una masa de aire de 1.5 (MA 1.5) (Prakash, 2012).

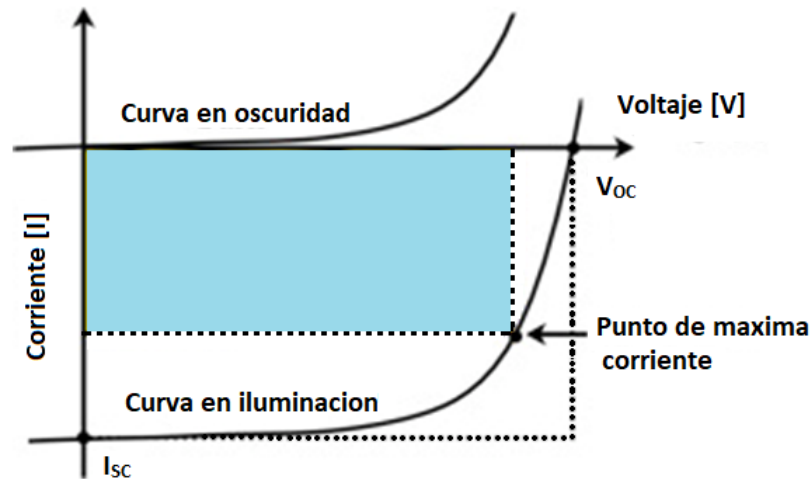


Figura 2. 8 Representación general de la curva I-V de una celda solar (Kumavat et al., 2017).

De la curva I-V es posible obtener los diferentes valores característicos de la celda solar como lo es la corriente de corto circuito (I_{sc}) siendo esta la máxima corriente generada por la celda solar. Su valor depende del área superficial y de irradiancia aplicada. Por otra parte, el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), es el voltaje máximo obtenido del dispositivo. Estos valores se pueden localizar en la curva I-V buscando el punto en que el voltaje es cero, para la corriente de corto circuito, y el punto de corriente nula, para el voltaje de circuito abierto (de

Souza et al., 2013; Khan et al., 2017). La Figura 2.8 muestra una curva I-V característica de las celdas solares.

El factor de llenado (FF) es otro punto importante en la caracterización de la celda solar, se define como el producto de la potencia máxima dividido por la corriente de cortocircuito multiplicada por el voltaje de circuito abierto (Ec. 2.12). Esta relación es siempre menor que 1 y cuanto más se aproxime a la unidad dicha celda será de mejor calidad (Khan et al., 2017; Sharma et al., 2017).

$$FF = \frac{W_{max}}{(V_{oc})(I_{sc})} = \frac{(V_{max})(I_{max})}{(V_{oc})(I_{sc})} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Por lo general, el FF de los dispositivos de las celdas solares depende de la movilidad del portador de carga de los huecos y de los electrones que surgen de los componentes donantes y aceptores. Si la movilidad de los huecos y la movilidad de los electrones es más alta y está en equilibrio, las celdas solares tendrán un FF más alto (Kumavat et al., 2017).

La eficiencia de la celda ($\eta\%$) se define como la proporción de la potencia eléctrica producida, dividida por la potencia solar incidente, indicando el porcentaje de energía solar que se transforma en energía eléctrica. Está determinada por el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad corriente en cortocircuito (J_{sc}), y el factor de llenado de la celda, dividido entre la irradiancia aplicada y multiplicado por 100 para obtener el valor en porcentaje (Ec. 2.13) (Khan et al., 2017; Sharma et al., 2017):

$$\eta\% = \frac{(V_{oc})(J_{sc})(FF)}{Irrad.apl.} \times 100\% \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Capítulo III Metodología experimental y técnicas analíticas

3.1 Metodología experimental

En este capítulo se describen las técnicas y procedimientos utilizados en el desarrollo de las capas componentes de las celdas y módulos fotovoltaicos, lo cual comprende, la síntesis y el depósito de la capa compacta de TiO_2^c sobre el conductor transparente, el depósito de película mesoporosa de TiO_2^m sobre película compacta, la preparación del colorante, preparación del electrolito y finalmente el ensamblado de la celda solar

3.1.1 Síntesis de la solución Sol-Gel de TiO_2^c y su depósito como película compacta

Como un contacto óhmico, el papel que juega la película compacta de TiO_2^c en la celda solar es la de reducir el decaimiento de voltaje en la estructura de la misma, además de funcionar como una barrera que evite la difusión de electrones del conductor transparente hacia la capa porosa de TiO_2^m evitando la recombinación de portadores de carga, por lo que debe de presentar una conductividad eléctrica relativamente alta (Mehmood et al., 2014).

Para la preparación de la película compacta de TiO_2^c , denominada en este trabajo como: TiO_2^c , se colocó en agitación una mezcla 2.0 ml de agua desionizada con 93.5 ml de etanol y se le agregó 1.5 mL de ácido clorhídrico (HCl) como catalizador del proceso de hidrólisis del reactivo precursor de isopropóxido de titanio (González y Santiago, 2007; Morales et al., 1995; Wang y Ying, 1999). Después de 20 minutos de agitación, la solución anterior fue añadida por goteo a 3 ml de isopropóxido de titanio, se colocó en un matraz redondo de fondo plano y se dejó en agitación por 24 horas. El esquema de este proceso se ilustra en la Figura 3.1. Durante la adición se hidroliza el precursor de titanio formando un sol para posteriormente formar las cadenas

poliméricas de isopropóxido de titanio hidratado y de esta manera formar el gel (Wang y Ying, 1999).

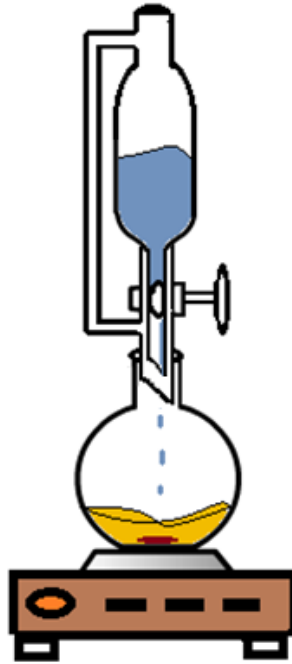


Figura 3.1 Preparación de la solución precursora de isopropóxido de titanio.

Depósito de película compacta de TiO_2^c

Por la técnica sol-gel se depositaron capas delgadas de la solución precursora de isopropóxido de titanio sobre un sustrato de vidrio recubierto con una película de conductor transparente de $SnO_2:F$ (FTO) de $15 \Omega/\square$.

Se utilizó un equipo de *dip-coating* para realizar el depósito. Básicamente, el depósito sol-gel o *dip-coating*, es un proceso de inmersión-emersión de un sustrato a velocidad controlada que permite colocar una película uniforme sobre él. La Figura 3.2 ilustra el procedimiento de depósito: a) inmersión del sustrato de vidrio en la solución b) retiro del sustrato a velocidad uniforme y finalmente c) sustrato al que se le ha colocado la película. Es importante mencionar que el espesor de la película está en función de la velocidad de extracción y concentración de los reactivos precursores.

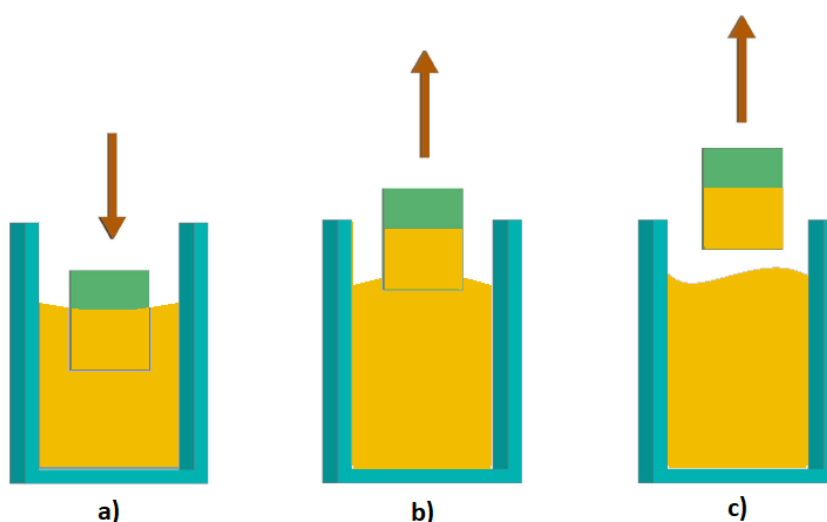


Figura 3.2 Descripción del proceso de inmersión-emersión en una solución sol-gel

Después de secar la película adherida en la mufla por 10 minutos a 120 °C, se realizan otros dos ciclos de inmersión y secado, que permiten obtener un espesor específico, que estará en función del número de inmersiones realizadas. Finalmente, el sustrato es calcinado en aire a 450 °C. Una vez terminado este proceso se obtuvo una película de dióxido de titanio con un espesor de 200 nm.

3.1.2 Síntesis de nanopartículas de TiO_2^m por el método sol-gel/solvotermal

Proceso sol-gel. Para la preparación de nanopartículas de TiO_2^m , en un matraz de fondo plano con dos bocas se colocó en agitación una mezcla 1.9 ml de agua desionizada con 115.5 ml de etanol y se le agregó ácido clorhídrico (HCl) como catalizador el proceso de hidrólisis del reactivo precursor de isopropóxido de titanio (González y Santiago, 2007; Morales et al., 1995; Wang y Ying, 1999). Después de 20 minutos de agitación, la solución anterior se añadió por goteo a 20.73 ml de isopropóxido de titanio y se colocó en un matraz de dos bocas de fondo plano dejándolo en agitación por 24 horas. Durante dicha adición se hidroliza el precursor de titanio formando un sol para posteriormente formar las cadenas poliméricas de isopropóxido de titanio hidratado y de esta manera formar el gel (Wang y Ying, 1999).

Pasadas las 24 horas en agitación, la solución se colocó en una autoclave y se sometió a tratamiento térmico durante 12 horas a 200 °C y una presión de 54 atm. A continuación, se deja enfriar la autoclave hasta llegar a temperatura ambiente. Después del tratamiento solvotermal, se obtiene una mezcla de nanopartículas/solventes que son sometidos a un proceso de centrifugación a 4000 rpm durante 20 min. Finalmente, las nanopartículas obtenidas se lavan en etanol anhidro y se vuelven a centrifugar a 7000 rpm, este proceso se repite en dos veces, con el objetivo de separar completamente las partículas de TiO_2^m de impurezas residuales obtenidas del proceso de síntesis.

3.1.3 Depósito de película mesoporosa TiO_2^m

Con las nanopartículas de TiO_2^m obtenidas por el método solvotermal descritas anteriormente, se preparó una solución (pasta) para depositarla por el método de serigrafía o *screen printing*.

La serigrafía es un procedimiento de depósito que consiste básicamente pasar una solución través de una malla en la cual es posible delimitar el tamaño y forma del área a depositar. Esta técnica es capaz de controlar factores como grosor de la malla a utilizar, la velocidad de aplicación y la consistencia de la solución (Krebs, 2009).

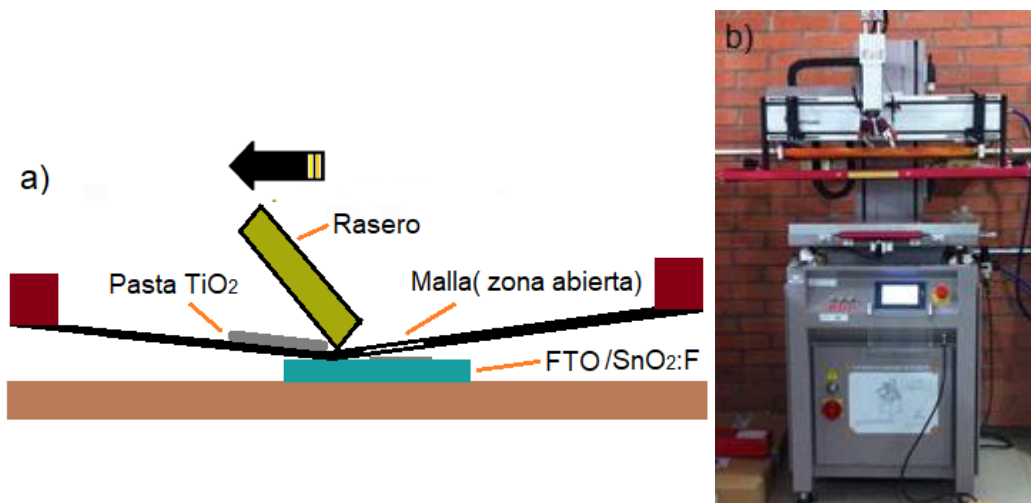


Figura 3.3 Fotografía del equipo de depósito de serigrafía

La Figura 3.3 representa del proceso de impresión de una película por la técnica de serigrafía donde se ilustra cómo se coloca el sustrato de FTO/SnO₂:F de modo que quede alineado con la zona abierta de la malla y que coincida con el área que se desea depositar. A continuación, se aplica la pasta de TiO₂^m rasando con fuerza sobre y a lo largo de la malla para empujar la pasta a través de toda la zona abierta de la misma. Por último, a las películas obtenidas se les aplica un tratamiento térmico para remover los solventes. Este proceso es repetido en función del espesor de película que se desee obtener.

Para la preparación de la pasta, para aplicación por serigrafía, se utilizaron: 0.5 g de TiO₂^m sintetizado mezclado con 4.0 g de Terpinol compuesto, que funciona como agente dispersante, y 2 ml de acetona. Esta solución se colocó

en un baño de ultrasonido durante una hora para evitar la aglomeración y formación de grumos. En otro recipiente se pesaron 0.15 gramos de Etilcelulosa con el propósito de crear poros en la capa de TiO_2^m durante el tratamiento térmico y se mezclaron con 8 ml de etanol, los cuales también se colocaron en baño de ultrasonido hasta que la mezcla se disuelva completamente (aproximadamente 1 hora). Posteriormente se mezclaron ambas soluciones y se extrajeron los solventes utilizados mediante un evaporador rotativo. Como se mencionó anteriormente, la pasta resultante se deposita mediante la técnica de *screen printing* sobre la unión $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2^c$ para obtener la heterounión $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^m$ de $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$ de área, la cual se sometió a un tratamiento térmico de $530 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. La Figura 3.4 muestra un ejemplo de los depósitos de TiO_2^m obtenidos mediante serigrafía.

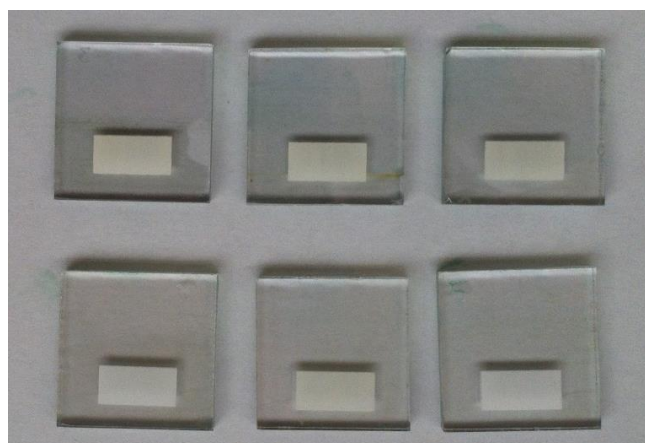


Figura 3.4 Fotografía de películas de TiO_2^m por el método de depósito de serigrafía

3.1.4 Colorante de Rutenio N-719

La sensibilización del TiO_2^m en la heterounión $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^m$ se llevó a cabo mediante su inmersión en una solución a 0.5 mM del colorante comercial de rutenio N-719 y disuelta en etanol durante 24 horas. La Figura

3.5a muestra cómo quedan las películas después del proceso de sensibilización. El N719 está hecho a base de complejos de rutenio-bipiridilo. El colorante de Rutenio N-719 de la marca solaronix presenta la siguiente estructura molecular: $C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$. La Figura 3.5b muestra la molécula desarrollada del colorante N719.

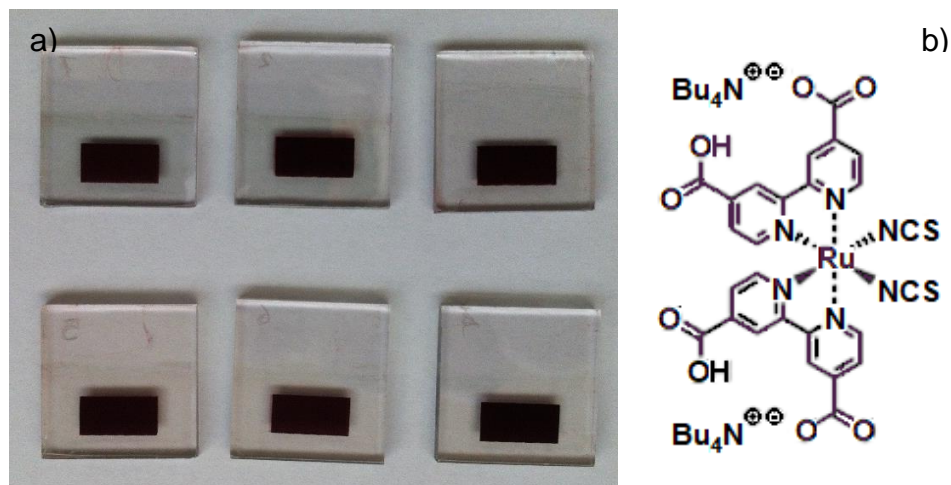


Figura 3.5 a) Fotografía de Películas de TiO_2^m después de proceso de tinción y
b) molécula de colorante de Rutenio N-719

Es importante mencionar que para llevar a cabo la sensibilización del semiconductor tipo n del TiO_2^m , es necesario que el colorante posea la capacidad de adherirse fuertemente a la superficie del TiO_2^m lo cual se logra a través de los grupos carboxílicos del colorante N-719. A la heterounión sensibilizada $SnO_2:F/TiO_2^c/TiO_2^m/dye$ se le conoce como electrodo de trabajo ya que una celda DSSC constituye una celda fotoelectroquímica.

3.1.5 Electrólito I^-/I_3^-

Un electrólito en estado líquido es un fluido que contiene iones libres, y el cual puede comportarse como medio conductor, es decir, portador de cargas eléctricas. Se sintetizó una solución electrolítica a partir de 0.6 M de 1-methyl-3-propylimidazolium iodide (PMII), 0.1 M de yoduro de litio (LiI), 0.1 M de tiocianato de guanidina (GuSCN), 0.5 M de 4-tertbutilpiridina (TBP) y 0.05 M

de I_2 en una mezcla del 85% de acetonitrilo y 15% de valeritrilo basado en lo reportado por Wang, Gómez e Ito (Gómez-Ortiz et al., 2010; Ito et al., 2008; Wang et al., 2003, 2005).

La solución electrolítica sintetizada, se colocó en la celda solar con el propósito de regenerar al colorante, después de que éste ha cedido un electrón a la banda de conducción del TiO_2^m , por lo que el electrolito es el medio que permite que el tinte oxidado se regenere y bajo excitación electromagnética continúe inyectando electrones al semiconductor (Grätzel, 2005).

3.1.6 Película de Platino en el contra electrodo

Se deposita una película de platino sobre el $SnO_2:F$ para generar el contra electrodo $Pt/SnO_2:F$ de la celda solar. El Pt es utilizado para acelerar el proceso de regeneración del electrolito (Kumavat et al., 2017). En el contra electrodo se aplicó una película de platino por serigrafía (Platinum Paste-PT-1 de la marca Dyesol) y se dejó secar por 30 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se sometió a tratamiento térmico a $450^\circ C$ durante una hora. La Figura 3.6 muestra cómo se ven las películas de platino sobre el vidrio conductor.

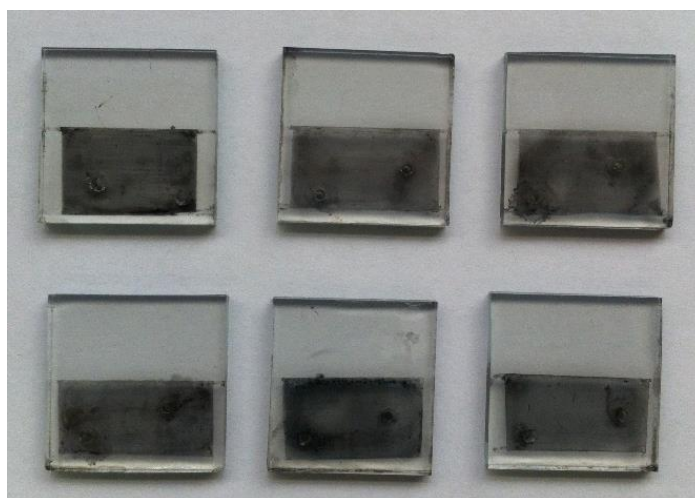


Figura 3.6 Fotografía de contra electrodos con película de platino

3.1.7 Ensamble de una celda DSSC

Para el ensamblado de las celdas solares aquí estudiadas, se colocó el electrodo de trabajo con el colorante hacia arriba y con una pinza se colocó un espaciador (*surlyn*® Polymer), con la finalidad de que éste no hiciera contacto con la película de TiO_2^m . Previamente se cortó el *surlyn*® en forma de un marco para cubrir el área alrededor de la capa de TiO_2^m , con medidas internas de 1.2 cm x 0.7 cm. Después el contra electrodo se colocó sobre el electrodo de trabajo, de tal manera que las caras conductoras se posicionaron una frente a la otra y el *surlyn*® se colocó en medio de los vidrios, como se muestra en la Figura 3.7.

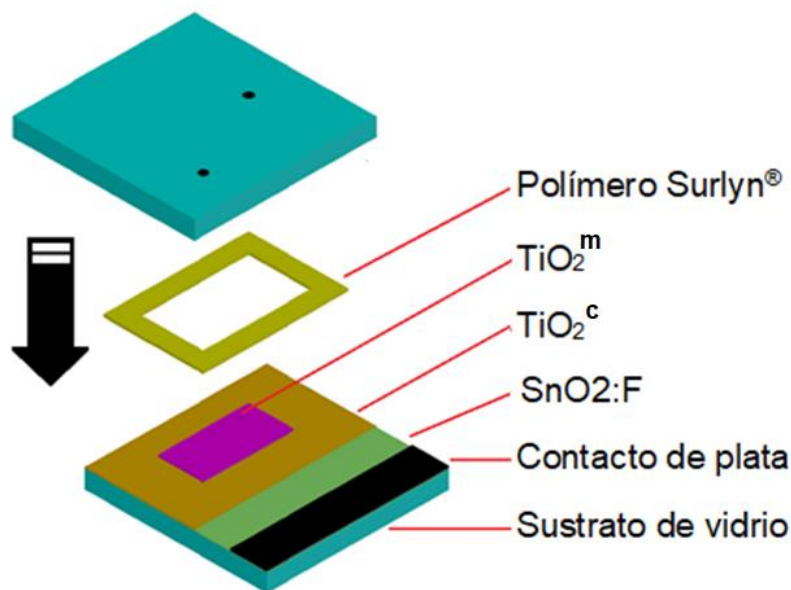


Figura 3.7 Ensamblado de la celda utilizando un polímero Surlyn

Este arreglo se introdujo a una mufla a 215 °C durante 90 segundos, luego se retiró del horno y se dejó enfriar al ambiente por 5 minutos. Seguido de esto, la solución electrolítica se inyecta a la celda a través de un par de agujeros que previamente perforados en el contra electrodo. Posteriormente, los orificios son sellados mediante dos cuadros de polímero *surlyn*® de 0.36 cm² sobre cada uno y a su vez por encima de estos dos cuadros de vidrio Corning

de 0.25 cm² previamente calentados en una parrilla a 200°C. Finalmente, se colocó pintura de plata en los extremos de la celda con el objeto de tener mejor conductividad en la medición de sus parámetros. La fotografía de la Figura 3.8 ilustra la celda solar terminada en su vista frontal y lateral

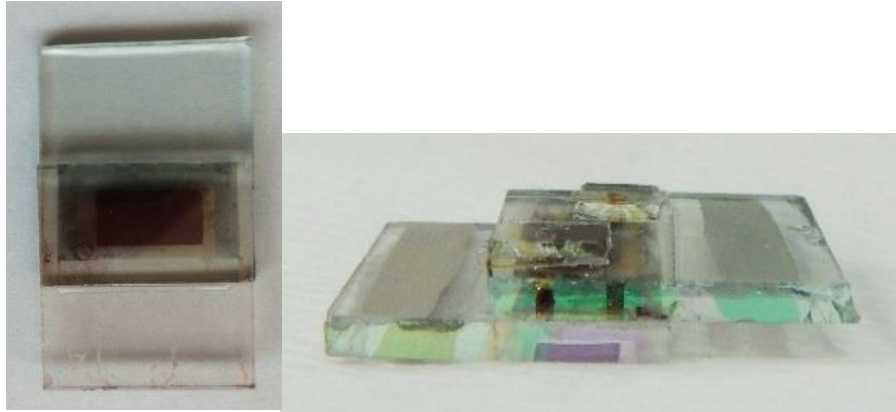


Figura 3. 8 Fotografía de celda solar ensamblada

3.2 Técnicas analíticas

A continuación, en la Tabla 3.1 se describen los equipos analíticos utilizados en la caracterización experimental de las capas componentes de las celdas solares desarrolladas en este trabajo para determinación de sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas, sin embargo, dada la importancia de la difracción de rayos x, posteriormente se presentan las características más importantes de esta técnica.

Tabla 3.1 Equipos analíticos utilizados en la caracterización de películas de TiO_2^m

Estudio	Equipo	Características	Marca y modelo
FE-SEM		<p>Se compone principalmente de una columna óptica, detectores de electrones secundarios acoplados a amplificadores de señal, sistema de formación de imágenes, sistema de alto vacío el cual alcanza una resolución de 0.4 nm a 30 KV y 1.6 nm en 1KV</p>	<p>Hitachi modelo S-5500</p>
XRD		<p>Se compone principalmente de una fuente de alto voltaje, la lámpara de rayos x, un goniómetro, rejillas monocromador, y detector de centello</p>	<p>Rigaku modelo DMAX2200</p>
Espectrofotometro UV-Vis		<p>Permite medir la transmitancia y la absorbancia de los materiales. Posee un conjunto de lámparas que le permiten medir longitudes de onda en el intervalo de 190 nm y hasta 2600 nm</p>	<p>Shimadzu UV- 3101</p>
Perfilómetro		<p>Se emplea para realizar mediciones de espesores y rugosidades de una superficie en distintos materiales. Cuenta con una punta móvil que viaja por la superficie de la muestra identificando a su paso los cambios en el nivel respecto a su punto de origen,</p>	<p>Ambios XP-200</p>

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

En un sólido cristalino o red cristalina, sus átomos se arreglan periódicamente en diferentes estructuras cristalinas, las cuales cuentan con una unidad fundamental que se repite en las tres direcciones espaciales x , y , z a lo que se conoce como celda unitaria (Fultz y Howe, 2008).

La técnica de difracción de rayos x basa su funcionamiento en hacer incidir un haz de rayos-X monocromático sobre la red cristalina, donde una parte de los fotones incidentes experimentan difracciones de Bragg formando así un patrón de difracción característico del material.

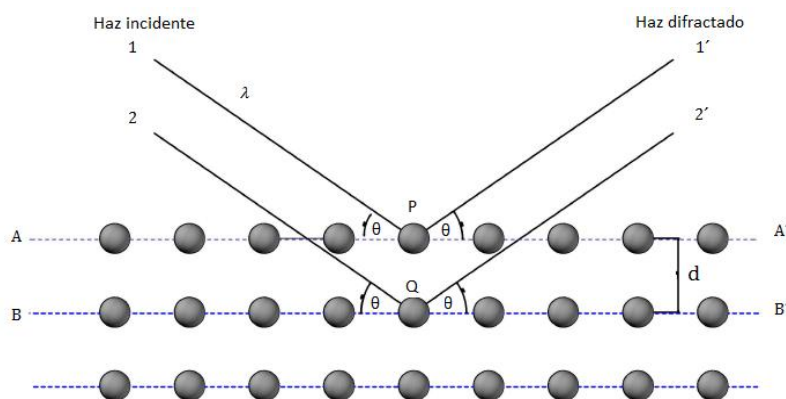


Figura 3. 9 Diagrama de difracción en dos planos cristalinos

La Figura 3.9 es una representación de dos planos paralelos de átomos separados por una distancia d , sobre los cuales incide un haz de rayos-X con longitud de onda λ y un ángulo θ . Estos rayos son dispersados elásticamente esto es, $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ y $\theta = \theta'$. Para que exista interferencia constructiva entre los haces 1-1' y 2-2', es necesario que la diferencia en el camino óptico adicional que recorre el haz 2-2' sea un múltiplo entero de la longitud de onda λ del rayo-X utilizado. Esta condición queda expresada por siguiente ecuación conocida como ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y n es el orden de difracción que puede ser cualquier número entero (Epp, 2016). A partir del patrón de difracción es posible obtener el tipo de estructura cristalina que posee el material bajo estudio, su tamaño de cristal y sus parámetros de red.

3.2.2 Sistema de medición de curvas I-V

Para la medición de las curvas I-V se utilizó una fuente-medidor de voltaje-corriente marca Keithley modelo 236 (Figura 3.10a) acoplado a un simulador solar SLB 150A de la marca SCIENCETECH equipado con una lámpara de Xenon de arco corto UXL-150S0 y un filtro de masa de aire AM 1.5 (Figura 3.10b). La recolección de datos se hizo a través de una interfaz IEEE-48 y un programa de LabView.

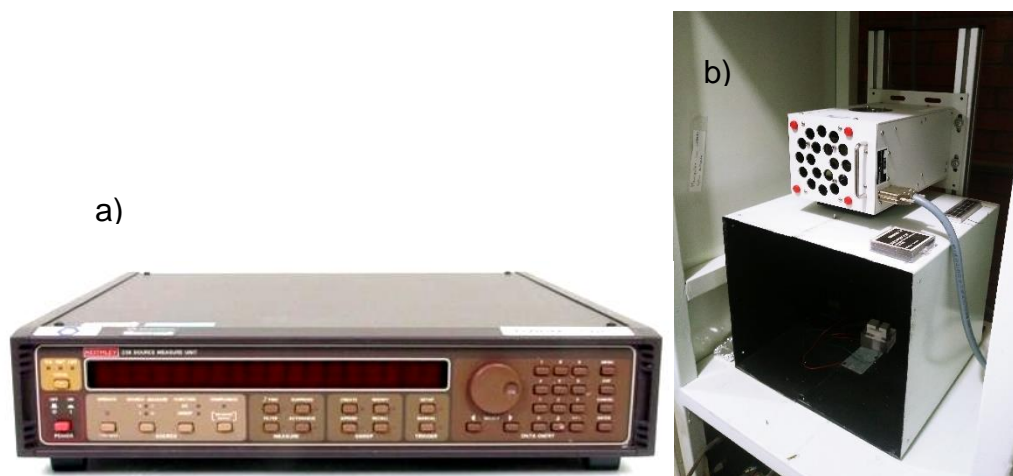


Figura 3.10 a) Imagen de fuente medidor de voltaje-corriente keithley 236 y b) simulador solar SLB 150A de la marca SCIENCETECH

Capítulo IV Resultados y discusión sobre la síntesis de TiO_2^m y su aplicación en celdas solares DSSC

El semiconductor mesoporoso tipo n de dióxido de titanio (TiO_2^m) juega un papel esencial en el desarrollo de una celda DSSC y junto con el colorante de Rutenio (semiconductor tipo p), constituyen la unión p-n imprescindible en una celda solar del tipo $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^m/\text{N-719}/\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{Pt}/\text{SnO}_2:\text{F}$; donde: $\text{SnO}_2:\text{F}$ es el conductor transparente de óxido de estaño dopado con flúor, TiO_2^c es la capa compacta, TiO_2^m es la capa mesoporosa del semiconductor tipo n, N-719 colorante de rutenio que asemeja a un semiconductor tipo p, I^-/I_3^- el par redox y $\text{Pt}/\text{SnO}_2:\text{F}$ el contra electrodo. Durante la fabricación de las celdas solares DSSC, las concentraciones del colorante N-719 y del electrolito I^-/I_3^- se mantuvieron constantes, así como también la composición y espesor de la capa compacta TiO_2^c y del contra electrodo de $\text{Pt}/\text{SnO}_2:\text{F}$. En otras palabras, en este trabajo se evaluó como parámetro experimental de la celda DSSC el semiconductor tipo n de TiO_2^m , cuyas propiedades semiconductoras (estructurales, ópticas, electrónicas, etc.) dependen fuertemente de las condiciones de síntesis por medio del proceso sol-gel/solvotermal.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización del material semiconductor nanoestructurado de TiO_2^m sintetizado en el laboratorio, así como su desempeño como componente principal de las celdas y módulos solares DSSC evaluados a través de las curvas I-V, medición que permite obtener valores característicos como es J_{SC} , V_{OC} , FF y $\eta\%$.

4.1 Efecto de la temperatura en la síntesis del TiO_2^m durante el proceso solvotermal

En la síntesis de las nanopartículas de TiO_2^m preparadas por el proceso solvotermal era fundamental encontrar la temperatura de trabajo que ofreciera

el mejor desempeño posible. Para lo cual, se elaboró TiO_2^m a diferentes temperaturas de tratamiento en la autoclave, variando de 125 a 210 °C utilizando como catalizador 3 v/v% de HCl y 1.9 v/v% de H_2O en el proceso de hidrólisis. El tratamiento solvotermal en una autoclave se lleva a cabo durante 12 horas. Cada muestra se etiquetó con respecto temperatura utilizada en la síntesis de las nanopartículas. En la Figura 4.1 se muestran los patrones de difracción que se obtuvieron de dichas muestras, donde se observa la presencia de la fase cristalina anatasa para cada una de las temperaturas.

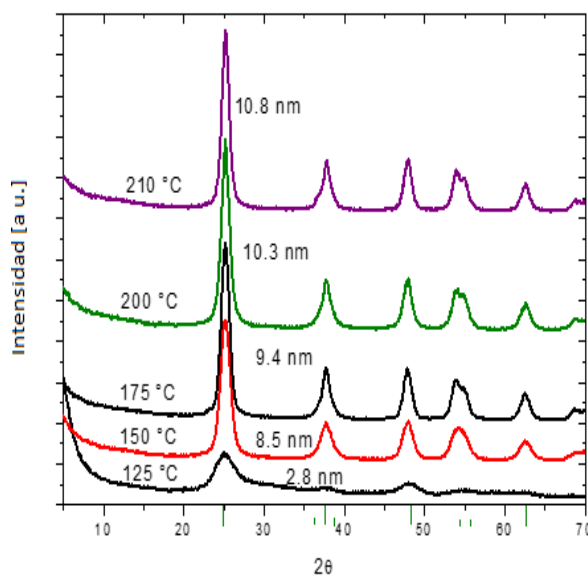


Figura 4. 1 Patrón de difracción de TiO_2^m sometido a diferentes temperaturas de tratamiento solvotermal

Durante este estudio se observó que al incrementar la temperatura de tratamiento solvotermal el tamaño de partícula tiende a disminuir, a la vez que se torna más cristalino, lo cual es posible notar al observar los picos de difracción más definidos y nítidos para la temperatura de 210 °C en comparación con los que corresponden a 125 °C. Dicha comparación se observa en la Figura 4.2. Es importante mencionar que, para este caso en específico, la fase cristalina del TiO_2^m no estuvo en función de la temperatura, debido a que para este estudio se trató de una temperatura relativamente baja.

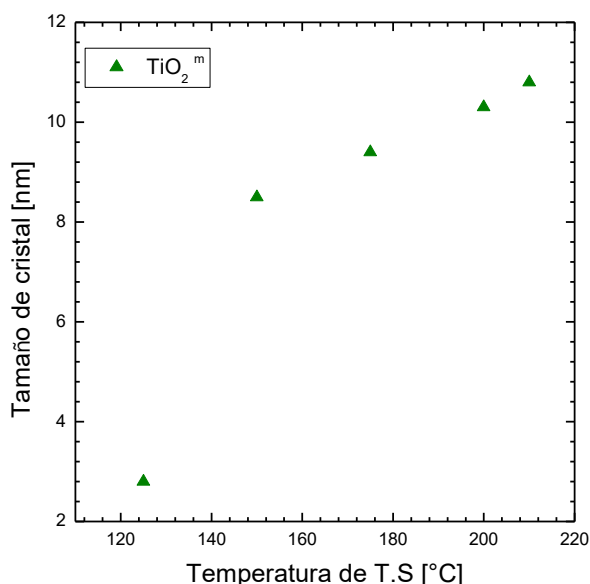


Figura 4. 2 Tamaño de cristal para las nanopartículas de TiO_2^m a diferentes temperaturas de Tratamiento Solvotermal (T. S.).

4.2 Influencia del HCl como catalizador de la hidrólisis en la síntesis de nanopartículas de TiO_2^m

Durante la síntesis de las nanopartículas de TiO_2^m por medio del método solvotermal, como parámetro experimental se varió el volumen de ácido clorhídrico HCl como catalizador del proceso de hidrólisis con relación al volumen total de la solución [% (v/v)] de acuerdo con los siguientes valores: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, y 3,0% (v/v). Como parámetro fijo durante dicho proceso se utilizó una concentración de H_2O de 1.9% (v/v). Las nanopartículas de TiO_2^m preparadas por dicho método fueron caracterizadas por técnicas analíticas XRD y FE-SEM. De dicho experimento se encontró que el HCl como catalizador de la hidrólisis del isopropóxido de titanio, juega un papel fundamental en las propiedades de las nanopartículas de TiO_2^m sintetizadas durante el proceso sol-gel/solvotermal como se describe a continuación.

a) Nanopartículas de TiO_2^m por el proceso solvotermal a 200 °C

Los estudios de la fase cristalina de las nanopartículas de TiO_2^m sintetizadas a diferentes relaciones v/v% de HCl se llevaron a cabo por difracción de rayos X (XRD). En la Figura 4.3 se muestran los patrones de difracción de rayos-X del TiO_2^m mesoporoso para cada una de las concentraciones de HCl utilizadas (de 0.5 a 3.0% (v/v)) durante los procesos solvotermales a 200 °C, donde es posible observar un pico de intensidad dominante localizado a un ángulo $2\theta = 26.1^\circ$ correspondiente al plano (101) de la fase cristalina de anatasa pura, de acuerdo con la base de datos del *Powder Diffraction File* tarjeta #21-1272, así como los demás reflejos correspondientes a sus otros planos cristalinos. Se observan picos relativamente anchos correspondientes a tamaños de cristal relativamente pequeños (8 -12 nm), como será discutido más adelante.

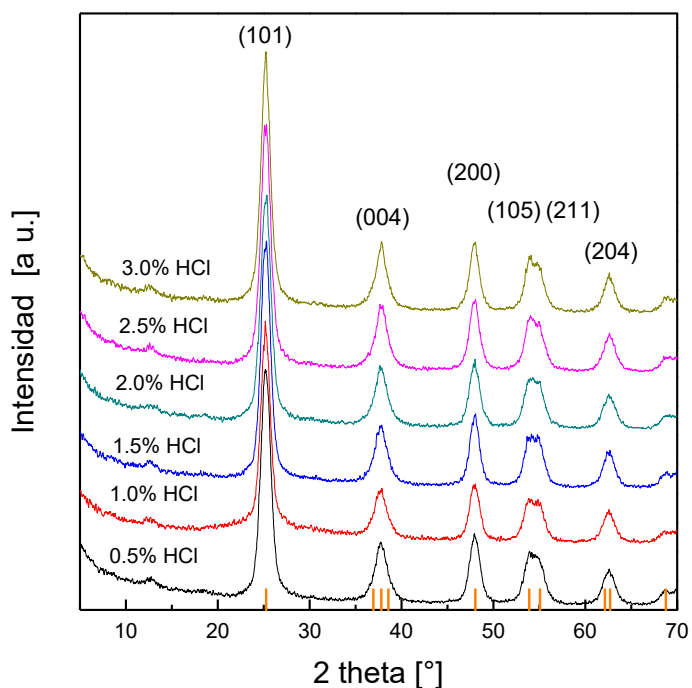


Figura 4. 3 Patrones de difracción de rayos X de TiO_2^m mesoporoso en función del porcentaje de HCl a una temperatura de 200°C

b) Tratamiento térmico en aire a 530 °C de nanopartículas deTiO₂^m

Con las nanopartículas de TiO₂^m sintetizadas mediante el procesos solvotermal se prepara una pasta para llevar a cabo el depósito de la capa mesoporosa mediante la técnica de screen printing sobre la unión SnO₂:F/TiO₂^c para obtener la heterounión SnO₂:F/TiO₂^c/TiO₂^m, la cual se somete a un tratamiento térmico de 530 °C en aire durante 3 horas. Después del tratamiento térmico se realizó un estudio de difracción de rayos-X a cada una de las muestras descritas en la Figura 4.3, cuyos resultados se muestran en la gráfica de la Figura 4.4. En esa gráfica, es posible observar que para todas las concentraciones de HCl se conserva la fase cristalina anatasa, excepto en las concentraciones de 2.5 y 3.0% (v/v) de HCl, donde se puede percibir la presencia de un pequeño pico (R) situado a un ángulo 2θ = 27.2 ° correspondiente a la fase cristalina rutilo. Con el tratamiento térmico, los picos de difracción son más agudos lo cual significa que el tamaño de cristal se ha incrementado (17 a 22 nm) como se será discutido más adelante.

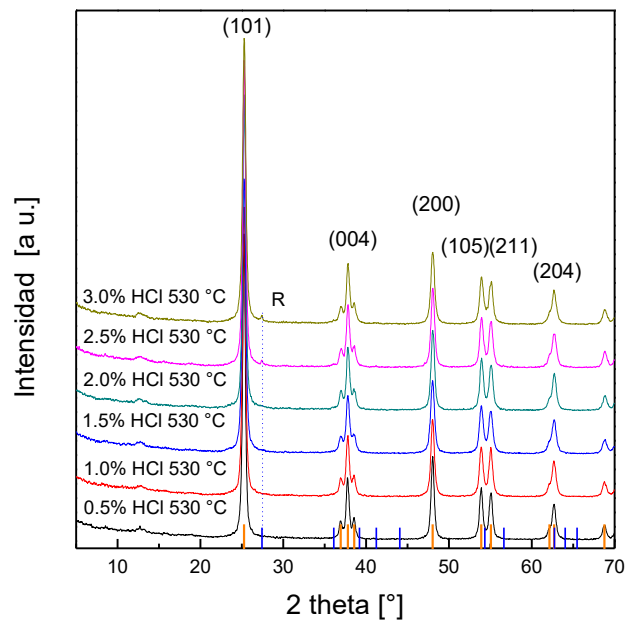


Figura 4. 4 Patrones de difracción de rayos X de TiO₂^m mesoporoso en función del porcentaje de ácido preparados a una temperatura de 530 °C

c) Microscopía electrónica FE-SEM del TiO_2^m preparado a diferentes concentraciones de HCl

En la Figura 4.5 se pueden apreciar micrografías de la morfología del TiO_2^m superficial tomadas con el microscopio FE-SEM S-5500 (10,000X) para cada una de las concentraciones HCl utilizadas durante el proceso sol-gel/solvotermal a 200 °C. En dichas micrografías se observa como la concentración de HCl influye de una manera significativa en la morfología de las partículas de TiO_2^m , la cual pasa de presentar una superficie relativamente lisa como se observa en la Figura 4.5a y 4.5b correspondiente a la síntesis del TiO_2^m a concentración de HCl de 0.5 y 1.0% (v/v), respectivamente, a observarse un proceso de aglomeración de partículas de TiO_2^m como se muestra en la Figura 4.5c correspondiente a la concentración de HCl de 1.5% (v/v).

En la Figura 4.5d se observa una morfología semiesférica correspondiente a una concentración de HCl de 2.0% (v/v) y donde se observa un claro proceso de coalescencia, es decir, esferas más grandes crecen a partir de la fusión con esferas más pequeñas de TiO_2^m . Conforme se incrementa la concentración de HCl a 2.5 y 3.0 % (v/v) se obtienen esferas de TiO_2^m más perfectas y más grandes con diámetros por arriba de las 6 micras (Figura 4.5e) mientras que en la Figura 4.5f se observan esferas de TiO_2^m de un diámetro aun mayor donde en algunas de ellas empiezan a crecer algunos aglomerados irregulares sobre la superficie de estas.

Es importante mencionar que Kim y colaboradores (Kim et al., 2013) también reportaron la síntesis de esferas mesoporosas de TiO_2^m en medios ácidos (mezcla de H_2SO_4 y HNO_3) utilizando tensoactivos como precursores de la nucleación durante el proceso sol-gel y un posterior tratamiento hidrotérmico para obtener morfologías altamente esféricas como las presentadas en este trabajo.

En la Figura 4.6 se muestran imágenes de las muestras de TiO_2^m de la Figura 4.5 pero ahora a una magnificación de 500,000X donde se observa que cada muestra, incluyendo las esferas, se conforman de nano cristales de TiO_2^m . De la Figura 4.6 también es posible observar que todas las muestras presentan poros y que el diámetro de poro crece de 10 a 23 nm cuando el contenido de HCl crece de 0.5 a 3.0 % (v/v).

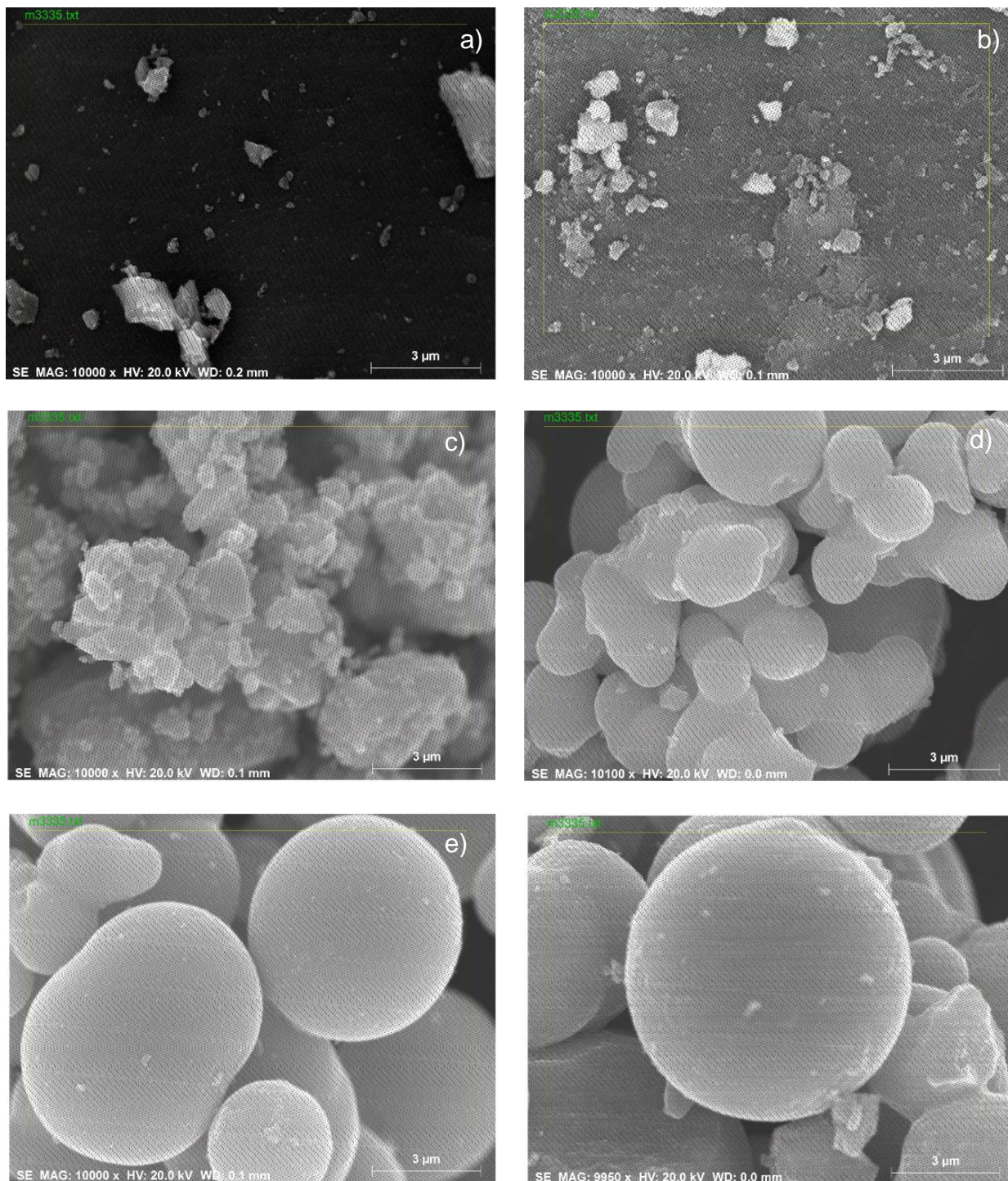


Figura 4. 5 Imágenes de TiO₂^m (10,000 ampliaciones) sintetizados a diferentes concentraciones de HCl: a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5%, d) 2.0%, e) 2.5% y f) 3.0%

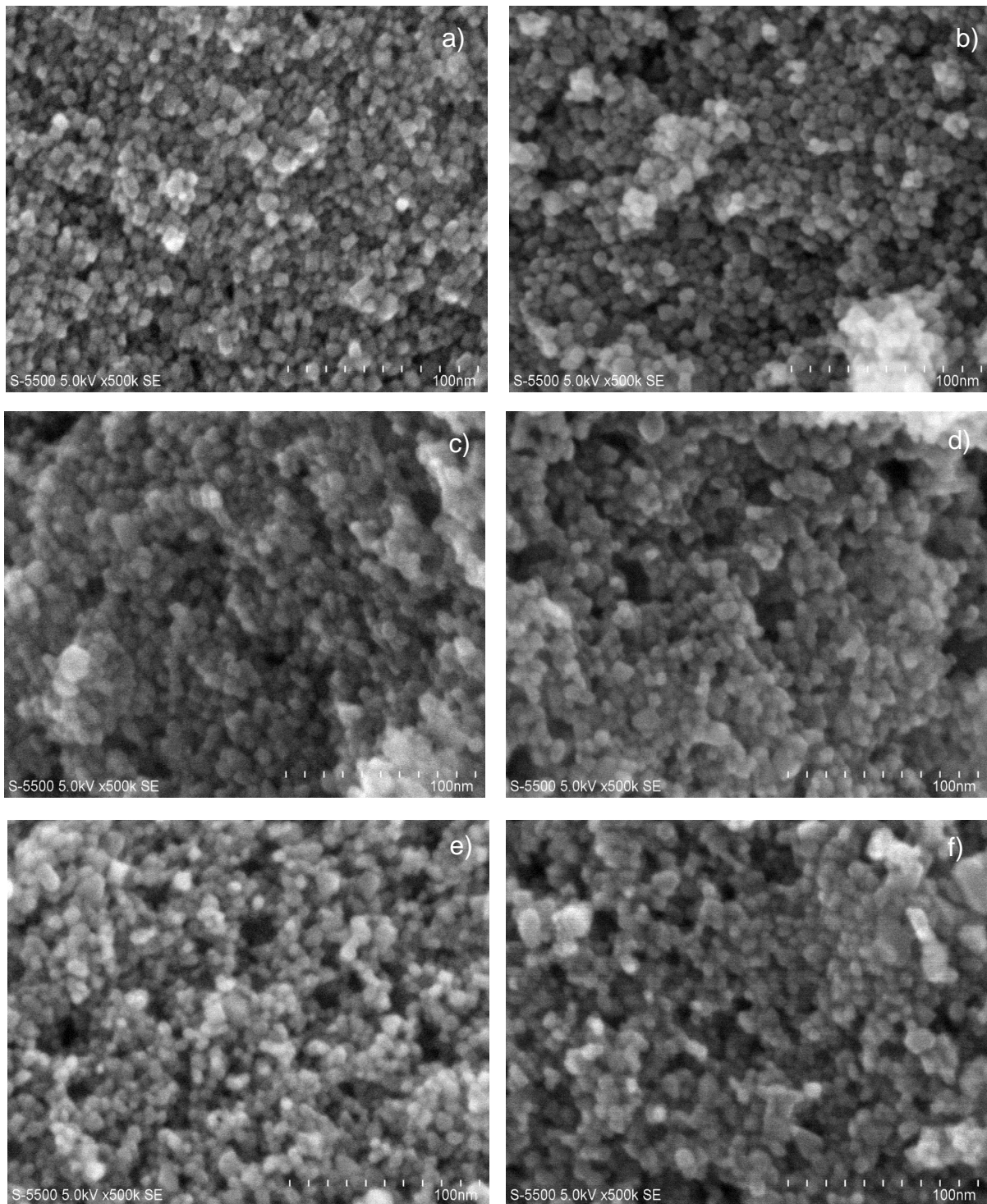


Figura 4. 6 Imágenes de TiO₂^m (50,000 ampliaciones) sintetizados a diferentes concentraciones de HCl: a) 0.5%, b) 1.0%, c) 1.5%, d) 2.0%, e) 2.5% y f) 3.0%

d) Área superficial, tamaño de cristal y tamaño de poro del TiO₂^m en función de la concentración de HCl

El tamaño de cristal, el área superficial y tamaño poro juegan un papel fundamental en el desempeño las celdas DSSC. Por ejemplo, a menor tamaño de cristal se obtiene una mayor área superficial lo cual permite contar con una mayor cantidad de uniones tipo p-n entre el colorante y el TiO₂^m. La Tabla 4.1 muestra el diámetro promedio de cristal, el tamaño de poro y área superficial de muestras de TiO₂^m en forma de polvo después de su síntesis en la autoclave a 200°C para cada una de las concentraciones de HCl utilizadas. Con el propósito de utilizarlo en el desarrollo de celdas solares DSSC, es necesario tratar al TiO₂^m térmicamente en aire a 530°C. En la Tabla 4.1 también se muestran los valores de diámetro promedio de cristal, el tamaño de poro y área superficial de los polvos de TiO₂^m tratados a 530°C durante 3 horas.

Tabla 4.1 Diámetro promedio de cristal, tamaño de poro y área superficial de muestras de TiO₂^m preparadas en autoclave a 200 °C y a 530°C.

HCl % (v/v)	Tamaño de cristal [nm] 200°C	Tamaño de poro [nm] 200°C	Área Superficial [m ² /g] 200°C	Tamaño de cristal [nm] 530°C	Tamaño de Poro [nm] 530°C	Área Superficial [m ² /g] 530°C
0.5	8.45	2.96	161.1	22.2	10.72	31.75
1.0	9.93	4.21	196.0	19.9	12.35	47.3
1.5	11.54	15.12	183.9	17.6	41.11	65.56
2.0	11.5	6.57	208.7	20	23.56	55.46
2.5	11.75	5.96	208.1	19.3	19.75	56.83
3.0	12.05	6.43	198.5	18.4	16.83	60.12

Considerando únicamente el tamaño de poro obtenido en las muestras de dióxido de titanio tratadas tanto a 200 como a 530°C, a partir de la Tabla 4.1

es posible concluir que de acuerdo con la definición de la IUPAC (McCusker et al., 2003) se trata de un material mesoporoso dado que, para todos los casos, el tamaño de poro del TiO_2^m queda por debajo de los 50 nm.

Conjuntando los resultados de la Tabla 4.1, en las columnas 4 y 7 se puede observar el área superficial del TiO_2^m en función de la concentración de HCl cuyas muestras fueron tratadas a 200°C (proceso solvotermal) y a 530°C, respectivamente. Se observa que el área superficial disminuye drásticamente de un promedio de 198 a 52 m^2/g conforme la temperatura cambia de 200 a 500°C. Dicho decremento en área superficial se debe por una parte al crecimiento de tamaño (diámetro) del cristal, como se observa a partir de las columnas 2 y 5, y por otra al proceso de coalescencia de partículas en configuraciones esféricas para formar esferas más grandes de TiO_2^m , lo cual a su vez favorece el incremento en el tamaño de poro como se observa en las columnas 2 y 6 de la Tabla 4.1.

En las columnas 3 y 6 se observa un valor máximo en el tamaño de poro de 15.12 nm a 200°C y de 41.11 nm a 530°C, ambos localizados a una concentración de 1.5 HCl v/v%. Para concentraciones de HCl por arriba de 1.5% (v/v) disminuye el tamaño de poro. Dicha disminución se puede atribuir a una competencia entre el decrecimiento de 20.0 a 18.4 nm en el tamaño de cristal como se indica en la Tabla 4.1 y a la formación de esferas cada más grandes de TiO_2^m conforme se incrementa la concentración de HCl por arriba de 1.5% (v/v).

4.3 Influencia del H₂O durante el proceso de hidrólisis en la síntesis de nanopartículas de TiO₂^m

a) Muestras de TiO₂^m a diferentes concentraciones de H₂O

Una vez que se estudió el efecto de la concentración del HCl en la preparación del TiO₂^m por medio del proceso solvotermal, se analizó el papel que juega el contenido de H₂O durante la síntesis del TiO₂^m. Para ello se realizaron estudios de difracción de rayos-X a las películas de TiO₂^m preparadas por medio del proceso solvotermal a 200°C tomando como parámetro experimental fijo la concentración de HCl 2.5% (v/v) y variando relación de H₂O de 1.9 a 4.9% (v/v). Para todos los casos se encontró la fase cristalina anatasa del TiO₂^m con un patrón de difracción de rayos-X muy similar al presentado en la figura 4.3. También fue posible apreciar que para el contenido de H₂O de 3.9% (v/v) empiezan aparecer pequeños indicios del crecimiento de una fase brokita a un ángulo $2\theta = 30.8^\circ$ correspondiente al plano (121). El cual se aprecia en la Figura 4.7

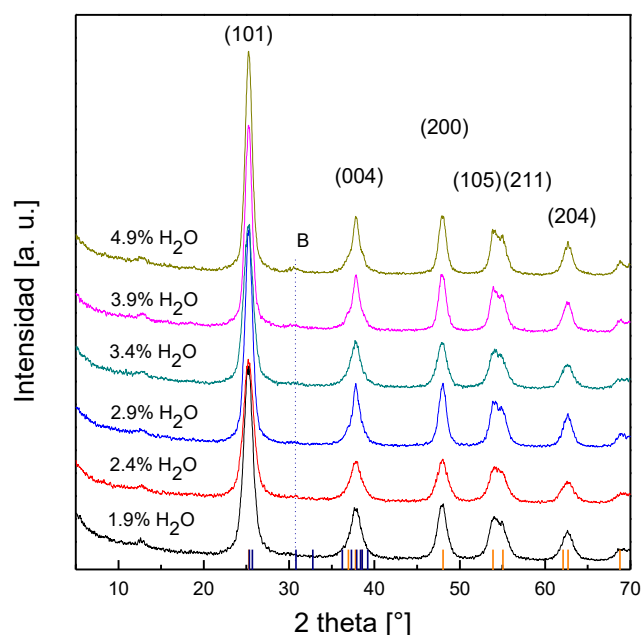


Figura 4. 7 Patrón de difracción de TiO₂^m por medio del proceso solvotermal variando el contenido del H₂O de 1.9 a 4.9 v/v% a 200°C

b) Muestras de TiO_2^m tratadas a 530°C

Dado que la capa de TiO_2^m en el desarrollo de celdas solares DSSC se trata térmicamente en aire a 530°C en aire durante 3 horas, después de calcinarlas a esa temperatura, a dichas muestras se les realizó un estudio de difracción de rayos X. El patrón de difracción encontrado en dichas muestras es muy semejante al mostrado en la Figura 4.4 cuyas muestras fueron preparadas a diferentes concentraciones de HCl. En este caso, como se observa en la gráfica de la Figura 4.8, se encuentra que para todas las concentraciones de H_2O se conserva la fase cristalina anatasa salvo en las relaciones de 2.5 y 3.0 % (v/v) de H_2O donde se puede percibir la presencia de un pequeño pico a $2\theta = 27.5^\circ$ correspondiente a la fase cristalina rutilo (R). Por otra parte, también es posible observar que después del tratamiento térmico a 530°C , la presencia de la fase brokita desaparece para todas las concentraciones de H_2O en donde se podía observar.

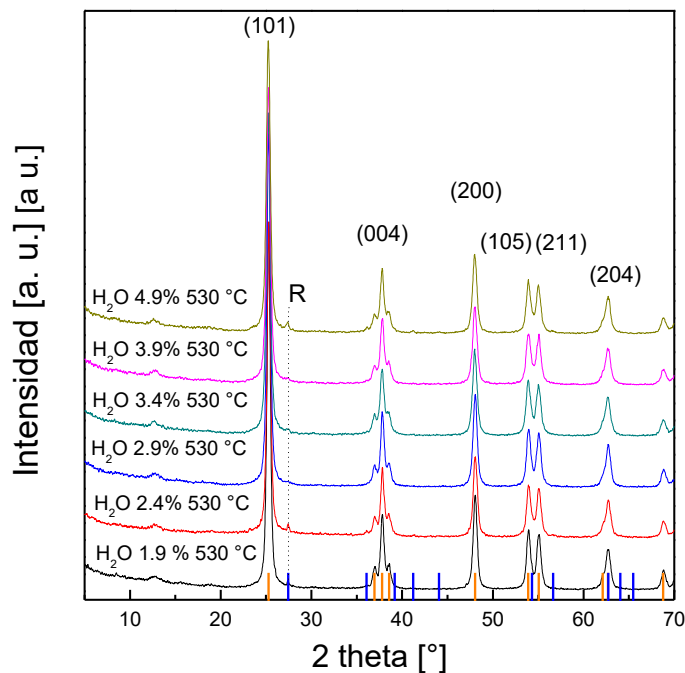


Figura 4. 8 Patrón de difracción de las muestras preparadas por medio del proceso hidrotermal a 200°C y posteriormente tratadas a 530° variando el contenido de H_2O de 1.9 a 4.9 v/v%

c) Análisis de área superficial y tamaño de poro del TiO₂^m en función de la concentración de H₂O y 2.5 % de concentración de HCl

Para su uso en el desarrollo de celdas solares DSSC, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico de los polvos de TiO₂^m a una temperatura de 530°C en aire durante 3 horas. La Tabla 4.2 muestra el diámetro promedio de cristal, área superficial y tamaño de poro de muestras de TiO₂^m preparadas a diferentes concentraciones de H₂O y tratadas térmicamente en aire a 530°C.

Tabla 4.2 Diámetro promedio de cristal, banda prohibida de energía, área superficial y tamaño de poro de muestras de TiO₂^m tratadas térmicamente en aire a 530°C en función de la concentración de H₂O.

H ₂ O % (v/v) (530°C)	Tamaño de cristal [nm]	E _g [eV]	Área Superficial [m ² /g]	Tamaño de poro [nm]
1.9	19.3	3.18	56.83	19.75
2.4	18.4	3.23	56.29	17.19
2.9	18.1	3.27	62.52	33.14
3.4	16.6	3.31	68.15	30.89
3.9	16.9	3.25	71.4	22.93
4.9	17.1	3.32	66.84	22.17

Comparando las columnas correspondientes al valor del tamaño de cristal descrito en las Tablas 4.1 y 4.2, uno encuentra que para un tratamiento a 530°C, en promedio, el tamaño de cristal del TiO₂^m decrece más con un incremento en la concentración del H₂O (17.3 nm) en comparación con el del HCl (19.56) y en consecuencia el área superficial y la banda prohibida del TiO₂^m deben crecer ligeramente con un incremento en la concentración del H₂O. Análogamente, si se compara las columnas correspondientes al valor del

tamaño de poro descrito en las Tablas 4.1 y 4.2, uno encuentra que para un tratamiento a 530°C, en promedio, el tamaño de poro del TiO_2^m se ve más favorecido con un incremento en la concentración del H_2O (24.34 nm) que con el del HCl (20.72).

Los hallazgos explicados en el párrafo anterior se deben manifestar en un incremento del área superficial al optimizar la concentración del H_2O . En efecto, si se comparan las columnas correspondientes al valor del área superficial en las Tablas 4.1 y 4.2, se encuentra que para un tratamiento a 530°C, en promedio, el área superficial del TiO_2^m se ve más favorecida con un incremento en la concentración del H_2O (63.97 m^2/g) que con el del HCl (52.83 m^2/g). Un aumento en el área superficial aumenta el número de puntos de contacto entre el TiO_2^m y el colorante y esto se debe de reflejar en el desempeño de la celda solar, como se verá más adelante.

4.4 Análisis comparativo del papel de la concentración de HCl y del H_2O en la síntesis del TiO_2^m

a) Tamaño de cristal del TiO_2^m en función de la concentración de HCl y H_2O

La Figura 4.9a muestra el tamaño de cristal del TiO_2^m en muestras preparadas en la autoclave a una temperatura de 200°C en función de la concentración de HCl de donde se observa que el tamaño de cristal se incrementa de 8.45 a 11.04 nm conforme la concentración de HCl aumenta de 0.5 a 1.5% (v/v) de HCl; por arriba de este último valor, el tamaño de cristal crece más lentamente y tiende a alcanzar un valor constante cercano a los 12 nm. Dicho comportamiento puede ser debido a la hidrólisis del isopropóxido de titanio, donde la sustitución de los grupos iso-propoxy $\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)^-$ del isopropóxido de titanio por grupos hidroxilo OH^- es relativamente lenta, y conforme se agrega el HCl, la hidrólisis este proceso se acelera provocando un incremento en el tamaño de cristal hasta una concentración de 1.5 ml en la que los enlaces

químicos del Ti^{4+} con los grupos hidroxilo OH^- alcanzan una saturación. Por arriba de esa concentración (1.5 ml de HCl) el crecimiento del tamaño del cristal es muy lento y casi constante. La Figura 4.9b muestra valores de tamaño de cristal del TiO_2^m preparado en la autoclave a $200^\circ C$ variando la concentración de H_2O y tomando como parámetro fijo la concentración de HCl a 2.5% (v/v).

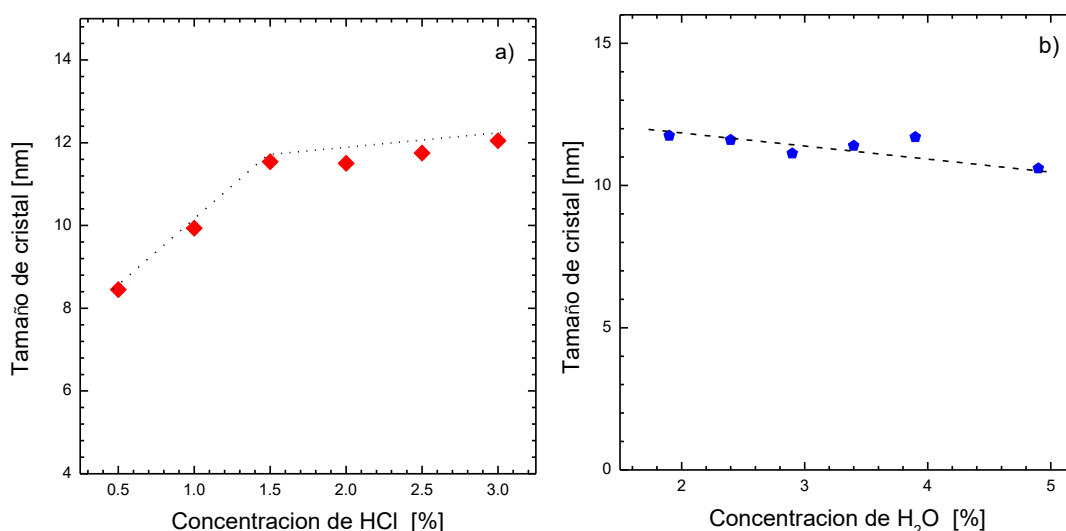


Figura 4.9 Tamaño de cristal en función de la concentración de a) HCl y b) H_2O en el proceso solvotermal ($200^\circ C$,)

En la Figura 4.9b es posible observar que el tamaño de cristal del semiconductor de TiO_2^m sufre un ligero decaimiento de 11.8 a 10.6 nm conforme se incrementa el contenido de H_2O de 1.9 a 4.9% (v/v),

b) La banda prohibida de energía del TiO_2^m en función de la concentración de HCl y H_2O

De acuerdo con la teoría de confinamiento cuántico, cuando el tamaño (diámetro) de cristal en un sólido cristalino disminuye a unos cuantos nanómetros (2-20 nm) varía la magnitud de la banda prohibida de energía. Para llevar a cabo el cálculo de la banda de energía prohibida E_g , se

sintetizaron nanopartículas de TiO_2^m a diferentes concentraciones de HCl y de H_2O , las cuales fueron tratadas térmicamente en aire a 530°C . Dado que el TiO_2^m posee una banda indirecta de energía, se realizó la gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv). En dicha expresión matemática, el coeficiente de absorción α del TiO_2^m se calculó mediante la ecuación 4.1, siendo d es el espesor de la película T es la transmitancia y R la reflectancia óptica del material (Laidani et al., 2008). La línea tangente a esa curva que corta al eje hv indica un valor muy aproximado de banda prohibida de energía.

$$\alpha = \frac{1}{d} * \ln\left(\frac{100-R}{T}\right) \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Siguiendo el procedimiento arriba descrito, se determinó el valor de la banda prohibida indirecta de energía E_g para cada una de las concentraciones de HCl utilizadas durante la síntesis del TiO_2^m manteniendo como parámetro fijo a la concentración de H_2O en 1.9 % (v/v).

En la Figura 4.10a se muestran los valores de la banda prohibida indirecta de energía E_g determinados para cada concentración de ácido HCl utilizada durante la síntesis del TiO_2^m . Se puede observar que conforme se incrementa la cantidad de HCl en la síntesis de las partículas, el E_g tiende a disminuir de 3.375 a 3.18 conforme incrementa la concentración de HCl de 0.5 a 2% (v/v) por arriba de esa concentración, el E_g tiene un ligero incremento hasta alcanzar un valor de 3.26 eV. Estos resultados sugieren que las propiedades ópticas, y en específico, el coeficiente de absorción del TiO_2^m deben de mostrar una dependencia con la síntesis del material (Du et al., 2011).

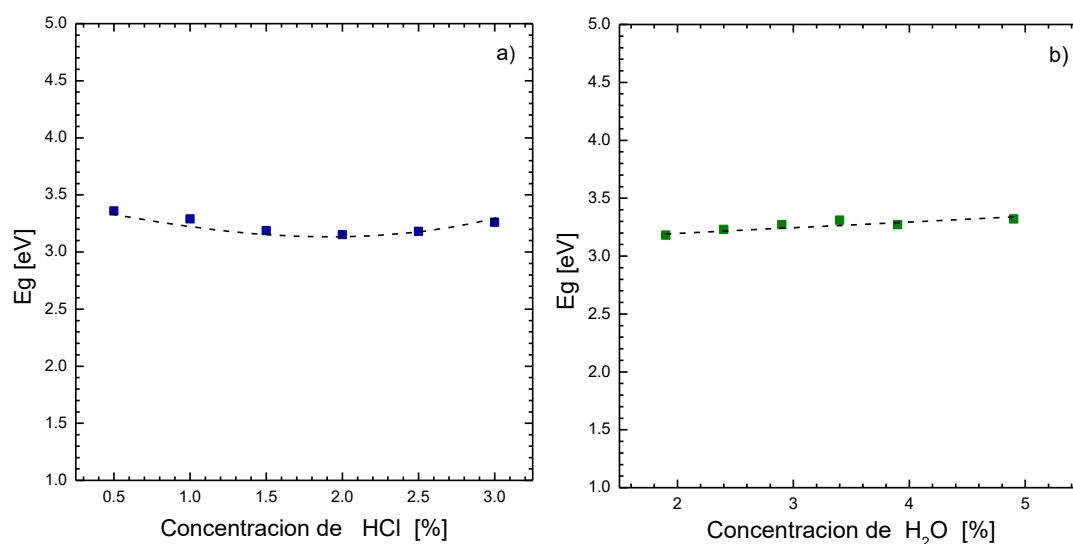


Figura 4.10 Comportamiento de banda prohibida del TiO_2^m en función de la concentración a) HCl y b) H_2O después del tratamiento térmico en aire a 530°C

Por otra parte, en la Figura 4.10b se muestra la magnitud de la banda prohibida indirecta de energía E_g del TiO_2^m tratado a 530°C (concentración de HCl=2.5% (v/v)). De dicha figura se observa que la banda prohibida de energía crece de 3.18 a 3.32 eV cuando el contenido de H_2O varía de 1.9 a 4.9% (v/v). El crecimiento en la magnitud de la banda prohibida de energía concuerda con un decrecimiento en el tamaño de cristal de 19.3 a 17.1 nm que se observa en la Tabla 4.2. Dicho comportamiento puede ser explicado debido a un efecto de confinamiento cuántico, explicado por Sánchez y colaboradores (Sánchez-García et al., 2015).

c) Efecto del HCl en el desempeño fotovoltaico de celdas DSSC

Una vez llevada a cabo la preparación del semiconductor mesoporoso de TiO_2^m , se procedió a ensamblar de la celda solar DSSC la cual presenta una estructura del tipo $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^m/\text{N-719}/\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{Pt}/\text{SnO}_2:\text{F}$. En este caso las capas de TiO_2^m fueron tratadas en aire a 530°C y poseen un espesor cercano a 12 micras.

En la Figura 4.11 se muestran las curvas de corriente-voltaje (J-V) para las diferentes concentraciones de HCl utilizados en la síntesis del semiconductor tipo n de TiO_2^m por medio del proceso solvotermal. En este caso se utilizó una concentración de H_2O de 1.9% (v/v) para hidrolizar el isopropóxido de titanio. Como se puede observar, la concentración de HCl tiene un efecto drástico en el desempeño de la celda solar DSSC, donde el parámetro que más se ve influenciado es la densidad de corriente de corto circuito J_{SC} y con ello la eficiencia de conversión $\eta\%$ de la celda solar.

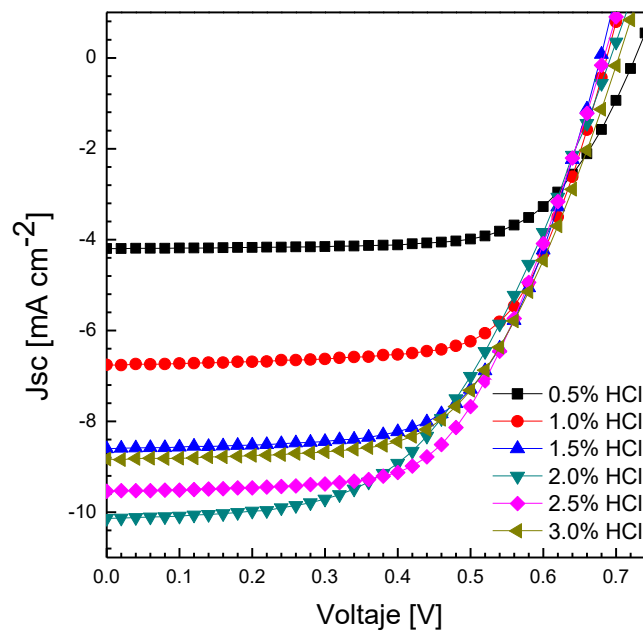


Figura 4.11 Curva I-V de celdas DSSC cuyo semiconductor tipo n fue preparado a diferentes concentraciones de HCl como catalizador del proceso de hidrólisis

La densidad corriente de corto circuito J_{SC} inicia con un valor de 4.2 mA/cm^2 para una concentración de HCl de 0.5% (v/v) y alcanza un valor de 10.14 mA/cm^2 a una concentración de HCl de 2.0% (v/v) y por arriba de esa concentración la J_{sc} decae a 8.83 mA/cm^2 para una concentración de HCl de 3.0% (v/v).

En la Tabla 4.3 se resumen los parámetros de desempeño de las celdas solares DSSC presentadas en la Figura 11, esto es: el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de energía ($\eta\%$) de las DSSC al variar la concentración de HCl como catalizador del proceso de hidrólisis del isopropóxido de titanio.

Tabla 4.3 Parámetros de desempeño de las DSSC del TiO_2^m sintetizado por medio del proceso sol-gel/solvotermal a diferentes concentraciones de HCl, a una concentración de $H_2O = 1.9$ ml y a $530^\circ C$ de tratamiento en aire.

HCl %(v/v)	R_p [$K\Omega \cdot cm^2$]	R_s [$K\Omega \cdot cm^2$]	E_g [eV]	V_{oc} [V]	J_{sc} [$mA \cdot cm^{-2}$]	FF	$\eta\%$
0.5	9.85	3.78	3.36	0.73	4.2	0.68	2.06
1.0	3.64	9.09	3.29	0.69	6.76	0.68	3.15
1.5	3.64	1.93	3.18	0.68	8.61	0.63	3.65
2.0	1.94	0.69	3.15	0.69	10.14	0.52	3.66
2.5	4.50	5.33	3.18	0.68	9.54	0.60	3.91
3.0	3.97	4.66	3.26	0.7	8.83	0.59	3.69

Con los datos presentados en la Tabla 4.3, en la Figura 4.12a se muestra una gráfica que describe el comportamiento de la corriente de corto circuito J_{sc} como una función de la concentración de HCl del catalizador de la hidrólisis, donde se observa un máximo en $J_{sc} = 10.14$ mA/cm^2 a 2.0% (v/v) de HCl.

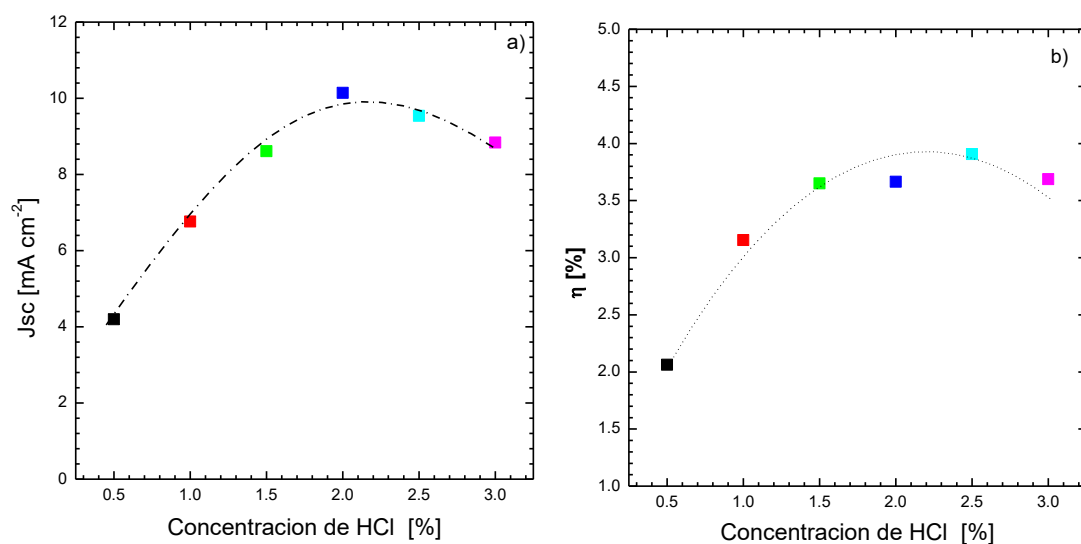


Figura 4.12 a) Comportamiento de la corriente de corto circuito J_{sc} y b) eficiencia de conversión como función de la de la concentración de HCl como catalizador de la hidrólisis.

Por otra parte, la eficiencia de conversión $\eta\%$ muestra un comportamiento análogo al que ocurre en la corriente de corto circuito J_{sc} , como se muestra en la Figura 4.12b, esto es, conforme se incrementa la concentración de HCl del catalizador de la hidrólisis de 0.5 a 2.5% (v/v), se incrementa la eficiencia de conversión $\eta\%$ de 2.06 % a 3.91%. Por arriba de ese valor de HCl (2.5% (v/v)) la eficiencia de conversión $\eta\%$ decrece a 3.69%.

De la Tabla 4.3, es posible observar una dispersión apreciable en el voltaje de circuito abierto V_{oc} al incrementar la concentración de HCl del catalizador de la hidrólisis de 0.5 a 2.5% (v/v). En este caso, el voltaje de circuito abierto V_{oc} disminuye ligeramente de 0.73 a 0.68 V, para después volverá crecer a 0.7 v a una concentración de 3.0% (v/v) de HCl arrojando un valor promedio de $V_{oc}=0.695$. Asimismo, se aprecia como el factor de llenado FF presenta una dispersión apreciable y disminuye de 0.68 a 0.52 conforme se aumenta la concentración de HCl de 0.5 a 2.0% (v/v), y luego vuelve a crecer ligeramente

a 0.59 a una concentración de 3.0% (v/v) de HCl para dar un valor promedio de $FF = 0.616$.

d) Efecto del contenido de H₂O en el rendimiento fotovoltaico de celdas DSSC

En la Figura 4.13 se presentan las curvas I-V de celdas solares DSSC preparadas con el semiconductor mesoporoso de TiO_2^m utilizando una concentración de 2.5 v/v% de catalizador HCl en la hidrólisis del isopropóxido de titanio y variando el contenido de H₂O durante el proceso sol-gel/solvotermal. Se hace notar que de acuerdo con la Figura 4.12b, una concentración de HCl = 2.5% (v/v) optimiza la eficiencia de las celdas DSSC preparadas utilizando el semiconductor de TiO_2^m . En la Tabla 4.4 se presenta el resumen los parámetros del desempeño de las celdas solares DSSC mostradas en la Figura 4.13: V_{oc}), (J_{sc}), FF y $\eta\%$ de las DSSC al variar el contenido de H₂O.

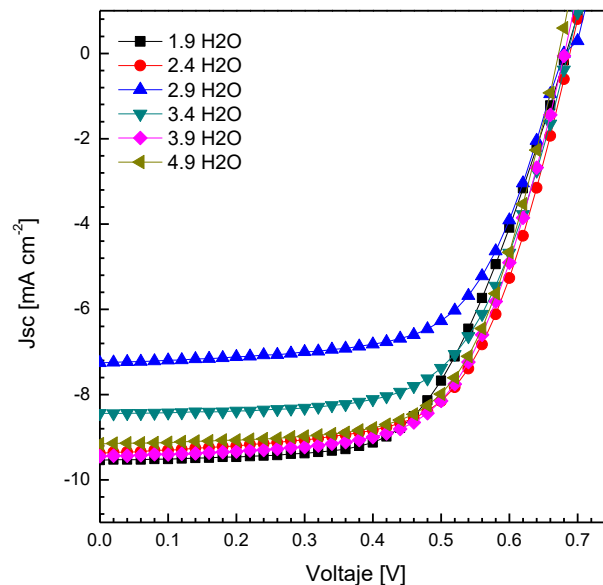


Figura 4.13 Curva I-V de celdas DSSC cuyo semiconductor tipo n fue preparado a diferentes concentraciones de H₂O y a una concentración de 2.5 ml de HCl como catalizador del proceso de hidrólisis.

De la Tabla 4.4 es posible observar que para celdas DSSC preparadas a partir de TiO_2^m sintetizado a diferentes contenidos de H_2O se encuentra un voltaje de circuito abierto V_{oc} y un factor de llenado FF más uniforme y con menos dispersión que los correspondientes encontrados en Tabla 3 correspondientes al TiO_2^m sintetizado a diferentes contenidos de HCl. El voltaje de circuito abierto V_{oc} permanece casi constante alrededor de su valor promedio en 0.685 ante una variación en la concentración de H_2O en contraste a un valor promedio de $V_{oc} = 0.695$ ante una variación de HCl. Así mismo, el factor de llenado FF permanece casi constante alrededor de su valor promedio en 0.631 ante una variación en la concentración de H_2O en contraste a un valor promedio de $FF = 0.616$ ante una variación de HCl.

Tabla 4.4 Parámetros de las DSSC preparadas a partir de TiO_2^m sintetizado a diferentes contenidos de H_2O y una concentración de 2.5 v/v% de HCl como catalizador del proceso de hidrolisis y tratado a 530 °C en aire.

H₂O %(v/v)	R_p [Ω*cm²]	R_s [Ω*cm²]	E_g [eV]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mAcm⁻²]	FF	η%
1.9	4.50	5.33	3.18	0.68	9.54	0.60	3.91
2.4	1.48	2.22	3.23	0.69	9.38	0.63	4.07
2.9	2.00	3.85	3.27	0.70	7.27	0.64	3.26
3.4	5.07	14.81	3.34	0.69	8.44	0.64	3.69
3.9	2.47	1.65	3.36	0.68	9.45	0.63	4.08
4.9	3.38	1.80	3.4	0.67	9.16	0.65	3.99

Si ahora se comparan los valores promedio de las corrientes de corto circuito J_{sc} de las celdas DSSC de la Figura 4.11 y 4.13, uno encuentra que valor promedio las corrientes J_{sc} (H_2O ; $J_{sc}=8.873 \text{ mA/cm}^2$) de las celdas de la Figura 4.13 superando a las de la Figura 4.11 (HCl; $J_{sc}=8.13 \text{ mA/cm}^2$). Por lo que la eficiencia promedio de conversión de las celdas solares de la Figura

4.13 ($\eta\%=3.83\%$) superan la eficiencia promedio de conversión de las correspondientes de la figura 4.11 ($\eta\%=3.35\%$).

4.5 Efecto del espesor de la película de TiO_2^m en el desempeño de la celda DSSC

Se requiere estudiar el desempeño de la celda DSSC en función del espesor de la capa mesoporosa de TiO_2^m depositada por serigrafía. Para ello se prepararon celdas solares tipo DSSC con diferentes espesores de capa mesoporosa. En la Tabla 4.5 se resumen los parámetros experimentales obtenidos en las mejores celdas solares que se obtuvieron de las curvas I-V de dichas celdas solares.

Tabla 4.5 Parámetros de las DSSCs preparadas a partir de TiO_2^m variando el espesor de la película

Celda	Espesor promedio [μm]	Voc [V]	Jsc [mAcm^{-2}]	FF	$\eta\%$
SV6	12.69	0.68	8.18	0.61	3.44
SV8	18.14	0.69	8.28	0.62	3.60
SV10	25.74	0.70	10.40	0.58	4.29
SV12	32.33	0.70	11.00	0.57	4.42
SV14	43.68	0.69	10.34	0.58	4.17

De la Tabla 4.5 podemos notar como el V_{OC} de estas celdas solares decrece ligeramente cuando se incrementa el espesor de la capa mesoporosa de TiO_2^m desde 12.7 hasta 43.68 μm , además de que este aumento de espesor propició un incremento en la J_{sc} de las celdas solares de 8.18 a 11.0 mAcm^{-2} . Finalmente, la eficiencia de conversión $\eta\%$ presenta un incremento conforme aumenta el espesor de la película mesoporosa. Dicha tendencia se aprecia de una manera más clara en la gráfica de la Figura 4.14.

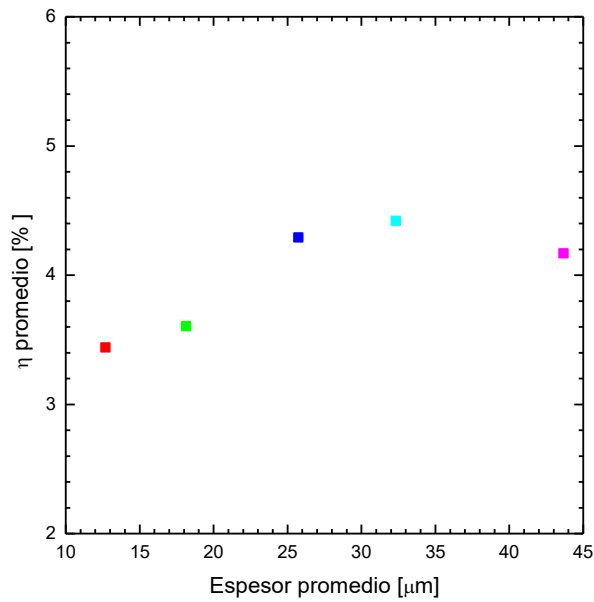


Figura 4.14 Eficiencia de conversión de energía para las nanopartículas de TiO_2^m en función de su espesor

En la Figura 4.14, también es posible notar que a partir del espesor de 35 micras la eficiencia tiende a disminuir, lo cual se atribuye a las siguientes contribuciones:

- a) Con el incremento del número de capas se excita un mayor número de cristales de TiO_2^m cuyos electrones fotogenerados emigran hacia la banda de conducción del TiO_2^m incrementando la densidad de corriente de corto circuito.
- b) El incremento en espesor genera un incremento la impedancia interna de la capa de TiO_2^m y con ello de la celda DSSC con el espesor, por lo que la densidad de corriente de corto circuito J_{SC} debería de disminuir.

Conforme el proceso descrito en b) comienza a dominar sobre el proceso en a) entonces la eficiencia empieza a decaer

4.6 Efecto del número de tratamientos térmicos en el depósito de TiO_2^m para su aplicación en celdas DSSC

Se estudió del papel que juega el número de tratamientos térmicos a la temperatura de 530°C después el depósito de TiO_2^m por la técnica de serigrafía. Para ello, se utilizó el semiconductor de TiO_2^m preparado en la autoclave a una temperatura de 200°C utilizando el catalizador de HCl a una concentración de 3 v/v% de y H_2O al 1.9 v/v% durante el proceso de hidrólisis. Se ensamblaron celdas solares y se varió la cantidad de tratamientos de 1, 2, 3, 4, 6 y 12. En la Tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos de este estudio. Se aprecia que el V_{oc} permanece relativamente constante sin importar el número de tratamientos térmicos. Sin embargo, se observa una tendencia diferente en el factor de llenado. Por ejemplo, el FF correspondiente a un tratamiento térmico es de 0.67, conforme se incrementan los tratamientos térmicos disminuye hasta que alcanza un valor constante en 0.64 para 3, 4, y 6 tratamientos térmicos.

Tabla 4.6 Valores promedio de DSSC en función del número de tratamientos térmicos

# de Tratamientos térmicos	Voc [V]	Jsc [mAcm^{-2}]	FF	$\eta\%$
1	0.68	7.62	0.67	3.45
2	0.67	8.84	0.59	3.52
3	0.68	9.02	0.64	3.94
4	0.68	9.21	0.64	4.03
6	0.68	9.25	0.64	4.11
12	0.67	9.81	0.63	4.30

También es posible observar que la eficiencia de conversión y la densidad de corriente tienden a ir aumentando a medida que aumenta el número de tratamientos térmicos. Dichos comportamientos se aprecian de una manera

más detallada en las gráficas de la Figura 4.15. Finalmente, es importante resaltar que cada tratamiento es de dos horas, por lo que un elevado número de estos repercute directamente en el tiempo de ensamblado de la celda solar.

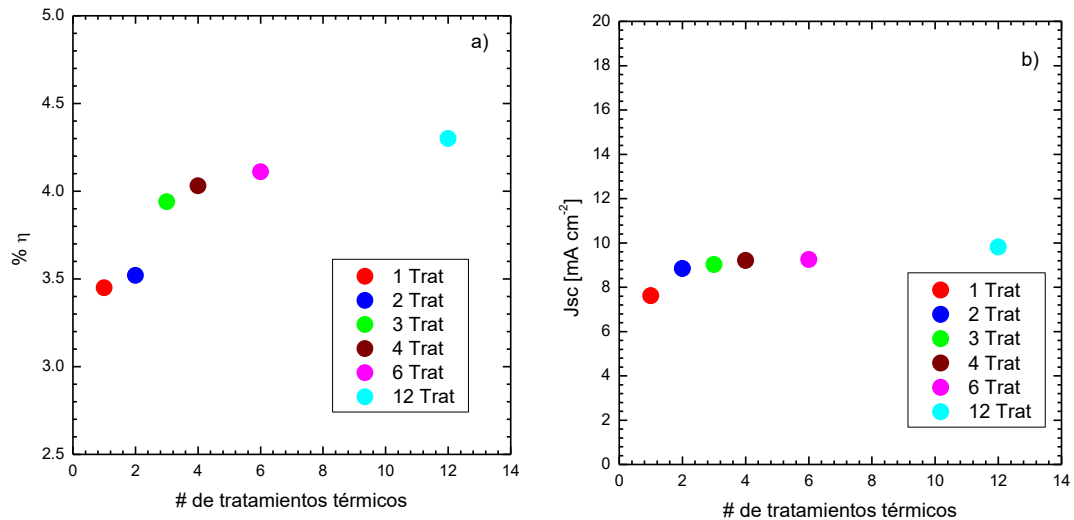


Figura 4.15 a) Eficiencia de conversión de energía y b) densidad de corriente para las nanopartículas de TiO_2^m en función del número de tratamientos térmicos

4.7 Efecto de la concentración de isopropóxido de titanio como precursor de TiO_2^m en los parámetros de la DSSC

Con el propósito de comparar como influye la concentración del precursor de TiO_2^m en el desempeño de las celdas solares, en el proceso sol-gel se varió su concentración de 16, 18, 20, 22 y 24 v/v% eligiendo parámetros fijos, la concentración de catalizador de HCl al 3 v/v% y la concentración de H_2O al 1.9 v/v% mientras que para el proceso solvotermal en la autoclave se eligió una temperatura de 200°C . Para este experimento se eligieron un total de 12 impresiones serigráficas. Posteriormente se ensamblaron celdas solares a las que se les midió su curva Corriente-Voltaje. La Tabla 4.7 resume de los resultados obtenidos de este estudio.

Tabla 4.7 Valores promedio de DSSC en función de la concentración del precursor de TiO_2^m

Celda	Voc [V]	Jsc [mAcm^{-2}]	FF	$\eta\%$
16% TiO_2^m	0.71	11.61	0.51	4.18
18% TiO_2^m	0.71	11.93	0.51	4.28
20% TiO_2^m	0.71	12.07	0.51	4.41
22% TiO_2^m	0.73	10.44	0.54	4.11
24% TiO_2^m	0.73	4.39	0.65	2.09

De la tabla 4.7 se puede apreciar que el factor de llenado FF se incrementa de 0.51 a 0.65 conforme se incrementa la concentración del precursor de TiO_2^m del 16 al 24 %.

Así mismo es posible observar que el voltaje de circuito abierto Voc se mantiene constante para las primeras tres concentraciones ($V_{oc}=0.71\text{V}$) y después se observa un ligero incremento (0.73 V) en 22 y 24%.

Por otra parte, la densidad de corriente de corto circuito Jsc, como se muestra en la Figura 4.16b, toma valores de corriente 11.61 mA/cm^2 a una concentración de 16 v/v % y conforme se incrementa la concentración, la Jsc crece ligeramente. Por arriba del 20% del reactivo precursor, la Jsc comienza a declinar hasta alcanzar su valor más bajo (4.39 mA/cm^2) a una concentración de 24%.

Por otro lado, la eficiencia de conversión $\eta\%$ mostrada en Figura 4.16a presenta un comportamiento similar al de la corriente de corto circuito Jsc. A una concentración del precursor del 16 v/v% la eficiencia de conversión $\eta\%$ está por arriba del 4.18%, luego crece ligeramente alcanzando su punto máximo de 4.41% a una concentración del 20%. Posteriormente, $\eta\%$ comienza

a descender hasta alcanzar su valor más bajo al 2.09% a una concentración del reactivo precursor del 24%.

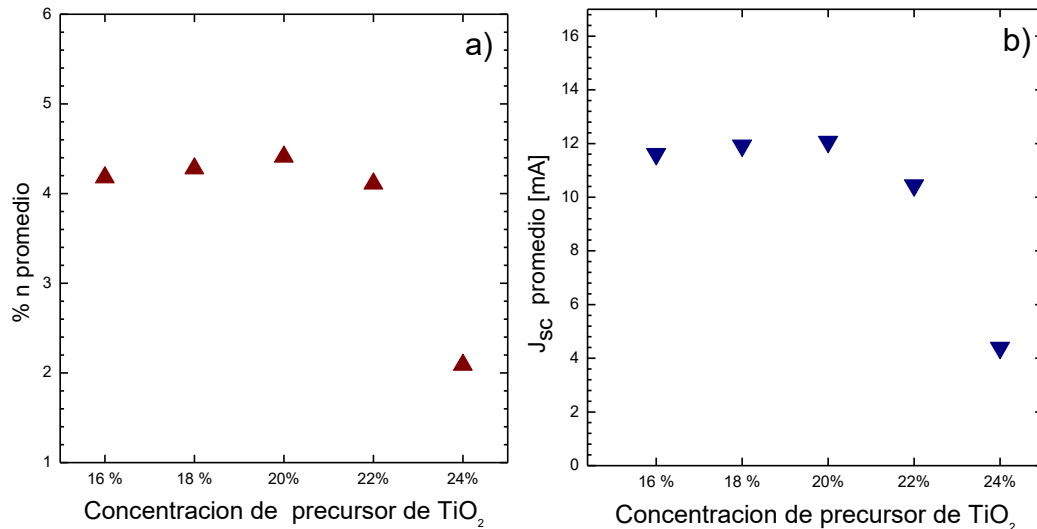


Figura 4. 16 a) $\eta\%$, b) J_{sc} en función del contenido del precursor de las nanopartículas de TiO_2^m

Ambos comportamientos en J_{sc} y $\eta\%$ se atribuyen primeramente a que un incremento de la concentración de isopropóxido de titanio inicialmente favorece el incremento en espesor y a la formación de un mayor número de partículas de TiO_2^m capaces de interactuar con las moléculas de colorante provocando una mayor generación de electrones. Sin embargo, un incremento mayor al 20% del reactivo precursor produce un mayor espesor de la capa y un incremento la impedancia interna de la capa de TiO_2^m y con ello la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} disminuye lo que origina una disminución de la eficiencia de conversión $\eta\%$.

4.8 Acerca de la metodología de preparación de esferas mesoporosas y de la eficiencia de conversión alcanzada

Existe una diferencia sustancial entre las metodologías de preparación de las esferas mesoporosas explicadas en la sección de introducción y la realizada

en este trabajo. En las metodologías ya reportadas (Archana et al., 2016; Chen et al., 2009; Li et al., 2015; Rui et al., 2016; Sauvage et al., 2010), las esferas mesoporosas se forman en el primer paso, esto es, en la solución sol-gel, después se extraen, se secan y se pasan al proceso solvotermal en una autoclave. En la metodología reportada en este trabajo, las microesferas mesoporosas de TiO_2^m se forman dentro de autoclave, bajo a la influencia de un proceso de coalescencia a 200°C y del HCl, que al aumentar su concentración produce esferas mesoporosas de mayor tamaño, como se observa en los estudios de microscopía electrónica de barrido FE-SEM mostrados en la Figura 4.5. Así, la metodología de preparación de esferas mesoporosas de TiO_2^m reportada en este trabajo resulta ser relativamente más simple en comparación con las descritas anteriormente.

Por otra parte, cuando uno trata de explicar por qué se obtuvo una relativamente baja eficiencia de conversión (4.07%) en las celdas solares DSSC aquí preparadas, uno debe de comprender que en comparación con una capa mesoporosa compacta y homogénea de TiO_2^m , el uso de esferas mesoporosas en la capa semiconductor de TiO_2^m presenta ciertas desventajas:

a) Entre esfera y esfera existen espacios huecos que no contribuyen a la formación de uniones TiO_2^m /colorante. b) La morfología esférica reduce el área superficial y evita un mayor contacto entre el TiO_2^m y el colorante. c) La morfología esférica reduce el número de trayectorias electrónicas para el transporte de corriente eléctrica después de la excitación del colorante. Todos estos hechos actúan en detrimento de eficiencia de conversión de la celda solar DSSC aquí desarrollada.

Capítulo V Escalamiento de celdas solares DSSC a mini-módulos fotovoltaicos

Actualmente existen una gran cantidad de resultados relacionados con el desempeño de celdas solares sensibilizadas con colorantes, sin embargo, en el caso de módulos fotovoltaicos con celdas solares DSSC, la información disponible es limitada debido a que dicho dispositivo aún se encuentra en una etapa de desarrollo y debido a que existen diversas problemáticas a enfrentar, como son: a) diseño y tipo de conexión entre celdas (serie, paralelo, serie-paralelo), c) problemas de escalamiento tales como depósito de películas a una escala mayor, d) fuga de electrolito, e) caída de eficiencia de conversión en la fabricación de módulos fotovoltaicos e) tiempo de vida de la celda solar y del módulo fotovoltaico, etc. (Ramasamy et al., 2007; Toyoda et al., 2004).

A continuación, se presentan los diferentes resultados obtenidos para los módulos fotovoltaicos DSSC elaborados en este proyecto de tesis y cómo se afrontaron las problemáticas arriba mencionadas.

5.1 Mini-módulos fotovoltaicos en conexión en paralelo

Para la conexión en paralelo de celdas DSSC, primeramente, se optó por un arreglo de cuatro celdas solares conectadas en paralelo. En la Figura 5.1a se muestra el circuito equivalente de una celda solar donde la energía de un fotón ($h\nu$), produce una fotocorriente por la fuente (I_L). El efecto de recombinación de portadores de carga, que da lugar a una corriente inversa que representa con un diodo en paralelo (I_D). Mientras que los factores que influyen en la corriente generada I se simbolizan con dos resistencias, una en paralelo (R_P), que indica las fugas de corriente por la superficie de la celda, y otra en serie (R_S), que representa la resistencia de los contactos metálicos con el semiconductor.

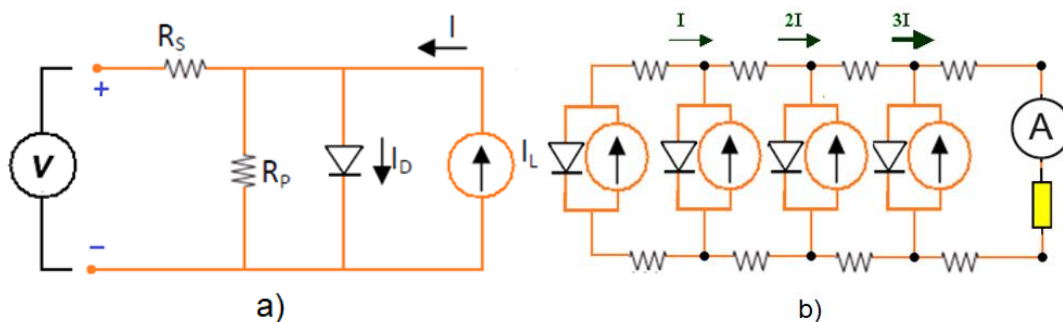


Figura 5. 1. a) Modelo eléctrico genérico de una celda solar, b) Arreglo eléctrico propuesto para módulos solares conectados en paralelo.

La Figura 5.1b es el arreglo propuesto para el desarrollo de los mini-módulos en párelo. Al acoplar dos o más celdas solares iguales en paralelo, sucede algo semejante a lo que pasaría si conectáramos dos o más baterías eléctricas, es decir, se obtiene una salida semejante a la suma de la corriente individual de cada una de ellas, pero conservando el voltaje nominal de estas. No obstante, como se aprecia en la Figura 5.1 b, también se tienen que sumar las resistencias en serie de cada una de las celdas lo que se traduce en un sustancial incremento de la resistencia por el contacto óhmico entre éstas.

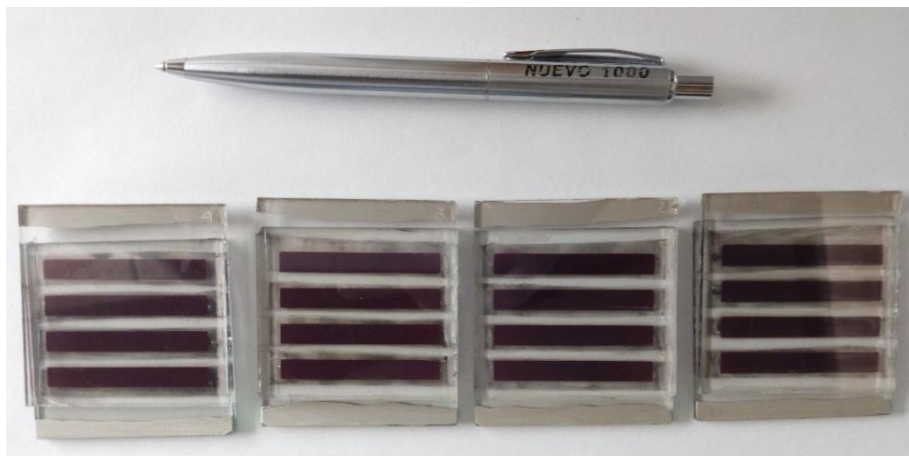


Figura 5. 2 Fotografía de módulos solares conectados en paralelo con un área activa de 8 cm^2

Para los módulos solares en paralelo se usaron sustratos de vidrio con FTO de 5 cm por 5 cm y un área activa de 8 cm^2 dividida en cuatro celdas

conectadas en paralelo de 2 por 0.5 cm las cuales se muestran en la fotografía de la Figura 5.2

Los resultados obtenidos para este tipo de módulos se presentan en la Figura 5.3. La Figura 5.3a presenta una tabla de los parámetros característicos del mini-módulo y la Figura 3b reproduce la curva I-V de dicho mini-módulo. De la curva I-V se observa que el mini-módulo genera una corriente cercana a los 30 mA pero su curva I-V presenta una rectificación muy pobre, con una tendencia más cercana a la suma de una celda solar más la de una resistencia que pudiera ser la del electrolito.

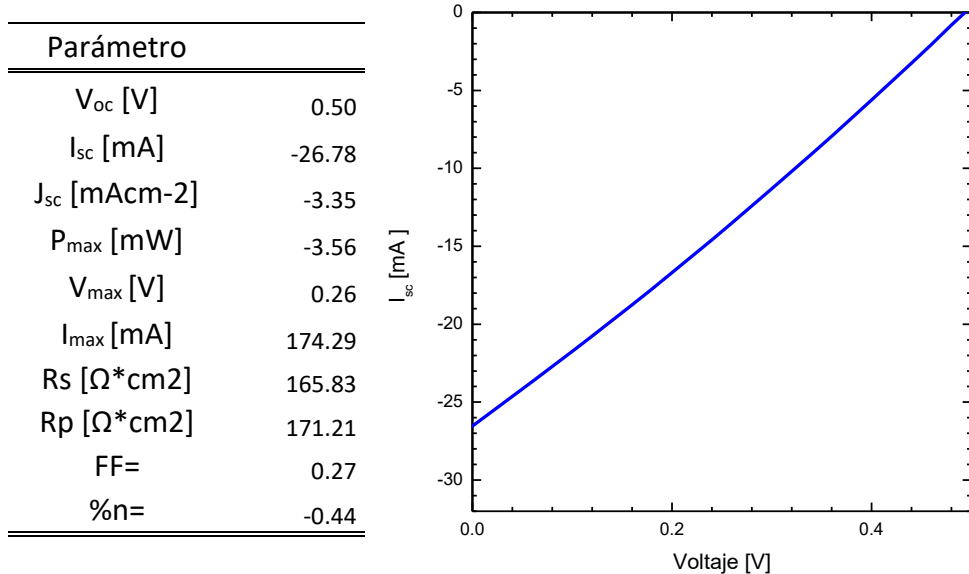


Figura 5. 3 Valores de desempeño y Curvas I-V de los módulos en paralelo con un área activa de 8 cm²

5.2 Módulos fotovoltaicos en conexión en serie

Para la conexión en serie de celdas solares al igual que en caso del arreglo en paralelo, el resultado será un comportamiento similar al de una batería eléctrica convencional, es decir, en este tipo de conexión entre dos o más celdas se obtiene la suma del voltaje de cada una estas, pero se conserva su

valor de corriente nominal. El diseño empleado en este tipo de conexión de presenta en el esquema de la Figura 5.4, mostrado a continuación:

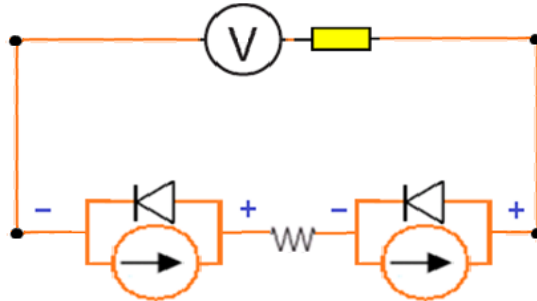


Figura 5. 4 Circuito eléctrico propuesto para módulos solares conectados en serie

Como se puede apreciar en el diagrama anterior, el problema principal de la conexión serie entre celdas, es que se tiene que hacer conectando el polo positivo de una con el negativo de la otra, esto genera una problemática mayor ya que ambas celdas comparten el conductor transparente, por lo que es necesario contar con depósitos de FTO separados entre sí, pero seguir compartiendo el mismo sustrato de vidrio.

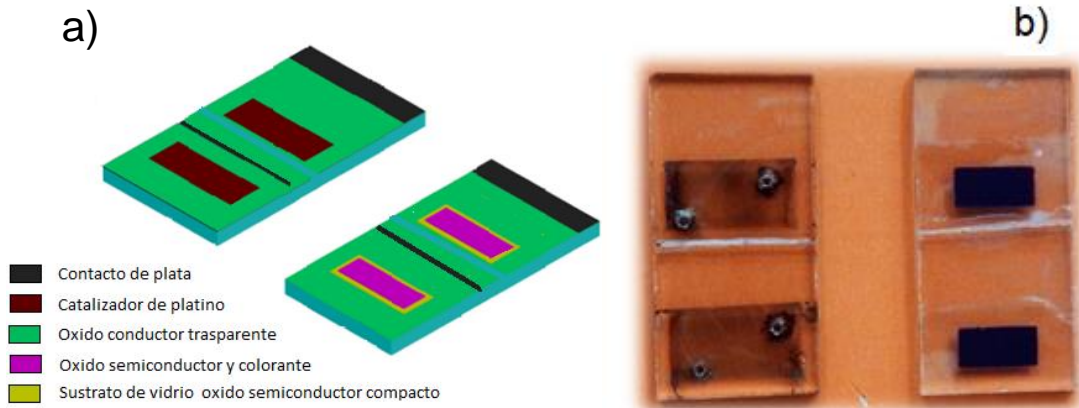


Figura 5. 5 a) Esquema de electrodo y contra electrodo de trabajo para un módulo en conexión serie b) Fotografías del electrodo y contra electrodo en conexión serie

La Figura 5.5a ilustra el electrodo y contraelectrodo de un arreglo en serie donde la línea azul representa la separación (desacoplamiento) física del FTO y por lo tanto de las celdas DSSC mientras que la Figura 5.5b muestra una

fotografía de electrodo y contraelectrodo real antes mencionados. Como se puede apreciar, es necesario dividir en dos o más secciones, según el número de celdas que se quieran conectar en serie para después conectarlos positivo con negativo como se conectan las baterías en serie.

A continuación, en la Figura 5.6a se presentan en forma de tabla los valores de los parámetros más representativos de este tipo módulo. La Figura 5.6b presenta la curva I-V del mini-modulo que conecta 2 celdas DSSC de 0.5 cm² de área activa en serie dando como resultado su área activa total es de un centímetro cuadrado.

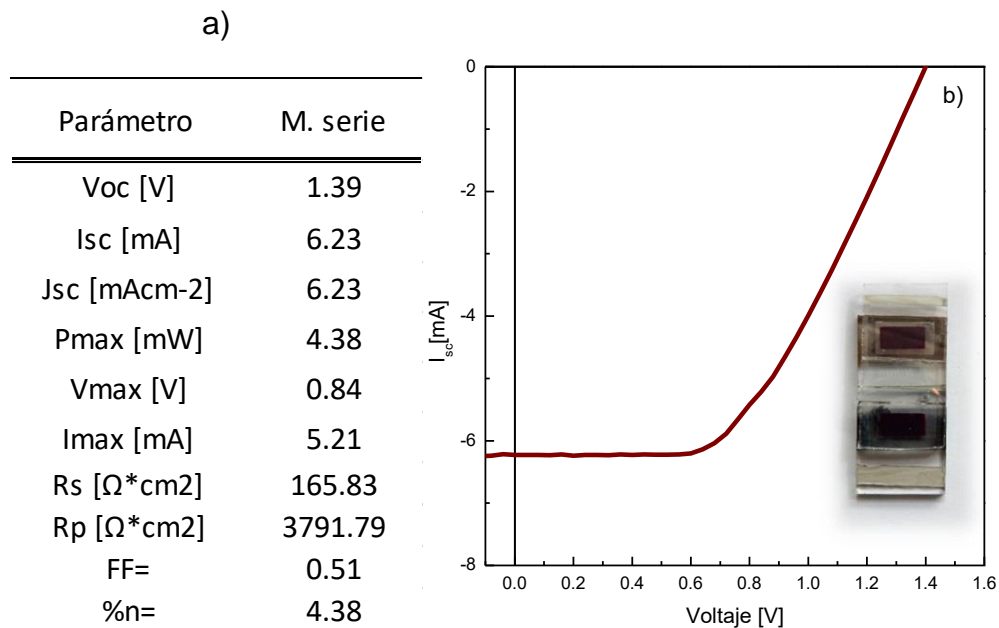


Figura 5. 6 a) Valores de desempeño del módulo solar conectado en serie, b) Curva I-V del mismo módulo

Se observa que para este caso se obtuvo un de voltaje de circuito abierto alto (1.4 V), lo cual es un indicativo de una buena conexión entre celdas DSSC. Sin embargo, aún se puede apreciar un FF disminuyó a 0.5, de igual manera que el caso del arreglo en paralelo, que la suma de las corrientes internas de las celdas repercute de una manera importante en cuanto desempeño del módulo se refiere.

5.3 Aplicación de una pista de plata como colector de electrones en mini-módulos de 2 cm²

Una manera de reducir las pérdidas ocasionadas por la elevada resistencia del conductor transparente de SnO₂:F de cada una de las celdas, se pintaron pistas de plata a manera de peine para conducir de manera eficiente el flujo de electrones fotogenerado en mini-módulo de 4 celdas DSSC conectadas en paralelo como se muestra en la Figura 5.7 con una área activa de 2 cm². Las pistas se fabricaron con plata coloidal. La Figura 5.7 muestra las fotografías de dichos dispositivos.



Figura 5. 7 Fotografías de módulos solares DSSC de área activa de 2 cm² con y sin pistas de plata

En la Figura 5.8 se muestra las curvas I-V obtenidas en este estudio. Se observa que el uso de una pista de plata incrementa el flujo de corriente y proporciona una mayor rectificación, lo que se traduce en un incremento en el factor de llenado FF de 0.38 a 0.54. Por otra parte, se obtuvo una mayor corriente de corto circuito I_{SC} lo que se traduce en una eficiencia de conversión mayor, objetivo que se buscaba conseguir con este tipo de aditamento.

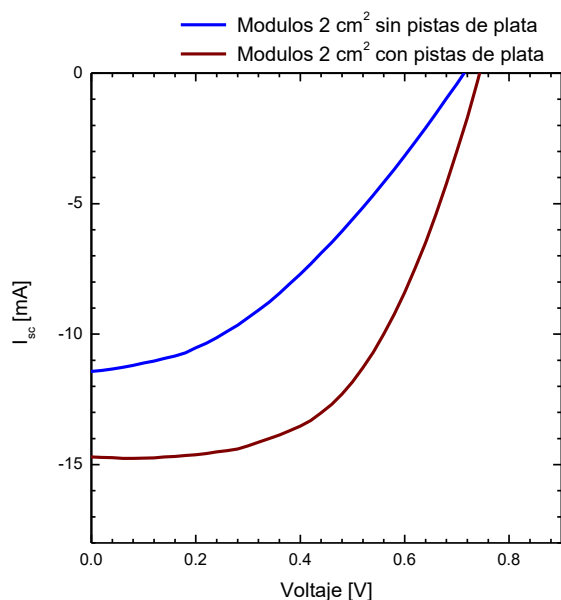


Figura 5. 8 Comparativa de curvas I-V de módulos solares DSSC con sus celdas conectadas en paralelo, área activa de 2 cm² con y sin pistas de plata

En la Tabla 5.1 se resumen los parámetros de desempeño de este mini-módulo fotovoltaico donde se aprecia de manera puntual las diferencias entre cada uno de los arreglos utilizados. Cabe resaltar que el uso de una pista de plata propicio una diferencia significativa de 1.42 % en cuanto a eficiencia se refiere.

Tabla 5.1 Valores de desempeño de los módulos DSSC de 4 celdas conectadas en paralelo y un área activa 2 cm²

Parámetro	Módulo 2 cm ² Ag	Módulo 2 cm ² sin Ag
V _{oc} [V]	0.74	0.71
I _{sc} [mA]	14.71	11.43
J _{sc} [mAcm ⁻²]	7.35	5.72
P _{max} [mW]	5.30	3.08
R _s [Ω*cm ²]	165.83	250.00
R _p [KΩ*cm ²]	37.91	0.55
FF	0.54	0.38
%η	2.96	1.54

5.4 Mini-módulo fotovoltaico DSSC de siete celdas DSSC conectadas en paralelo

Con base en la experiencia obtenida en el diseño de los mini-módulos fotovoltaicos anteriores, se fabricó un mini-módulo con siete celdas DSSC conectadas en paralelo. Además, la pista de plata coloidal se sustituyó por una de platino depositada por la técnica de serigrafía (*Screen printing*) para asegurar una mejor adherencia, control de la geometría y espesor de la película. Este diseño se presenta en la Figura 5.9

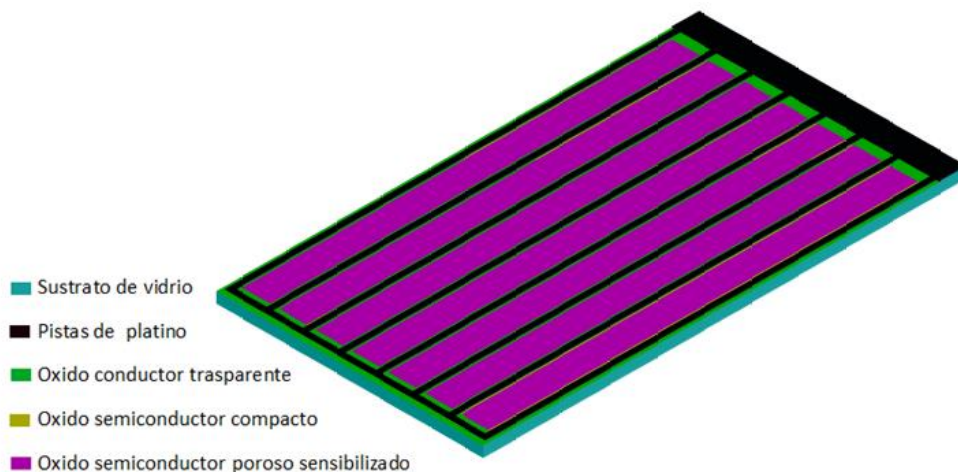


Figura 5. 9 Esquema de módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm² y pistas eléctricas de platino

La geometría utilizada en los sustratos de vidrio recubiertos de FTO, así como los espacios entre celda y dimensiones de estas se presentan en el esquema de la Figura 5.10 seguido de una fotografía del electrodo de trabajo preparado con estas características.

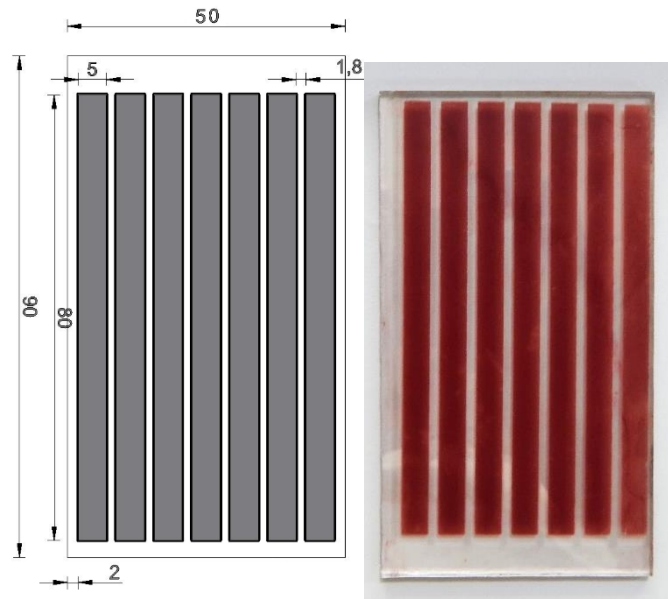


Figura 5. 10 Esquema de dimensiones empleadas módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm^2 y una fotografía de este

En la Figura 5.11 se muestra la curva corriente-voltaje del mini-módulo de la Figura 5.10. De la curva I-V se observa que el mini-módulo genera una corriente por arriba de los 54.24 mA aunque su curva I-V presenta una rectificación muy pobre, con una tendencia más cercana a la suma de una celda solar más la de una resistencia que pudiera ser la del electrolito. También se observa un voltaje de circuito abierto V_{oc} de 0.64 V, un factor de llenado de 0.24 y una eficiencia de conversión del 0.32%

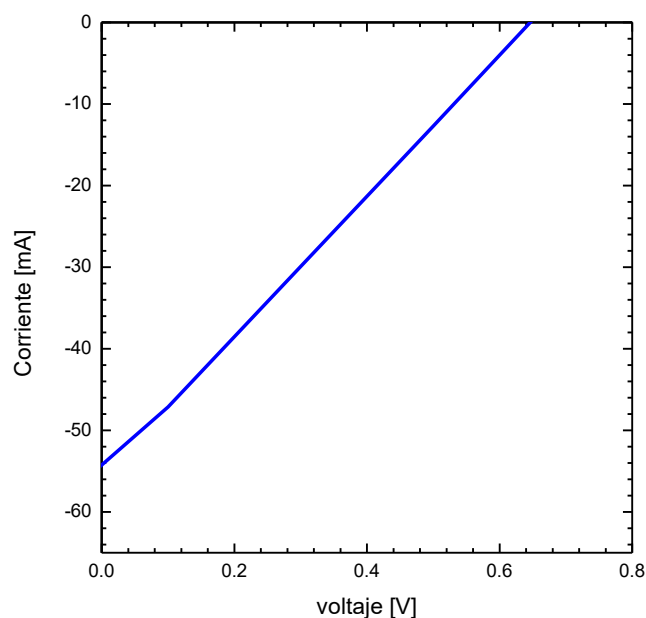


Figura 5. 11 Curva I-V de módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm²

Por último, la Figura 5.12 presenta la tabla de parámetros de desempeño y la imagen mini-módulo fotovoltaico ensamblado. Durante el ensamblado del mini-módulo fotovoltaico se presentaron las siguientes dificultades las cuales pueden explicar el comportamiento de dicho módulo:

- Sellado del mini-módulo fotovoltaico pobre y fuga del electrolito de I^-/I_3^- lo cual repercute en el desempeño del mini-módulo.
- Desplazamiento del polímero Surlyn® y creación de zonas de corto circuito entre electrolito y electrodos de trabajo y contraelectrodo.

Parámetro	Valor obtenido
V_{oc} [V]	0.64
I_{sc} [mA]	54.24
J_{sc} [mAcm ⁻²]	1.94
P_{max} [mW]	4.85
V_{max} [V]	0.30
I_{max} [mA]	29.9
R_s [Ω *cm ²]	3929.82
R_p [Ω *cm ²]	3929.82
FF=	0.24
%n=	-0.32

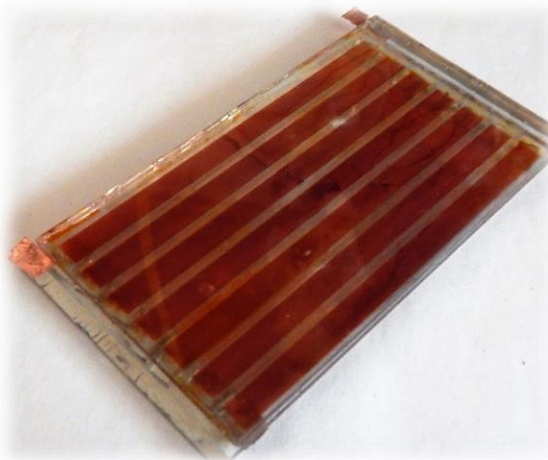


Figura 5.12 Resumen de resultados obtenidos de los módulos solares DSSC de 7 celdas conectadas en paralelo, área activa de 28 cm² y fotografía del dispositivo antes mencionado

Los problemas arriba mencionados dan origen a la suma de contribuciones encontradas en la curva I-V de la Figura 5.11.

- a) El mini-modulo fotovoltaico genera potencia eléctrica por lo que la curva I-V descansa en el cuarto cuadrante,
- b) Se obtiene una curva I-V casi recta compuesta de las celdas DSSC participantes en el sub-modulo y de un comportamiento óhmico debido una corriente que fluye del electrodo de SnO₂:F/TiO₂^c al contraelectrodo de SnO₂:F/Pt generada por el electrolito de I⁻/I₃⁻ y originada por el desplazamiento de Surlyn®.

Capítulo VI Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas a lo largo de este proyecto de tesis, desde la preparación de los diferentes componentes, el ensamblaje de las celdas y el escalamiento a los primeros prototipos de mini-módulos fotovoltaicos con celdas DSSC. Así mismo, se presentan a manera de perspectivas, algunas recomendaciones que puedan ayudar a incrementar la eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica de celdas y mini-módulos fotovoltaicos con tecnología DSSC.

6.1 Conclusiones

1. Mediante la síntesis de nanopartículas de TiO_2^m , a través de un proceso solvotermal en el intervalo de temperaturas de 125 a 210°C, fue posible obtener nanopartículas de TiO_2^m con fase cristalina predominantemente anatasa, con tamaño de cristal de 2.8 a 11 nm. Se determinó que una temperatura de 200°C del tratamiento solvotermal proporciona las mejores propiedades optoelectrónicas del TiO_2^m .

2. La estructura y morfología de las nanopartículas de TiO_2^m preparadas por medio del método combinado sol-gel/solvotermal se ve mayoritariamente influenciada tanto por la concentración del HCl como por la del H_2O utilizadas durante el proceso de hidrólisis del reactivo precursor de isopropóxido de titanio. Bajo las condiciones utilizadas de presión y temperatura en el proceso sol-gel/solvotermal, el HCl modifica en gran medida la morfología del TiO_2^m y en función de la concentración contribuye a obtener ya sea una configuración planar relativamente lisa o incluso una morfología esférica, esto es, microesferas mesoporosas. No obstante, en todos los procesos de síntesis realizados en este trabajo fue posible obtener del TiO_2^m con fase cristalina preponderantemente anatasa.

3. Se encontró que es necesario realizar un tratamiento térmico a las películas de TiO_2^m mesoporoso después de cada depósito por serigrafía el cual incrementa sus propiedades de transporte de carga eléctrica.
4. Se determinó que una concentración del 20% v/v de isopropóxido de titanio como reactivo precursor optimiza las propiedades optoelectrónicas del semiconductor tipo n de TiO_2^m mediante el proceso solvotermal y proporciona las mayores eficiencias en celdas DSSC.
5. Para su aplicación en celdas solares DSSC, se encontró que el espesor óptimo de la capa del semiconductor tipo n de TiO_2^m se encuentra entre 25 y 30 micras.
6. Durante la fabricación de mini-módulos fotovoltaicos con celdas DSSC, se comprobó que la aplicación pista colectora de electrones entre celdas DSSC en el mini-módulo fotovoltaicos contribuye a minimizar las pérdidas de corriente debidas a la resistencia óhmica del $\text{SnO}_2:\text{F}$ y ayudan a incrementar la corriente J_{sc} , el factor de llenado FF y la eficiencia de conversión $\eta\%$ en los mini-módulos fotovoltaicos.
7. Se construyeron mini-módulos fotovoltaicos en serie y en paralelo con áreas activas de captación de 1 cm^2 y de 2, 8, y 28 cm^2 , respectivamente.

6.2 Perspectivas

Con base en la experiencia y habilidades adquiridas durante el desarrollo del presente trabajo y con la idea de continuar el trabajo en esta línea de investigación se presentan las siguientes perspectivas:

1. Optimizar el proceso de sellado de celdas solares y mini-módulo fotovoltaicos para evitar la fuga del electrolito e incrementar el tiempo de vida de ambos dispositivos.

2. Diseñar un proceso mediante el cual sea posible evitar el desplazamiento del polímero Surlyn® durante el sellado de celdas y mini-módulos fotovoltaicos con el propósito de evitar zonas de corto circuito entre electrodos de trabajo y contraelectrodo vía el electrolito.
3. Optimizar el espesor de la película de platino en el contraelectrodo para regenerar de manera eficiente la regeneración del electrolito.
4. Eliminar resistencias en serie innecesarias en las terminales de las celdas DSSC, esto es, recortar la longitud de las pistas tanto como se pueda.
5. Como alternativa para incrementar la eficiencia de conversión de las celdas DSSC aquí desarrolladas se recomienda lo siguiente:
 - a) Mezclar las esferas mesoporosas de TiO_2^m con $\text{TiO}_2^{\text{poroso}}$ en forma de polvo sin morfología esférica para llenar los espacios huecos entre esferas mesoporosas de TiO_2^m y así construir celdas solares DSSC.
 - b) Utilizar una capa de mesoporosa de $\text{TiO}_2^{\text{poroso}}$, sin morfología esférica y en forma de polvo, y sobre ella depositar las esferas mesoporosas, esto es, construir la heteroestructura de celda solar con configuración $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2^c/\text{TiO}_2^{\text{poroso}}/\text{TiO}_2^m/\text{N-719}/\text{I}^-/\text{I}_3^-/\text{Pt}/\text{SnO}_2:\text{F}$.
 En dicha heteroestructura la capa TiO_2^m funcionaría como una capa difusora como ya ha sido reportado en la literatura, resultando una estructura con mayor eficiencia de conversión (Jeng et al., 2013).
6. Sensibilizar la celda DSSC con puntos cuánticos de Perovskitas lo cual incrementa su eficiencia de conversión.
7. En el desarrollo de mini-módulos fotovoltaicos se recomienda continuar fabricando mini-módulos fotovoltaicos con arreglos tanto en serie como en paralelo y serie-paralelo con el propósito de incrementar su eficiencia.

8. Llevar a cabo un estudio de simulación computacional de arreglos serie-paralelo que optimice la potencia generada por el mini-módulo fotovoltaico.

Bibliografía

- Archana, J., Harish, S., Sabarinathan, M., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., Shimomura, M., Ikeda, H., Aswal, D.K., Hayakawa, Y., 2016. Highly efficient dye-sensitized solar cell performance from template derived high surface area mesoporous TiO₂ nanospheres. *RSC Adv.* 6, 68092–68099. doi:10.1039/C6RA14976F
- Benkstein, K.D., Kopidakis, N., van de Lagemaat, J., Frank, A.J., 2003. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *J. Phys. Chem. B* 107, 7759–7767. doi:Doi 10.1021/Jp0226811
- CFE, (Comisión Federal de Electricidad), SENER, (Secretaría de Energía), 2012. Atlas de Almacenamiento Geológico de CO₂ México. México.
- Chen, D., Huang, F., Cheng, Y.-B., Caruso, R.A., 2009. Mesoporous Anatase TiO₂ Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater.* 21, 2206–2210. doi:10.1002/adma.200802603
- de Souza, J. dos S., de Andrade, L.O.M., Polo, A.S., 2013. Nanomaterials for Solar Energy Conversion: Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ruthenium (II) Tris-Heteroleptic Compounds or Natural Dyes, en: *Nanoenergy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 49–80. doi:10.1007/978-3-642-31736-1_2
- Desideri, U., Zepparelli, F., Morettini, V., Garroni, E., 2013. Comparative analysis of concentrating solar power and photovoltaic technologies: Technical and environmental evaluations. *Appl. Energy* 102, 765–784. doi:10.1016/j.apenergy.2012.08.033
- Diesendorf, M., Elliston, B., 2018. The feasibility of 100% renewable electricity

- systems: A response to critics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 93, 318–330. doi:10.1016/j.rser.2018.05.042
- Du, J., Zhang, J., Kang, D.J., 2011. Controlled synthesis of anatase TiO₂ nano-octahedra and nanospheres: shape-dependent effects on the optical and electrochemical properties. *CrystEngComm* 13, 4270. doi:10.1039/c0ce00464b
- Epp, J., 2016. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization, en: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3
- Fultz, B., Howe, J.M., 2008. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. doi:10.1007/978-3-540-73886-2
- Gómez-Ortíz, N.M., Vázquez-Maldonado, I.A., Pérez-Espadas, A.R., Mena-Rejón, G.J., Azamar-Barrios, J.A., Oskam, G., 2010. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94, 40–44. doi:10.1016/j.solmat.2009.05.013
- Gong, J., Liang, J., Sumathy, K., 2012. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 5848–5860. doi:10.1016/j.rser.2012.04.044
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., Zhou, Z., 2017. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 68, 234–246. doi:10.1016/j.rser.2016.09.097
- González, A.E.J., Santiago, S.G., 2007. Structural and optoelectronic characterization of TiO₂ films prepared using the sol–gel technique. *Semicond. Sci. Technol.* 22, 709–716. doi:10.1088/0268-1242/22/7/006

- Grätzel, M., 2006. The advent of mesoscopic injection solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 14, 429–442. doi:10.1002/pip.712
- Grätzel, M., 2005. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* 44, 6841–6851. doi:10.1021/ic0508371
- Grätzel, M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 4, 145–153. doi:10.1016/S1389-5567(03)00026-1
- Hosenuzzaman, M., Rahim, N.A., Selvaraj, J., Hasanuzzaman, M., Malek, A.B.M.A., Nahar, A., 2015. Global prospects, progress, policies, and environmental impact of solar photovoltaic power generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41, 284–297. doi:10.1016/j.rser.2014.08.046
- Hu, Z., Oskam, G., Penn, R.L., Pesika, N., Searson, P.C., 2003. The Influence of Anion on the Coarsening Kinetics of ZnO Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 107, 3124–3130. doi:10.1021/jp020580h
- Ito, S., Murakami, T.N., Comte, P., Liska, P., Grätzel, C., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M., 2008. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* 516, 4613–4619. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.090
- Jeng, M.-J., Wung, Y.-L., Chang, L.-B., Chow, L., 2013. Particle Size Effects of TiO₂ Layers on the Solar Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* 2013, 1–9. doi:10.1155/2013/563897
- Khan, J., Arsalan, M.H., 2016. Solar power technologies for sustainable electricity generation - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55, 414–425. doi:10.1016/j.rser.2015.10.135
- Khan, M.Z.H., Al-Mamun, M.R., Halder, P.K., Aziz, M.A., 2017. Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells. *Renew. Sustain.*

- Energy Rev. 71, 602–617. doi:10.1016/j.rser.2016.12.087
- Kim, H.-J., Jeon, J.-D., Kwak, S.-Y., 2013. Highly dispersed mesoporous TiO₂ spheres via acid treatment and its application for dye-sensitized solar cells. Powder Technol. 243, 130–138. doi:10.1016/j.powtec.2013.02.036
- Kittel, C., 2005. Introduction to Solid State Physics, 8th editio. ed, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Krebs, F.C., 2009. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93, 394–412. doi:10.1016/j.solmat.2008.10.004
- Kumavat, P.P., Sonar, P., Dalal, D.S., 2017. An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. Renew. Sustain. Energy Rev. 78, 1262–1287. doi:10.1016/j.rser.2017.05.011
- Laidani, N., Bartali, R., Gottardi, G., Anderle, M., Cheyssac, P., 2008. Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi–Bloomer and Tauc–Lorentz models: a comparative study. J. Phys. Condens. Matter 20, 015216. doi:10.1088/0953-8984/20/01/015216
- Li, G., Richter, C.P., Milot, R.L., Cai, L., Schmuttenmaer, C.A., Crabtree, R.H., Brudvig, G.W., Batista, V.S., 2009. Synergistic effect between anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in dye-sensitized solar cells. Dalton Trans. 10078. doi:10.1039/b908686b
- Li, Z.-Q., Que, Y.-P., Mo, L.-E., Chen, W.-C., Ding, Y., Ma, Y.-M., Jiang, L., Hu, L.-H., Dai, S.-Y., 2015. One-Pot Synthesis of Mesoporous TiO₂ Microspheres and Its Application for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 10928–10934. doi:10.1021/acsami.5b02195

- Lynn, P.A., 2010. *Electricity from Sunlight*, Electricity from Sunlight: An Introduction to Photovoltaics. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. doi:10.1002/9780470710111
- McCusker, L.B., Liebau, F., Engelhardt, G., 2003. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). *Microporous Mesoporous Mater.* 58, 3–13. doi:10.1016/S1387-1811(02)00545-0
- McKelvey, J.P., 1984. *Solid state and semiconductor physics*, Reprint Ed. ed. Krieger, Malabar, Florida.
- Mehmood, U., Rahman, S., Harrabi, K., Hussein, I.A., Reddy, B.V.S., 2014. Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014, 1–12. doi:10.1155/2014/974782
- Moellmann, J., Ehrlich, S., Tonner, R., Grimme, S., 2012. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. *J. Phys. Condens. Matter* 24, 424206. doi:10.1088/0953-8984/24/42/424206
- Morales, B.A., Novaro, O., López, T., Sánchez, E., Gómez, R., 1995. Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases. *J. Mater. Res.* 10, 2788–2796. doi:10.1557/JMR.1995.2788
- O'Regan, B., Grätzel, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353, 737–740. doi:10.1038/353737a0
- Pazoki, M., Cappel, U.B., Johansson, E.M.J., Hagfeldt, A., Boschloo, G., 2017. Characterization techniques for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* 10, 672–709. doi:10.1039/C6EE02732F

- Prakash, T., 2012. Review on nanostructured semiconductors for dye sensitized solar cells. *Electron. Mater. Lett.* 8, 231–243. doi:10.1007/s13391-012-1038-x
- Ramasamy, E., Lee, W.J., Lee, D.Y., Song, J.S., 2007. Portable, parallel grid dye-sensitized solar cell module prepared by screen printing. *J. Power Sources* 165, 446–449. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.057
- REN21, (Renewable Energy Policy Network for the 21st century), 2017. *Renewables 2017 Global Status Report*. Paris.
- REN21, (Renewable Energy Policy Network for the 21st century), 2016. *Renewables 2016 Global Status Report*. Paris.
- REN21, (Renewable Energy Policy Network for the 21st century), 2014. *Renewables 2014 Global Status Report*. Paris.
- Rockett, A., 2008a. The Physics of Solids, en: *The Materials Science of Semiconductors*. Springer US, Boston, MA, pp. 21–72. doi:10.1007/978-0-387-68650-9_2
- Rockett, A., 2008b. *The Materials Science of Semiconductors*. Springer US, Boston, MA. doi:10.1007/978-0-387-68650-9
- Rui, Y., Wang, L., Zhao, J., Wang, H., Li, Y., Zhang, Q., Xu, J., 2016. Template-free synthesis of hierarchical TiO₂ hollow microspheres as scattering layer for dye-sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.* 369, 170–177. doi:10.1016/j.apsusc.2016.02.049
- Sampaio, P.G.V., González, M.O.A., de Vasconcelos, R.M., dos Santos, M.A.T., de Toledo, J.C., Pereira, J.P.P., 2018. Photovoltaic technologies: Mapping from patent analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 93, 215–224. doi:10.1016/j.rser.2018.05.033

- Sánchez-García, M.A., Bokhimi, X., Maldonado-Álvarez, A., Jiménez-González, A.E., 2015. Effect of Anatase Synthesis on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* 10, 306. doi:10.1186/s11671-015-0991-3
- Sauvage, F., Chen, D., Comte, P., Huang, F., Heiniger, L.-P., Cheng, Y., Caruso, R. a, Graetzel, M., 2010. Dye-Sensitized Solar Cells Employing a Single Film of Mesoporous TiO₂ Beads Achieve Power Conversion Efficiencies Over 10%. *ACS Nano* 4, 4420–4425. doi:10.1021/nn1010396
- SENER, (Secretaría de Energía), 2017. Balance Nacional de Energía 2016. México.
- Shackelford, J.F., 2005a. 15.2 Niveles y Bandas de energía, en: *Introducción a la ciencia de los materiales para ingenieros*. Pearson Educación S.A., pp. 528–535.
- Shackelford, J.F., 2005b. 17. 2 Semiconductores elementales extrínsecos, en: *Introducción a la ciencia de los materiales para ingenieros*. Pearson Educación S.A., pp. 597–610.
- Shahsavari, A., Akbari, M., 2018. Potential of solar energy in developing countries for reducing energy-related emissions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90, 275–291. doi:10.1016/j.rser.2018.03.065
- Sharma, S., Bulkesh Siwach, Ghoshal, S.K., Mohan, D., 2017. Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 70, 529–537. doi:10.1016/j.rser.2016.11.136
- Sze, S.M., 2002. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, Technology.
- Toyoda, T., Sano, T., Nakajima, J., Doi, S., Fukumoto, S., Ito, A., Tohyama, T.,

- Yoshida, M., Kanagawa, T., Motohiro, T., Shiga, T., Higuchi, K., Tanaka, H., Takeda, Y., Fukano, T., Katoh, N., Takeichi, A., Takechi, K., Shiozawa, M., 2004. Outdoor performance of large scale DSC modules. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 164, 203–207. doi:10.1016/j.jphotochem.2003.11.022
- Umale, S. V., Tambat, S.N., Sudhakar, V., Sontakke, S.M., Krishnamoorthy, K., 2017. Fabrication, characterization and comparison of DSSC using anatase TiO₂ synthesized by various methods. *Adv. Powder Technol.* 28, 2859–2864. doi:10.1016/j.appt.2017.08.012
- Wang, C.-C., Ying, J.Y., 1999. Sol–Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chem. Mater.* 11, 3113–3120. doi:10.1021/cm990180f
- Wang, P., Zakeeruddin, S.M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., 2003. Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-grafting Amphiphilic Sensitizer and Hexadecylmalonic Acid on TiO₂ Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* 107, 14336–14341. doi:10.1021/jp0365965
- Wang, Q., Moser, J.-E., Grätzel, M., 2005. Electrochemical Impedance Spectroscopic Analysis of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* 109, 14945–14953. doi:10.1021/jp052768h
- Ye, M., Wen, X., Wang, M., Iocozzia, J., Zhang, N., Lin, C., Lin, Z., 2015. Recent advances in dye-sensitized solar cells: From photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. *Mater. Today* 18, 155–162. doi:10.1016/j.mattod.2014.09.001

Apéndice A

Ecuación característica de curva I-V

Del circuito equivalente de la celda solar es posible notar que la corriente producida por la celda solar es igual a la originada por la fuente de corriente, menos la que fluye a través del diodo, menos la que fluye a través de la resistencia en paralelo

$$I = I_L - I_D - I_{RP}$$

Dónde:

I = corriente de salida

I_L = corriente fotogenerada (amperio)

I_D = corriente de diodo (amperio)

I_{RP} = corriente de resistencia en paralelo

A su vez la corriente a través de ellos está directamente relacionada con el voltaje que circula a través de estos

$$V_J = V + I_{RS}$$

Siendo:

V_J = voltaje a través del diodo y la resistencia R_P

V = voltaje a través de los terminales de salida

I = corriente de salida

R_S = resistencia en serie Ahora de la ecuación de Shockley la corriente que pasa a través del diodo es

$$I_D = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{V_J}{nV_T} \right] - 1 \right\}$$

Dónde:

I_0 = corriente de saturación en inversa

n = factor de idealidad del diodo (1 para un diodo ideal)

q =carga elemental

k =constante de Boltzmann

T =temperatura absoluta

Por ley de ohm es posible decir que la corriente que pasa a través de la resistencia en paralelo está dada de la siguiente manera.

$$I_{RP} = \frac{V_J}{R_P}$$

Siendo R_p la resistencia en paralelo Ahora si sustituimos en la primera ecuación se obtiene la ecuación característica de la celda solar que relaciona los parámetros de la celda con la corriente de salida y el voltaje

Como los parámetros I_0 , n , R_S y R_P no pueden medirse directamente, la aplicación más común de la ecuación característica es la regresión no lineal para extraer los valores de estos parámetros sobre del resultado de su efecto combinado en el comportamiento de la celda



Review Article

Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment

A. G. Gutierrez-Mata,¹ S. Velazquez-Martínez,¹ Alberto Álvarez-Gallegos,² M. Ahmadi,^{3,4} José Alfredo Hernández-Pérez,² F. Ghanbari,^{3,4} and S. Silva-Martínez²

¹Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, MOR, Mexico

²Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, MOR, Mexico

³Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁴Department of Environmental Health Engineering, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Correspondence should be addressed to S. Silva-Martínez; ssilva@uaem.mx

Received 22 February 2017; Revised 5 May 2017; Accepted 14 May 2017; Published 9 July 2017

Academic Editor: Manuel Ignacio Maldonado

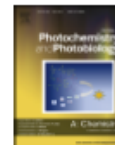
Copyright © 2017 A. G. Gutierrez-Mata et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This literature research, although not exhaustive, gives perspective to solar-driven photocatalysis, such as solar photo-Fenton and TiO₂ solar photocatalysis, reported in the literature for the degradation of aqueous organic pollutants. Parameters that influence the degradation and mineralization of organics like catalyst preparation, type and load of catalyst, catalyst phase, pH, applied potential, and type of organic pollutant are addressed. Such parameters may also affect the photoactivity of the catalysts used in the studied solar processes. Solar irradiation is a renewable, abundant, and pollution-free energy source for low-cost commercial applications. Therefore, these solar processes represent an environmentally friendly alternative mainly because the use of electricity can be decreased/avoided.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Modified sol-gel/hydrothermal method for the synthesis of microsized TiO₂ and iron-doped TiO₂, its characterization and solar photocatalytic activity for an azo dye degradation



S. Velázquez-Martínez^a, S. Silva-Martínez^{b,*}, C.A. Pineda-Arellano^{c,*},
A. Jiménez-González^d, I. Salgado-Tránsito^c, A.A. Morales-Pérez^e, M.I. Peña-Cruz^c

^a Posgrado del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Mor., C.P. 62209, México

^b Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Mor., C.P. 62209, México

^c CONACYT-Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Prolongación Constitución, 607, Fraccionamiento Reserva Loma Bonita, C.P. 20200 Aguascalientes, Ags., México

^d Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco S/N Temixco, Mor., C.P. 62580, México

^e Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixo No. 186, Col. Vicentina Iztapalapa, 09340, México DF, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 February 2018

Received in revised form 12 March 2018

Accepted 1 April 2018

Available online 3 April 2018

Keywords:

Basic orange 2

Photocatalysis

Sol-gel/hydrothermal

Titanium dioxide

Solar light

ABSTRACT

TiO₂ and iron-doped TiO₂ microsized powder is prepared by sol-gel method combined with hydrothermal treatment as an alternative to obtain high specific area under controlled conditions. Synthesis parameters such as temperature of hydrothermal treatment (125 °C–210 °C), calcination temperature (500 °C–900 °C), and calcination time (1 h–9 h) along with operational parameter as solution pH (3, 7 and 9) in the solar photocatalytic reaction are assessed. TiO₂ and iron-doped TiO₂ micro powders are characterized by XRD studies, FE-SEM, specific area BET and photocatalytic activity by basic orange 2 (BO2) mineralization under solar irradiation. Results showed that ultrafine anatase microspheres are generated by sol-gel/hydrothermal treatment. Iron-doped TiO₂, prepared by consecutive steps such as sol-gel/hydrothermal treatment at 200 °C, washed with ethanol, followed by calcination at 600 °C and dried with a rotary evaporator, showed the highest discoloration and mineralization of BO2. Outstanding performance is observed when compared with commercial TiO₂ (Hombikat).

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Research Article

Dye-Sensitized Solar Cells Prepared with Mexican Pre-Hispanic Dyes

Mario Alberto Sánchez-García,¹ Xim Bokhimi ¹, Sergio Velázquez Martínez,² and Antonio Esteban Jiménez-González ³

¹Institute of Physics, National Autonomous University of Mexico (IF-UNAM), Apartado Postal 20-364, 04510 Mexico City, Mexico

²Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Mor, Mexico

³Institute of Renewable Energy, National Autonomous University of Mexico (IER-UNAM), 62580 Temixco, Mor, Mexico

Correspondence should be addressed to Antonio Esteban Jiménez-González; ajg@ier.unam.mx

Received 6 December 2017; Revised 6 March 2018; Accepted 31 March 2018; Published 19 June 2018

Academic Editor: Raul Arenal

Copyright © 2018 Mario Alberto Sánchez-García et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

A dye-sensitized solar cell (DSSC) is a photovoltaic device capable of generating electrical power from the absorption of solar radiation. These cells use a $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{TiO}_2/\text{dye}$ heterojunction as the active electrode (working electrode). Active electrodes containing TiO_2 in the anatase crystalline phase and synthetic dyes are used to achieve high conversion efficiencies. Synthetic dyes, whether organic or organometallic compounds, have the disadvantage of being expensive. For this reason, many efforts are made worldwide to find natural dyes with lower production costs that can be used in the fabrication of DSSCs. *Nocheztli* is a natural red dye obtained from the cochineal insect *Dactylopius coccus*; the dye dates from pre-Hispanic times and contains high levels of carminic acid (CA). *Nocheztli* has been used in Mexico in textile dyeing from pre-Hispanic times to the present. Carmine is an organometallic dye with two molecules of carminic acid and one atom of aluminum in its structure; it is obtained by the interaction of the carminic acid from *Nocheztli* with aluminum salts. Carminic acid and carmine molecules contain a carboxyl group in their structure, allowing them to anchor to TiO_2 , creating a suitable heterojunction to prepare DSSCs. In this study, both dyes are used to sensitize the mesoporous TiO_2^m semiconductor to prepare DSSCs.

Artículo en revisión, que será enviado a revista indexada.

Influence of HCl and H₂O content on the synthesis of mesoporous TiO₂ spheres via the solvothermal process and its application to dye-sensitized solar cells

S. Velázquez-Martínez^a, S. Silva-Martínez^b, A. Jimenez-Gonzalez^c, Arturo Maldonado Álvarez^d

^a Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Mor. México. C.P. 62209.

^b Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Mor. Mexico. C.P. 62209.

^c Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM, Temixco, Morelos, 62580, México;

^dCINVESTAV-IPN, Ciudad de México, Departamento de Ingeniería Eléctrica-SEES.

Abstract

This study examines the synthesis of the n-type nanostructured titanium dioxide semiconductor using a combined sol-gel/solvothermal method at 200 °C, varying the concentration of H₂O and HCl used as catalyst for the hydrolysis

of the titanium isopropoxide precursor. A white powder of TiO₂ nanoparticles was obtained via the solvothermal process. Field-emission scanning electron microscopy revealed a spherical morphology of the TiO₂ nanoparticles, with their diameter ranging from 2 to 7 microns. High-resolution electron microscopy and X-ray diffraction showed that the spheres were composed of TiO₂ nanocrystals with an anatase crystalline phase whose crystallite diameter grows from 8 to 13 nm as the HCl concentration increases. In addition, the optimization of H₂O concentration enabled a decrease in the crystallite size of mesoporous TiO₂ (TiO₂^m) and increased the surface area and the energy gap of the forbidden band of TiO₂^m. The white powder was used to prepare a TiO₂^m film, via the screen-printing technique, used as an n-type semiconductor in the development of dye-sensitized solar cells (DSSC). The enlarged surface area enabled an increase in the number of contact points between TiO₂^m and the dye of a DSSC, resulting in a better solar cell performance. The performance parameters of the DSSC (I_{SC} , V_{OC} , FF , and $\eta\%$) were correlated with the synthesis parameters of TiO₂^m. This correlation showed that H₂O and HCl greatly influence the semiconductor properties of TiO₂^m, along with the short-circuit current, J_{SC} , and the conversion efficiency, $\eta\%$, of the DSSC.

Keywords: sol-gel/solvothermal method, H₂O and HCl contributions, Dye-sensitized solar cells.