

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

**“Desarrollo y evaluación del desempeño de fotoánodos de
TiO₂ y ZnO/TiO₂ para celdas solares sensibilizadas con tintes”**

T E S I S

Que presenta

ING. MARÍA FERNANDA VALERIO RODRÍGUEZ

Para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

En la especialidad de
**SUSTENTABILIDAD DE LOS RECURSOS
NATURALES Y ENERGÍA**

Director de la Tesis:

DR. LUIS ALFREDO GONZÁLEZ LÓPEZ



“Por la ignorancia se desciende a la servidumbre, por
la educación se asciende a la libertad”

Diego Luis Córdoba



Dedicatoria

Con todo el amor del mundo dedico esta tesis a mi mamá Maru y a mi prometido Javier.

Ustedes han sido un apoyo vital para mí durante todo este proyecto, gracias por todos sus consejos y cuidados a pesar de la distancia.

Gracias mamá por ser la mejor mujer, por enseñarme a luchar y a salir adelante a pesar de lo difícil o complicado que sea el reto.

Gracias Javier por ser el amor de mi vida, por tu amistad y tu complicidad, por las noches de desvelo aligerando mis tareas.

Ustedes son lo más valioso de mi vida, los amo para siempre.



Agradecimientos

A Dios por darme la vida, la fuerza, el valor y la sabiduría para cumplir una meta más.

A toda mi familia por creer en mí y hacerme sentir orgullosa de mi misma siempre.

A mis papás: José Luis y Maru por darme su apoyo incondicional y su amor. Por enseñarme a fijarme objetivos y a cumplir mis metas.

Al Dr. Luis Alfredo González López por su apoyo, enseñanzas y confianza depositada en mí. Además de su valiosa ayuda en mi formación profesional y su dedicación a este trabajo.

A los revisores de tesis: Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez y Dr. Fabián Fernández Luqueño, por sus importantes aportaciones para el enriquecimiento de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio: Fanny, Iyali, Judi, Oliver, David y Saúl. En especial a Sara y a Elsa que más que compañeras se convirtieron en amigas y maestras. Gracias a todos por cada momento de risa y por cada enseñanza compartida. El ambiente del laboratorio hace que trabajar ahí sea más sencillo y divertido.

A todos mis compañeros de generación por compartir momentos de risa, ansiedad, estrés y felicidad conmigo. En especial a Diego, Juan Carlos y Hugo; estoy seguro que sin ellos nada habría sido lo mismo, gracias por aguantar mi llanto y tranquilizar mis nervios con cariño y paciencia.

Agradezco a CINVESTAV Saltillo y su personal por brindarme las facilidades para llevar a cabo este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para el desarrollo de esta tesis.

Finalmente, gracias a cada una de las personas que han influido de manera positiva para que esta tesis pudiera realizarse y llegar a término. Nunca tendré palabras para cuantificar mi agradecimiento.



Índice

Índice de figuras	9
Índice de tablas	12
Listado de acrónimos	13
Resumen	14
Abstract	15
1. Introducción	16
2. Antecedentes	18
2.1 El Sol	18
2.1.1 Radiación Solar	18
2.2 Espectro Electromagnético	19
2.3 Semiconductores.....	20
2.3.1 Tipos de semiconductores.....	21
2.4 Teoría de bandas	24
2.5 Absorción de la luz por los semiconductores	26
2.6 Semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas.	27
2.6.1 TiO ₂	27
2.6.2 ZnO	28
2.6.3 CdS.....	29
2.7 Procesamiento de semiconductores	30
2.7.1 Método Pechini	30
2.7.2 Método SILAR.....	31
2.7.3 Doctor blade o colado en cinta.....	32
2.8 Dispositivos fotovoltaicos	33
2.9 Clasificación de las celdas solares.....	33



2.10 Celdas Solares Sensibilizadas con Tintes	33
2.10.1 Componentes.....	34
2.11 Contraelectrodo	35
2.12 Electrolito	35
2.13 Tintes (Sensibilizadores)	36
2.14 Fotoánodo	37
2.14.1 Sistema multicapa TiO ₂ /ZnO	38
2.15 Principio de funcionamiento de las CSSTs	39
2.16 Parámetros de desempeño de una celda solar.....	40
2.17 Comercialización.....	42
3. Justificación.....	44
4. Objetivos	45
4.1 Objetivo general	45
4.2 Objetivos específicos.....	45
5. Metodología científica.....	46
5.1 Preparación de materiales semiconductores	46
5.1.1 Materiales.....	46
5.1.2 Síntesis de NPs de TiO ₂ por el método Pechini.....	47
5.1.3 Depósito de NPs de ZnO por el Método SILAR	49
5.2 Preparación de fotoánodos.....	49
5.2.1 Materiales.....	49
5.2.2 Preparación del fotoánodo	50
5.2.3 Sensibilizado de las NPs de TiO ₂ con tinte N719.....	51
5.2.4 Sensibilizado con CdS	51
5.3 Ensamblaje de la celda electroquímica.....	52



5.3.1 Materiales.....	52
5.3.2 Electrolitos empleados	52
5.3.3 Celda electroquímica	53
5.4 Caracterización físico-química de materiales.....	54
5.4.1 Análisis térmico simultáneo (ATG/CDB)	54
5.4.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	54
5.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	55
5.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	55
5.4.5 Espectroscopia Raman (ER)	55
5.4.6 Espectroscopia FT-IR	56
5.4.7 Espectroscopia Ultravioleta/Visible (UV/Vis)	56
5.5 Evaluación del desempeño de los fotoánodos	56
6. Resultados y discusión	57
6.1 Nanopartículas de TiO ₂	57
6.1.1 Análisis térmico	57
6.1.2 Análisis estructural mediante DRX	58
6.1.3 Espectroscopia FT-IR	60
6.1.4 Análisis morfológico mediante MET.....	61
6.1.5 Espectroscopia Raman	64
6.2 Películas de ZnO.....	65
6.2.1 Análisis estructural mediante DRX	65
6.2.2 Análisis morfológico mediante MEB	67
6.2.3 Transmitancia Óptica	68
6.3 Análisis superficial de los fotoánodos	68
6.3.1 Análisis morfológico mediante MEB	68



6.4 Evaluación del desempeño de los fotoánodos	74
6.4.1 Fotoánodos monocapa	74
6.4.2 Fotoánodos multicapa	77
7. Conclusiones	81
8. Recomendaciones para trabajo a futuro	82
9. Referencias	82
ANEXO A: Obtención de curva J-V a partir de voltamperogramas	94



Índice de figuras

Figura 1. Radiación solar incidente sobre la Tierra y sus efectos térmicos. a) Distribución espectral en la atmósfera exterior y sobre la superficie de la Tierra y b) radiación característica de la Tierra a la temperatura media de 15 °C [1].	19
Figura 2. Representación esquemática de las tres bandas de energía de un semiconductor intrínseco (sin impurezas).	22
Figura 3. Diagrama energético de los semiconductores a) por exceso (tipo n) y b) por defecto (tipo p).	23
Figura 4. Representación esquemática de la red cristalina de los semiconductores a) donador (tipo n) y b) aceptor (tipo p).	24
Figura 5. Ancho de banda prohibida en un conductor, en un aislante y en un semiconductor.	25
Figura 6. Presentación esquemática de los 3 procesos de absorción de luz por un semiconductor.	26
Figura 7. Fases cristalinas del TiO ₂ . a) Anatasa, b) rutilo y c) brookita.	28
Figura 8. Estructuras cristalinas del ZnO: a) sal de roca cúbica, b) blenda de zinc cúbica y c) wurzita hexagonal.	29
Figura 9. Estructuras cristalinas del CdS: a) estructura hexagonal y b) estructura cúbica. Las esferas rojas y verdes representan los átomos de Cd y de S respectivamente.	29
Figura 10. Reacciones químicas involucradas en el método Pechini [34].	31
Figura 11. Método SILAR modificado con etapa de ultrasonido para el depósito de películas delgadas.	32
Figura 12. Depósito de películas por la técnica doctor blade.	32
Figura 13. Transición energética del enlace π y su efecto en la conducción de electrones [64].	36
Figura 14. Diferencial de energía de bandas prohibidas de algunos semiconductores empleados como fotoánodos [20].	39
Figura 15. Componentes y principio de funcionamiento de las CSSTs [51].	39
Figura 16. Diagrama típico de bandas de energía de las CSSTs [3].	40
Figura 17. Curva J-V y P-V para un módulo fotovoltaico típico a 1000 W/m ² y 25 °C.	41
Figura 18. Ilustración gráfica del Factor de Forma (FF).	42
Figura 19. Método Pechini con AC como agente quelante.	48



Figura 20. Método Pechini con EDTA como agente quelante.....	48
Figura 21. Esquema del método SILAR empleando intercambio de etapas de un ciclo convencional.	50
Figura 22. Proceso detallado de sensibilizado con CdS por el método SILAR.....	52
Figura 23. Estructura base de los fotoánodos probados en celda electroquímica.....	53
Figura 24. Representación esquemática del ensamblaje de la celda electroquímica con los distintos fotoánodos.....	54
Figura 25. Termogramas de las muestras sintetizadas por el método Pechini empleando a) AC y b) EDTA como agentes quelantes.....	58
Figura 26. Difractograma de los polvos de TiO ₂ sintetizados con a) AC y b) EDTA.....	59
Figura 27. Espectro IR de los polvos de TiO ₂ sintetizados con a) EDTA y b) AC.....	60
Figura 28. Micrografías obtenidas mediante MET de los polvos de TiO ₂ sintetizados con AC.....	62
Figura 29. Micrografías obtenidas mediante MET de los polvos de TiO ₂ sintetizados con EDTA.	63
Figura 30. Espectro Raman de los polvos de TiO ₂ sintetizados con a) AC y b) EDTA.....	64
Figura 31. Difractogramas de películas de ZnO depositadas por el método SILAR.....	66
Figura 32. Micrografías de películas de ZnO depositadas sobre a) sustrato de vidrio y b) FTO, por el método SILAR.....	67
Figura 33. Transmitancia óptica de la película de ZnO con 30 ciclos de depósito por el método SILAR.....	68
Figura 34. Micrografías de las películas de TiO ₂ depositadas por el método doctor blade.....	69
Figura 35. Mapeo elemental de fotoánodo de TiO ₂ sensibilizado con tinte N719.....	71
Figura 36. Mapeo elemental de fotoánodo multicapa de TiO ₂ -ZnO.....	72
Figura 37. Mapeo elemental de fotoánodo sensibilizado con CdS.....	73
Figura 38. Fotoánodo M1 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.....	75
Figura 39. Fotoánodo M2 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.....	76
Figura 40. Fotoánodo M3 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.....	77



Figura 41. Fotoánodo M4 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma78

Figura 42. Fotoánodo M5 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma79

Figura 43. Fotoánodo M6 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma79

Figura 44. Fotoánodo M7 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma80



Índice de tablas

Tabla 1. Concentraciones empleadas para el baño de adsorción en el método SILAR.....	49
Tabla 2. Formulaciones para preparar pastas a depositar por doctor blade.....	51
Tabla 3. Condiciones de medición en VC y CA.	56
Tabla 4. Fotoánodos caracterizados electroquímicamente.....	74
Tabla 5. Parámetros representativos de desempeño fotoelectroquímico.....	80



Listado de acrónimos

AA	: Ácido acético
AC	: Ácido cítrico
ATG	: Análisis termogravimétrico
CA	: Cronoamperometría
CDB	: Calorimetría diferencial de barrido
CF	: Celda fotovoltaica
CSSTs	: Celdas Solares Sensibilizadas con Tintes
EDTA	: Etildiaminotetraacético
EG	: Etilenglicol
FF	: Factor de forma
FTO	: Fluorine dopen tin oxide (Óxido de estaño dopado con flúor)
HOMO	: Highest occupied molecular orbital (orbital molecular más alto)
ITO	: Indium tin oxide (Óxido de estaño e indio)
LUMO	: Lowest unoccupied molecular orbital (orbital molecular más bajo)
NPs	: Nanopartículas
PEG	: Polietilenglicol
SILAR	: Succesive Ionic Layer Adsoption and Reaction (Adsorción y reacción sucesiva de capa iónica)
TBT	: Tetrabutóxido de titanio
TCO	: Transparent Conducting Oxide (Óxido conductor transparente)
TEA	: Trietanolamina
TT	: Tratamiento térmico
VC	: Voltamperometría cíclica



Resumen

El mejoramiento en el desempeño de las celdas solares sensibilizadas con tintes, después de su surgimiento en 1991, ha ocurrido de manera paulatina. Actualmente, la eficiencia de conversión de energía de las celdas comerciales de este tipo es de 11.9% y la teórica del 32%. A pesar de que la producción de estas celdas a nivel industrial es aún escasa, se ha identificado su uso con luz difusa en interiores como un área de oportunidad que hace destacar su funcionalidad. Para mejorar el desempeño de estas celdas solares, la comunidad científica se ha enfocado en el desarrollo de nuevos materiales y estructuras para sus diferentes componentes. Entre estos, el fotoánodo es el objeto de estudio del presente trabajo debido a que es determinante para la función de conversión de energía de una celda. Comúnmente, el fotoánodo está formado por una película fina y porosa de algún material semiconductor. El TiO_2 continúa siendo el semiconductor más utilizado debido a sus características de cristalinidad, tamaño de partícula, estabilidad química y propiedades ópticas y eléctricas. Con la finalidad de mejorar la eficiencia de los fotoánodos fabricados con TiO_2 , la presente tesis tuvo por objetivo el desarrollo de fotoánodos multicapa con ZnO . Como sensibilizador de los fotoánodos se usó tinta de rutenio “N719” y también CdS . Para la preparación y depósito de estos materiales se emplearon métodos novedosos y sencillos que no requirieron altas temperaturas. Mediante el método Pechini, se prepararon nanopartículas (NPs) de TiO_2 con tamaño de 11.99 ± 2.6 nm y fase anatasa pura. Estas NPs se utilizaron para formar películas por el método doctor blade. Para este proceso se emplearon PEG 6000 y Triton X-100 como surfactantes. Para los fotoánodos multicapa, en adición al TiO_2 , se depositó una película de ZnO mediante el método de adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR, por sus siglas en inglés). Este método también fue empleado para depositar CdS como sensibilizador del TiO_2 . Así se prepararon siete fotoánodos cuyo desempeño se evaluó con una celda electroquímica. Con los fotoánodos monocapa sensibilizados con N719 para celdas solares con electrolito I^-/I_3^- , se obtuvo una eficiencia de conversión máxima del 6%. Por otro lado, eficiencias de conversión de 3 al 11% se obtuvieron con fotoánodos multicapa ZnO/TiO_2 . A partir de estos resultados se establece que el desempeño de las celdas solares sensibilizadas por tinta puede verse mejorado cuando se usan fotoánodos multicapa. Comparando el desempeño de los fotoánodos preparados con los surfactantes antes mencionados, el Triton X-100 favoreció una mayor generación de fotocorriente debido a que se obtuvo una adecuada dispersión de las NPs de TiO_2 y por lo tanto fotoánodos con porosidad óptima.



Abstract

The improvement in the performance of dye-sensitized solar cells, after its emergence in 1991, has occurred gradually. Currently, the energy conversion efficiency of these type commercial cells is 11.9% and 32% theoretical. Although the production of these cells at an industrial level is still low, their possible use with diffuse light at indoors has been identified as an opportunity area that highlights their functionality. To improve the performance of these solar cells, the scientific community has focused on the development of new materials and structures for their different components. Among these, the photoanode is the object of study of this work because it is decisive for the energy conversion of the cell. Commonly, the photoanode consists of a thin, porous film of a semiconductor material. The TiO_2 remains the most widely used semiconductor due to its characteristics of crystallinity, particle size, chemical stability and optical and electrical properties. In order to improve the efficiency of TiO_2 photoanodes, this thesis was aimed at the development of multilayer photoanodes using also ZnO. Ruthenium "N719" ink and CdS were used as sensitizers. For the preparation and storage of these materials novel and simple methods that did not require high temperatures were used. By Pechini method, TiO_2 nanoparticles (NPs) with size of 11.99 ± 2.6 nm and pure anatase phase were prepared. These NPs were used to form films by the doctor blade method. For this process, PEG 6000 and Triton X-100 were used as surfactant. For multilayer photoanodes, in addition to TiO_2 , ZnO film was deposited by the method of successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR). This method was also employed to deposit CdS as a sensitizer of TiO_2 . Thereby, seven photoanodes whose performance was evaluated using an electrochemical cell were prepared. With the monolayer photoanodes sensitized by N719 and tested with electrolyte I- / I₃⁻, maximum conversion efficiency of 6% was obtained. On the other hand, conversion efficiencies from three to 11% were obtained with multilayer ZnO / TiO_2 photoanodes. From these results, it is established that the performance of dye-sensitized solar cells can be improved by the use of multilayer photoanodes. Comparing the performance of the photoanodes prepared with the aforementioned surfactant, the Triton X-100 favored greater photocurrent generation because adequate dispersion of TiO_2 NPs was obtained, and this means photoanodes with optimal porosity.



1. Introducción

Los recursos fósiles (e. g. petróleo y carbón) cobraron gran importancia como las principales fuentes energéticas al comienzo de la revolución industrial, hace aproximadamente 230 años, debido a su importancia económica, extracción y manejo fácil en comparación con las denominadas fuentes de energía renovable [1]. Sin embargo, en la actualidad estas fuentes de energía son cada vez más inviables debido al aumento de sus costos de extracción y los problemas ambientales derivados de su uso [2]. Aunado a esto, el mundo enfrenta una crisis energética que representa uno de los mayores retos científicos y tecnológicos; debido a que el crecimiento poblacional e industrial ha derivado en un incremento en las necesidades de energía. Como consecuencia del uso de combustibles fósiles, los niveles de gases de efecto invernadero que se emiten a la atmósfera se han incrementado, confirmando que las fuentes de energía actuales son una problemática en lugar de una solución desde el punto de vista económico y de salud ambiental [3]. En reconocimiento a esta problemática la comunidad científica ha presentado propuestas sobre el uso y desarrollo de fuentes renovables de energía, mismas que tienen la capacidad de cubrir 3078 veces las necesidades energéticas del mundo. Entre estas propuestas se ha contemplado aprovechar la energía proveniente del sol que es considerada como inagotable, de fácil explotación, silenciosa y ajustable a una amplia variedad de aplicaciones [4, 5]. Una de las tecnologías que aprovecha la energía solar son los dispositivos llamados celdas fotovoltaicas. Una celda fotovoltaica (CF) es un dispositivo que convierte la radiación solar en electricidad sin contaminación, ruidos o partes móviles. El mecanismo base de estos dispositivos parte del concepto de separación de cargas, en una interface de dos materiales semiconductores con diferentes mecanismos de conducción [6].

En la actualidad, el mercado fotovoltaico se encuentra dominado por las celdas de silicio mono y poli cristalino, teniendo una participación cercana al 90% [7]. Sin embargo, este tipo de celdas se elaboran mediante procesos complejos, altamente demandantes de energía, de materia prima y de tiempo. Así es como surgen tecnologías alternativas conocidas como celdas solares de segunda y tercera generación. Las celdas solares de tercera generación difieren de la primera y segunda generación (i.e. silicio y películas delgadas, respectivamente) en la simplicidad de su manufactura con una disminución considerable de sus costos de desarrollo. Esta tecnología aún se encuentra en fase de desarrollo, y dentro de esta categoría se pueden encontrar las celdas solares sensibilizadas con tintes (CSSTs), las celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos, las celdas solares basadas en polímeros y las celdas solares tipo tándem [8]. Las CSSTs, en específico, presentan una



amplia variedad de características atractivas, tales como: fabricación mediante técnicas de menor complejidad, pueden ser semi-flexibles y semi-transparentes y gran parte de los materiales utilizados para su fabricación son de bajo costo. Estas características las hacen útiles para distintas aplicaciones donde las celdas de primera generación no podrían emplearse, como por ejemplo en interiores; ya que a diferencia de las celdas convencionales, estas aprovechan la radiación solar difusa. Sin embargo, en la práctica existen muchos retos científicos para que esta tecnología sea conveniente en términos de la estabilidad y el rendimiento de su desempeño. Estos retos se han abordado desde las problemáticas que presentan los componentes que integran las CSSTs. Uno de ellos es el uso de materiales alternativos de bajo costo como contraelectrodos que presenten una alta estabilidad química y un rendimiento similar o mejor que el platino. Otro es el uso de tintes sensibilizadores alternativos que proporcionen un rendimiento similar o mejor a aquellos que están basados en rutenio. Por su parte, el electrolito líquido (I^-/I_3^-) representa un serio inconveniente para hacer que estas celdas tengan un buen desempeño al exponerse al medio ambiente, por lo que el desarrollo de electrolitos que superen este tipo de problemas está siendo también abordado por la comunidad científica. La última de las problemáticas es la que se refiere al mejoramiento en el desempeño del fotoánodo. Al respecto se ha buscado mejorar las características superficiales y propiedades tanto ópticas como eléctricas de los semiconductores que forman al fotoánodo para lograr mayores eficiencias de conversión [9]. Con la finalidad de mejorar la eficiencia de los fotoánodos en las CSSTs, en esta tesis se presentan resultados de la preparación y uso de NPs de TiO_2 con procesos de baja temperatura. La fabricación de fotoánodos con estas NPs y el uso de surfactantes para la obtención de películas porosas fueron relevantes para el mejoramiento del desempeño en las CSSTs, el cual fue evaluado para fines prácticos con una celda electroquímica. La máxima eficiencia de conversión lograda con fotoánodos monocapa sensibilizados por tinte fue de 6%. Por otro lado, la eficiencia de conversión lograda con fotoánodos monocapa sensibilizados con NPs de CdS, depositadas por el método SILAR, fue del 7.5%. Considerando que tanto el ZnO como el TiO_2 , por separado, han demostrado poseer propiedades ópticas, químicas y eléctricas apropiadas para ser empleados en las CSSTs, se desarrollaron fotoánodos multicapa con estructuras del tipo TiO_2/ZnO . Para el depósito de ZnO, en este caso, se utilizó también el método SILAR. La máxima eficiencia de conversión lograda con fotoánodos multicapa en este trabajo fue de 11%, por lo que el uso de estructuras multicapa tiene el potencial de mejorar la capacidad de conversión de las CSSTs.



2. Antecedentes

2.1 El Sol

La supervivencia de los seres vivos que habitan el planeta Tierra depende en su totalidad de la energía que proviene del Sol. La luz solar se ha comenzado a emplear para la producción de electricidad mediante dispositivos fotovoltaicos; dándole a esta fuente de energía una nueva aplicación considerada como de primera necesidad por los seres humanos [10].

Entre las características más sobresalientes de este astro se cuentan que posee un diámetro de alrededor de 1,400,000 km. Dentro del núcleo del sol se llevan a cabo reacciones de fusión mediante las cuales millones de toneladas de hidrógeno son convertidas a helio dando como resultado la emanación de energía que provoca una temperatura superficial de 6000 °C. La distancia promedio entre la Tierra y el Sol es de 149,597,890 km y su masa es 332,946 veces la masa de la Tierra. Su luminosidad es cercana a 3.86×10^{26} W, valor que representa la energía total radiada por el Sol hacia el espacio [11]. Debido a la distancia que hay entre el Sol y la Tierra, y considerando que el radio de la Tierra es de 6300 km, solo el 0.000000045% de esta energía es interceptada por la Tierra, es decir, 1.75×10^{17} W. Sin embargo esta cantidad de energía es suficiente si se toma en consideración que la población mundial consume aproximadamente 13 TW de energía, con lo que la energía solar podría satisfacer 13534 veces las necesidades energéticas de los seres humanos. Si se tiene como propósito aprovechar la energía solar, es conveniente emplear el término conocido como constante solar, que se refiere a la energía que incide desde el Sol a la Tierra por metro cuadrado y tiene un valor aproximado de 1370 W/m² fuera de la atmósfera [12].

2.1.1 Radiación Solar

La radiación electromagnética que proviene desde el sol (luz visible, radiación infrarroja y radiación ultravioleta) se esparce por el espacio en todas direcciones (Figura 1). Esta radiación tiene dos componentes, una directa y una difusa. La radiación solar directa, también llamada radiación de haz, alcanza directamente la superficie de la Tierra con una dirección definida. Por el contrario, la radiación solar difusa es dispersada por las moléculas y partículas que se encuentran en la atmósfera antes de alcanzar la superficie de la Tierra. De tal manera que la proporción de la



cantidad de la radiación solar que llega a la Tierra depende de la variación de las condiciones atmosféricas [1].

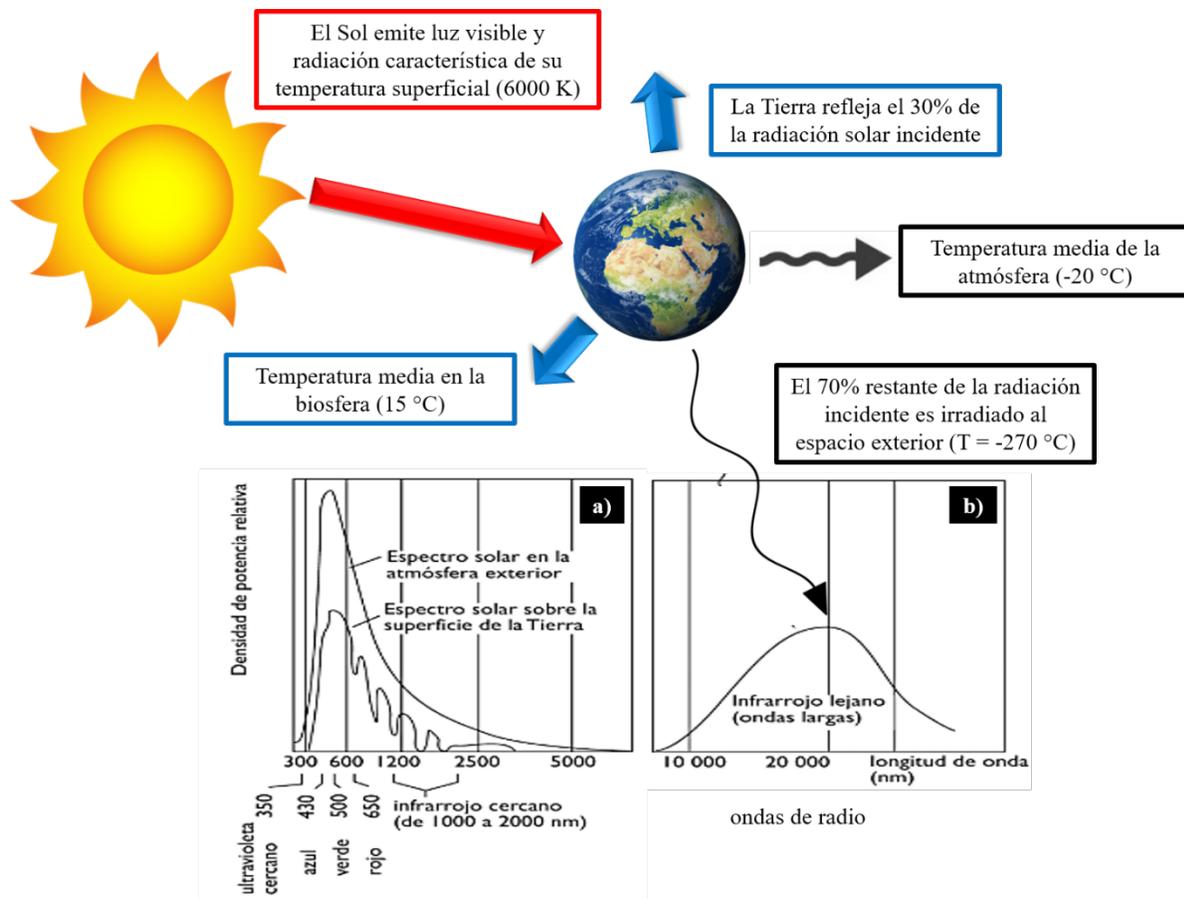


Figura 1. Radiación solar incidente sobre la Tierra y sus efectos térmicos. a) Distribución espectral en la atmósfera exterior y sobre la superficie de la Tierra y b) radiación característica de la Tierra a la temperatura media de 15 °C [1].

2.2 Espectro Electromagnético

La idea de que la luz es una forma de onda electromagnética se estableció por primera vez en 1864 por James Clerk Maxwell. Las ecuaciones que él planteó para explicar el fenómeno electromagnético predecían la existencia de ondas electromagnéticas, y más aún, predecían que estas ondas viajaban con una velocidad muy cercana a lo que hoy en día se conoce como velocidad de la luz. Maxwell supuso que la luz visible y también, por analogía, los rayos ultravioleta e infrarrojos invisibles representaban alteraciones de propagación (radiación) ocasionadas por cambios naturales y abruptos en los campos electromagnéticos de algún punto específico en el



espacio, tal como en el Sol. Sin embargo, en 1887 Heinrich Hertz detectó por primera vez las ondas de radio provenientes de un medio no natural, es decir, de un cable de antena por el cual se hacían pasar corrientes que variaban con el tiempo de forma intencional y artificial a partir de un circuito oscilatorio de baja frecuencia [13]. En la actualidad, está bien establecido el hecho de que la luz constituye solo un fragmento del espectro de ondas electromagnéticas. Así, si se observa el espectro visible dentro del espectro electromagnético global, este parece abarcar una porción reducida. Sin embargo, el conjunto de ondas electromagnéticas que llegan a la Tierra procedentes del Sol tienen longitudes de onda comprendidas entre 250 y 6000 nm (Figura 1). En específico, la radiación ultravioleta (200-390 nm) es absorbida por el oxígeno y el nitrógeno, presentes en la atmósfera, y es convertida en calor. La luz visible está compuesta por los colores naranja, azul, rojo, amarillo y verde (intervalo comprendido entre 380 y 780 nm), y ésta, además de la radiación infrarroja son emitidas por el sol en 44 y 49% respectivamente. La radiación infrarroja es absorbida por el CO₂, el agua y el ozono presentes en la atmósfera [11]. En la Figura 1(a) se presenta el espectro solar que se tiene en la atmósfera exterior y se compara con el espectro sobre la superficie terrestre. Se destaca el hecho de que, debido a que la Tierra refleja 30% de la radiación incidente, el espectro sobre la superficie de la Tierra tiene menor intensidad. En la Figura 1(b) se observa el espectro de la radiación característica de la Tierra a la temperatura media de 15 °C. Este espectro está compuesto por radiaciones de onda corta que son reemitidas al espacio exterior. Esta energía radiante, degradada en forma de radiaciones de baja energía, es la misma que es absorbida (70% de la radiación incidente) en forma de radiaciones de mayor energía (i.e. longitudes de onda más corta) [1].

2.3 Semiconductores

Los materiales semiconductores han sido de gran importancia para el desarrollo de tecnologías que operan en buena parte del espectro de ondas electromagnéticas. Un ejemplo de estos son los materiales semiconductores para dispositivos fotovoltaicos que aprovechan el espectro de luz visible para convertirla en energía eléctrica. Un semiconductor es básicamente un mal conductor de electricidad cuya resistividad se encuentra entre la de un conductor y un aislante ($10^{-4} - 10^{10}$ ohm•cm) [11]. Sin embargo, sería difícil distinguir a un semiconductor de un metal considerando únicamente el valor de la resistividad; para ello se obtienen las relaciones de temperaturas de la resistividad donde la diferencia entre ambos se manifiesta con mayor precisión. En los



semiconductores, la resistencia disminuye al aumentar la temperatura debido a que estos poseen coeficientes de temperatura negativos, aumentando rápidamente el número de portadores de carga. Por el contrario, cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto y bajo ciertas condiciones, pueden comportarse como dieléctricos. Por consiguiente, para formar portadores de carga libres en el semiconductor es necesario aportarles energía; no solo por calentamiento, sino mediante diferentes tipos de radiaciones (e.g. luz solar), campos eléctricos y magnéticos [14].

2.3.1 Tipos de semiconductores

Los semiconductores se clasifican dentro de dos grandes grupos: a) intrínsecos (semiconductores puros), b) extrínsecos (semiconductores impuros).

- a) Los semiconductores intrínsecos son aquellos en los que se forma una cantidad igual de electrones libres y de enlaces incompletos (huecos) debido a la ruptura de los enlaces de valencia. El aumento de la temperatura da lugar al incremento del número de enlaces de valencia rotos, y, por consiguiente, al aumento de la concentración de portadores de carga libres en el semiconductor. Debido a la energía térmica los portadores libres se mueven por el cristal.

La conductividad de un semiconductor intrínseco se explica si se parte de las consideraciones energéticas. En un cuerpo sólido, el estado energético de los electrones libres se diferencia del estado de los electrones ligados. La Figura 2 muestra que E_c es la energía mínima que puede tener un electrón libre. Los valores posibles de la energía de los electrones libres forman una región llamada banda de conducción. La magnitud E_v es la energía máxima de los electrones en un enlace completo. Debajo de E_v se encuentra el espectro de energías de todos los electrones de valencia ligados, por eso recibe el nombre de banda de valencia. Si todos los enlaces están efectuados, todos los estados de la banda de valencia están ocupados y en la banda de conducción no hay electrones. Para poder romper el enlace del par electrónico hay que ceder cierta energía. Dicha energía está caracterizada por la anchura de la banda prohibida (E_g) del semiconductor. La ruptura del enlace es equivalente al traspaso del electrón de la banda inferior a la banda superior en la Figura 2, debido a lo cual aparece un electrón en la banda de conducción y un hueco libre



en la banda de valencia. Así, el electrón libre ahora tiene una energía mayor que la que poseía en estado de enlace [14].

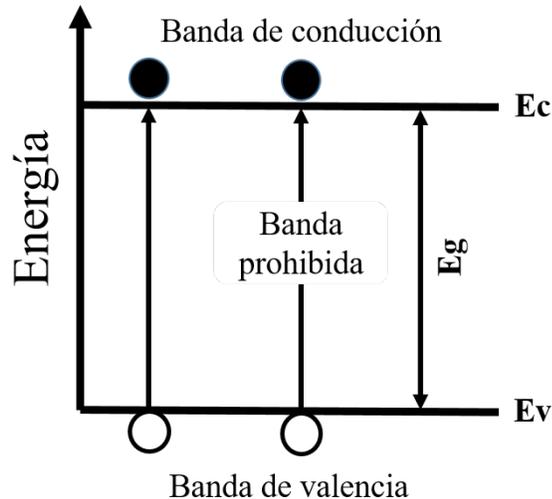


Figura 2. Representación esquemática de las tres bandas de energía de un semiconductor intrínseco (sin impurezas).

- b) Los semiconductores extrínsecos son aquellos que cuentan con impurezas. La conductividad originada por las impurezas introducidas, lleva el nombre de conductividad por impurezas o extrínseca. En este tipo de semiconductores, los electrones tienen un papel dominante en la conducción dentro del cristal. Se conocen como portadores de carga mayoritarios, en tanto que los huecos (o carencia de electrones) reciben el nombre de portadores de carga minoritarios. Tal semiconductor se denomina del tipo n, y la impureza que entrega electrones lleva el nombre de impureza donadora. Este tipo de impurezas se caracteriza en el diagrama energético por la aparición de un nivel local que se encuentra en la banda prohibida (Figura 3(a)). Al ionizarse el átomo de la impureza insertada se originan electrones libres y para su desplazamiento se necesita menor energía que para la ruptura de enlaces de valencia; por lo tanto, el nivel de energía de la impureza donadora (E_d) debe situarse en la banda prohibida bajo el fondo de la banda de conducción (Figura 3(a)).

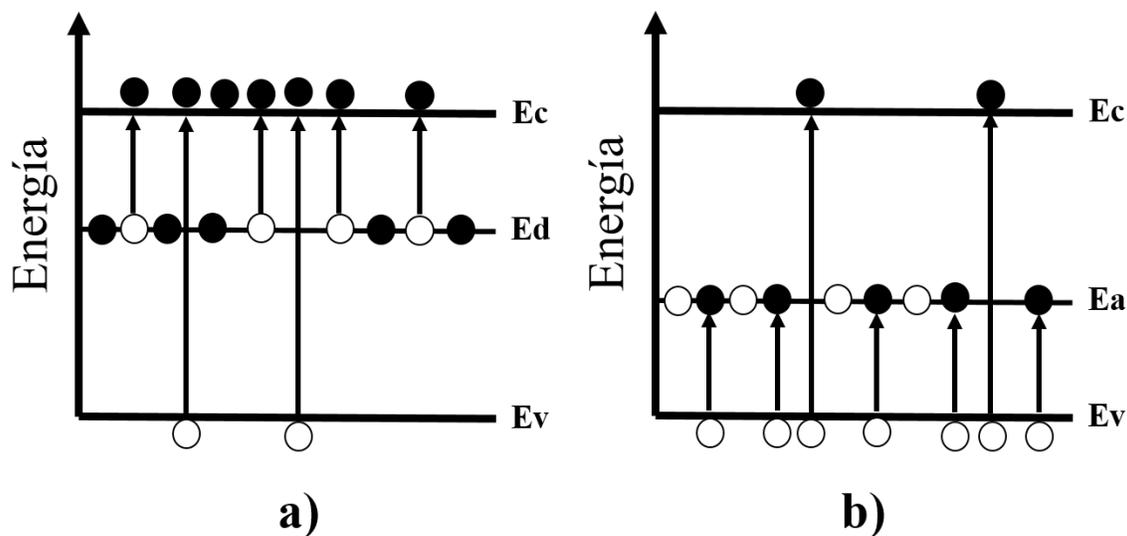


Figura 3. Diagrama energético de los semiconductores a) por exceso (tipo n) y b) por defecto (tipo p).

Por otro lado, si se introduce en la red cristalina del semiconductor algún elemento con menor número de electrones, los enlaces estarán incompletos. Así se formará un hueco libre que participará en la conducción del cristal. La impureza que aporta un hueco disponible para los electrones se denomina impureza aceptora.

Considerando que para la formación del hueco libre se requiere menor energía que para la ruptura de los enlaces de valencia de semiconductor, la cantidad de huecos puede ser mayor que el número de electrones libres, y la conducción del cristal será por huecos. Así, los portadores de carga mayoritarios serán los huecos, y los electrones serán los portadores de carga minoritarios. El semiconductor con impurezas aceptoras se llama semiconductor tipo p. En el diagrama energético (Figura 3(b)) la impureza aceptora tiene el nivel de energía E_a en la banda prohibida, situado a poca distancia sobre la banda de valencia. Al ionizarse la impureza aceptora, se produce el salto del electrón de la banda de valencia al nivel E_a , y en la banda de valencia aparece un enlace vacante, es decir, un hueco, que es precisamente un portador de carga libre [15].

En la Figura 4 se toma al Silicio (Si) como ejemplo para explicar la introducción de impurezas en el semiconductor. En general, los elementos de la columna V de la tabla periódica de elementos convierten al Si en un semiconductor tipo n. Tal es el caso del arsénico que se presenta en la Figura 4a, debido a que este elemento tiene cinco electrones de valencia en su última capa se le considera



una impureza donadora. Por otro lado, los elementos de la columna III de la tabla periódica de elementos convierten al Si en un semiconductor del tipo p. Esto se encuentra ejemplificado en la Figura 4(b), donde el Al se considera como una impureza aceptora debido a que posee solo tres electrones de valencia.

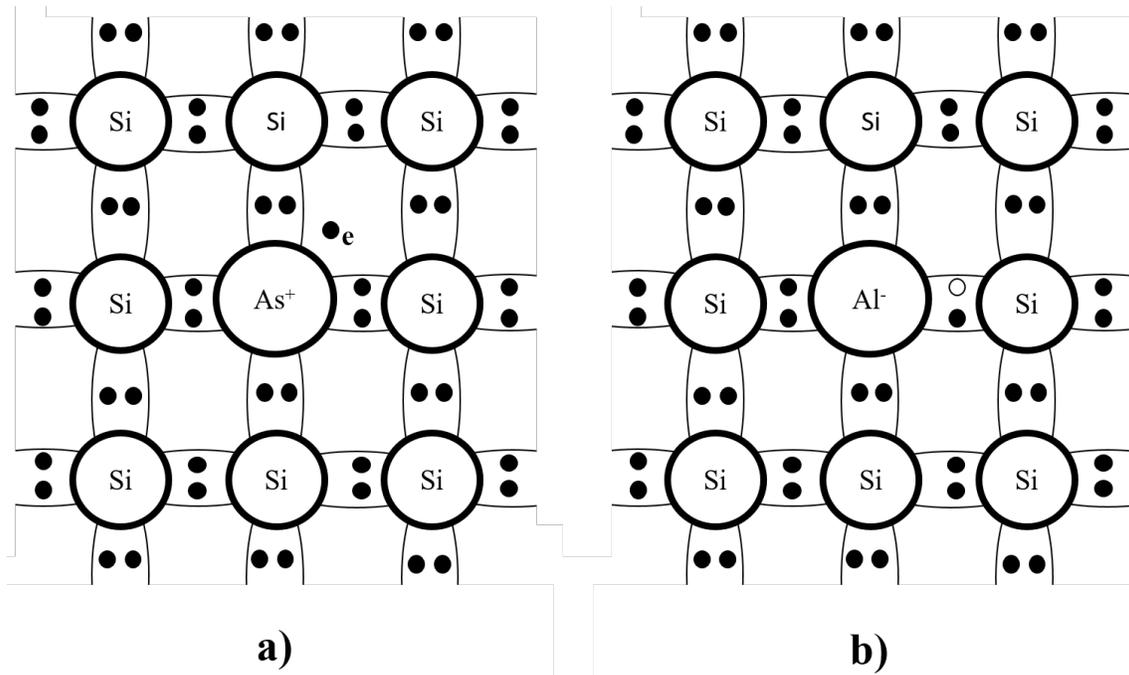


Figura 4. Representación esquemática de la red cristalina de los semiconductores a) donador (tipo n) y b) aceptor (tipo p).

2.4 Teoría de bandas

Los niveles energéticos permitidos de un átomo aislado generalmente se encuentran separados (e.g. en el hidrógeno existen dos niveles de energía de manera que, la energía permitida más baja $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ es 10.2 eV menor que la siguiente energía más baja $E_2 = (-13.6 \text{ eV}) / 4 = -3.4 \text{ eV}$). Cuando los átomos están muy separados, la energía de un nivel particular es la misma en cada átomo. Sin embargo, cuando los átomos se aproximan entre sí, el nivel energético de cada átomo cambia debido a la influencia del otro átomo. Como consecuencia, el nivel se desdobra en dos niveles de energía ligeramente diferentes que corresponden al sistema formado por los dos átomos. Si se tienen N átomos idénticos, un nivel particular de energía de un átomo aislado se divide en N niveles energéticos idénticos, pero muy próximos, cuando los átomos se aproximan. Cuando N es un



número muy grande (i.e. del orden de 10^{23}), cada nivel energético se divide en un número amplio de niveles llamados banda (Figura 5).

Las bandas de más baja energía, que corresponden a los niveles de menor energía del átomo en la red, están llenas de electrones ligados al átomo. Los electrones que pueden intervenir en la conducción ocupan las bandas de energía superiores (i.e. por encima de la banda prohibida). La banda de energía más alta que contiene electrones se llama banda de valencia. Si la banda de valencia está parcialmente llena, existen muchos estados energéticos vacíos en la banda y los electrones de esta pueden ser fácilmente elevados a un estado energético superior por la acción del campo eléctrico o por la diferencia en la concentración de portadores de carga. En consecuencia, este material es un buen conductor. Si la banda de valencia está llena y hay un espaciado grande de energía entre ella y la siguiente banda disponible, al aplicar un campo eléctrico, este será demasiado débil para excitar un electrón desde los niveles energéticos superiores de la banda llena a través del gran intervalo que los separa de los niveles energéticos de la banda vacía, de modo que el material se comportará como un aislante. La banda de conducción es aquella en la cual se tienen estados energéticos no ocupados. El espaciado entre la banda de valencia y la banda de conducción es lo que se conoce como banda de energía prohibida [16, 17].

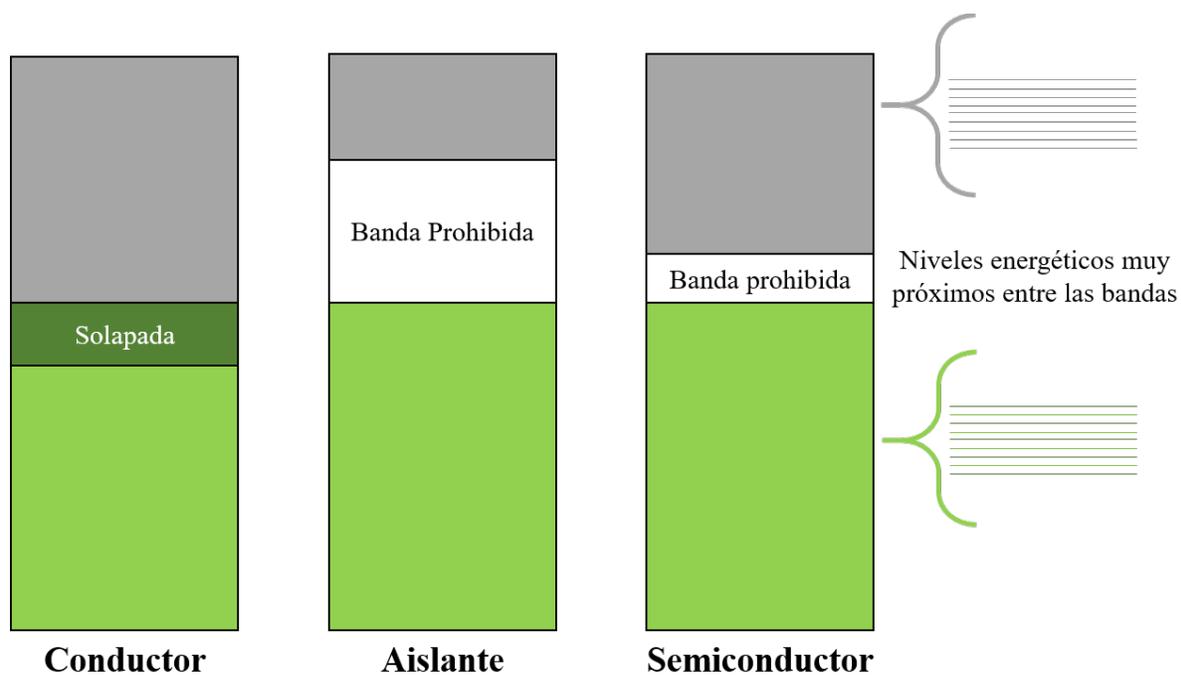


Figura 5. Ancho de banda prohibida en un conductor, en un aislante y en un semiconductor.



2.5 Absorción de la luz por los semiconductores

En aplicaciones fotovoltaicas se requiere saber cuánta luz es absorbida por el dispositivo, ya que la energía que la celda puede brindar debe ser proporcional a la cantidad de luz absorbida. Cuando un rayo de luz incide sobre un semiconductor, este puede ser reflejado, transmitido a través del material o absorbido. Una vez que un semiconductor absorbe energía luminosa (fotón), se puede formar un par electrón-hueco (excitón), mismo que al ser expuesto a un campo eléctrico puede originar una corriente eléctrica.

En la Figura 6 se muestra como los fotones se pueden clasificar en 3 grupos si se considera su energía ($h\nu$) en relación con el ancho de banda de energía prohibida (E_g) del semiconductor [18].

- Fotón con $h\nu < E_g$. No interactúa con el semiconductor, atravesándolo como si fuera transparente. No se puede formar el par electrón-hueco.
- Fotón con $h\nu = E_g$. Se crea un par electrón-hueco y por lo tanto se da una absorción perfecta.
- Fotón con $h\nu > E_g$. Se produce un excitón no eficiente, ya que el electrón y el hueco se encuentran excitados, por lo tanto, ceden su exceso de energía a la red cristalina en forma de calor.

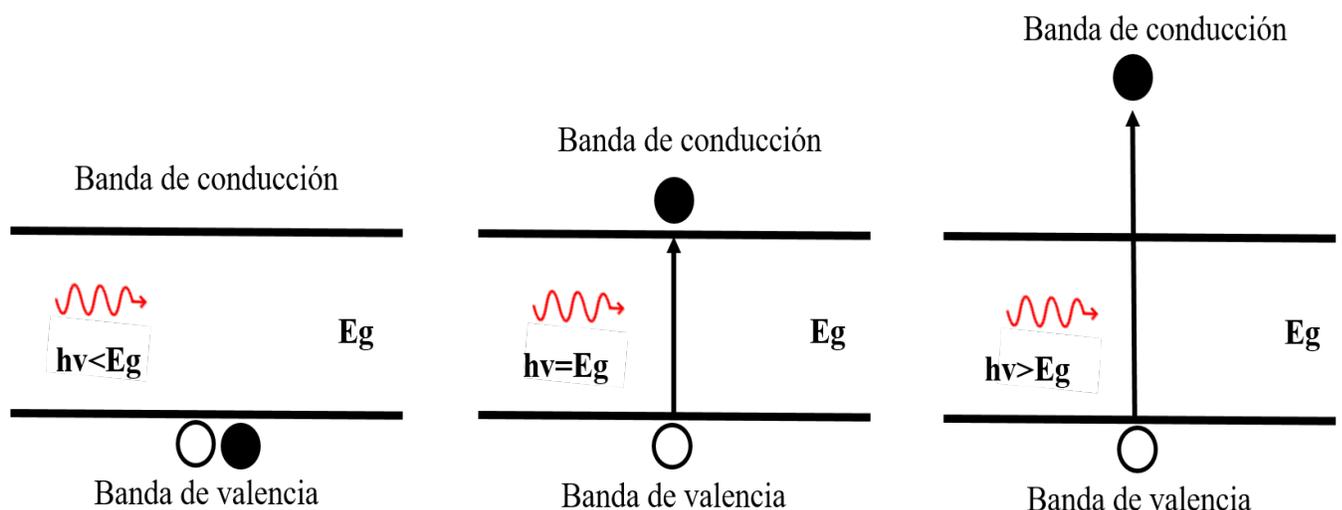


Figura 6. Presentación esquemática de los 3 procesos de absorción de luz por un semiconductor.



2.6 Semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas.

En general, el estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus aplicaciones en el desarrollo técnico de dispositivos eléctricos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre la sociedad del presente. En cuanto a la conversión de energía solar en electricidad, éstos continúan representando uno de los principales retos para su uso potencial en cualquier aplicación fotovoltaica. En el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos se ha experimentado con diversidad de semiconductores elementales como el Si y el Germanio (Ge), así como con materiales compuestos como los calcogenuros metálicos. El término calcogenuro se aplica por igual a todos los elementos del grupo 16 de la tabla periódica de elementos (sulfuro, selenio, polonio, telurio) exceptuando al oxígeno, ya que sus derivados se denominan óxidos. Esto implica que en los calcogenuros metálicos los materiales van desde sulfuros, selenuros y telururos, a un compuesto complejo que contiene diferentes metales o elementos calcógeno en varios estados de oxidación. En el caso de los óxidos, se han empleado una amplia variedad en aplicaciones fotovoltaicas, destacando el TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , CeO_2 , SrTiO_3 y Zn_2SnO_4 . Debido a su amplio espectro de propiedades, estos materiales se refieren a una gran variedad de aplicaciones existentes y potenciales en electrónica, óptica y magnetismo (e.g. conversión de energía solar y dispositivos optoelectrónicos) [19].

2.6.1 TiO_2

El TiO_2 se puede presentar en tres fases naturales; rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica) (Figura 7). De entre estas, la fase más estable es el rutilo, ya que se encuentra en estado de equilibrio a cualquier temperatura. En específico, la fase anatasa contiene un exceso de electrones libres, siendo un semiconductor del tipo n (cargas negativas). La fase anatasa es metaestable y tiene la tendencia a convertirse en rutilo bajo cierto calentamiento (i.e. $600\text{ }^\circ\text{C}$). Por lo tanto, las propiedades de las fases se verán considerablemente afectadas por el método de síntesis seleccionado [20].

La alta constante dieléctrica del TiO_2 ($C=80$ para anatasa) provee buen blindaje electrostático. De esta manera es como se previenen los fenómenos de recombinación. El índice de refracción del TiO_2 es alto (2.5 para anatasa), lo cual resulta en la dispersión eficiente de la luz difusa dentro del semiconductor, así se aumenta significativamente la absorción de la luz [21]. La energía de banda



prohibida de la fase anatasa es de 3.2 eV en un borde de absorción de 388 nm y la de rutilo es 3.0 eV en un borde de absorción de 413 nm [22].

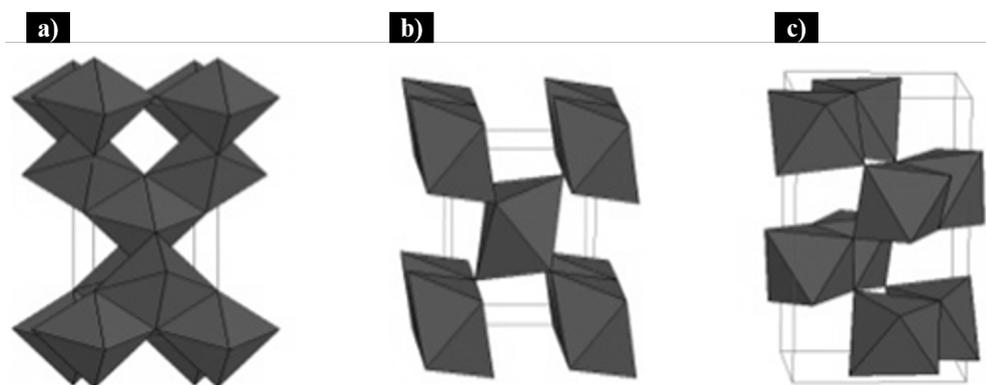


Figura 7. Fases cristalinas del TiO_2 . a) Anatasa, b) rutilo y c) brookita.

Cabe destacar que las técnicas comunes para la obtención de TiO_2 son muy diversas; sin embargo, las más empleadas son: síntesis química en fase vapor, síntesis hidrotérmica, precipitación controlada y el denominado proceso sol-gel, entre otros.

2.6.2 ZnO

El óxido de zinc (ZnO) se puede encontrar en 3 fases cristalinas diferentes: zinc blenda (cúbica), sal de roca (cúbica) y wurzita (hexagonal) (Figura 8). En condiciones ambientales normales la fase más estable es la wurzita [19]. La estructura de zinc blenda puede ser obtenida creciendo el ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca (NaCl) puede obtenerse únicamente a presiones altas. El ZnO tiene una banda de energía prohibida de 3.3 eV aproximadamente. Debido a que el ZnO posee un valor de banda prohibida aproximado a la del TiO_2 y alta movilidad electrónica ($1\text{-}5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), se considera como una alternativa prometedora al TiO_2 . Además, presenta fácil cristalización y crecimiento anisótropo. El ZnO tiene la ventaja de que puede ser modificado en una amplia variedad de nanoestructuras, tales como: partículas esféricas, rodillos, cables, tubos huecos, etc [23-28]. La literatura reporta que en su mayoría, se ha utilizado la técnica del sol-gel para depositar películas de ZnO sobre vidrio cubierto con óxido conductor transparente (TCO) [20]. Sin embargo, también se ha empleado la deposición química

de vapor, deposición química de vapor metal orgánica, ablación laser, hidrotérmica, deposición por baño químico y electro deposición [29-31].

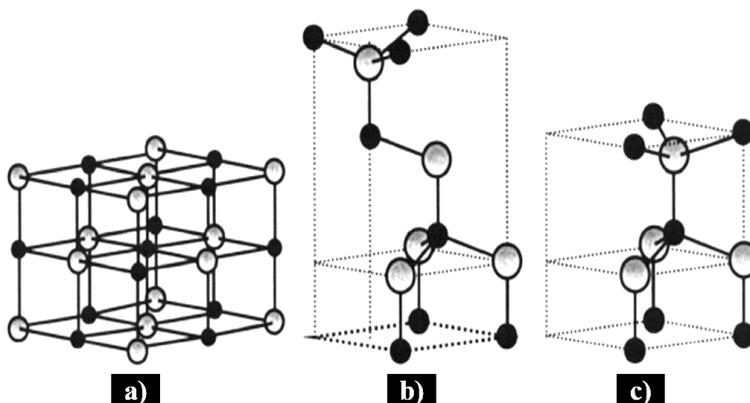


Figura 8. Estructuras cristalinas del ZnO: a) sal de roca cúbica, b) blenda de zinc cúbica y c) wurzita hexagonal.

2.6.3 CdS

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor ampliamente utilizado como capa ventana en dispositivos fotovoltaicos desde los años 70s. Además, es un material semiconductor fuertemente absorbente. Las películas de CdS son semiconductores tipo n debido a las vacancias de azufre o al exceso de cadmio en el depósito del material. El CdS se encuentra en 2 fases cristalinas. La fase metaestable que es la cúbica y la fase estable que es la hexagonal. Cabe destacar que la fase metaestable presenta una banda de energía prohibida a temperatura ambiente de 2.42 eV y la fase estable de 2.20 eV [32].

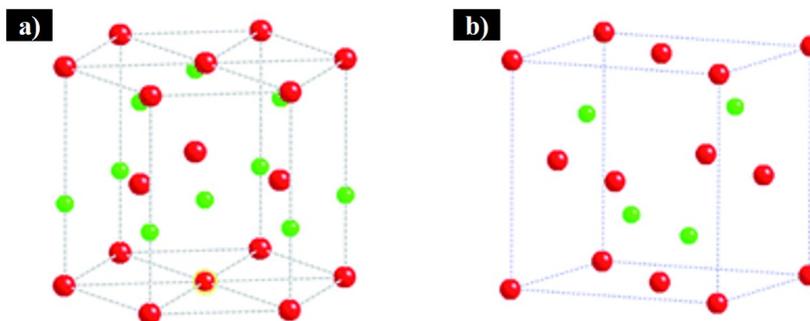


Figura 9. Estructuras cristalinas del CdS: a) estructura hexagonal y b) estructura cúbica. Las esferas rojas y verdes representan los átomos de Cd y de S respectivamente.



2.7 Procesamiento de semiconductores

El procesamiento de semiconductores implica llevar a cabo métodos de síntesis que permitan la obtención de materiales con las características deseadas (i.e. tamaño de partícula y morfología) dependiendo de la aplicación que se les requiera dar. En el caso de los dispositivos para el aprovechamiento de la energía solar la tendencia se ha inclinado por el uso de métodos de síntesis a bajas temperaturas con bajo consumo energético.

2.7.1 Método Pechini

Existen diferentes métodos para la síntesis de NPs de óxidos metálicos; sin embargo, en los últimos años se han incluido las rutas del método sol gel y sus variaciones dependiendo de los precursores empleados y las propiedades requeridas para el desarrollo de nuevos materiales. En cuanto a los precursores que se utilizan con mayor frecuencia se cuentan los inorgánicos y los alcóxidos. Hace poco más de cuatro décadas, el método de precursor polimérico o Pechini fue desarrollado como una variación del método sol gel y fue empleado para la obtención de películas delgadas. Entre las ventajas que el método Pechini tiene se destacan la síntesis de partículas nanométricas con alta pureza y homogeneidad, y el uso de diferentes temperaturas y relaciones de agente quelante:iones metálicos. Esto da como resultado la síntesis de partículas nanométricas con morfología definida y homogeneidad en su composición química. En el método Pechini la reacción es hidrolítica y produce un polímero que, después de su calcinación, forma un óxido. El proceso involucra dos reacciones químicas básicas: primero, la formación de un quelato compuesto por un agente quelante (normalmente ácido cítrico (AC)) y una matriz metálica (Figura 10(a)); seguido de su poliesterificación con un exceso de polialcohol (Figura 10(c)) [33]. En la práctica no se ha determinado si las reacciones de esterificación (Figura 10(b)) y poliesterificación (Figura 10(c)) ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el AC se destilen dando como resultado el polímero. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 350 °C [34].

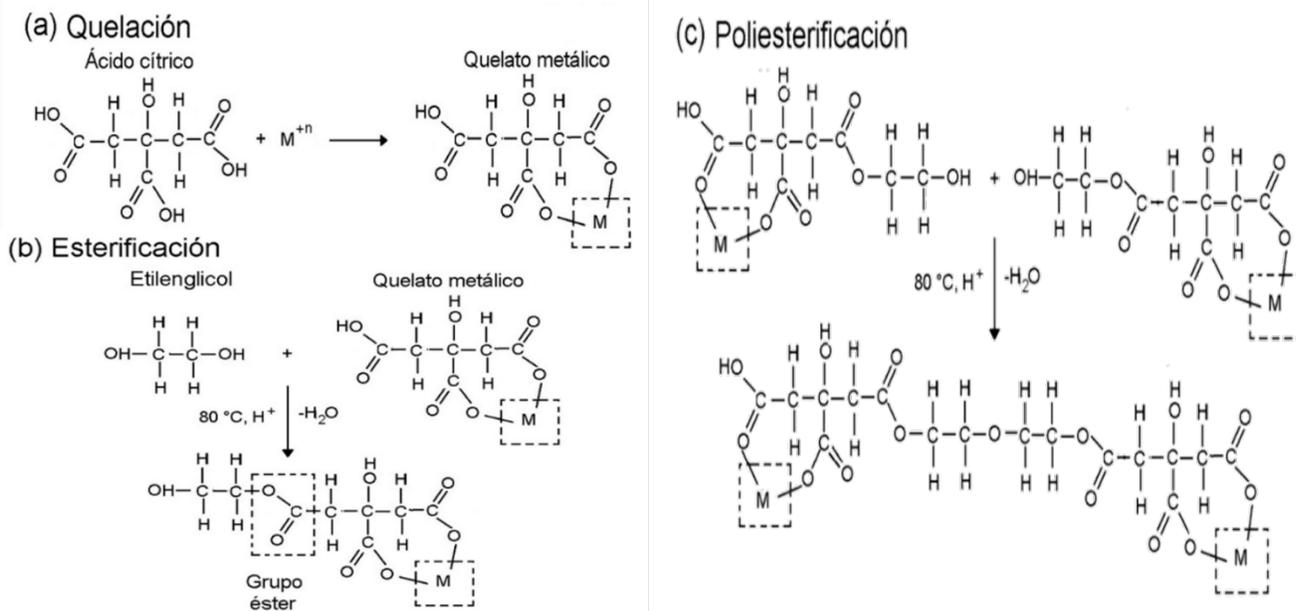


Figura 10. Reacciones químicas involucradas en el método Pechini [34].

2.7.2 Método SILAR

En los últimos años, han sido desarrollados varios métodos para depositar nano y micro películas de óxidos metálicos, entre ellos el ZnO. Entre las técnicas a partir de soluciones acuosas se encuentran el CBD (Chemical Bath Deposition – Depósito por Baño Químico) y el SILAR, que son las dos más comunes por ser técnicas simples, económicas y efectivas. Sin embargo, debido a la gran cantidad de parámetros que intervienen en el método de CBD es difícil controlar el proceso de precipitación para obtener una película de alta calidad. Esta situación hace necesaria la utilización de un acomplexante adecuado, cuya función sea liberar gradualmente los iones y cationes en la superficie del sustrato. En cambio, el método SILAR se basa en la inmersión de un sustrato en cationes y aniones separados (Figura 11). El enjuague que sigue a cada reacción permite la reacción heterogénea entre la fase sólida y los iones solvatados en la solución. A pesar de su sencillez, SILAR tiene una serie de ventajas en comparación con otras técnicas físicas. Por ejemplo, SILAR no requiere sustratos de alta calidad ni requiere de vacío en ninguna etapa; la velocidad de depósito y el espesor de la película se pueden controlar fácilmente en un amplio intervalo cambiando los ciclos de depósito. Esta técnica permite dopar películas y prácticamente no hay restricciones al material de sustrato, dimensiones o el perfil de la superficie [35].

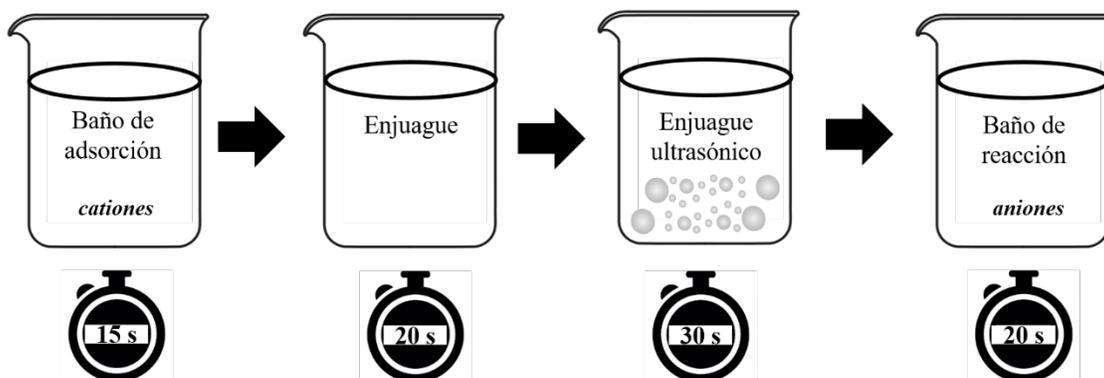


Figura 11. Método SILAR modificado con etapa de ultrasonido para el depósito de películas delgadas.

2.7.3 Doctor blade o colado en cinta

La técnica de doctor blade también es conocida como tape casting (colado en cinta) y es una de las técnicas más empleadas para producir películas delgadas en sustratos de gran área. La técnica fue desarrollada originalmente en 1940 como un método para formar películas delgadas de materiales piezoeléctricos y capacitores [36]. La primera patente del método se registró en 1952 [37]. En el proceso de depósito por la técnica de doctor blade se emplea una suspensión bien mezclada de partículas de óxidos junto con otros aditivos (como aglutinantes, dispersantes o plastificantes). El proceso de depósito se ejemplifica en la Figura 12, donde se observa que se deposita una porción de la suspensión sobre el sustrato para luego ser deslizada con una especie de cuchilla. [38]. Debido a su gran versatilidad es actualmente la técnica más empleada para depositar películas de semiconductores en las CSSTs [20] [39].

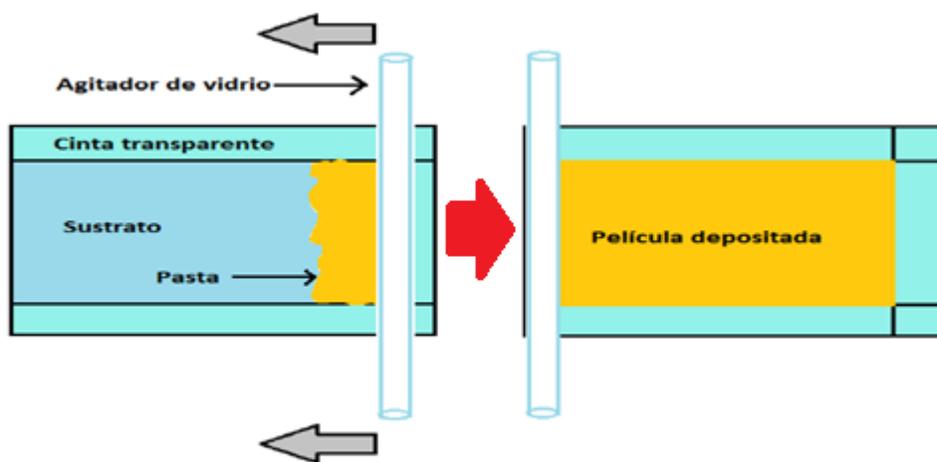


Figura 12. Depósito de películas por la técnica doctor blade.



2.8 Dispositivos fotovoltaicos

El desarrollo de la energía solar fotovoltaica comenzó cuando Bequerel descubrió el efecto fotovoltaico en 1839. Sin embargo, las celdas solares no cobraron atención hasta 1954, cuando los Laboratorios Bell desarrollaron paneles solares exitosos en respuesta a las necesidades de los programas espaciales. Los dos primeros satélites (Sputnik III y Vanguard I) fueron lanzados al espacio en 1958, ambos emplearon como fuente de energía la primera celda solar producida con silicio monocristalino [10]. Después, se abrió un mercado en la fabricación de celdas solares para aplicaciones de pequeña escala; comenzando en el área de las telecomunicaciones [2].

2.9 Clasificación de las celdas solares

Con base al tipo de tecnología y a los materiales empleados para su fabricación, las celdas solares pueden dividirse en tres generaciones principales.

Las celdas solares de primera generación son fabricadas con obleas de Si. La máxima eficiencia de conversión reportada para este tipo de celdas es cercana al 25.6% y en el caso de los paneles solares disponibles comercialmente, las eficiencias de conversión rondan entre el 13 y 20% [40].

La segunda generación de celdas solares está conformada por celdas de película delgada. Las más conocidas son las de CdTe, CIGS y silicio amorfo (Si-a). Las eficiencias de conversión más altas reportadas para las celdas de CdTe rondan el 21% y las de tipo comercial se encuentran con una eficiencia de conversión cercana al 15% [40]. En el caso de las celdas tipo CIGS, la eficiencia de conversión máxima reportada ronda el 21% [40]. Para el Si-a, los dispositivos existentes exhiben eficiencias de conversión aproximadas al 10.2% [40].

Finalmente, dentro de la tercera generación de celdas solares se incluyen las celdas solares basadas en polímeros, las CSSTs y las celdas tipo tándem, entre otras. Cabe destacar que este tipo de celdas difiere en gran medida de las celdas de la primera y segunda generación debido a que la generación y la transferencia de electrones ocurren en distintas interfaces [8].

2.10 Celdas Solares Sensibilizadas con Tintes

La historia de la sensibilización de semiconductores comienza a finales del siglo XIX, en conjunto con el inicio de la fotografía. El sensibilizador de las CSSTs se inspiró en las emulsiones para



revelar las placas de haluro de plata empleadas en la fotografía y los mecanismos de transferencia de energía y de electrones en el proceso de la fotosíntesis natural.

En el área de la fotografía, el mecanismo físico empleado era la inyección de electrones desde el tinte foto-excitado hacia el haluro de plata, llevando a la formación de plata metálica [41-43]. La primera película pancromática capaz de representar la imagen de una escena realista surgió gracias al trabajo de Hermann Willhelm Vogel en Berlín después de 1873, para lo cual mezcló tintes con los granos de haluro de plata [44-47].

La primera idea de utilizar las reacciones de la fotosíntesis para convertir la radiación solar en energía eléctrica surgió en 1974 y fue propuesta por Melvin Calvin. Se trataba de una celda fotoelectroquímica basada en una membrana sintética donde se utilizaban carotenoides como cables dentro de la membrana. Una vez que el sensibilizador absorbía un cuanto de luz, un electrón era transferido al carotenoide y luego se difundía a través de la membrana hacia el otro extremo, donde era capturado por un aceptor de electrones [48, 49]. Sin embargo, el uso de tintes como sensibilizadores en aplicaciones fotovoltaicas no había resultado del todo exitoso. Hasta 1991 se da un parteaguas en el Laboratorio de Fotónica e Interfaces en Suiza cuando Grätzel y sus colaboradores desarrollaron una celda solar con un electrodo de TiO_2 nanoestructurado y un tinte de rutenio [50]. Dicha celda alcanzó 7.1% de eficiencia de conversión bajo pruebas con iluminación a 1.5 masa de aire (cantidad de aire que se interpone entre la trayectoria de la luz desde el exterior de la Tierra hasta la superficie del panel) [51]. A partir de este suceso, las CSSTs recibieron también el nombre de celdas de Grätzel y el interés científico por el mejoramiento de estas celdas se incrementó [52, 53]. Esto llevó a alcanzar eficiencias superiores a 11.5% [54], lo cual es comparable con las celdas de Si amorfo comerciales [55].

2.10.1 Componentes

Las CSSTs tienen 4 componentes principales que son [56]:

1. Fotoánodo, que consiste de un soporte mecánico cubierto con óxidos conductores transparentes y película de semiconductor,
2. Sensibilizador adsorbido en la superficie del semiconductor,
3. Electrolito como mediador redox,
4. Contraelectrodo capaz de regenerar el par redox.



Así, la eficiencia total de las CSSTs dependerá del desempeño y de la compatibilidad de cada uno de sus componentes.

2.11 Contraelectrodo

El requisito más importante para que un material pueda ser empleado como contraelectrodo en las CSSTs es que debe tener baja resistencia a la transferencia de carga y altas densidades de corrientes de intercambio para la reducción de la forma oxidada del mediador de carga [57].

El contraelectrodo sirve para transferir los electrones que llegan desde el circuito exterior hacia el electrolito redox. Por lo tanto, debe ser un buen conductor y presentar bajo sobrevoltaje para la reducción del par redox. Actualmente el material preferido para este propósito es el platino (Pt) ya que es un excelente catalizador para la reducción del I_3^- . También se han desarrollado alternativas basadas en carbón [58]. Sin embargo, el mejor material sigue siendo el Pt [21].

2.12 Electrolito

La J_{sc} y el V_{oc} dependen en gran medida del electrolito. La mayoría de los electrolitos desarrollados para las CSSTs contienen iones redox I^-/I_3^- , mismos que sirven como mediadores de electrones entre el fotoánodo y el contraelectrodo [59]. Así mismo, el solvente empleado para la preparación de electrolito es de vital importancia, pues provee un ambiente para las disolución y difusión de los iones I^-/I_3^- . El funcionamiento del electrolito se basa en que, en el fotoánodo, el tinte que queda oxidado al inyectar un electrón al semiconductor es regenerado por el I^- presente en el electrolito; mientras en el contraelectrodo el I_3^- es reducido a I^- . En otras palabras, el I_3^- se produce en el fotoánodo y es consumido por el contraelectrodo. Por esta razón, el I_3^- es llamado portador de huecos. Mientras tanto en el contraelectrodo se produce el I^- , el cual se difunde por el electrolito [60].

En general, los electrolitos empleados en las CSSTs pueden clasificarse en 3 grandes grupos: electrolitos líquidos, electrolitos cuasi-sólidos y de estado sólido. Sin embargo, sea cual sea el electrolito a emplear, estos deben cumplir con 2 criterios, lograr una regeneración rápida del tinte y una recaptura de electrones lenta. Esta dualidad aumenta el grado de dificultad al momento de seleccionar o diseñar un electrolito. El interés por utilizar electrolitos que no sean líquidos surge



debido a que estos presentan la desventaja de limitar la estabilidad de las CSSTs al evaporarse bajo condiciones ambientales. Además, la fabricación de la celda se complica ya que estas deben estar conectadas eléctricamente estando todavía separadas químicamente [61]. Cabe destacar que a pesar de los esfuerzos por encontrar alternativas a los electrolitos líquidos, en específico al par triyoduro/yoduro, este sigue siendo el que presenta mayor eficiencia y compatibilidad con la gran mayoría de los tintes empleados [62].

2.13 Tintes (Sensibilizadores)

El papel de los sensibilizadores es crítico en la generación de pares electrón-hueco. Los niveles de energía de los sensibilizadores deben empatar bien con los del semiconductor y el electrolito [63]. El orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés) del tinte tiene que ser más alto que el borde de la banda de conducción del semiconductor para tener una inyección de electrones eficiente. Por su parte el orbital molecular más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) del tinte, debe de estar alineado con el potencial redox del electrolito para facilitar la regeneración activa del tinte oxidado. La distribución de orbitales moleculares de un colorante, especialmente la naturaleza de sus orbitales de frontera (HOMO y LUMO), puede ayudar a evaluar la fuerza de extracción de electrones dependiendo del anclaje que se tenga (Figura 13) [64].

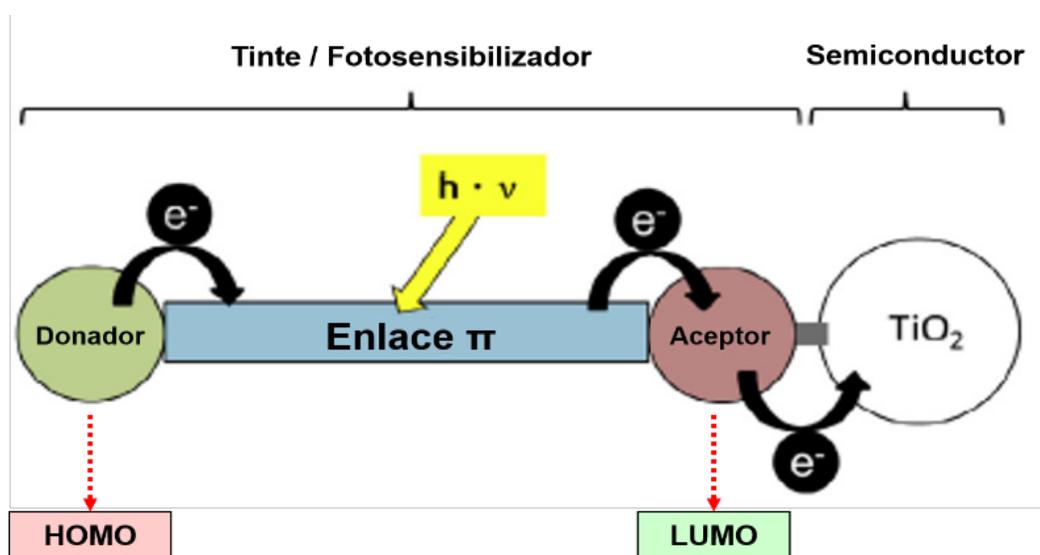


Figura 13. Transición energética del enlace π y su efecto en la conducción de electrones [64].



Los materiales utilizados como sensibilizadores deben ser capaces de anclarse a la superficie del semiconductor para disminuir la resistencia de la interface y para asegurar un enlace estable por largo tiempo. Se prefieren sensibilizadores con grupos carboxilos o fosfonatos debido a que estos grupos funcionales se anclan fuertemente a la superficie de la mayoría de los semiconductores, en específico a la del TiO_2 [65]. Los electrones del sensibilizador necesitan separarse con rapidez de sus huecos de contrapartida para ser inyectados en el fotoánodo antes de ser recombinados. Es preferible que el sensibilizador tenga entonces un espectro de absorción de luz desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano (IR), con un pico de absorción en la región visible.

Los sensibilizadores pueden ser: 1) sensibilizadores basados en complejos metálicos, 2) tintes orgánicos sintéticos, 3) tintes naturales, 4) sistemas mezclados, 5) sensibilizadores poliméricos y 6) puntos cuánticos. Los sensibilizadores basados en complejos metálicos, en específico, los que contienen rutenio como centro activo, han demostrado ser los más eficientes [54]. Sin embargo, en la actualidad los tintes naturales han cobrado interés debido a que son benignos con el medio ambiente (a diferencia del rutenio que es tóxico) y son económicos; el reto radica en lograr eficiencias iguales o superiores que con los complejos metálicos [66]. En cuanto a los puntos cuánticos se han probado distintos materiales tales como CdS y ZnS, siendo el primero el que ha presentado mayor eficiencia como sensibilizador al emplearse con electrolitos mono y polisulfurados [67].

2.14 Fotoánodo

Dentro de las CSSTs, el fotoánodo se considera como el corazón del sistema debido a que actúa como medio para el transporte de carga. Los fotoánodos se fabrican depositando un óxido semiconductor sobre un sustrato de vidrio previamente recubierto con un óxido conductor transparente (TCO). Los TCOs empleados con mayor frecuencia son el FTO y el óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés). Por su parte, la estructura del semiconductor (generalmente de 10 μm de grosor con 50% de porosidad), proporciona una superficie disponible para la quimisorción del tinte. La necesidad de lograr la absorción de un mayor intervalo de la radiación solar incidente ha despertado el interés por desarrollar materiales de tamaño nanométrico con gran área superficial interna (i.e. 2-50 nm). Actualmente, se han empleado películas de óxidos constituidas por cristales de unos cuantos nm. Las películas pueden ser de óxidos de titanio, zinc,



estaño, niobio o calcogenuros como el seleniuro de cadmio (CdSe) [59]. Las películas mesoporosas de estos materiales cerámicos semiconductores tipo n se preparan mediante la dispersión de las respectivas NPs. Una vez que se llenan los poros de la película con el tinte, se obtiene una alta densidad óptica en películas con espesores de 2 a 10 μm ; lo cual es deseable, pues de esta manera se disminuye la transmitancia y por lo tanto, se aumenta la absorbancia. A pesar de que se han probado una gran variedad de óxidos, el TiO_2 sigue siendo el más empleado; ya que el nivel de la banda de conducción del TiO_2 empata adecuadamente con los niveles de energía de la mayoría de los tintes. Además de esto, el TiO_2 presenta gran estabilidad química bajo radiación visible en solución [68-70]. Esto le da la ventaja sobre otros óxidos, por ejemplo el ZnO , pues se ha observado que éste reacciona con los grupos carboxílicos de algunos tintes y forma complejos tinte/ Zn^{2+} , lo cual conlleva a una pobre inyección de electrones desde el tinte al semiconductor [71, 72]. Cabe destacar que un factor clave para la eficiencia del fotoánodo es la rugosidad de la película del semiconductor, ya que de esta manera se podrán absorber mayor cantidad de moléculas de tinte directamente en la superficie y simultáneamente estarán en contacto directo con el electrolito redox [50].

2.14.1 Sistema multicapa TiO_2/ZnO

Ambos, TiO_2 y ZnO , son semiconductores de tipo n con una banda prohibida de energía amplia (i.e. 3.2 eV). Por un lado, el TiO_2 tiene una fuerte absorción de los grupos carboxilo (presentes en la mayoría de los tintes comerciales) en su superficie, lo cual favorece el anclaje de la monocapa de tinte. Además, es más estable químicamente que el ZnO . Por el otro lado, el ZnO tiene mayor movilidad electrónica, diseño y modificaciones superficiales más sencillas que el TiO_2 [73]. Finalmente, como una de sus principales ventajas, el ZnO ha recibido atención debido a su transparencia óptica en la región del visible; propiedad que lo hace de gran utilidad como electrodo de trabajo en las CSSTs [74]. Considerando las ventajas individuales de cada semiconductor, se ha planteado la idea de que una nanoestructura de ZnO/TiO_2 puede poseer propiedades fotovoltaicas mejoradas. Tal es el caso de trabajos reportados previamente por otros autores donde se ha demostrado que los sistemas multicapa permiten aumentar la eficiencia de conversión hasta en un 35% [75]. La Figura 14 muestra la compatibilidad en las bandas prohibidas del ZnO y TiO_2 .

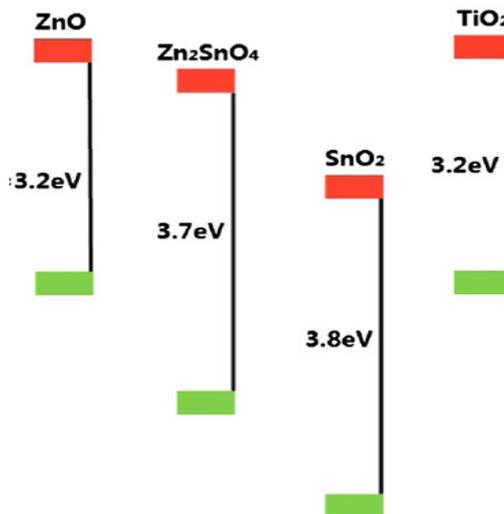


Figura 14. Diferencial de energía de bandas prohibidas de algunos semiconductores empleados como fotoánodos [20].

2.15 Principio de funcionamiento de las CSSTs

Las CSSTs difieren de las generaciones anteriores de celdas (en las cuales el semiconductor asume ambas tareas, la absorción de luz y el transporte de los portadores de carga) en el hecho de que los procesos de absorción y transporte de portadores de carga ocurren en distintos materiales, es decir, son funciones separadas [76]. El principio de operación de las CSSTs, ilustrado en la Figura 15, está compuesto principalmente por 4 etapas [3]:

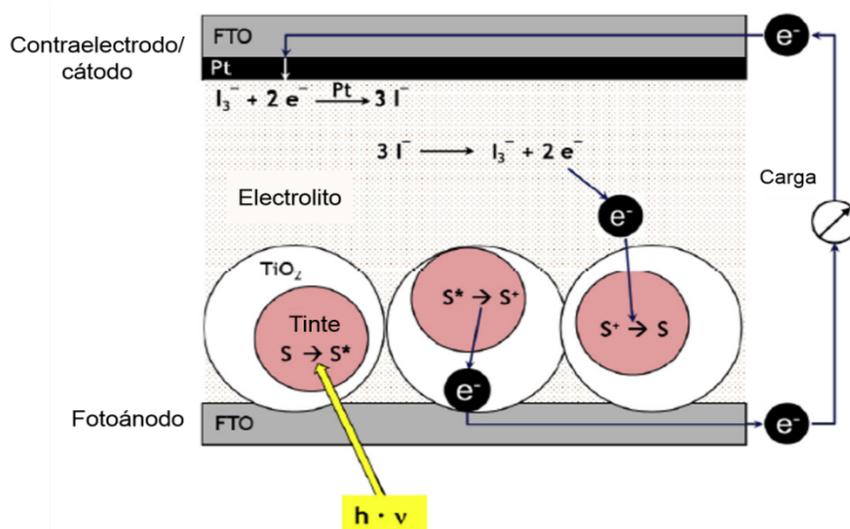


Figura 15. Componentes y principio de funcionamiento de las CSSTs [51].



abierto (V_{oc})), se empieza a producir corriente a polarización directa. Cuando la CF se somete a iluminación, se genera fotocorriente adicional que fluye a través de la unión. La fotocorriente máxima generada contribuye a la corriente en corto circuito (J_{sc}). La Figura 17 muestra que el punto de potencia máxima (P_{max}), es el punto donde V_{max} y J_{max} se cruzan en una curva J-V y la curva P-V está dada por el producto de corriente y voltaje en cada punto del voltaje de la curva J-V [77].

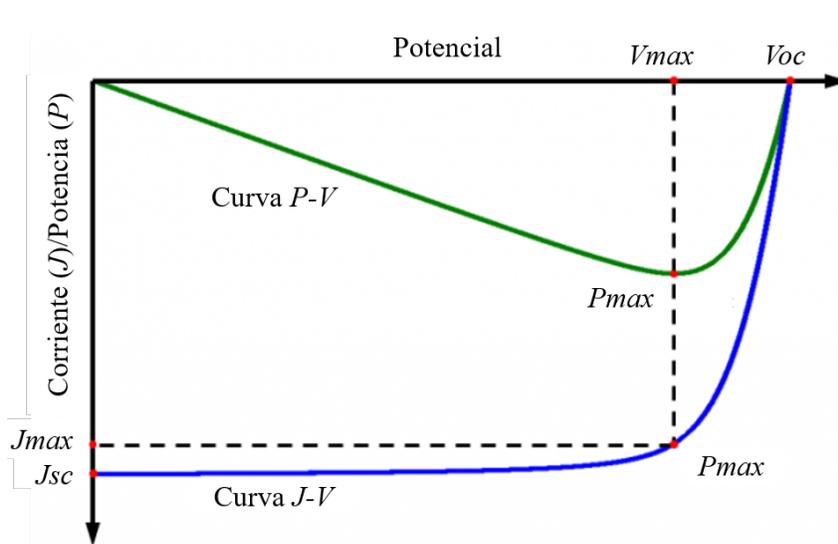


Figura 17. Curva J-V y P-V para un módulo fotovoltaico típico a 1000 W/m^2 y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Así, la eficiencia de conversión fotoeléctrica (ECF) se calcula de acuerdo con la ecuación (1):

$$\eta\% = \frac{(J_{sc})(V_{oc})(FF)}{(P_{in})} \cdot 100 \quad (1)$$

donde el factor de forma (FF) es la razón entre P_{max} ($J_{max} \bullet V_{max}$) y el producto de J_{sc} y V_{oc} ; y P_{in} es la potencia incidente estandarizada a 1000 W/m^2 . El FF determina la perpendicularidad de la curva I-V mediante la ecuación (2):

$$FF(\%) = \frac{(P_{max})}{(J_{sc})(V_{oc})} \cdot 100 \quad (2)$$



En la Figura 18 se puede observar que, en un caso ideal, la curva J-V es un rectángulo (área verde). Así, se obtendría un valor de FF igual a 100. Sin embargo, en condiciones reales, existen efectos en la celda (e.g. atrapamiento de cargas y el efecto del calentamiento) que ocasionan que disminuya el valor de P_{max} y por consiguiente, la curva J-V tiende a redondearse.

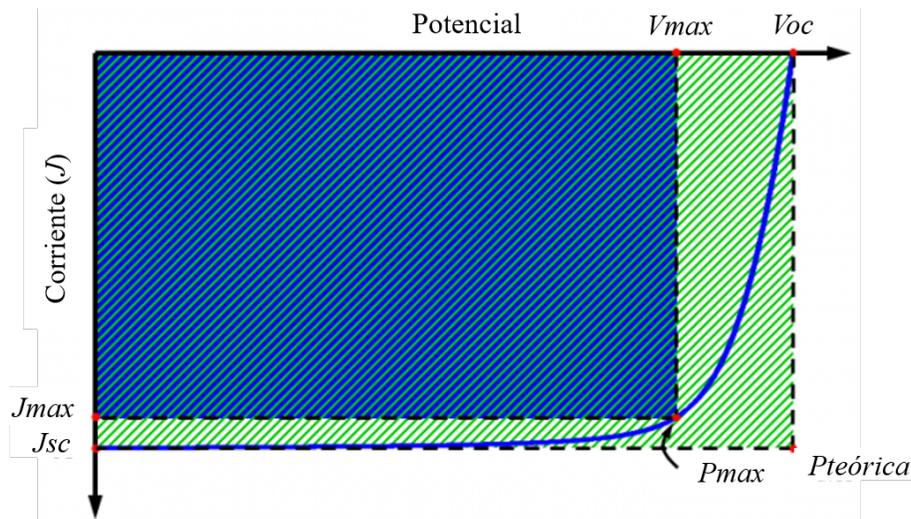


Figura 18. Ilustración gráfica del Factor de Forma (FF).

2.17 Comercialización

La electricidad proveniente de sistemas fotovoltaicos continúa teniendo una baja aportación en la producción global de electricidad. Lo cual resulta evidente si se considera que el suministro global de electricidad es de aproximadamente 8800 GW, de los cuales únicamente 40 GW son suministrados mediante los sistemas fotovoltaicos. A finales del 2011, 15 GW de los 40 GW suministrados correspondían a sistemas de reciente instalación (equivalentes a una inversión de 50 mil millones de euros). Con el paso del año, esta capacidad generaba cerca de 50 terawatt hora (TWh) de electricidad fotovoltaica. El 70% de esta capacidad instalada, cerca de 28GW, se encuentra en Europa. Seguido por Japón con 3.7 GW y Estados Unidos con 2.6 GW [78]. Cabe destacar que la tecnología fotovoltaica presenta una tasa de crecimiento anual entre 40 y 70% debido a la combinación de factores tales como la disminución continua de los costos proveniente de las economías de escala y de la penetración al mercado de tecnologías de película delgada menos costosas; aunado a la implementación de políticas en relación a las energías renovables en muchos países.



La tecnología basada en silicio domina el mercado fotovoltaico actual con una participación de casi el 90%. Sus costos continúan reduciéndose de US\$4 W⁻¹ en 2008 a US\$1.25 W⁻¹ en 2011, con tiempos de vida garantizados por 25 años [79]. Las tecnologías de película delgada como CdTe, silicio amorfo/silicio cristalino, cinta de silicio cristalino y CIGS constituyen el 10% restante [80]. Sin embargo, se espera que la aportación de las tecnologías de película delgada aumente hasta un 22% con las celdas de CdTe siendo las de mayor contribución debido a su bajo costo de US\$0.70 W⁻¹ [81]. Además, los roadmaps tecnológicos de este producto prevén que se alcanzarán mayores eficiencias con un costo de tal solo US\$0.50 W⁻¹. Los paneles tipo CIGS también se encuentran disponibles comercialmente con costos modulares que tienden a ser menores a US\$0.50 W⁻¹ [79]. En el caso de las tecnologías emergentes como las celdas solares orgánicas y las CSSTs se espera que tengan mayor contribución en la generación eléctrica durante la próxima década. Pues a pesar de que estas tecnologías tienen menores eficiencias actualmente, se estima que su costo por watt será entre 4 y 5 veces menor que el de las celdas solares convencionales de silicio en el futuro. Hoy en día, las CSSTs y las celdas solares orgánicas ya han sido desarrolladas en plantas piloto (e.g. Dyesol, G24i, Konarka y Heliatek). Así, de acuerdo con las últimas estadísticas de la firma de análisis industriales “Nanomarkets”, se espera que el mercado de los materiales para las CSSTs crezca de un valor de \$12 millones en 2010 a más de \$1200 millones en 2020. La firma establece que a pesar de que la industria fotovoltaica depende de la rápida disminución de los costos de los paneles y tomando en consideración la reducción en los apoyos del gobierno y las empresas en quiebra, las CSSTs son una tecnología con firmes posibilidades de crecimiento. En la opinión de “Nanomarkets”, el valor total del mercado de las CSSTs comerciales creció de cerca de \$40 millones en 2013 a más de \$500 millones en 2015 [82].

Los factores clave para lograr la completa penetración de las CSSTs al mercado fotovoltaico son: disminuir el costo de fabricación de las celdas empleando sustratos que no sean de vidrio (pues se considera que el vidrio cubierto con semiconductores transparentes es el componente más costoso y delicado de emplear a gran escala); o lograr aumentar la eficiencia del dispositivo mediante la investigación y el desarrollo tecnológico de los materiales para poder tener holgura en lo relacionado a los costos de fabricación, evitando así la necesidad de diseñar arquitecturas de ultrabajo costo. Finalmente, no se debe olvidar que el objetivo de cualquier tecnología de celdas solares emergente es alcanzar un nivel de costo por watt instalado que logre paridad en la red frente



a las tecnologías convencionales basadas en combustibles fósiles. Así, las tecnologías emergentes podrán colaborar con las tecnologías fotovoltaicas actuales en la generación de energía.

3. Justificación

En la actualidad el mundo se encamina a una crisis energética inminente. La poca disponibilidad y la dificultad para extraer combustibles fósiles hacen imperante la innovación tecnológica para el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía. En específico de la energía solar, pues esta energía tiene gran potencial y actualmente se cuenta con tecnología desarrollada para su aprovechamiento. Sin embargo, la principal problemática identificada es que gran parte de la tecnología disponible se fabrica mediante procesos que consumen altas cantidades de energía y además en muchos casos, se emplean reactivos altamente tóxicos en su elaboración. Con el propósito de encontrar procesos más sustentables ha surgido la tercera generación de celdas solares, entre las cuales se cuentan las CSSTs. La producción de estas celdas es más sencilla, consume menor energía y se pueden diseñar nuevas arquitecturas de celda (e.g. estructuras multicapa) que permitan incrementar la eficiencia de conversión del dispositivo. Actualmente las CSSTs tienen la posibilidad de competir en el mercado fotovoltaico debido a que sus aplicaciones pueden ser muy variadas e incluso pueden utilizarse en interiores. Sin embargo, este tipo de celdas presenta la problemática de que están compuestas por varias partes separadas, que al juntarse deben ser compatibles para lograr su adecuado funcionamiento. Así, se ha buscado mejorar cada una de esas partes por separado, hasta obtener mejores eficiencias. En el caso del fotoánodo se busca obtener partículas de óxidos semiconductores de tamaño nanométrico y gran área superficial. Sin embargo, las que se emplean actualmente tienen dimensiones de 20 a 50 nm aproximadamente y en su mayoría son únicamente de TiO_2 debido a que el proceso para mejorar sus propiedades superficiales, es decir, incrementar su rugosidad, ya es bien conocido. Para poder lograr la introducción de las CSSTs al mercado fotovoltaico global se deben investigar e incluir otros semiconductores tales como el ZnO con el propósito de obtener mejores eficiencias de conversión. Así mismo, la variación en los métodos de síntesis de los óxidos semiconductores es un factor clave para la obtención de mejores características en el fotoánodo. Actualmente, el desarrollo de sistemas fotovoltaicos puede agruparse en tres grandes líneas: 1) desarrollo e investigación de nuevos enfoques a fin de abaratar la tecnología para la producción de silicio y nuevos materiales



fotovoltaicos; 2) desarrollos de ingeniería para optimizar los diversos componentes de los sistemas fotovoltaicos, y 3) nuevos desarrollos teóricos. Por lo tanto, con base a la demanda en el punto 1, se propone el diseño de fotoánodos multicapa de ZnO y TiO₂, a partir de métodos de síntesis económicos y a bajas temperaturas, para aprovechar las propiedades de ambos semiconductores con el objetivo de mejorar las eficiencias de conversión en CSSTs. Así, la obtención de nuevos materiales convenientes para aplicaciones fotovoltaicas es la clave para garantizar el aprovechamiento de la energía solar y la producción de electricidad.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Desarrollar electrodos nanoestructurados multicapa basados en ZnO y TiO₂ con propiedades mejoradas y evaluar su desempeño en celdas sensibilizadas con tintes y CdS.

4.2 Objetivos específicos

- Analizar e implementar procesos de síntesis por el método Pechini a bajas temperaturas para la obtención de NPs de TiO₂ con fase anatasa.
- Estudiar e implementar procesos de crecimiento de películas de ZnO por el método SILAR a bajas temperaturas para el depósito de películas homogéneas.
- Analizar la superficie de los fotoánodos mediante técnicas de caracterización estructural para conocer sus cambios morfológicos y su porosidad.
- Analizar la influencia de los agentes surfactantes en el depósito de películas de TiO₂ y en el desempeño de fotoánodos mono y multicapa para obtener mayor eficiencia de conversión.
- Estudiar el desempeño de los fotoánodos multicapa con la variación del número de ciclos de depósito del ZnO sobre TiO₂ para encontrar los ciclos óptimos que permitan obtener mayor eficiencia.
- Analizar la respuesta de conversión de CSSTs con fotoánodos de TiO₂ con tinte N719 y CdS mediante pruebas electroquímicas para encontrar el sensibilizador más eficiente.



- Determinar las condiciones y características de los fotoánodos mono y multicapa que presenten un mejoramiento en la eficiencia de conversión de las CSSTs mediante caracterización fotoelectroquímica para definir el ensamble óptimo.

5. Metodología científica

Los reactivos empleados para el desarrollo de materiales y fotoánodos fueron reactivos con pureza para análisis (PA). La elaboración de materiales y fotoánodos de TiO_2/ZnO ; así como su sensibilización con CdS y Ru se detallan a continuación.

5.1 Preparación de materiales semiconductores

5.1.1 Materiales

- Acetato de zinc $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$ *Sigma Aldrich* (99.99%)
- Acetona $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ *Sigma Aldrich* (99.5%)
- Ácido cítrico $[\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ *Sigma Aldrich* (99.5%)
- Ácido clorhídrico (HCl) *Sigma Aldrich* (37-38 %)
- Ácido etildiaminotetraacético $[(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]$ *Sigma Aldrich* (99.4 -100.6%)
- Agua desionizada (PROQLIMSA)
- Etanol anhidro $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ *Jalmek* (99.5%)
- Etilenglicol $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ *Sigma Aldrich* (99.8%)
- Hidróxido de amonio (NH_4OH) *Sigma Aldrich* (28-30%)
- Metanol *Jalmek* (99.8%)
- Tetrabutóxido de titanio $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]$ *Sigma Aldrich* (97%)
- Trietanolamina $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}_3\text{N})$ *Sigma Aldrich* (98%)



5.1.2 Síntesis de NPs de TiO₂ por el método Pechini

Para la síntesis de NPs de TiO₂ por el Método Pechini se emplearon dos agentes quelantes, ácido cítrico (AC) y Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA). Además, se empleó el etilenglicol (EG) como agente polimerizante. De tal manera la relación agente quelante:agente polimerizante en la solución precursora fue de 4:1. La fuente de iones metálicos que se seleccionó fue el tetrabutóxido de titanio (TBT). Para llevar a cabo la reacción con AC se mezcló el EG con el AC y se mantuvo bajo agitación a 80 °C. Después de que se enfrió la mezcla, se adicionó el TBT mezclado previamente con etanol. Finalmente, el compuesto obtenido se trató térmicamente a una temperatura de 100 °C para favorecer las reacciones de poliesterificación (Figura 19). Para llevar la preparación de las NPs de TiO₂ a partir de una solución precursora con EDTA se modificaron algunas etapas del método Pechini convencional debido a las características del agente quelante. Primero se solubilizó el EDTA con NH₄OH y se añadió EG; la solución se mantuvo bajo agitación a 80 °C. Después de que se enfrió la mezcla, se adicionó el TBT mezclado previamente con etanol. A la mezcla obtenida se le adicionó NH₄OH hasta obtener un pH de 9 con el propósito de evitar la formación de precipitados y que la solución siguiera siendo transparente. Después, el sistema se trató térmicamente a 100 °C para favorecer las reacciones de poliesterificación y posteriormente la formación de la resina polimérica (Figura 20). En ambos casos, después de obtener la resina, se realizó un precalcinado de la misma tratándola a 130 °C por 24 horas, obteniéndose un polvo negro y fino. El tratamiento térmico (TT) final se realizó a 450 y 500 °C con periodos de 3 y 7 horas en el caso de la síntesis con AC. En el caso de la síntesis con EDTA el TT se llevó a cabo a 500 °C por 7 horas.

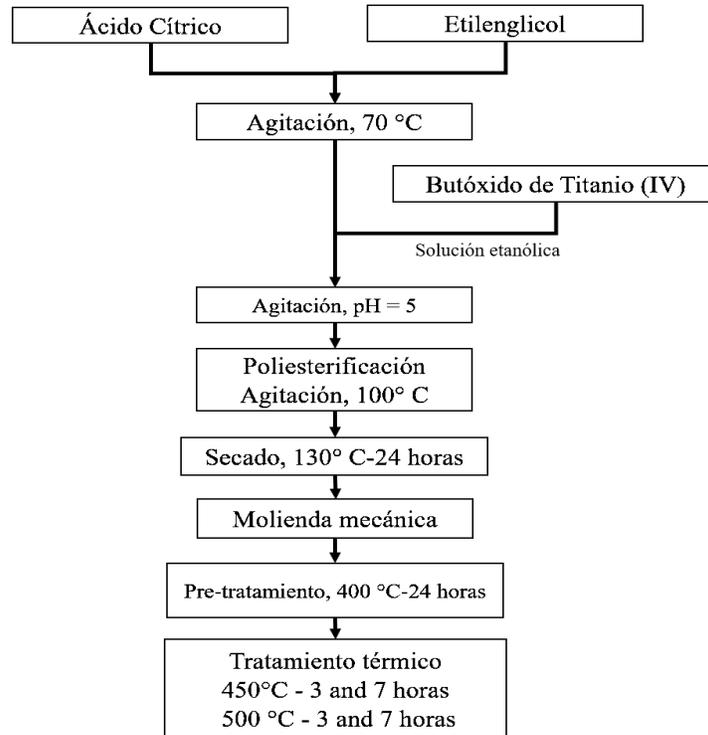


Figura 19. Método Pechini con AC como agente quelante.

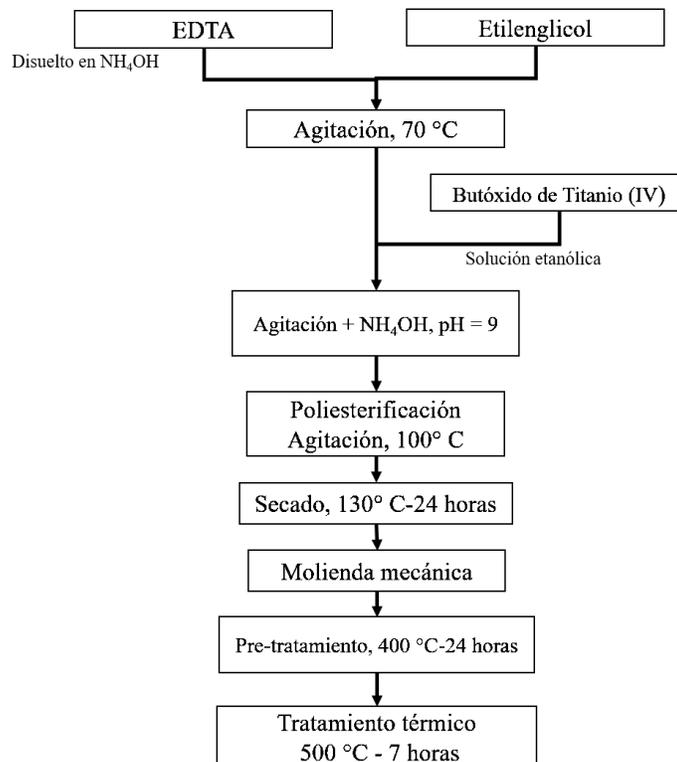


Figura 20. Método Pechini con EDTA como agente quelante.



5.1.3 Depósito de NPs de ZnO por el Método SILAR

Previo al depósito por el método SILAR se lavaron los sustratos de FTO a emplear. Éstos se dejaron 30 minutos en HCl y posteriormente se sonificaron por 15 minutos en una solución de acetona con etanol. Finalmente se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar a 80 °C.

El depósito de las películas de ZnO se llevó a cabo de acuerdo a la formulación previamente estudiada dentro del grupo de investigación. Para el baño de adsorción se empleó una relación metal-acomplejante de 1:0.5. El complejante empleado fue la Trietanolamina (TEA) diluida al 50% en volumen. El precursor metálico fue el acetato de zinc $[Zn(CH_3COO)_2]$. A la solución del baño de adsorción se añadió la cantidad suficiente de NH_4OH un pH de 10 (Tabla 1).

Tabla 1. Concentraciones empleadas para el baño de adsorción en el método SILAR.

Reactivo	Concentración molar (mol/l)	Volumen (ml)
H ₂ O	-	40
Zn(CH ₃ COO) ₂	1	4
TEA	3.9	1
NH ₄ OH	7.2	El necesario para alcanzar el pH deseado

El baño ultrasónico, el enjuague y el baño de reacción se llenaron únicamente con agua desionizada (Figura 21). En el caso específico del baño de reacción, éste se mantuvo a 90 °C para favorecer la cristalización del ZnO. Cabe destacar que cada ciclo tiene una duración de 1 minuto y 25 segundos, conformado por 15 segundos en el baño de adsorción, 20 segundos en el enjuague, 30 segundos en el baño ultrasónico y 20 segundos en el baño de reacción.

5.2 Preparación de fotoánodos

5.2.1 Materiales

- Acetonitrilo anhidro (CH₃CN) *Sigma Aldrich (99.8%)*
- Ácido acético (CH₃CO₂H) *Sigma Aldrich (99%)*



- Agua desionizada (PROCLIMSA)
- FTO (vidrio conductor) *Sigma Aldrich* (50 mm × 50 mm × 3 mm, resistividad superficial ~8 Ω/cuadrado)
- Nitrato de cadmio tetrahidratado [Cd(NO₃)₂•4H₂O] *Sigma Aldrich* (98%)
- Polietilenglicol 6000 [(C₂H₄O)_nH₂O] *Sigma Aldrich* (100%)
- Sulfuro de sodio (Na₂S•xH₂O) *Sigma Aldrich* (≥60%)
- Tinte N719 (C₅₈H₈₆N₈O₈RuS₂) *Sigma Aldrich* (95%)
- Triton X-100 [*t*-Oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)_xOH, x= 9-10] *Sigma Aldrich* (100%)

5.2.2 Preparación del fotoánodo

Para la preparación de la pasta de TiO₂ depositada mediante doctor blade se mezclaron 1 g de NPs de TiO₂ con 0.25 ml de polietilenglicol 6000 MW (PEG), 0.6 ml de una solución de ácido acético (AA) con agua desionizada (AD) (relación 0.1:50 respectivamente) y 1.4 ml de etanol al 10%. Por otro lado, para este propósito también se empleó una formulación reportada en la literatura como óptima para obtener películas más eficientes utilizando Triton X-100 en lugar de PEG. Las formulaciones que se usaron para la preparación de pastas se presentan en detalle en la Tabla 2. Una vez obtenida la pasta, esta se depositó sobre el sustrato de FTO previamente lavado (descrito en la sección 5.1.3). La aplicación de la pasta sobre el sustrato se delimitó con cinta mágica scotch

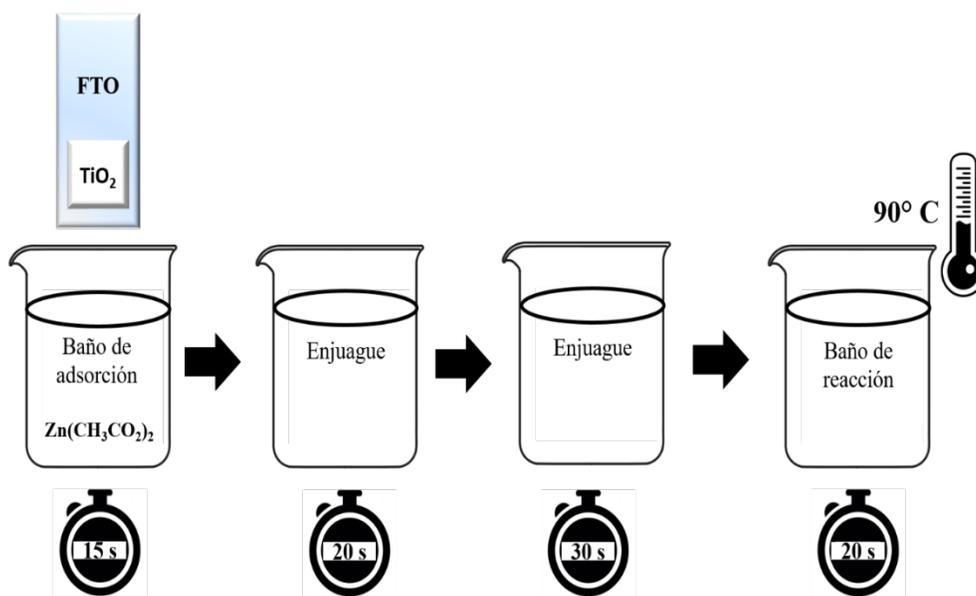


Figura 21. Esquema del método SILAR empleando intercambio de etapas de un ciclo convencional.



810 a los lados para garantizar un espesor de la película de 15 μm aproximadamente. Empleando otro sustrato de vidrio, la pasta se depositó sobre todo el sustrato. Una vez depositada la pasta, el fotoánodo se dejó secar a la intemperie por 30 minutos y posteriormente se sinterizó a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 1 hora con una rampa de calentamiento de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ para eliminar el surfactante.

Tabla 2. Formulaciones para preparar pastas a depositar por doctor blade.

	TiO₂ NPs (g)	Aglomerante (ml)	Surfactante (ml)	Dispersante (ml)
Formulación propia	1	AA (0.6)	PEG 6000 (0.25)	Etanol (1.4)
Formulación reportada	1	Acetilacetato (0.03)	Triton X-100 (0.03)	AD (2)

5.2.3 Sensibilizado de las NPs de TiO₂ con tinte N719

Al terminar el proceso de sinterizado, el fotoánodo se sumergió en una solución 5 mM de tinte N719 en acetonitrilo por 24 horas. Después del proceso de sensibilización se lavó el fotoánodo con etanol para retirar el exceso de tinte y se secó manualmente con una secadora para eliminar la humedad restante.

5.2.4 Sensibilizado con CdS

Para sensibilizar el fotoánodo con CdS se empleó la técnica SILAR, debido a que esta técnica permite tener mayor control en el espesor de la película obtenida. Se empleó un baño de adsorción, un enjuague con etanol, una etapa de secado con gas argón, un baño de reacción y un baño de enjuague con metanol (Figura 22). Cabe destacar que cada etapa tuvo una duración de 1 minuto.

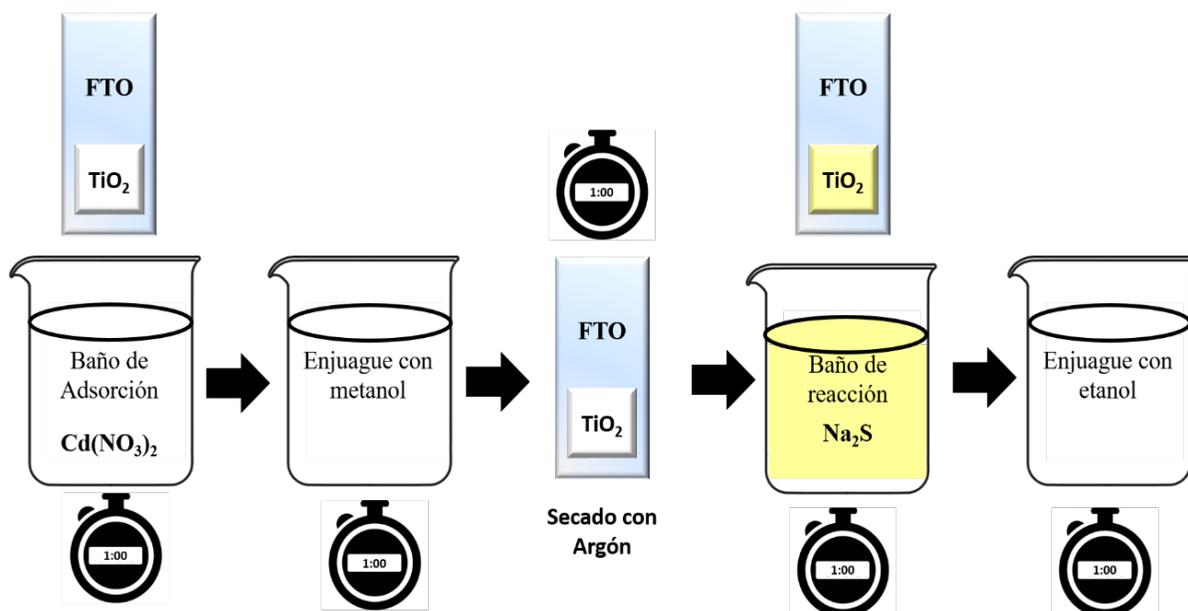


Figura 22. Proceso detallado de sensibilizado con CdS por el método SILAR.

5.3 Ensamblaje de la celda electroquímica

5.3.1 Materiales

- Acetonitrilo anhidro (CH_3CN) *Sigma Aldrich* (99.8%)
- Agua desionizada (PROCLIMSA)
- Metanol *Jalmek* (99.8%)
- Polietilenglicol 400 [$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$] *Sigma Aldrich* (100%)
- Sulfuro de sodio ($\text{Na}_2\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) *Sigma Aldrich* ($\geq 60\%$)
- Yoduro de litio (LiI) *Sigma Aldrich* (99.8%)
- Yodo (I_2) *Sigma Aldrich* (99.99%)

5.3.2 Electrolitos empleados

La celda electroquímica fue empleada con 2 tipos de electrolitos: triyoduro/yoduro (E1) y monosulfurado (E2). El electrolito E1 se preparó con LiI, I_2 , PEG 400 y acetonitrilo como solvente



como se describe previamente en la literatura [83]. El electrolito E2 se preparó empleando Na_2S como única fuente de azufre disuelto en una solución de metanol:agua (1:0.4).

5.3.3 Celda electroquímica

Una vez que se introdujo el electrolito en la celda electroquímica, se sumergieron los fotoánodos preparados (condiciones y características descritas con detalle en el apartado 5.2.2). La estructura de los 3 tipos de fotoánodos empleados se muestra en la Figura 23, donde se observa un fotoánodo monocapa de película de TiO_2 sensibilizado con tinta, un fotoánodo bicapa de película de ZnO/TiO_2 sensibilizado con tinta y un fotoánodo monocapa de película de TiO_2 sensibilizado con CdS . La celda electroquímica se ensambló emulando la estructura de una CSSTs, para lo cual se empleó un contraelectrodo de Pt como se observa en la Figura 24. Adicionalmente, se empleó un electrodo de referencia Ag/AgCl para llevar a cabo las mediciones eléctricas con una fuente de voltaje en el intervalo de 0.4 a -0.4 V. La evaluación del desempeño de las estructuras con los diferentes fotoánodos se realizó mediante la medición de voltamperogramas. A partir de los datos obtenidos de estos voltamperogramas se realizaron los cálculos de los parámetros de la celda y su eficiencia de conversión.

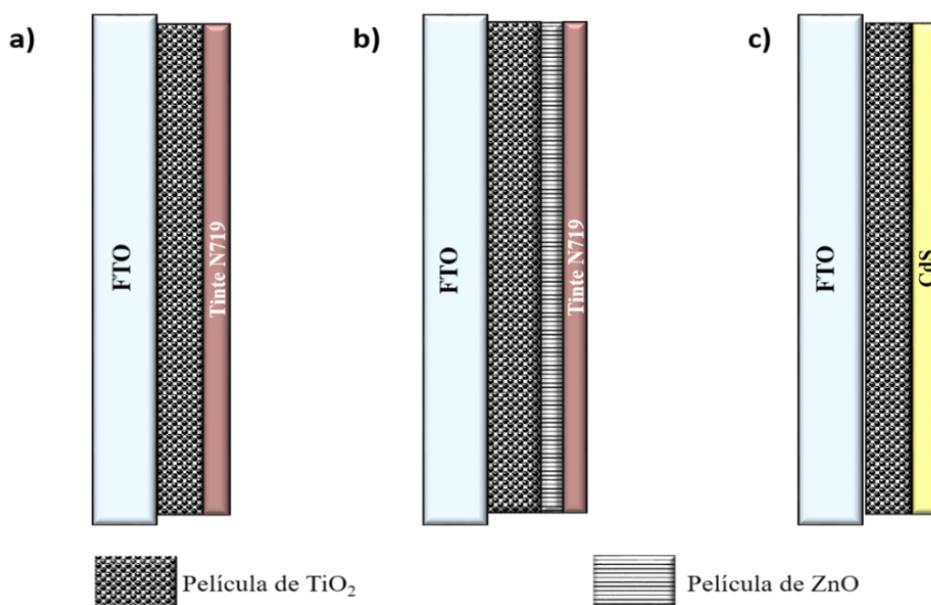


Figura 23. Estructura base de los fotoánodos probados en celda electroquímica.

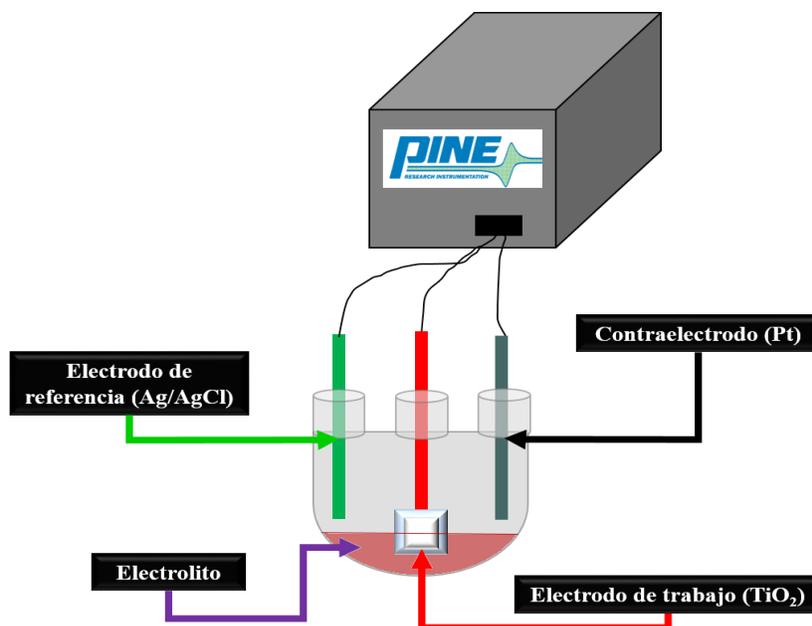


Figura 24. Representación esquemática del ensamblaje de la celda electroquímica con los distintos fotoánodos.

5.4 Caracterización físico-química de materiales

En esta sección se presentan cada una de las técnicas empleadas para la caracterización de las propiedades estructurales y físicas de las NPs y las películas obtenidas; así como del fotoánodo para las CSSTs en conjunto.

5.4.1 Análisis térmico simultáneo (ATG/CDB)

El análisis térmico de las NPs de TiO_2 se llevó a cabo con un analizador térmico simultáneo (análisis termogravimétrico (ATG)/calorimetría diferencial de barrido (CDB)) TA Instruments SDT Q600. Las mediciones se realizaron bajo un flujo de aire de 60 ml/min a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde 25 hasta 900 °C. Para cada medición se utilizaron aproximadamente 20 mg de muestra. Así se determinó el comportamiento de la pérdida de peso y sus transformaciones físicas o químicas con respecto a la temperatura. Estableciéndose así la temperatura adecuada para el TT de las NPs.

5.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)



Las fases cristalinas presentes en las NPs de TiO₂ y en las películas de ZnO se analizaron mediante DRX en un difractómetro Philips X'Pert (Cu K α 1.5418 Å) empleando la técnica de polvos, con una velocidad de barrido de 0.3°/s. Las reflexiones fueron identificadas mediante la base de datos JCPDS 21-1272, 21-1276 y 36-1451. El tamaño de partícula, D , se estimó empleando la ecuación de Debye-Scherrer [84].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde 0.9 es la constante de Scherrer (factor de corrección), λ es la longitud de onda de la radiación emitida por la lámpara Cu K α 1.5418 Å, β es el ancho del pico a media altura en radianes del plano de reflexión más intenso y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

5.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Para visualizar la morfología superficial de las películas de ZnO y de la película de TiO₂, se utilizó un microscopio Philips XL SERIES con un voltaje de aceleración de 20 kV.

5.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Esta técnica se utilizó para visualizar la morfología superficial de las NPs de TiO₂, empleando un equipo TITAN 80-300 FEI, operado a 300kV. Para observar las muestras se tomó una pequeña cantidad de cada muestra, se dispersó en acetona y se sonificó durante 40 minutos aproximadamente. Posteriormente, se vertió una gota de la solución final sobre una rejilla de cobre con soporte lacey-carbon y se dejó secar para finalmente ser observadas en el equipo.

5.4.5 Espectroscopia Raman (ER)

Esta técnica se utilizó para complementar la caracterización estructural realizada con difracción de rayos X a las NPs y películas delgadas obtenidas. Para esto se utilizó un equipo Horiba-Jobin Y Von LabRAM con un láser de ion Ar⁺ que emite en una longitud de onda de 532 nm en el intervalo de 70 hasta 1600 cm⁻¹.



5.4.6 Espectroscopia FT-IR

Con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras sólidas, con tratamientos térmicos y sin estos, se utilizó espectroscopia infrarroja empleando el equipo Avatar 360 FT-IR de la marca Nicolet.

5.4.7 Espectroscopia Ultravioleta/Visible (UV/Vis)

La transmitancia y la reflectancia óptica de las películas delgadas se midieron con un espectrofotómetro USB2000+ OceanOptics analizando en un intervalo de longitudes de onda desde 178 hasta 1000 nm (UV-VIS).

5.5 Evaluación del desempeño de los fotoánodos

Para poder llevar a cabo la medición del desempeño de los fotoánodos se realizó su caracterización fotoelectroquímica mediante voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Las mediciones se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, se utilizó platino como contraelectrodo donde el área superficial del electrodo de trabajo fue de 1 cm^2 como se ha mencionado con anterioridad. En VC y CA se empleó el sistema WaveDriver 20 Bipotensiostat/Galvanostat con una velocidad de barrido de 10 mvs^{-1} . Las condiciones específicas se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de medición en VC y CA.

Electrodo	Iluminación	Electrolito	Contraelectrodo
TiO ₂ /Ru (VC)	Tungsteno-Halógeno 1000 Wm^{-2}	0.5 M triyoduro/yoduro	Pt
TiO ₂ /Ru (CA)			
TiO ₂ /ZnO/Ru (VC)			
TiO ₂ /ZnO/Ru (CA)			
TiO ₂ /CdS (VC)	Tungsteno-Halógeno 1000 Wm^{-2}	1 M monosulfuro	Pt
TiO ₂ /Cds (CA)			



6. Resultados y discusión

6.1 Nanopartículas de TiO₂

6.1.1 Análisis térmico

Con el fin de analizar el efecto de los TTs y determinar la temperatura adecuada para llevar a cabo el TT de las resinas poliméricas obtenidas por el método Pechini, se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis termogravimétrico (ATG). La Figura 25(a) muestra el termograma de los polvos precursores de TiO₂ sintetizados con AC después del proceso de secado a 130 °C por 24 horas. Se puede observar la presencia de 2 picos exotérmicos a 350 y 500 °C respectivamente; mismos que indican la oxidación de la fase orgánica presente en la muestra y la cristalización del TiO₂ a partir de los carbonatos de titanio [85, 86]. Lo cual concuerda con las pérdidas de peso más significativas presentes en el ATG; donde también se observa que la muestra no presentó pérdida de peso después de los 525 °C. Según algunos autores, la temperatura de TT debería rondar esta temperatura, pues se tiene la completa descomposición de los precursores del TiO₂ [87].

En el caso particular de los polvos de TiO₂ sintetizados con EDTA se observa un comportamiento similar (Figura 25(b)). Sin embargo, el primer pico exotérmico del análisis de CDB con EDTA es más pronunciado. Esto sucede debido a que el EDTA es un compuesto de mayor peso molecular y mayor contenido en carbono que el AC, cuya temperatura de descomposición se encuentra entre los 200 y 260 °C de acuerdo a estudios previamente realizados por otros autores [88]. Ambas muestras (a y b) presentan una gran pérdida de peso a los 300 °C aproximadamente, y se observa un pico endotérmico a los 240 °C que puede representar el desprendimiento de agua y la volatilización de NH₃ en el caso de la muestra sintetizada con EDTA [85]. Finalmente, el pico endotérmico presente a los 400 °C en la muestra con AC y a 420 °C en la muestra con EDTA, se atribuye a la formación de CO₂. A partir de los resultados obtenidos se definieron los TTs a 450 y 500 °C.

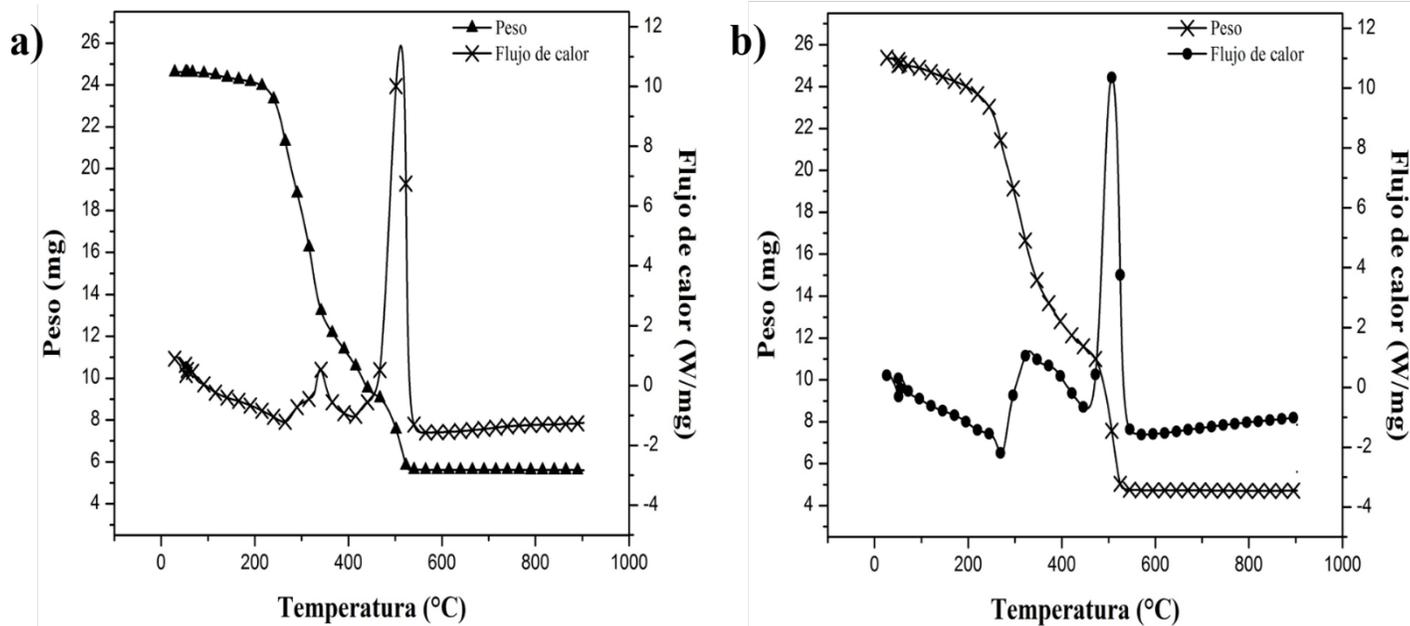


Figura 25. Termogramas de las muestras sintetizadas por el método Pechini empleando a) AC y b) EDTA como agentes quelantes.

6.1.2 Análisis estructural mediante DRX

Con el fin de identificar las principales fases cristalinas presentes en las muestras sintetizadas usando AC como agente quelante y tratadas térmicamente a 450 y 500 °C, se realizó el análisis de DRX. En la Figura 26(a) se pueden observar los patrones de difracción de las partículas de TiO₂ donde se presentan picos intensos aproximadamente a 25.242, 37.834, 47.990, 53.851, 55.055 y 62.774° asociados a la fase anatasa que son producidos por las reflexiones correspondientes a los planos [101], [004], [200], [105] y [211], respectivamente. Esto se obtuvo tanto con TT desde los 450 °C por 3 horas hasta 500 °C por 7 horas. Sin embargo, se presentan algunos picos de menor intensidad asociados a la fase rutilo, mismos que incrementan su intensidad al aumentar la temperatura y el tiempo de TT. Debido a que la señal de la fase rutilo es poco intensa para las muestras tratadas a los 450 °C, algunos autores desprecian su presencia. No obstante, considerando la presente investigación, la presencia de la señal característica de dicha fase en el plano [110] (Figura 26(a)), debe tomarse en consideración debido a los efectos poco deseables que esta fase presenta en el desempeño y eficiencia de las CSSTs [78]. Mediante la ecuación de Debye-Sherrer se obtuvieron tamaños de partícula de 13.6 nm para las muestras con TT a 450 °C por 3 horas, 14.3 nm para las muestras con TT a 450 °C por 7 horas, 17.6 nm para las muestras con TT a 500 °C por 3 horas y 19.3 nm para las muestras con TT a 500 °C por 7 horas. De acuerdo a los resultados



obtenidos y a la literatura consultada, se pudo observar que el tamaño de partícula es dependiente del método de síntesis seleccionado y de la temperatura del TT [34]. Cabe destacar que la mayoría de los autores reportan tamaños de partícula similares empleando el método Pechini sin modificaciones, es decir, empleando AC [89].

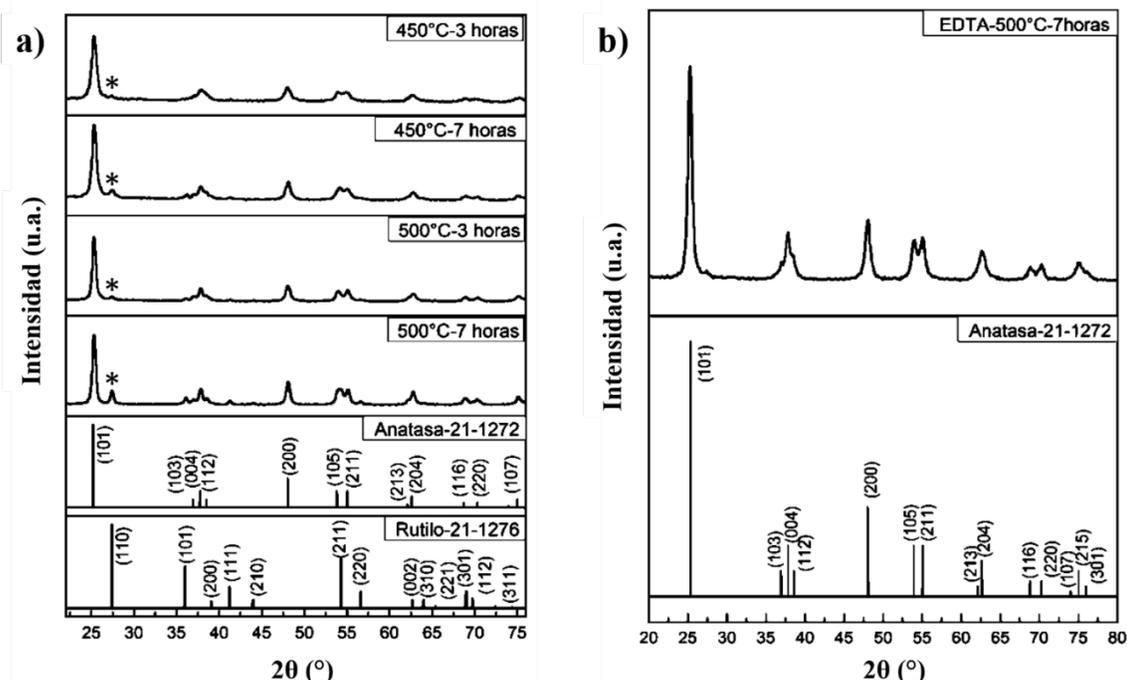


Figura 26. Difractograma de los polvos de TiO₂ sintetizados con a) AC y b) EDTA.

En el caso de las NPs sintetizadas por el método Pechini modificado, empleando EDTA, se observó que no se da la transformación de fase de anatasa a rutilo con el TT más elevado, es decir, la fase anatasa fue más estable a mayor temperatura. En la Figura 26(b) se puede observar que en la muestra tratada a 500 °C por 7 horas no hay presencia de la fase rutilo, únicamente de la fase anatasa. Esto es relevante si se considera que una vez terminado el fotoánodo deberá sinterizarse a 450 °C, sin que se origine un cambio de fase [39]. Además, empleando la ecuación de Debye-Scherrer se obtuvo un tamaño de partícula de 14.55 nm, el cual es menor que el de las muestras sintetizadas con AC. Actualmente en la literatura no se encuentra reportada la síntesis empleando EDTA, sin embargo, se presume que ese efecto es ocasionado por las propiedades quelantes del mismo, debido a que es bien sabido que se trata de un quelante hexadentado, es decir, mejor agente quelante que el AC que es tetradentado [90].



6.1.3 Espectroscopia FT-IR

En la Figura 27 se muestran los espectros IR de las muestras tratadas a distintas temperaturas mediante los dos métodos de síntesis, Pechini con AC y Pechini modificado con EDTA. Para las muestras sintetizadas con EDTA únicamente con pretratamiento de 130 °C por 24 horas (Figura 27(a)) se observa la presencia de una banda a 3395.41 cm^{-1} , misma que se asocia al modo vibracional de tensión del H-OH [91]. La banda en 2871.89 cm^{-1} corresponde a la vibración de algunos grupos orgánicos residuales C-H. Las señales presentes entre 1000 y 1500 cm^{-1} están relacionados con los modos vibracionales Ti-O-C. Finalmente, según algunos autores, la banda amplia presente en 482.10 cm^{-1} hace referencia al enlace Ti-O en el titanio cristalino en fase anatasa [92]. En el caso específico de la muestra obtenida usando EDTA y tratada a 500 °C por 7 horas, la banda se traslada a 469.38 cm^{-1} conforme la muestra pasa de ser amorfa a cristalina (Figura 27(a)).

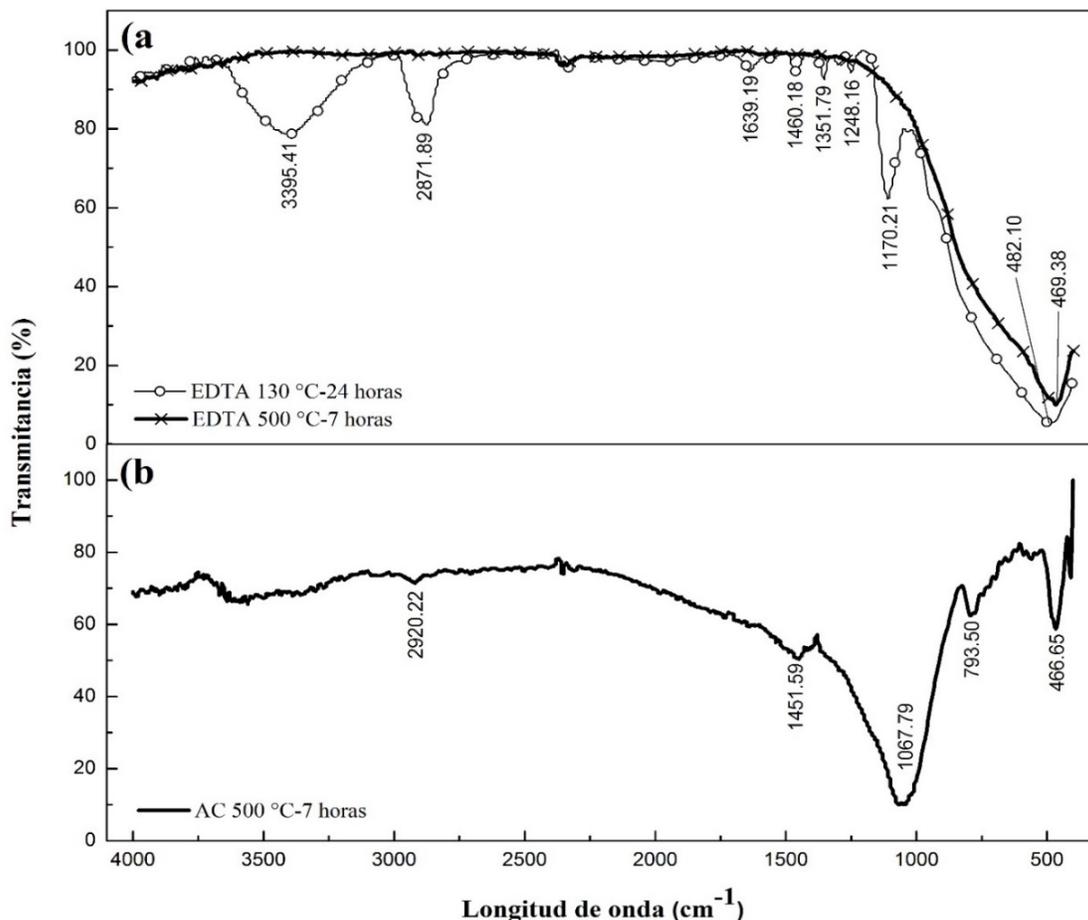


Figura 27. Espectro IR de los polvos de TiO_2 sintetizados con a) EDTA y b) AC.



Así mismo, la muestra sintetizada con AC (Figura 27(b)) presenta los modos vibraciones relacionados con el alcano C-H en las bandas 2920.22 y 793.50 cm^{-1} . La banda en 1451.59 cm^{-1} originada por el modo vibracional del enlace Ti-O-C y la presencia de la banda 466.65 cm^{-1} característica del enlace Ti-O [34].

6.1.4 Análisis morfológico mediante MET

Para conocer el tamaño y la morfología superficial de las NPs de TiO_2 se utilizó el análisis por MET. En la Figura 28 se muestran las micrografías de las NPs con TT a 500 °C por 7 horas sintetizadas con AC como agente quelante. En ellas se observa la presencia de partículas con tamaño promedio de 12.49 ± 2.45 nm (Figura 28(b)) y la formación de aglomerados de forma irregular (Figura 28(a)). Estos resultados concuerdan con los calculados mediante DRX y con los tamaños de partícula (aproximados a 10 nm) reportados por otros autores [89] [91]. El análisis de los anillos de difracción de la Figura 28(d) muestra la clara presencia de las fases anatasa y rutilo combinadas. Así mismo, la distancia interplanar de una NP de TiO_2 , muestra la presencia del plano [110], el cual corresponde a la reflexión de mayor intensidad de la fase rutilo (Figura 28(c)). En la Figura 29 se muestran las micrografías obtenidas de las NPs sintetizadas mediante el método Pechini modificado con EDTA, tratadas térmicamente a 500 °C por 7 horas. En ellas se observa la presencia de partículas con tamaño promedio de 11.99 ± 2.6 nm (Figura 29(b)) y la formación de aglomerados de forma irregular (Figura 29(a)). Estos tamaños de partícula concuerdan con los obtenidos mediante DRX. El análisis de los anillos de difracción de la Figura 29(d) muestra únicamente la presencia de la fase anatasa. Así mismo, la distancia interplanar de una NP de TiO_2 , muestra la presencia del plano [101]; el cual corresponde a la reflexión de mayor intensidad de la fase anatasa (Figura 29(c)).

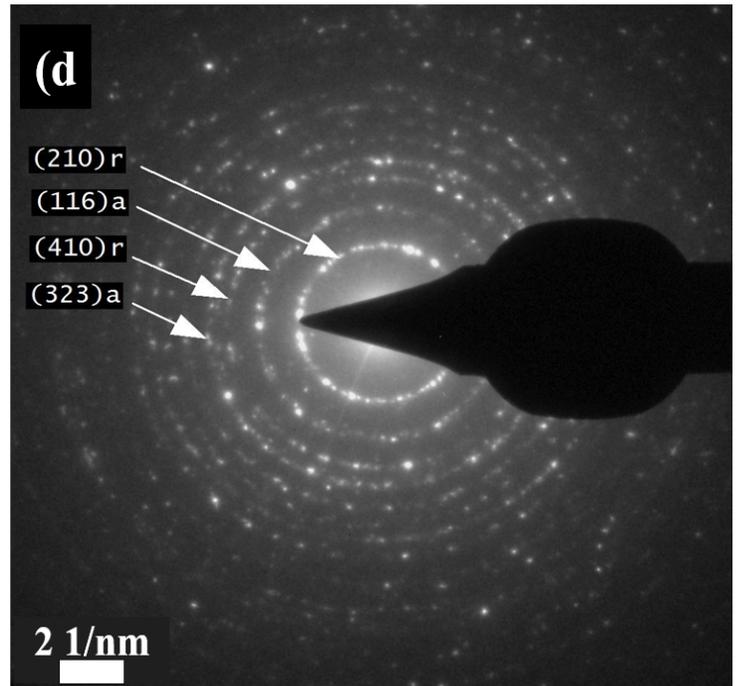
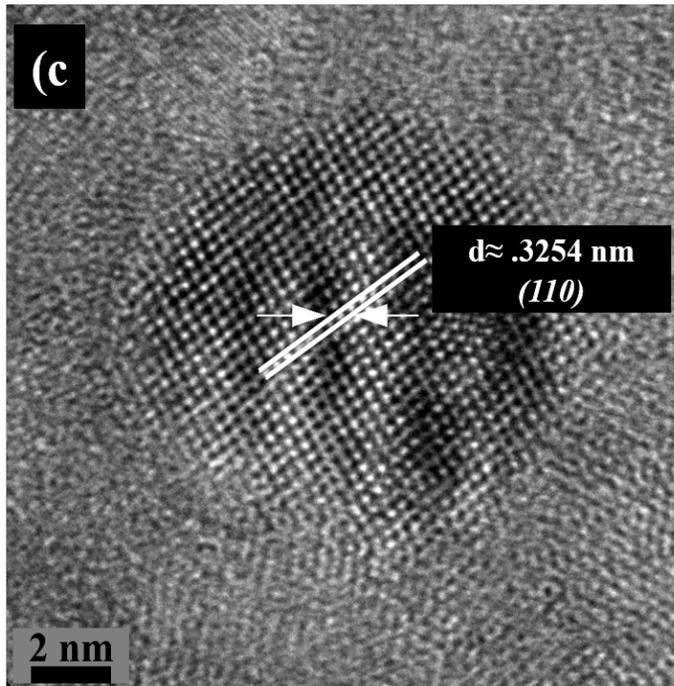
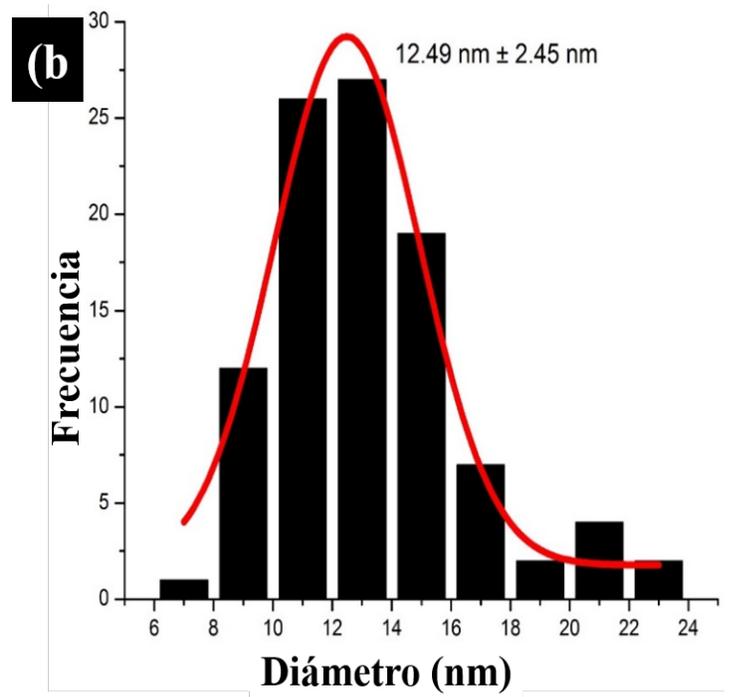
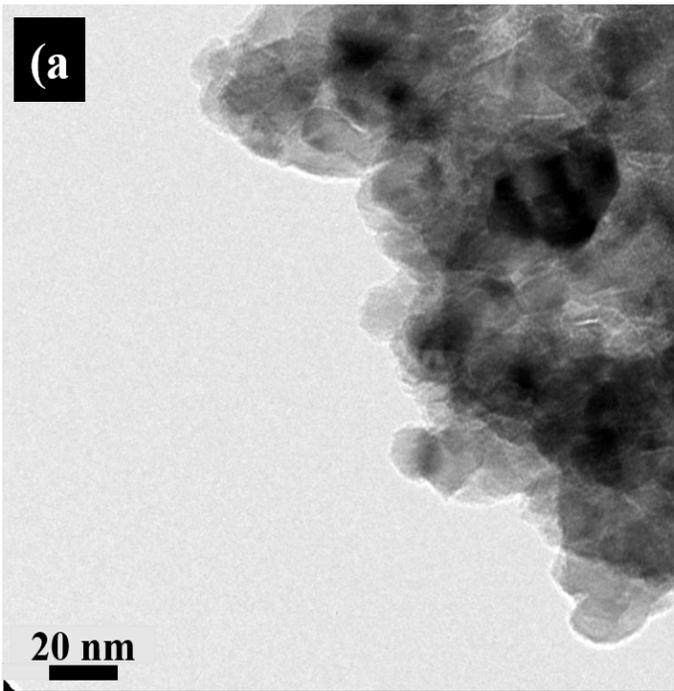


Figura 28. Micrografías obtenidas mediante MET de los polvos de TiO_2 sintetizados con AC.

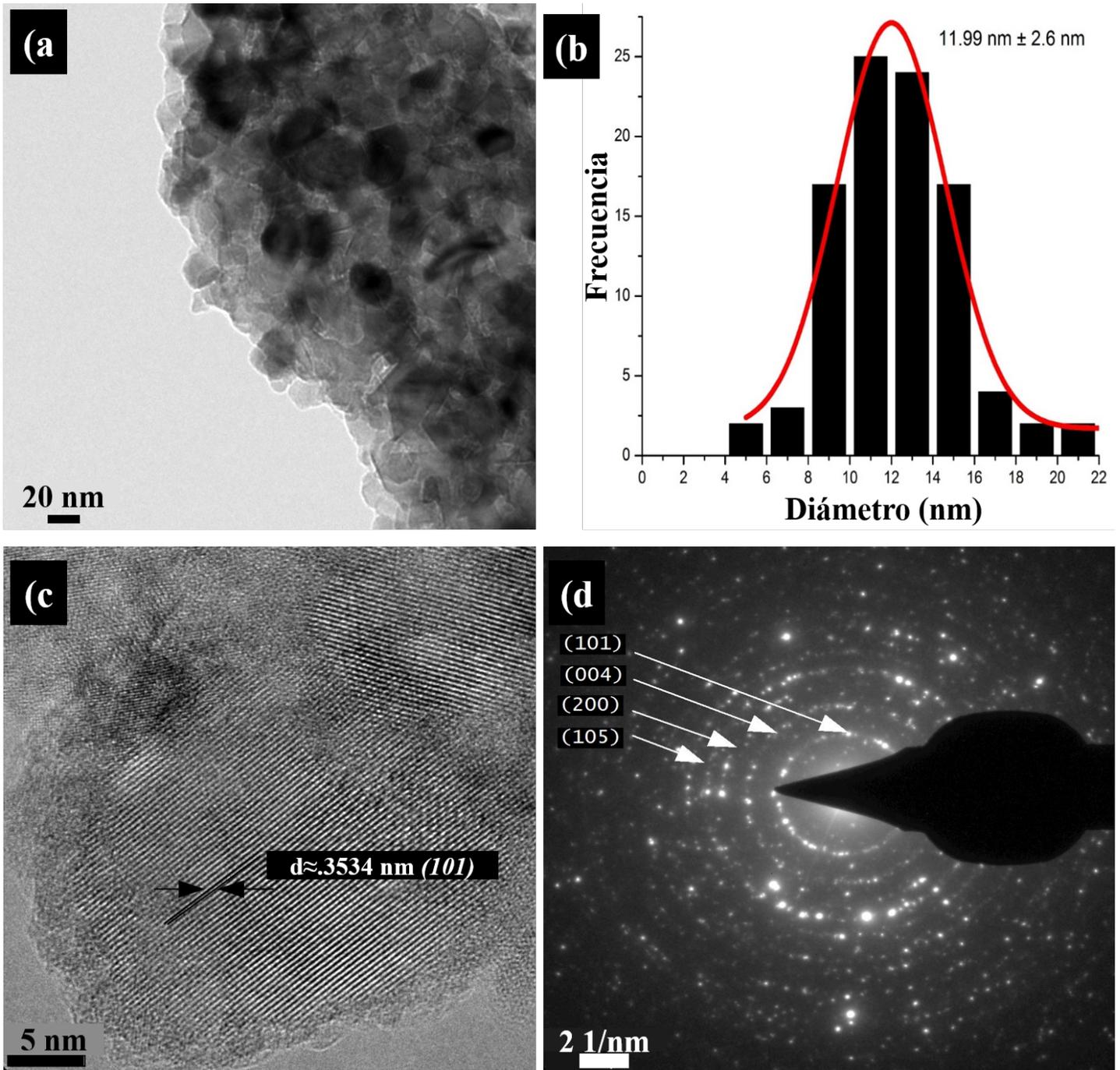


Figura 29. Micrografías obtenidas mediante MET de los polvos de TiO₂ sintetizados con EDTA.



6.1.5 Espectroscopia Raman

Debido a que la Espectroscopia Raman (ER) es más sensible a las características superficiales de una muestra, se empleó esta técnica para corroborar los resultados de microestructura obtenidos mediante DRX.

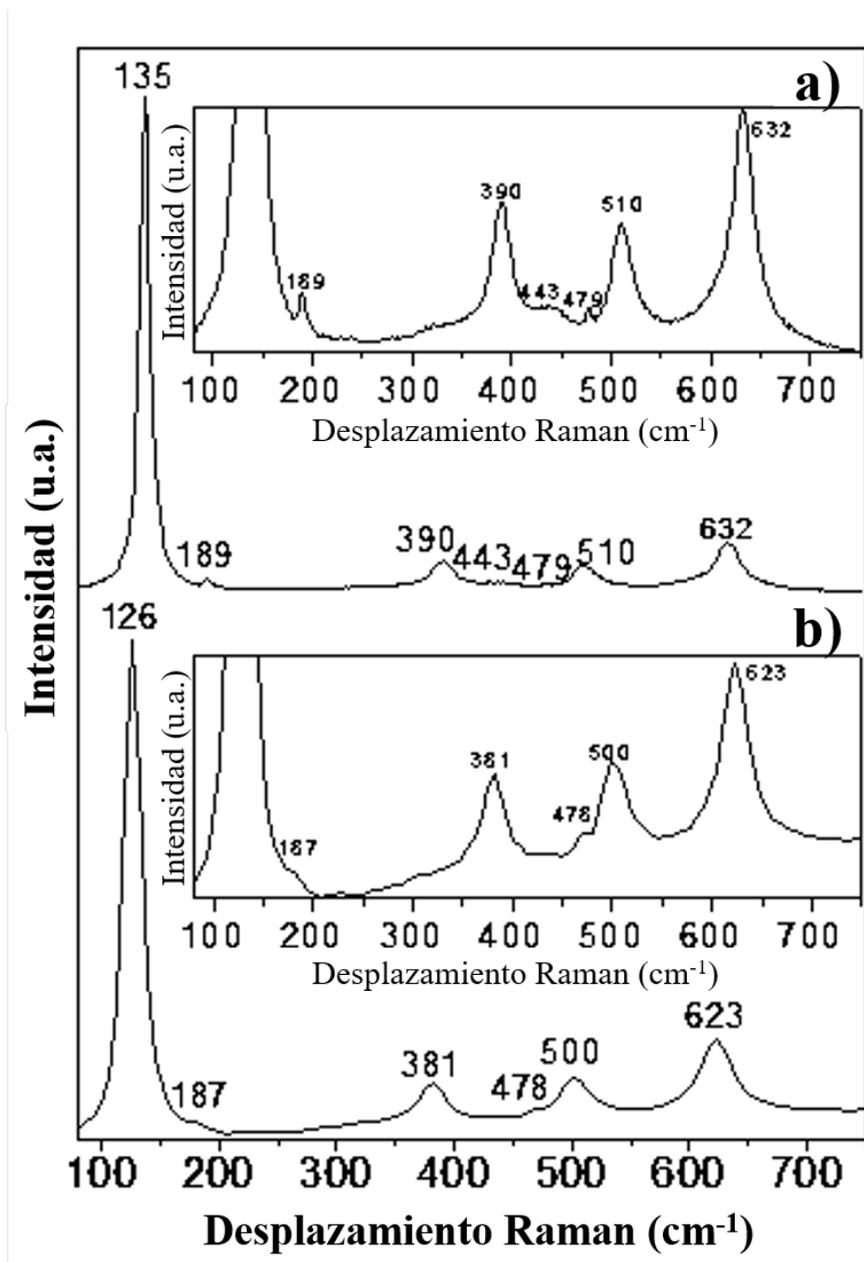


Figura 30. Espectro Raman de los polvos de TiO_2 sintetizados con a) AC y b) EDTA.



De esta manera se estimó si existía alguna diferencia entre la composición superficial y la composición general de la muestra [93]. Cabe destacar que las tres estructuras cristalinas del TiO_2 (anatasa, rutilo y brookita) poseen la misma unidad estructural fundamental octaédrica pero diferentes modos de ordenamiento y enlace. Cada estructura cristalina pertenece a un grupo espacial diferente y tiene bandas de Raman características. La fase anatasa presenta 6 modos activos ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) [94]. En la Figura 30(b) se presenta el espectro Raman de las NPs sintetizadas con EDTA, y se puede observar una banda aguda a 126 cm^{-1} (E_g), tres bandas de mediana intensidad a 381 cm^{-1} (B_{1g}), 500 cm^{-1} (B_{1g}) y 623 cm^{-1} (E_g) y dos débiles a 187 cm^{-1} (E_g) y 478 cm^{-1} (A_{1g}). Cabe destacar que estas bandas están en concordancia con las reportadas en la literatura para la fase anatasa del TiO_2 de tamaño convencional, a 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}), y 639 cm^{-1} (E_g) [95]. El desplazamiento en las bandas se atribuye al tamaño de partícula nanométrico, y a las vacancias de oxígeno principalmente [93, 96]. La ausencia de las bandas a 446 y 609 cm^{-1} , características de la fase cristalina rutilo, confirma que la muestra con EDTA únicamente está compuesta por la fase anatasa del TiO_2 ; resultado que está en concordancia con lo expuesto previamente en DRX. Finalmente, en la Figura 30(a) se presenta el espectro Raman de las NPs sintetizadas con AC. En este espectro, además de aparecer las señales características de la fase anatasa, aparece una señal en 443 cm^{-1} ; lo cual confirma la presencia de mezcla de fases anatasa y rutilo en las NPs sintetizadas usando AC como agente quelante [96].

6.2 Películas de ZnO

6.2.1 Análisis estructural mediante DRX

La Figura 25 muestra el espectro de DRX de las muestras depositadas mediante el método SILAR con variaciones en el depósito a 30 y 50 ciclos de depósito y TT a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. En los 2 difractogramas (Figura 31(a) y (b)) se puede apreciar que, en comparación con el ZnO en masa (bulk) (JCPDS 36-1451 Figura 31(c)) que presentan orientación preferencial hacia el plano [101], las películas delgadas de ZnO presentan orientación preferencial a lo largo del plano [002]. Lo cual es característico de las películas de ZnO debido al crecimiento de la película en dirección normal al sustrato de vidrio según lo descrito por otros autores [97]. Algunos trabajos reportan que la orientación preferencial hacia dicho plano es característica de un material con excelente



cristalinidad [98]. Con base en la Figura 31 y en la carta de difracción JCPDS 36-1451 se encontró que el ZnO está presente en fase wurtzita con estructura hexagonal. Mediante la ecuación de Debye-Scherrer se obtuvieron los tamaños de partícula promedio para cada uno de los tratamientos. Obteniendo como resultado un tamaño de partícula 17.1 nm para 30 ciclos y 18.4 nm para 50 ciclos. Cabe destacar que estos tamaños resultan similares a los reportados previamente en la literatura [99]. No obstante, puede apreciarse que conforme aumenta el número de ciclos el tamaño de partícula aumenta. Efecto que, de acuerdo con algunos autores, puede ser originado por la formación de aglomerados de partículas pequeñas. Así mismo, el aumento en el tamaño de partícula conforme se aumenta el número de ciclos de depósito, se explica a partir de la morfología de los primeros centros de nucleación (tipo flor). Posteriormente, al irse incrementando el número de ciclos de depósito se van depositando más partículas de menor tamaño en las partículas de mayor tamaño. Ocasionado la formación de aglomerados de NPs de mayor tamaño.

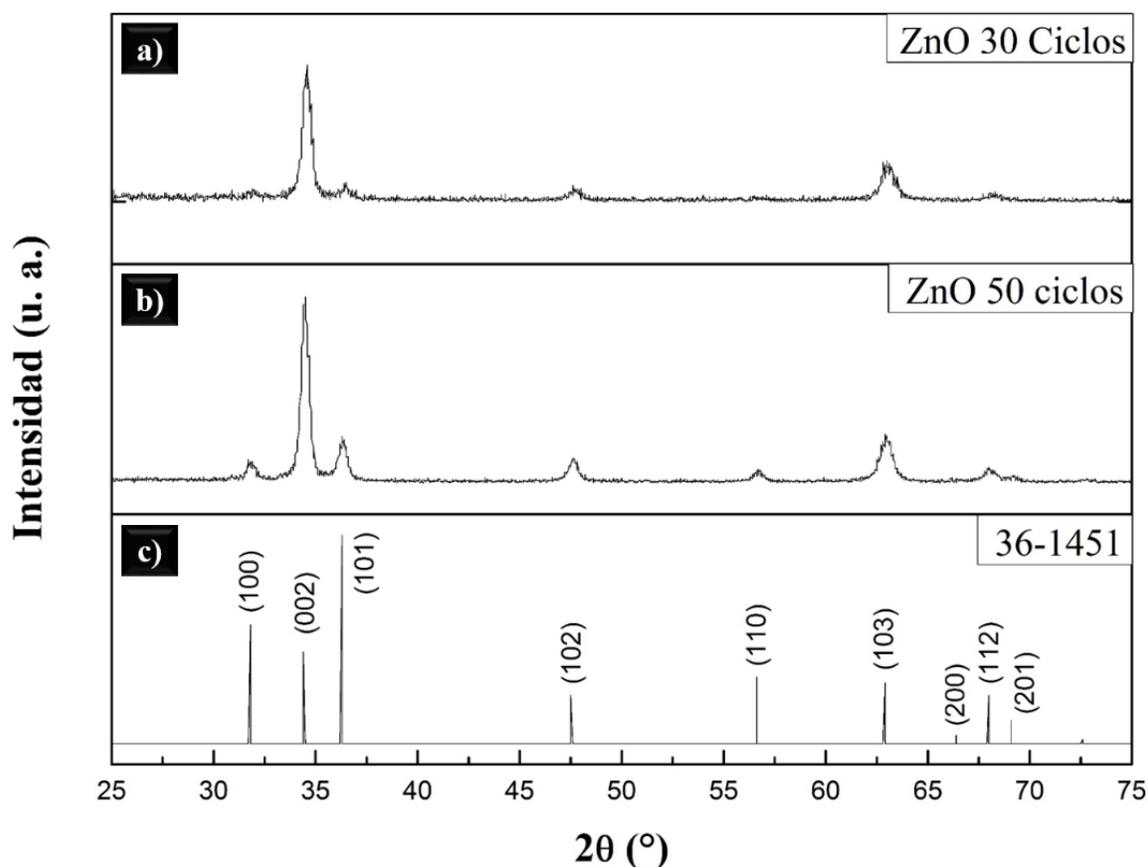


Figura 31. Difractogramas de películas de ZnO depositadas por el método SILAR.



Cabe destacar que el TT no promovió cambios en la orientación preferencial hacia el plano del sustrato [002]. Sin embargo, al aumentar el número de ciclos de depósito, aumentó la intensidad del plano [101] (Figura 31(b)). Lo cual, según previos reportes, ocurre debido a que un mayor número de ciclos de depósito origina que la orientación de los cristales sea más aleatoria, es decir, ocurre un aumento de la policristalización [100, 101].

6.2.2 Análisis morfológico mediante MEB

Para examinar la evolución morfológica de las películas de ZnO se utilizó MEB. La Figura 32 muestra las micrografías obtenidas a los 30 ciclos de depósito a) sobre sustrato de vidrio y b) sobre sustrato de FTO. La micrografía de la película con 30 ciclos sobre sustrato de vidrio (Figura 32(b)) muestra que la superficie está compuesta por partículas con morfología tipo flor (suculenta); sin embargo, se puede observar que la película es poco homogénea y presenta brechas entre aglomerados de NPs. En contraste, la micrografía de la película con 30 ciclos sobre sustrato de FTO (Figura 32(b)) muestra, aparentemente, morfología cónica. Sin embargo, la morfología sigue siendo tipo suculenta, con la diferencia de que al tener el FTO como centro de nucleación se favorece la homogeneidad y el crecimiento de la película. Hecho que concuerda con lo reportado en la literatura [98, 102].

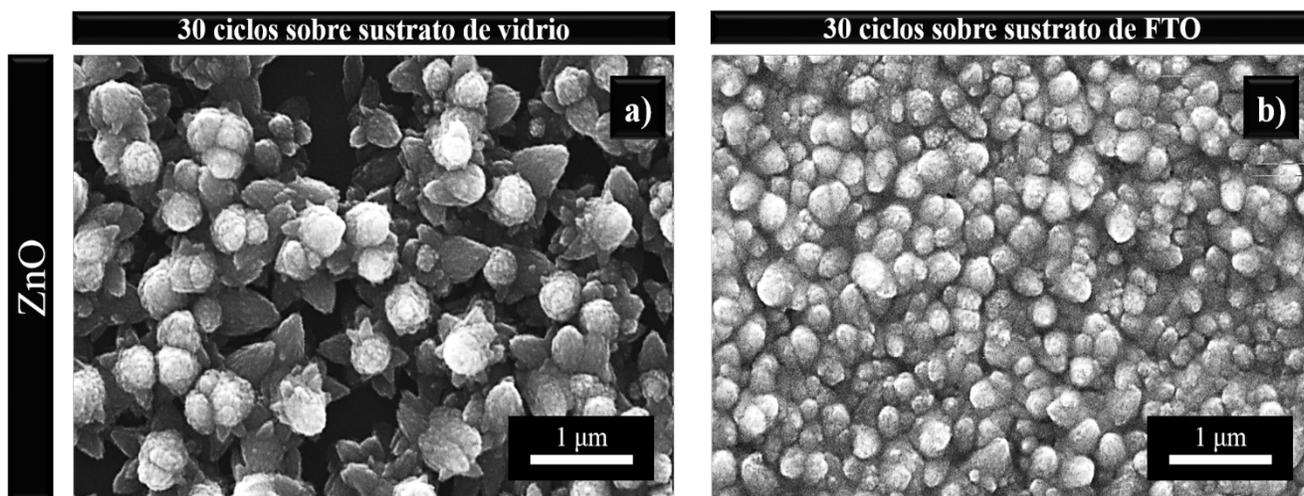


Figura 32. Micrografías de películas de ZnO depositadas sobre a) sustrato de vidrio y b) FTO, por el método SILAR.



6.2.3 Transmitancia Óptica

En la Figura 33 se puede identificar claramente que la película de ZnO con 30 ciclos de depósito presenta una baja transmitancia (aproximadamente 16%), lo cual la hace opaca en la región del visible. Particularmente, este resultado no es perjudicial para el desempeño de las CSSTs debido a que se utilizan NPs de TiO₂ que no presentan transparencia óptica en la región visible de espectro electromagnético. Este comportamiento óptico del ZnO depositado mediante SILAR ha sido reportado por otros autores, mencionando que sus películas son de color blanco (ópticamente opacas) [103].

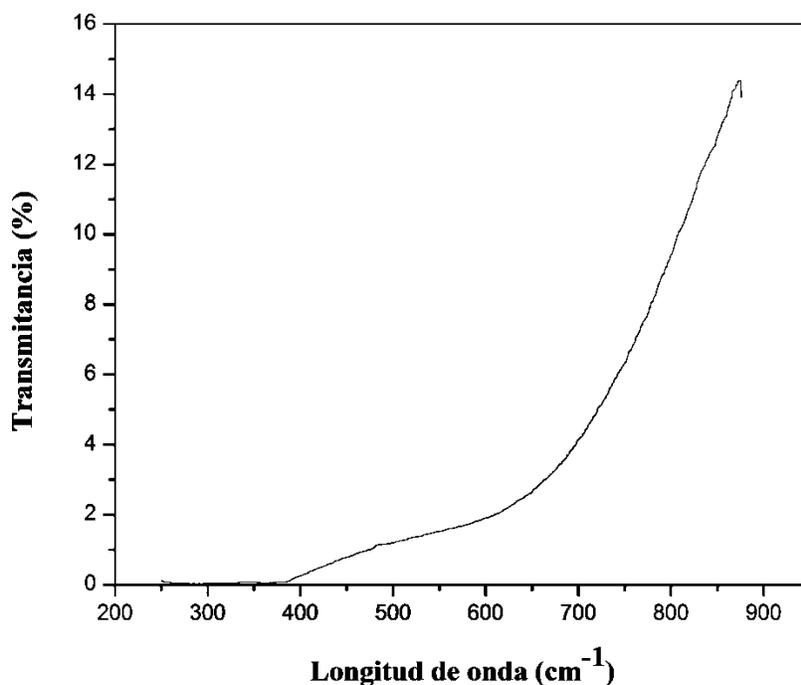


Figura 33. Transmitancia óptica de la película de ZnO con 30 ciclos de depósito por el método SILAR.

6.3 Análisis superficial de los fotoánodos

6.3.1 Análisis morfológico mediante MEB

La Figura 34(a) muestra la micrografía de la película de TiO₂ depositada por doctor blade donde se emplea PEG como surfactante, y se puede apreciar claramente la presencia de grandes



aglomerados de NPs y grandes poros. Se observó que se trata de una película muy porosa y de morfología rugosa debido a los grandes aglomerados de NPs. Lo cual, según la literatura resulta muy favorable para la quimisorción del tinte [78]. Sin embargo, también se observan poros de gran tamaño que podrían ser perjudiciales para el transporte de electrones y que podrían favorecer los procesos de recombinación [78, 79]. Por otro lado, la Figura 34(b) muestra la película de TiO_2 , con PEG como surfactante, después de ser sensibilizada con el tinte N719. Se observa que el tinte es quimisorbido de forma que se llenan los poros presentes en el semiconductor. Sin embargo, se puede apreciar que la superficie es rugosa y con presencia de poros aún después del proceso de sensibilizado. Este efecto se atribuye al alto peso molecular del PEG 6000 como surfactante, y es considerado como perjudicial para la eficiencia global de la celda [39].

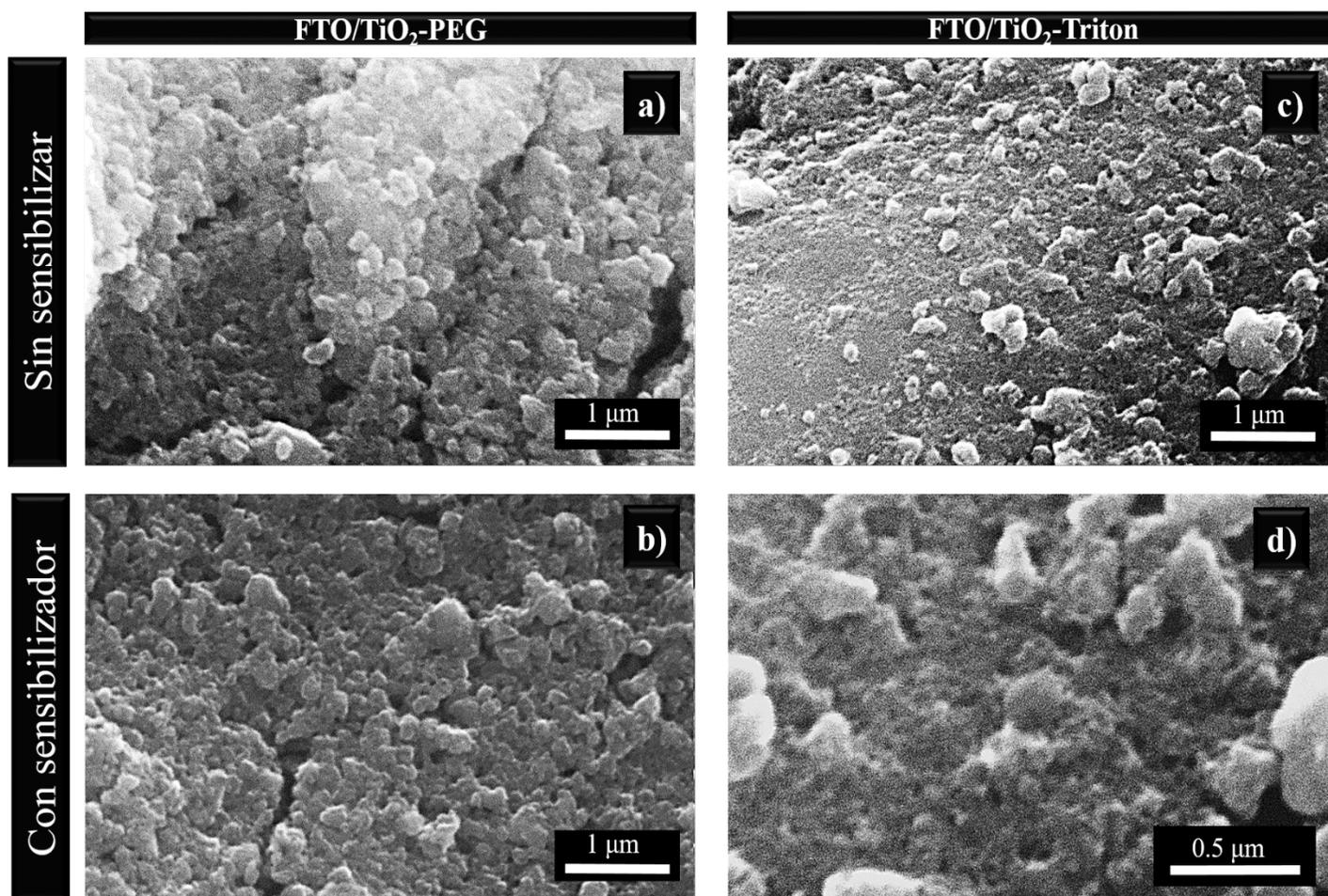


Figura 34. Micrografías de las películas de TiO_2 depositadas por el método doctor blade.



La Figura 34(c) muestra el fotoánodo de TiO_2 dispersadas empleado Triton X-100 como surfactante. Se puede apreciar que la película tiene una superficie menos rugosa y porosa que la muestra con PEG. Aparenta ser más compacta debido a que los poros no son evidentes a primera vista. La Figura 34(d) corresponde al fotoánodo de TiO_2 empleando Triton X-100 como surfactante después de ser sensibilizado por 24 horas. Se observa la presencia del tinte de N719 con una apariencia similar a pelusas debido a que los poros son menores. El llenado más eficiente de los poros empleando Triton X-100 se debe, según previos reportes, a que este posee el tamaño de molécula ideal que permite obtener la porosidad óptima para mejorar el desempeño de las CSSTs [104].

La Figura 35 muestra el mapeo elemental en el fotoánodo de TiO_2 sensibilizado con tinte N719. Comprobando la presencia de Ru en toda la película (Figura 35(c)). Este factor es clave, ya que, si el proceso de sensibilizado no es el adecuado, la respuesta del fotoánodo a la radiación solar sería baja; teniendo como consecuencia la disminución de la eficiencia de la celda [105]. Adicionalmente, a esto se observa la presencia del oxígeno (Figura 35(b)) y titanio (Figura 35(d)).

En la Figura 36 se presenta el mapeo elemental del fotoánodo de TiO_2 con ZnO . Las Figuras 36(a) y 36(b) exhiben que el crecimiento del ZnO sobre TiO_2 mantiene la morfología tipo suculenta que se presentó sobre los sustratos de vidrio y FTO. Dejando claro que el TiO_2 es un buen centro de nucleación para el ZnO . La Figura 36(c) muestra la película de TiO_2 y hace evidente la presencia del ZnO en áreas específicas que asemejan ser estrellas desde la vista superior. Se revela la presencia de oxígeno (Figura 36(d)), titanio (Figura 36(e)) y zinc (Figura 36(f)) de forma uniforme sobre toda la película.

Finalmente, la Figura 37 presenta el mapeo elemental del fotoánodo sensibilizado con CdS. En la Figura 37(a) se observa que el proceso de sensibilizado con CdS formó una especie de película compacta sobre el TiO_2 , De acuerdo a lo reportado en la literatura, lo ideal es que únicamente se depositen partículas de CdS sobre el TiO_2 ; pues una película compacta impediría el contacto directo del electrolito con el TiO_2 , impidiendo el adecuado transporte de electrones [67]. Así mismo, el mapeo corroboró la presencia de titanio (Figura 37(c)), oxígeno (Figura 37(d)), azufre (Figura 37(e)) y cadmio (Figura 37(f)).



FTO/TiO₂ sensibilizado con N719

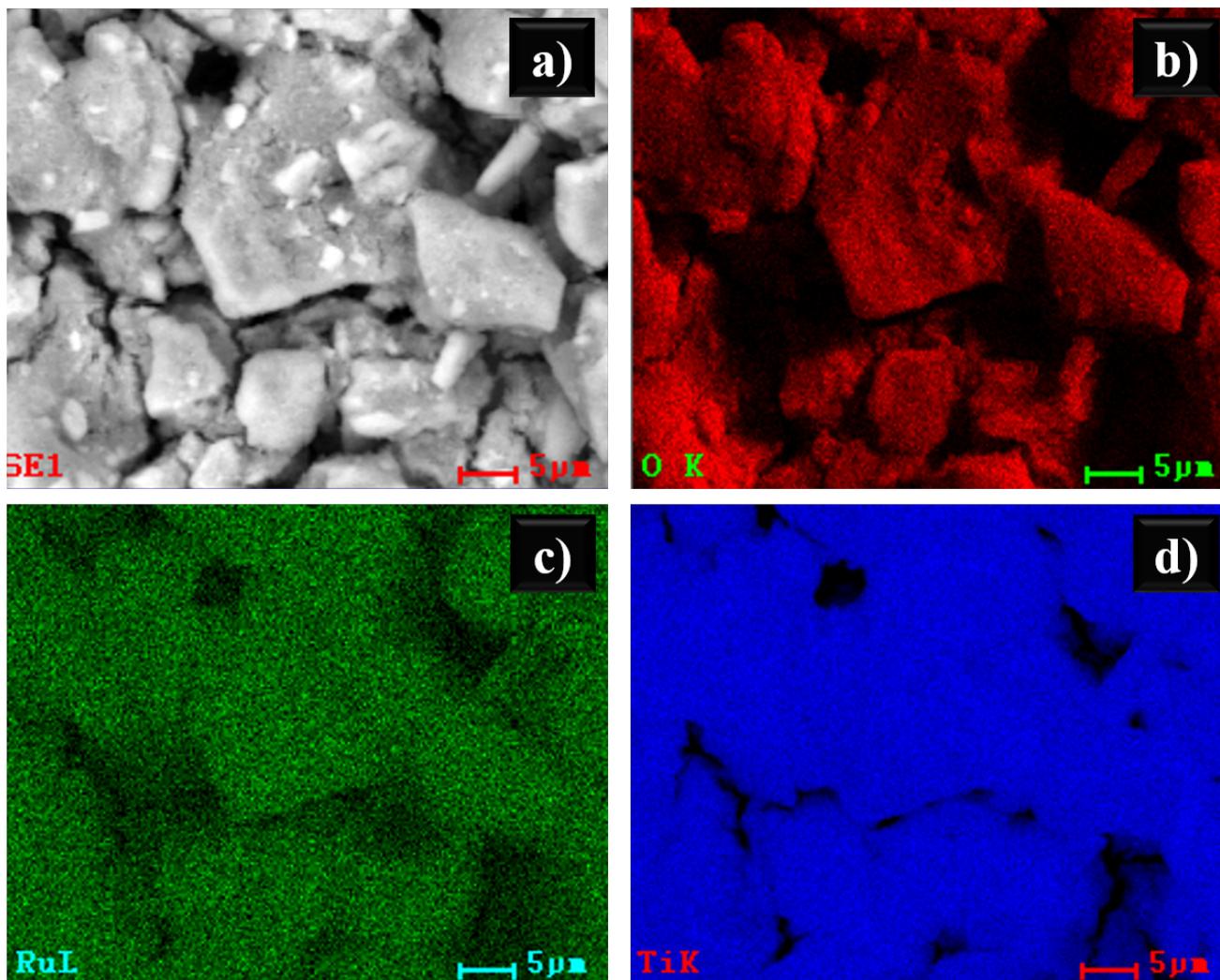


Figura 35. Mapeo elemental de fotoánodo de TiO₂ sensibilizado con tinte N719.



FTO/TiO₂-ZnO

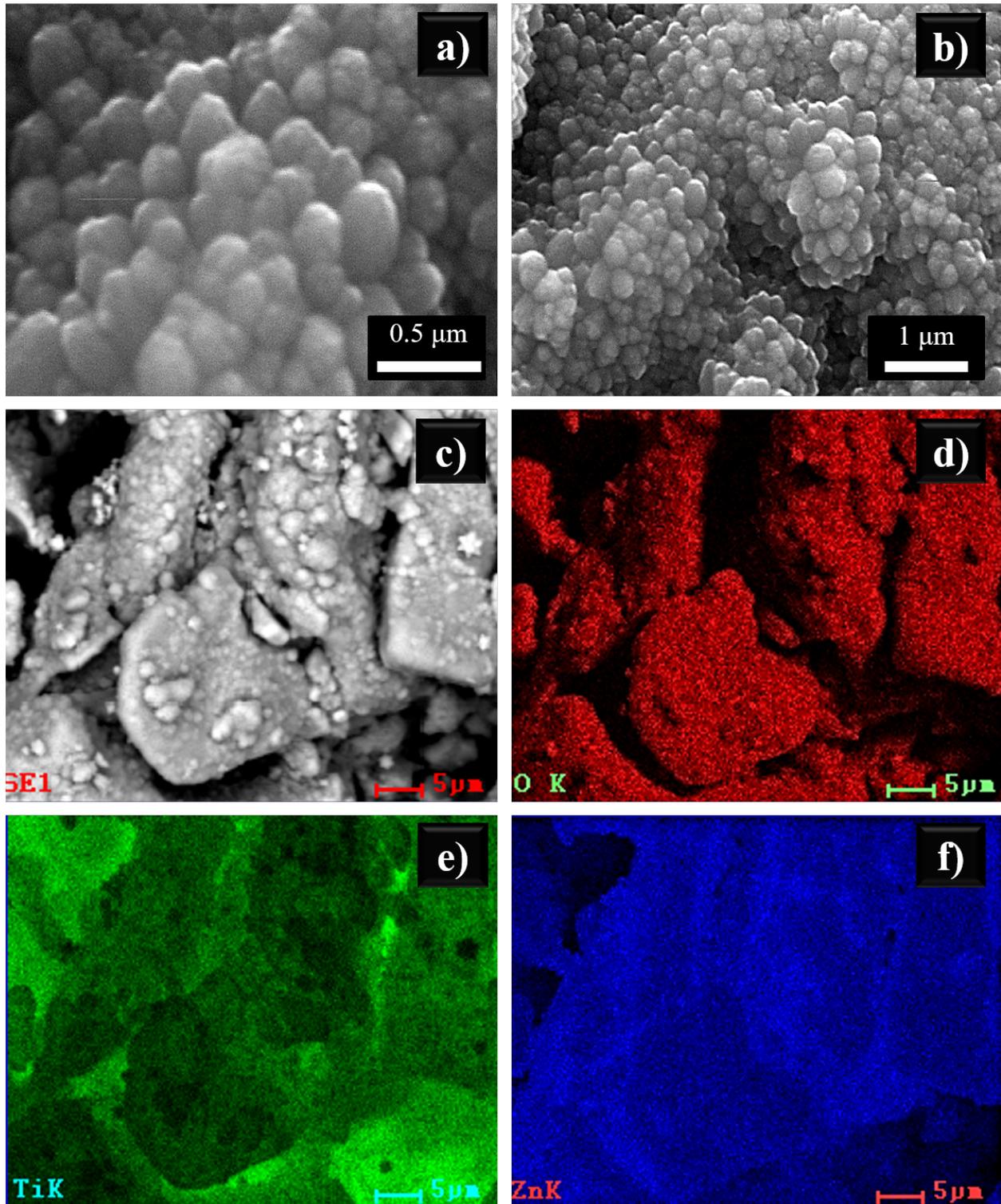


Figura 36. Mapeo elemental de fotoánodo multicapa de TiO₂-ZnO.



FTO/TiO₂ sensibilizado con CdS

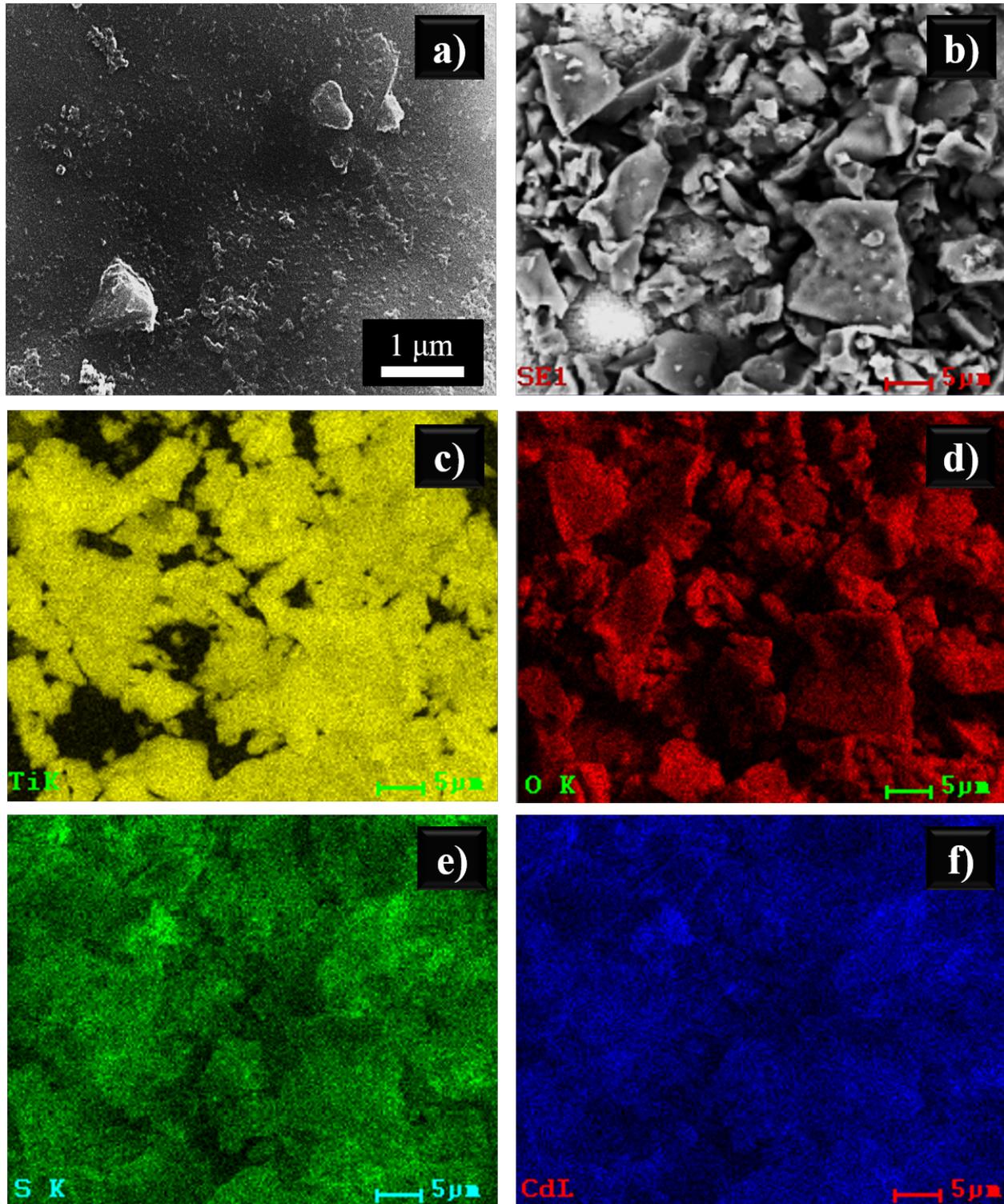


Figura 37. Mapeo elemental de fotoánodo sensibilizado con CdS.



6.4 Evaluación del desempeño de los fotoánodos

Mediante voltamperometría cíclica y utilizando como fotoánodos de trabajo las estructuras M1 a M7 con área activa de 1 cm^2 como se etiquetan en la Tabla 4, se obtuvieron las voltamperometrías correspondientes en un ensamble de celda electroquímica. Partiendo de las voltamperometrías se elaboraron las curvas de densidad de corriente/potencial y corriente/voltaje (J-V), como medio para evaluar la eficiencia de la celda.

Tabla 4. Fotoánodos caracterizados electroquímicamente.

Fotoánodo	Composición	
M1	TiO ₂ /N719/PEG	Monocapa
M2	TiO ₂ /N719/TRITON	
M3	TiO ₂ /CdS/TRITON	
M4	TiO ₂ /ZnO15ciclos/N719/PEG	Multicapa con PEG
M5	TiO ₂ /ZnO30ciclos/N719/PEG	
M6	TiO ₂ /ZnO15ciclos/N719/TRITON	Multicapa con Triton X-100
M7	TiO ₂ /ZnO30ciclos/N719/TRITON	

En general, los fotoánodos M1 (Figura 38(a)), M2 (Figura 39(a)), M4 (Figura 41(a)), M5 (Figura 42(a)), M6 (Figura 43(a)) y M7 (Figura 44(a)); se comportaron estables, es decir, la corriente en oscuridad fue cercana a cero en un amplio intervalo de potencial. La fotocorriente resultó mayor al emplear el electrolito E1. Sin embargo, el potencial de banda plana (potencial más negativo en donde la fotocorriente es cero) fue mayor con el electrolito E2 al evaluar el fotoánodo M3 (Figura 40(a)).

6.4.1 Fotoánodos monocapa

Los fotoánodos M1 y M2 se consideraron como los blancos (referencia), debido a que ambos poseían la composición típica de un fotoánodo de TiO₂ para CSSTs. Teniendo como única



variación, el uso de dos distintos surfactantes. Al comparar los respectivos voltamperogramas, se observó que M2 (Figura 39(a)) proporcionó mayor fotocorriente. Esto se atribuye al uso de Triton X-100 como surfactante, debido a que, según lo reportado por la literatura, este promueve el tamaño de poro ideal para favorecer la conducción electrónica y disminuir el atrapamiento de cargas [106, 107]. Para analizar el comportamiento de la fotocorriente en un lapso de tiempo fijo (600 s), se realizó un análisis de cronoamperometría. En el cronoamperograma del fotoánodo M1 (Figura 38(d)), se observa que la fotocorriente disminuyó 33% mientras que el fotoánodo M2 (Figura 39(d)) presentó una disminución de 23%.

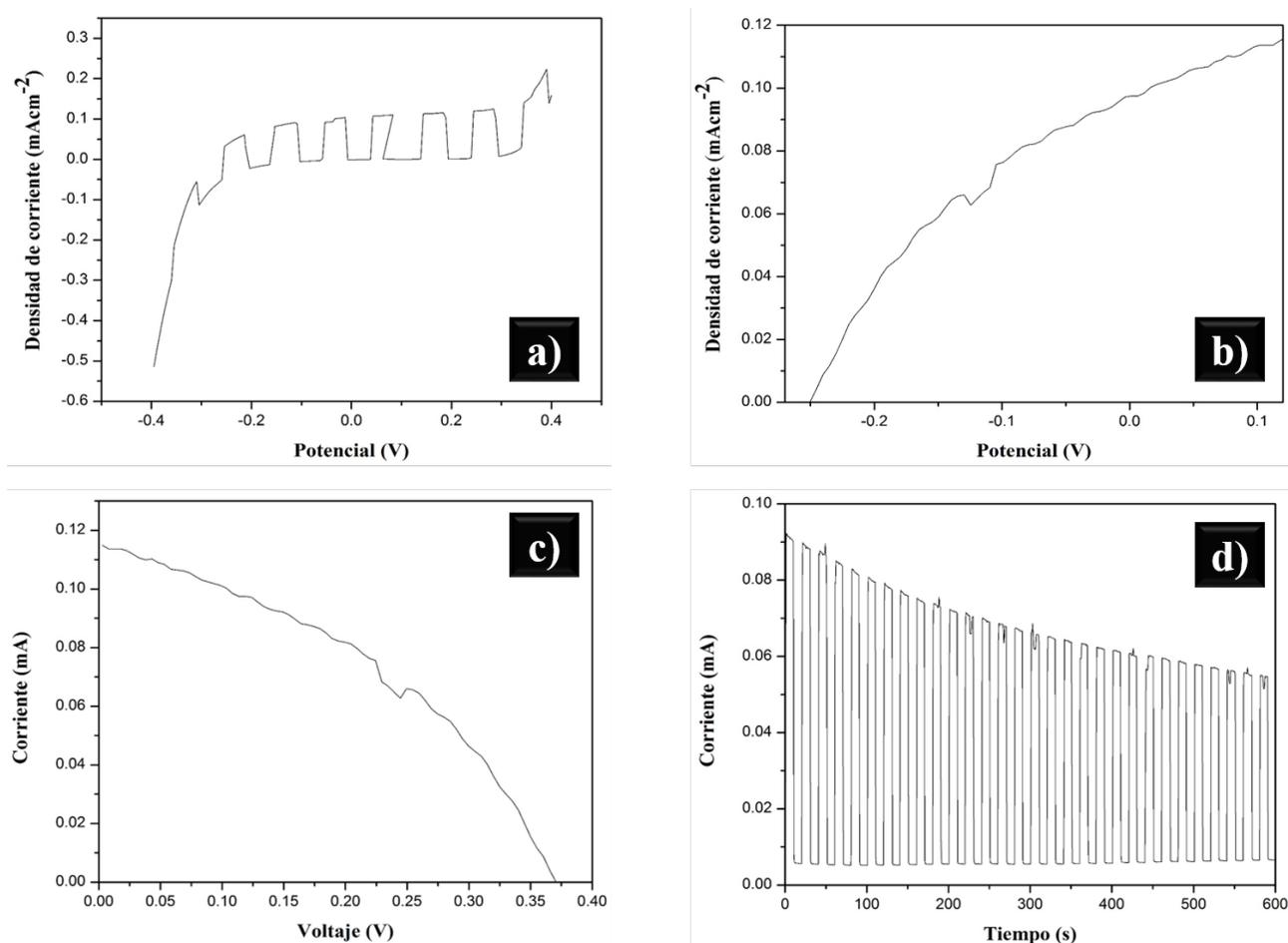


Figura 38. Fotoánodo M1 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.

La Figura 40 corresponde al fotoánodo M3 sensibilizado con CdS. Se puede observar que la película posee estabilidad electroquímica en un amplio intervalo de potencial y alta densidad de



corriente (Figura 40(c)). Cabe destacar que un efecto no deseado se observó en el cronoamperograma (Figura 40(d)) puesto que este puso de manifiesto que el material necesita tiempo para relajarse y así evitar efectos de recombinación y atrapamiento de cargas. Este comportamiento, en específico, se atribuye al espesor de la película de CdS empleada para sensibilizar el TiO₂. Como se explicó previamente en la Figura 37, el CdS se depositó como una película compacta sobre el TiO₂; impidiendo así el contacto directo del electrolito con las NPs de TiO₂. Este efecto impide que el transporte de electrones sea eficiente y por lo tanto, ocasiona una disminución en la fotocorriente.

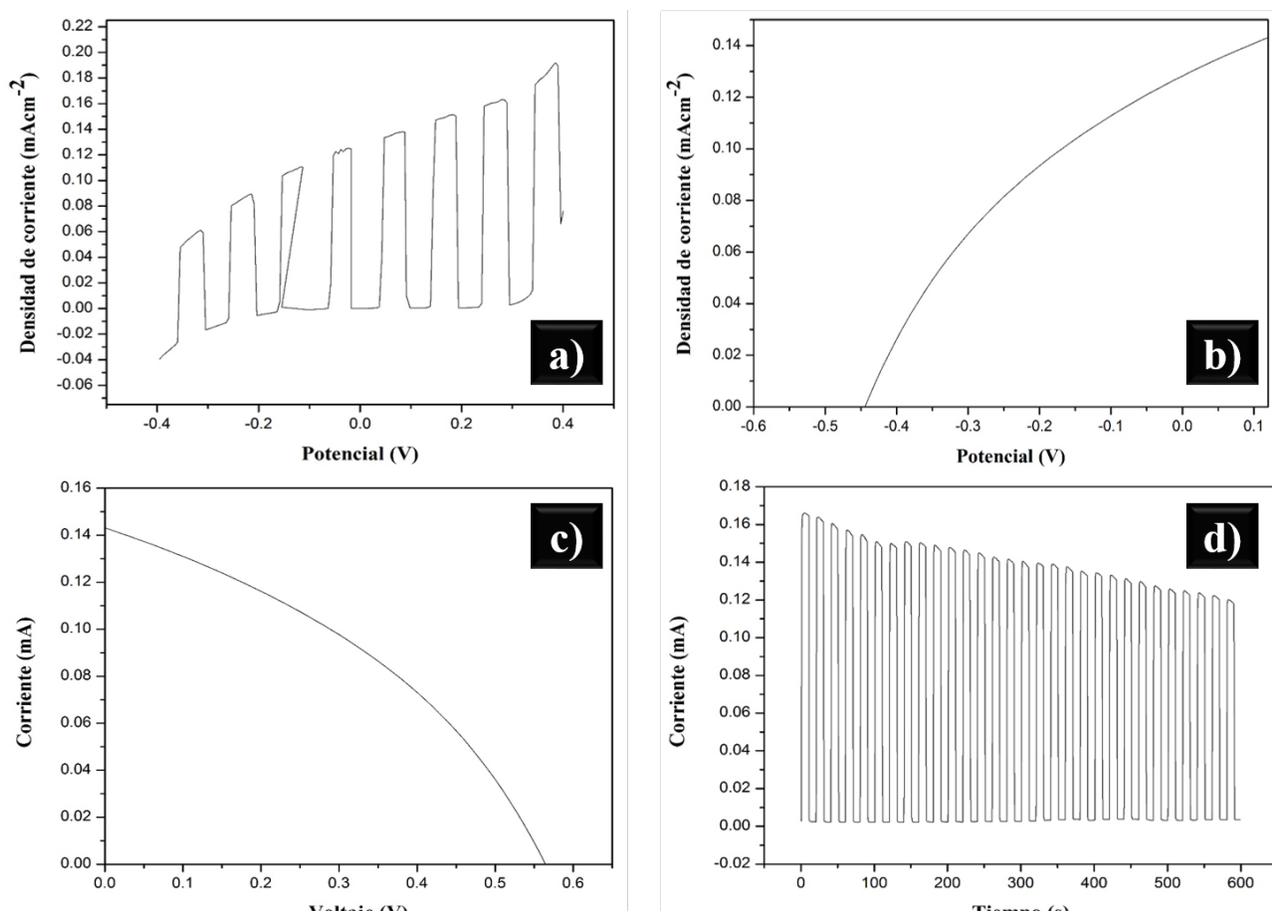


Figura 39. Fotoánodo M2 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.

Partiendo de las curvas de densidad de corriente/potencial se obtuvieron las curvas JV de los 3 fotoánodos monocapa (Tabla 5). De la curva JV del fotoánodo M1 (Figura 38(c)) se obtuvo un FF de 42% y η igual a 3.6%. Para el fotoánodo M2 (Figura 39(c)) se obtuvo un FF de 34% y η igual a 6%. Para el fotoánodo M3 (Figura 40(c)) se obtuvo un FF de 72% y η igual a 7.5%.

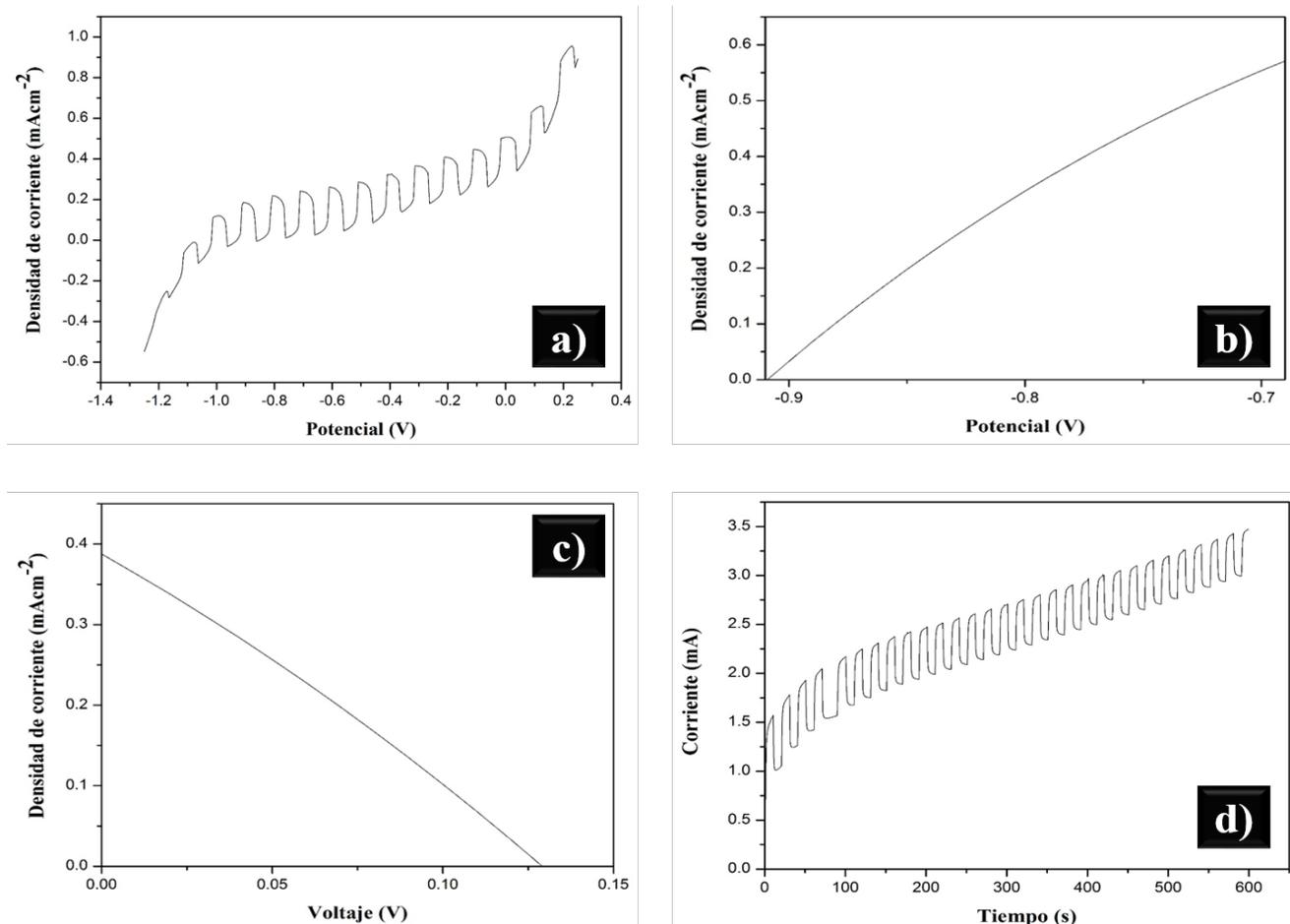


Figura 40. Fotoánodo M3 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.

6.4.2 Fotoánodos multicapa

Los fotoánodos multicapa con ZnO y TiO₂ son el M4, M5, M6 y M7. El fotoánodo M4 (Figura 41(a)) cuenta con 15 ciclos de depósito de ZnO sobre TiO₂ al igual que el fotoánodo M6, debido a lo cual se aumentó la eficiencia de conversión respecto al fotoánodo de control M1 (Figura 38(a)). Sin embargo, al emplear PEG 6000 como surfactante en el fotoánodo M4, se incrementó la porosidad y por ende los sitios para el atrapamiento de cargas. Dando como resultado la disminución de la fotocorriente. Al aumentar el número de ciclos de depósito de ZnO en el fotoánodo M5 (Figura 42(a)) y en el fotoánodo M7 (Figura 44(a)), variando únicamente el surfactante, se obtuvo como resultado la disminución drástica en el desempeño del fotoánodo en ambos casos. Este efecto es atribuido al aumento del grosor de la película de ZnO conforme se



incrementa el número de ciclos de depósito [73] [108]. Lo anterior impide el contacto directo del electrolito y del sensibilizador con el TiO_2 , ya que se deposita una película compacta. Situación que disminuye la conducción electrónica de un semiconductor a otro hasta poder fluir por el circuito exterior, ocasionando fenómenos de atrapamiento de carga y recombinaciones.

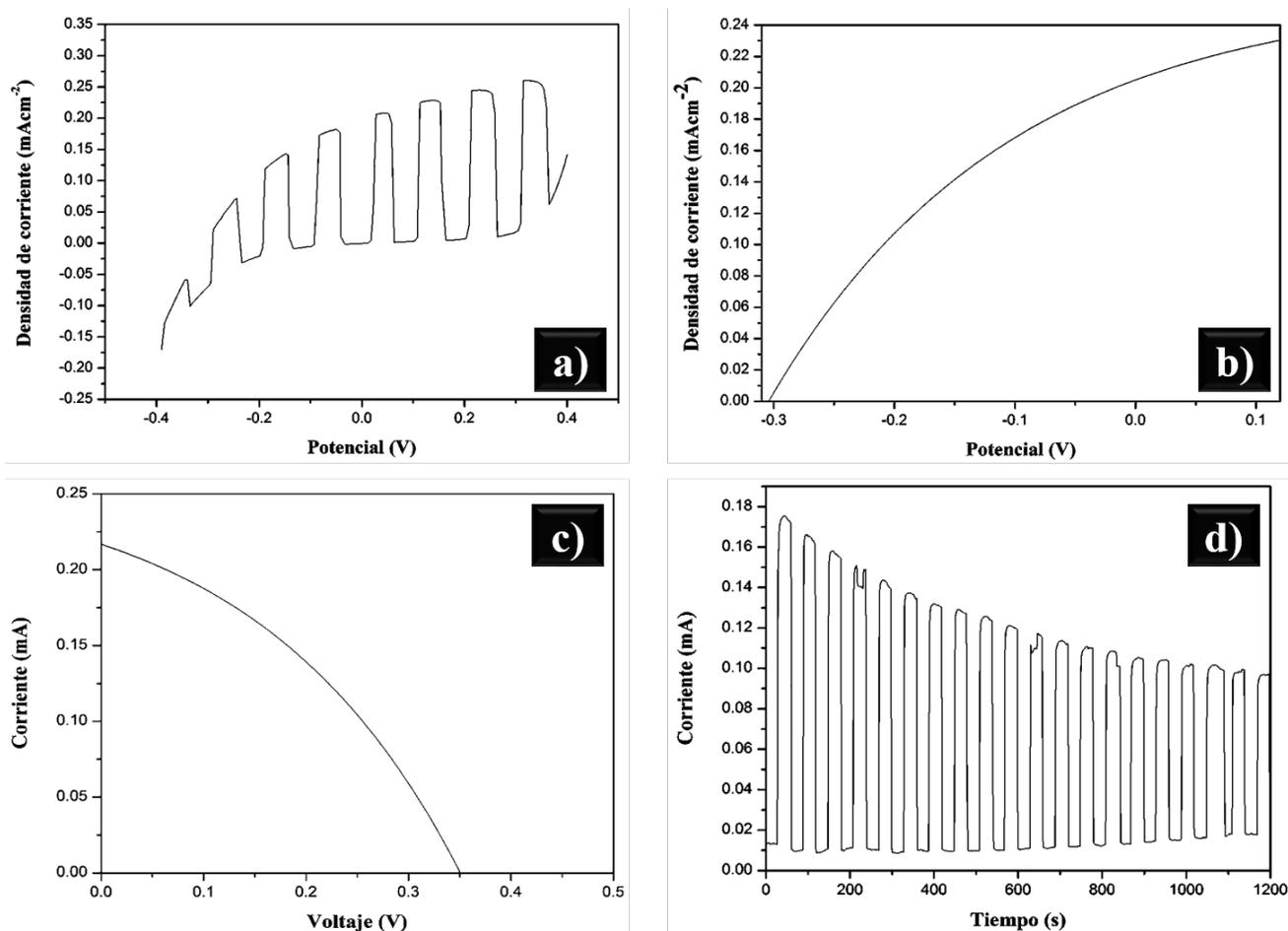


Figura 41. Fotoánodo M4 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.

Para analizar el comportamiento de la fotocorriente en un lapso de tiempo establecido (600 s) se realizaron análisis de cronoamperometría. En el caso del fotoánodo M4 (Figura 41(d)) la fotocorriente disminuyó 31%. En el fotoánodo M5 (Figura 42(d)) disminuyó 28%. En el fotoánodo M6 (Figura 43(d)) disminuyó 29% y en el fotoánodo M7 (Figura 44(d)) disminuyó 20%. De lo anterior se puede inferir que a mayor número de ciclos de ZnO sobre TiO_2 , mayor es la protección que este le brinda; es decir, actúa como capa de pasivación para evitar la fotocorrosión y favorecer la estabilidad de la fotocorriente [109, 110].

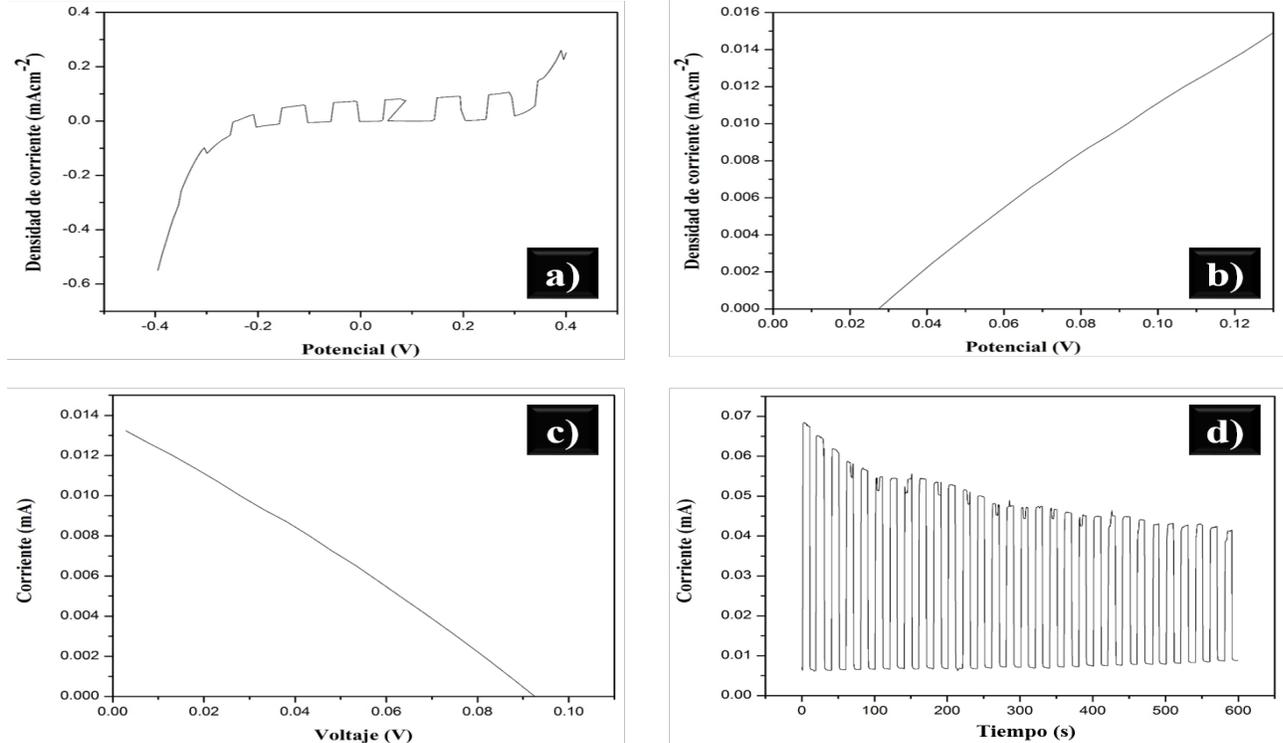


Figura 42. Fotoánodo M5 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.

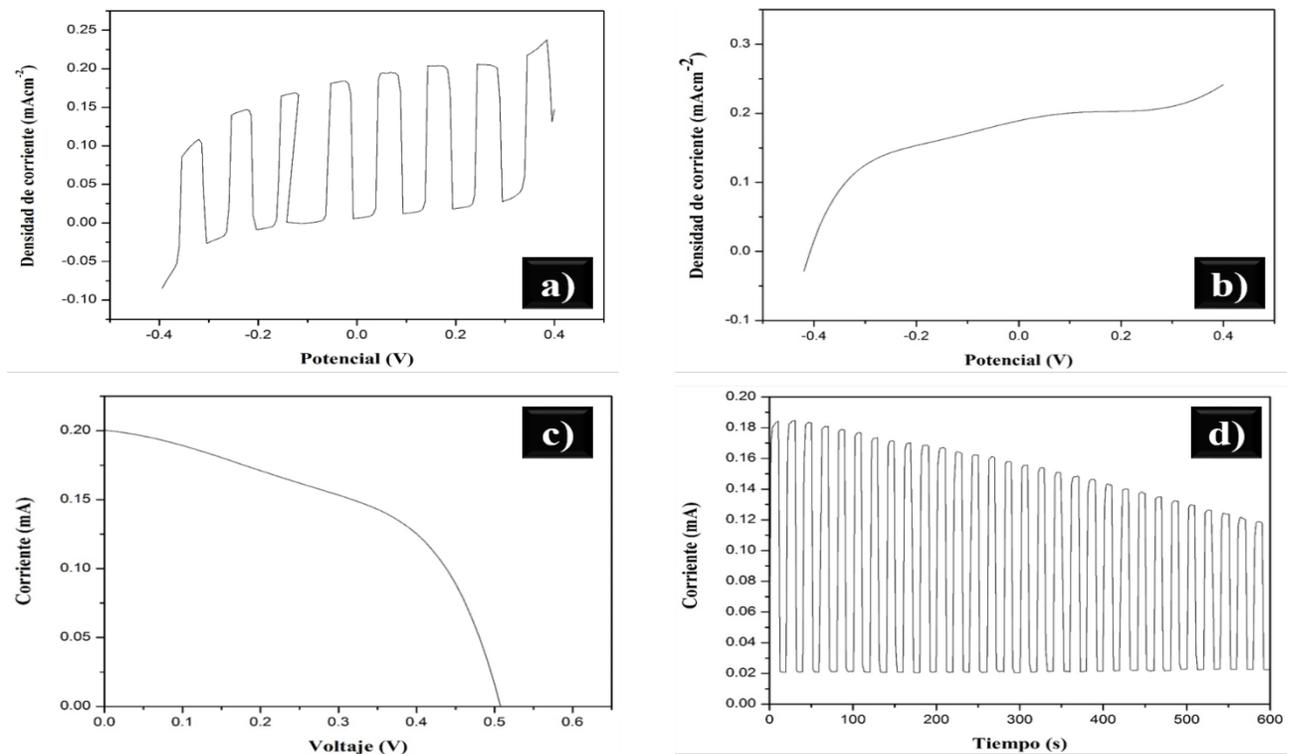


Figura 43. Fotoánodo M6 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.

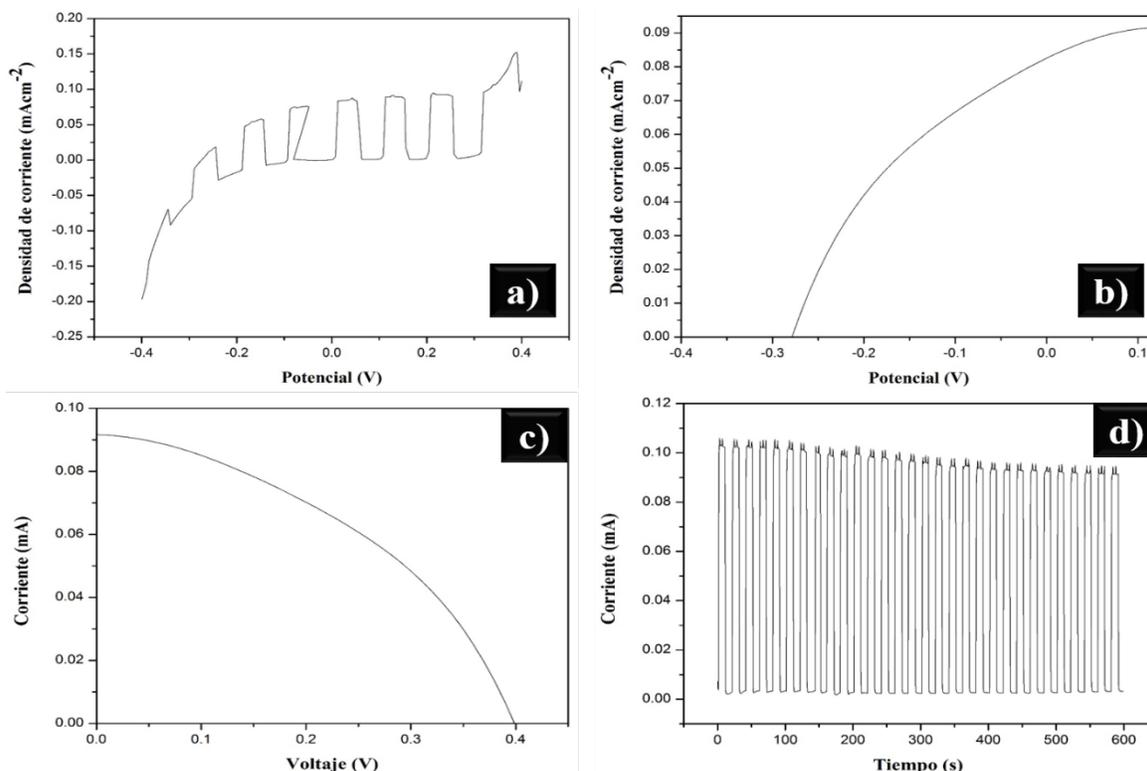


Figura 44. Fotoánodo M7 a) Voltamperograma, b) Curva de potencial, c) Curva J-V y d) Cronoamperograma.

Partiendo de las curvas de densidad de corriente/potencial se obtuvieron las curvas JV de los 4 fotoánodos multicapa (Tabla 5). Para el fotoánodo M4 (Figura 41(c)) se obtuvo un FF de 39% y η igual a 6%. Para el M5 (Figura 42(c)) se obtuvo un FF de 29% y η igual a 0.07%. Para el M6 (Figura 43(c)) se obtuvo un FF de 54% y η igual a 11%; y, finalmente, para el M7 (Figura 44(c)) se obtuvo un FF de 42% y η igual a 3%. De lo anterior se destaca la máxima eficiencia de conversión obtenida con el fotoánodo M6, mismo que es comparable a las eficiencias obtenidas comercialmente.

Tabla 5. Parámetros representativos de desempeño fotoelectroquímico.

Fotoánodo	Jsc (mAcm ⁻²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
M1	0.115	0.37	42	3.6
M2	0.15	0.6	34	6
M3	0.4	0.13	72	7.5
M4	0.2	0.5	39	6
M5	0.091	0.4	29	0.07
M6	0.22	0.35	54	11
M7	0.0134	0.09	42	3



7. Conclusiones

A lo largo de la presente investigación que tuvo por objetivo el desarrollo y la evaluación de fotoánodos multicapa de TiO_2/ZnO para su uso en CSSTs se obtuvo lo siguiente:

- El uso de EDTA como agente quelante en el método Pechini modificado favoreció la obtención de NPs de TiO_2 de 11.99 ± 2.6 nm con fase anatasa pura. Logrando obtener la fase estable aún a 500°C .
- El método SILAR resultó ser un método adecuado para el depósito de ZnO sobre TiO_2 a bajas temperaturas, ya que se obtuvieron películas con morfología homogénea y distribución homogénea.
- El uso de PEG 6000 como surfactante produjo mayor cantidad de poros en las películas de TiO_2 . Este efecto produjo una disminución en la fotocorriente de la celda debido al contacto directo entre el FTO y el electrolito, favoreciendo la resistividad del fotoánodo.
- El Triton X-100 resultó ser mejor surfactante que el PEG 6000 para esta aplicación debido a que el tamaño de poro es el adecuado para ser llenado por el tinte N719 y por el electrolito triyoduro/yoduro.
- La sensibilización con CdS mediante el método SILAR resultó ser eficiente en un fotoánodo monocapa, de tal modo que la celda resultante alcanzó una eficiencia de conversión de 7.5%. Sin embargo, el análisis morfológico demostró que en lugar de decorar la superficie del TiO_2 , se formó una película compacta de CdS que favoreció la recombinación de cargas en el material.
- Se comprobó que el número de ciclos de depósito de ZnO sobre TiO_2 es un factor clave que incrementa o disminuye la eficiencia de la celda. En base a esto, la película con 30 ciclos de depósito de ZnO sobre TiO_2 disminuyó 20% su eficiencia de conversión, ya que el espesor de la película de ZnO no permitió una inyección de electrones eficiente entre ambos semiconductores.
- La película delgada con 15 ciclos de ZnO sobre TiO_2 favoreció el desempeño de la celda debido a que protege al TiO_2 de la fotocorrosión ya que es mejor conductor electrónico que el TiO_2 . Como consecuencia se logró un incremento de la eficiencia de conversión de la celda con un valor cercano al comercial ($\eta=11\%$), a pesar de tener una configuración de celda electroquímica.



8. Recomendaciones para trabajo a futuro

Las siguientes son áreas en las que se podría dar seguimiento al presente trabajo y en las que se puede trabajar para lograr CSSTs de mayores eficiencias:

- a) Variación de parámetros (i.e. molaridad, precursor metálico, ciclos) en el proceso de depósito de ZnO sobre las NPs de TiO₂.
- b) Variación de parámetros (i.e. molaridad, precursor metálico, ciclos) en los procesos de sensibilizado con CdS.
- c) Variación en la técnica de síntesis de NPs de TiO₂ en búsqueda de morfologías distintas (i.e. nanotubos) que permitan mejorar la transferencia electrónica entre los componentes de la CSSTs.

9. Referencias

- [1] J. González Velasco. Energías Renovables. Barcelona, 2^{da}.ed., Reverté, 2009.
- [2] B. Sorensen. Renewable-Series: A history of renewable energy technology. Energy Policy. 1 (1991) .
- [3] M. E. Ragoussi, T. Torres. New generation solar cells: concepts, trends and perspectives. Chem. Commun. 51 (2015) 3957-3972.
- [4] European Renewable Energy Council, "RE-thinking 2050," EREC, Belgium, 2010.
- [5] N. A. Ludin, M. A. M. Al-Alwani, M. Abu Bakar, K. Abd. Amir H. , S. Kamaruzzaman, A. K. Nor Shazlinah. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. Renew. Sust. Energ. Rev. 31 (2014) 386-396.
- [6] M. Grätzel. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 164 (2004) 3-14.



- [7] W. Hermes, D. Waldmann, M. Agari, K. Schierle-Arndt, P. Erk. Emerging Thin-Film Photovoltaic Technologies. *Chem. Ing. Tech.* 87 (2015) 376-389.
- [8] P. Malar, in: S.B.K. Moorthy (Ed), *Thin Film Structures in Energy, Ternary and quaternary semiconducting compounds thin film solar cells*, Springer. Suecia, 2015, pp. 85-96.
- [9] A. Dey, A. Singh, D. Das, P. K. Iyer, in: S.B.K. Moorthy (Ed), *Thin Film Structures in Energy, Organic semiconductors: A new future of nanodevices and applications*, Springer. Suecia, 2015, pp. 97-128.
- [10] Y. G. Gurevich, M. Meléndez Lira. *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*. Fondo de Cultura Económica. Ciudad de México, 2012.
- [11] A. Kumar , G. Richhariya, A. Sharma, in: A. Sharma and S.K. Kar (Eds), *Energy Sustainability Through Green Energy, Solar Photovoltaic Technology and Its Sustainability*, Springer. Bohopal, 2015, pp. 3-25.
- [12] J. Kennewell and A. McDonald, "Space Weather Services," Australian Government - Bureau of Meteorology, 23 Noviembre 2015. [Online]. Available: <http://www.sws.bom.gov.au/Educational/2/1/12>. [Accessed 23 Noviembre 2015].
- [13] A. J. Sangster, in: A. J. Sangster (Ed), *Electromagnetic Waves, Electromagnetic Foundations of Solar Radiation Collection*, Springer. Edinburg, 2014, pp. 27-50.
- [14] K. V. Shalimova, *Física de los semiconductores*, Mir. Madrid, 1975.
- [15] B. Sapoval, C. Hermann. *Physics of semiconductors*, Springer. Nueva York, 1995.
- [16] P. A. Tipler, G. Mosca. *Física para la ciencia y la tecnología*, Reverté. Barcelona, 2005.
- [17] J. Calderer Cardone. *Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos*, Ediciones UPC. Barcelona, 2003.
- [18] R. Sánchez Sosa, "Tesis de maestría: Preparación y caracterización de películas de TiO₂ sensibilizadas con CdS para aplicaciones en celdas solares," Instituto Politécnico Nacional (CICATA), Tamaulipas, 2014.



- [19] T. Wei, T. Dimopoulos. Dye-Sensitized Solar Cells: From Materials to Devices. *Int. J. Photoenergy*. 2013 (2013) 1-2
- [20] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 5848-5860.
- [21] A. Kay, M. Grätzel. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 44 (1996) 99-117.
- [22] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.* 177 (1998) 347-414.
- [23] G. Redmond, D. Fitzmaurice, M. Grätzel. Visible Light Sensitization by cis-Bis(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) of a Transparent Nanocrystalline ZnO Film Prepared by Sol-Gel Techniques. *Chem. Mater.* 6 (1994) 686-691.
- [24] P. Hoyer, H. Weller. Potential-Dependent Electron Injection in Nanoporous Colloidal ZnO Films. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14096-14100.
- [25] R. B. Peterson, C. L. Fields, B. A. Gregg. Epitaxial Chemical Deposition of ZnO Nanocolumns from NaOH Solutions. *Langmuir.* 20 (2004) 5114-5118.
- [26] L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S. E. Lindquist. Three-Dimensional Array of Highly Oriented Crystalline ZnO Microtubes. *Chem. Mater.* 13 (2001) 4395-4398.
- [27] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. *Adv. Mater.* 13 (2001) 113-116.
- [28] A. F. Kanta, A. Schrijnemakers, A. Decroly. Electrochemical characterisations of ZnO nanowires for dye-sensitised solar-cells. *Mater. Design.* 95 (2016) 481-485.
- [29] I. Salwani Mohmad, M. Natashah Norizan, M. K. F. Mohd Hanifah, I. A. Mohd Amin, M. Mohamad Shahimin. Fabrication and characterization of ZnO:In thin film as photoanode for DSSC using natural fruit dyes. *AIP Conf. Proc.* 1660 (2015) 1-8.



- [30] P. O'Brien, T. Saeed, J. Knowles. Speciation and the nature of ZnO thin films from chemical bath deposition. *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1135-1139.
- [31] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura. Self-Assembly of Zinc Oxide Thin Films Modified with Tetrasulfonated Metallophthalocyanines by One-Step Electrodeposition. *Chem. Mater.* 11 (1999) 2657-2667.
- [32] N. B. Kinding, W. E. Spicer. Band structure of cadmium sulfide - photoemission studies. *Phys. Rev.* 138 (1965) 561-576.
- [33] P. Caetano Ribeiro, A. C. Figueiredo de Melo da Costa, R. H. Goldschmidt Aliaga Kiminami, J. Marcos Sasaki, H. Lucena Lira. Synthesis of TiO₂ by the Pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. *Mat. Res.* 16 (2013) 468-472.
- [34] Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas, J. E. Rodríguez Páez. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. *Sup. Rev. LatinAm. Metal. Mater.* S1 (2009) 931-937.
- [35] A. M. More, J. L. Gunjekar, C. D. Lokhande, O. Shim Joo. Fabrication of hydrophobic surface of titanium dioxide films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6067-6072.
- [36] G. Howatt, R. Breckenridge, J. M. Brownlow. Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.* 30 (1947) 237-242.
- [37] G. N. Howatt. Method of producing high-dielectric high-insulation ceramic plates. US Patent 2582993, 1952.
- [38] M. A. Aegerter, M. Menning. *Sol-Gel Technologies for glass producers and users*, Springer Science + Business Media. New York, 2004.
- [39] G. Liang, J. Xu, W. Xu, X. Shen, H. Zhang, M. Yao. Dye-Sensitized nanocrystalline TiO₂ films based on Pechini sol-gel method using PEG with different molecular weights. *J. Optoelectron. Adv. M.* 12 (2010) 1758-1764.



- [40] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 48). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 24 (2016) 905-913.
- [41] T. Wei, T. Dimopoulos. *Dye-Sensitized Solar Cells: From Materials to Devices*. *Int. J. Photoenergy*. 2013 (2013) 1-2.
- [42] A. E. Becquerel. Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques. *C. R. Acad. Sci.* 9 (1839) 145-149.
- [43] W. West. First hundred years of spectral sensitization. *Proc. Vogel. Cent. Symp. Photogr. Sci. Eng.* 18 (1968) 35-48.
- [44] W. West. Proceedings of vogel centennial symposium. *Photogr. Sci. Eng.* 18 (1974) 18-35.
- [45] H. Gerischer, H. Tributsch. Electrochemische Untersuchungen zur spectraleu sensibilisierung von ZnO-Einkristallen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 72 (1968) 437-445.
- [46] K. Hauffe, H. J. Danzmann, H. Push, J. Range, H. Volz. New experiments on the sensitization of zinc oxide by means of the electrochemical cell technique. *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 993-999.
- [47] V. A. Myamlin, Y. V. Pleskov. The electrochemistry of semiconductors. *Russ. Chem. Rev.* 32 (1963) 208-218.
- [48] M. Calvin. Solar Energy By Photosynthesis: Are We Able to Raise Enough Cane To Get It?. *Kagaku To Seibutsu*. 12 (1974) 481-498.
- [49] M. T. Spitler, M. Calvin. Electron transfer at sensitized TiO₂ electrodes. *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4294-4305.
- [50] B. O'Regan, M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 353 (1991) 737-740.
- [51] H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel. Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Appl. Energ.* 115 (2014) 216-225.



- [52] A. Hagfeldt, M. Grätzel. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* 95 (1995) 46-68.
- [53] A. Hagfeldt, M. Grätzel. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269-277.
- [54] C. Chen, M. Wang, J. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J. D. Decoppet, J. Tsai, C. Grätzel, C. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells. *ACS Nano.* 3 (2009) 3103-3109.
- [55] M. Grätzel. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 365 (2007) 993-1005.
- [56] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Sol. Energy.* 85 (2011) 1172-1178.
- [57] A. Sambandam. Recent improvements and arising challenges in dye-sensitized solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 (2007) 843-846.
- [58] C.L. Wang, J.Y. Liao, H. Chung. Carbonized eggshell membranes as a natural and abundant counter electrode for efficient dye-sensitized solar cells. *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1-4.
- [59] M. R. Narayan. Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 208-215.
- [60] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, Y. Huang. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure Appl. Chem.* 80 (2008) 2241-2258.
- [61] M. Wang, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel. Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9394-9405.
- [62] R. F. Mansa, A. R. A. Yugis, K. S. Liow, S. T. L. Chai, M. C. Ung, J. Dayou, C. S. Sipaut in: P. Ravindra, A. Bono, C. Chu (Eds), *Developments in sustainable chemical and bioprocess technology, A brief review on photoanode, electrolyte, and photocathode*



- materials for dye-sensitized solar cell based on natural dye photosensitizers, Springer. New York, 2013, pp. 313-319.
- [63] B. Basheer , D. Mathew, B. K. George, C. P. Reghunadhan Nair. An overview on the spectrum of sensitizers: The heart of Dye Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy.* 108 (2014) 479-507.
- [64] L. Zhang, J. M. Cole. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 3427-3455.
- [65] N. Vlachopoulos, P. Liska, J. Augustynski, M. Grätzel. Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films. *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1216-1220.
- [66] D. Wei. Dye sensitized solar cells. *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 1103-1113.
- [67] G. Zhu, L. Pan, T. Xu, Q. Zhao, Z. Sun. Cascade structure of TiO₂/ZnO/CdS film for quantum dot sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7814-7818.
- [68] A. Luque, S. Hegedus. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley. Inglaterra, 2013.
- [69] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science.* 334 (2011) 629-634.
- [70] S. Ito, P. Chen, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, P. Péchy, M. Grätzel. Fabrication of screen-printing pastes from TiO₂ powders for dye-sensitised solar cells. *Prog. Photovoltaics. Res. Appl.* 15 (2007) 603-612.
- [71] H. Minoura, T. Yoshida. Electrodeposition of ZnO/Dye hybrid thin films for dye-sensitized solar cells. *Electrochem. Tokyo.* 76 (2008) 109-117.



- [72] K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt. A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 73 (2002) 51-58.
- [73] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo. Comparison of dye-sensitized ZnO and TiO₂ solar cells: Studies of charge transport and carrier lifetime. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 1035-1041.
- [74] K. Ji-Hong, Y. In-Hyung. Growth of ZnO nanowire arrays on Ga-doped ZnO transparent conductive layers. *Ceram. Int.* 41 (2015) 10227-10231.
- [75] S. Sghaye Polkoo, E. Saievar-Iranizad, E. Bayatloo. Fine designing 3-dimensional ZnO nanowalls with TiO₂ nanoparticles for DSSC application. *Appl. Phys. A.* 119 (2015) 1269-1276.
- [76] M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 4 (2003) 145-153.
- [77] A. Taleb, F. Mesguich, A. Hérisan, C. Colbeau-Justin, X. Yanpeng, P. Dubot. Optimized TiO₂ nanoparticles packing for DSSC photovoltaic applications. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 148 (2016) 52-59.
- [78] D. Jyoti, D. Mohan, A. Singh, D. Singh Ahlawat. A Critical Review on Mesoporous Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Sci. Forum.* 771 (2014) 53-69.
- [79] B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee. The renaissance of dye-sensitized solar cells. *Nat. Photonics.* 6 (2012) 162-169.
- [80] Commodity Online India Limited, "Commodity Online," Commodity Online India Limited, 2012. [Online]. Available: [http://www.commodityonline.com/news/dsc-photovoltaics-market-to-reach-\\$12-bn-in-2020-nanomarkets.html](http://www.commodityonline.com/news/dsc-photovoltaics-market-to-reach-$12-bn-in-2020-nanomarkets.html). [Accessed 10 Agosto 2015].
- [81] G. Liu, X. Yan, Z. Chen, X. Wang, W. Lianzhou, L. Gao Qing, C. Hui-Ming. Synthesis of rutile–anatase core–shell structured TiO₂ for photocatalysis. *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6590-6586.



- [82] R. Shirley, M. Kraft, O. R. Inderwildi. Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from ab initio calculations. *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 075111-075119.
- [83] C. O. Sreekala, I. Jinchu, K. S. Sreelatha, Y. Janu, N. Prasad, K. Manish, A. K. Sath, M. S. Roy. Influence of solvents and surface treatment on photovoltaic response of DSSC based on natural curcumin dye. *IEEE J. Photovolt.* 2 (2012) 312-319.
- [84] X. Y. Bin, C. X. Ming, W. Y. Jun. Preparation of BaTi₄O₉ ceramic powders via ethylenediaminetetraacetic acid precursor. *Mater. Lett.* 44 (2000) 370-373.
- [85] A. Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Páez. Usó de métodos químicos en la obtención de SnO₂ empleado como sensor de gases. *Revista Acad. Colomb. Ci. Exact.* 31 (2007) 405-413.
- [86] K. Porkodi, S. D. Arokiamary. Synthesis and spectroscopic characterization of nanoestructured anatase titania: A photocatalyst. *Mater. Charac.* 58 (2007) 495-501.
- [87] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, K. Sopian. Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 4871-4888.
- [88] A. E. Martell, R. J. Montekaitis, A. R. Fried, J. S. Wilson, D. T. MacMillan. Thermal Decomposition of EDTA, NTA, and Nitrilotrimethylphosphonic Acid in Aqueous Solution. *Can. J. Chem.* 53 (1975) 3471-3476.
- [89] M. A. Vargas, Y. Franco, Y. Ochoa, Y. Ortigón, J. E. Rodríguez Páez. TiO₂ sintetizado por el método de precursores polimérico (Pechini): estructura de la resina intermedia. *Bol. Soc. Esp. Cerám.* V. 50 (2011) 267-272.
- [90] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, in: S. Kiselica (Ed), *Complexation Reactions and Titrations, Fundamentals of Analytical Chemistry*, Cengage Learning. Nueva York, 2004, pp. 400-440.



- [91] M. A. Vargas Urbano, Y. H. Ochoa Muñoz, F. Y. Ortegón, P. Mosquera, J. E. Rodríguez Páez, R. J. Camargo Amado. Nanoparticles of TiO₂, anatase phase, synthesized by chemical methods. *Ingeniería y Desarrollo*. 29 (2011) 186-201.
- [92] K. Porkodi, S. D. Arokiamary. Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst. *Mater. Charac.* 58 (2007) 495-501.
- [93] D. Bersani, G. Antonioli, P. P. Lottici, T. Lopez. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route. *J. Non-Cryst. Solids*. 232-234 (1998) 175-181.
- [94] T. Ohsaka. Temperature Dependence of the Raman spectrum in Anatase TiO₂. *J. Phys. Soc. Jpn.* 48 (1980) 1661-1668.
- [95] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki. Raman Spectrum of Anatase, TiO₂. *J. Raman Spectrosc.* 7 (1978) 321-324.
- [96] D. Bersani, P. P. Lottice, X.-Z. Ding. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 73-75.
- [97] X. D. Gao, X. M. Li, W. D. Yu. Synthesis and optical properties of ZnO nanoclusters porous films deposited by modified SILAR method. *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004) 275-281.
- [98] X. D. Gao, X. M. Li, W. D. Yu. Structural and morphological evolution of ZnO clusters film prepared by the ultrasonic irradiation assisted solution route. *Thin Solid Films*. 484 (2005) 160-164.
- [99] N. Soundaram, R. Chandramohan, S. Valanarasu, R. Thomas, A. Kathalingam. Studies on SILAR deposited Cu₂O and ZnO films for solar cell applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 5030-5036.
- [100] A. Jiménez-González, R. Suárez-Parra. Effect of heat treatment on the properties of ZnO thin films prepared by successive ion layer adsorption and reaction (SILAR). *J. Cryst. Growth*. 167 (1996) 649-655.



- [101] S. Lindroos, M. Leskelä. Growth of zinc peroxide (ZnO_2) and zinc oxide (ZnO) thinfilms by the successive ionic layer adsorption and reaction -SILAR- technique. *Int. J. Inorg. Mater.* 2 (2000) 197-201.
- [102] A. Raidou, K. Morocco, M. Lharch. Effect of substrate on ZnO thin films grown by SILAR method in 2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), Ouarzazate, 2014.
- [103] S. B. Jambure, S. J. Patil, A. R. Deshpande, C. D. Lokhande. A comparative study of physico-chemical properties of CBD and SILAR grown ZnO thin films. *Mater. Res. Bull.* 49 (2014) 420-425.
- [104] S. C. T. Lau, J. Dayou, C. S. Sipaut, R. F. Mansa. Development in photoanode materials for high efficiency dye sensitized solar cells. *Int. J. Renew. Energy Res.* 4 (2014) 665-674.
- [105] P. Zhang, Z. Hu, Y. Wang, Y. Qin, X. W. Sun, W. Li, J. Wang. Enhanced photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells based on ultrathin 2D TiO_2 nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* 368 (2016) 403-408.
- [106] D. K. Hwang, B. Lee, D. H. Kim. Efficiency enhancement in solid dye-sensitized solar cell by three-dimensional photonic crystal. *RSC Adv.* 3 (2013) 3017-3023.
- [107] T. H. Tsai, S. C. Chiou, S. M. Chen. Enhancement of dye-sensitized solar cells by using graphene- TiO_2 composites as photoelectrochemical working electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3333-3343.
- [108] P. S. Kumar, A. D. Raj, D. Mangalaraj, D. Nataraj. Growth and characterization of ZnO nanostructured thin films by a two step chemical method. *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2382-2387.
- [109] S. Wu, H. Hang, Q. Tai, J. Zhang, B. L. Chen, S. Xu, C. Zhou, Y. Yang, H. Hu, X. Z. Zhao. Improvement in dye-sensitized solar cells with a ZnO -coated TiO_2 electrode by rf magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 122106.



- [110] R. Seung-Jae , R. S. Mane, S. K. Min, W. J. Lee, C. D. Lokhande, S. H. Han. Achievement of 4.51% conversion efficiency using ZnO recombination barrier layer in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 253512.
- [111] M. Kakihana. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. J. Sol-Gel Sci. Technol. 6 (1996) 7-55.
- [112] C. Vargas-Hernández, F. N. Jiménez-García, J. F. Jurado. Películas de ZnO impurificadas con Mn usando la técnica SILAR. Sup. Rev. LatinAm. Metal. Mat. S1 (2009) 501-506.

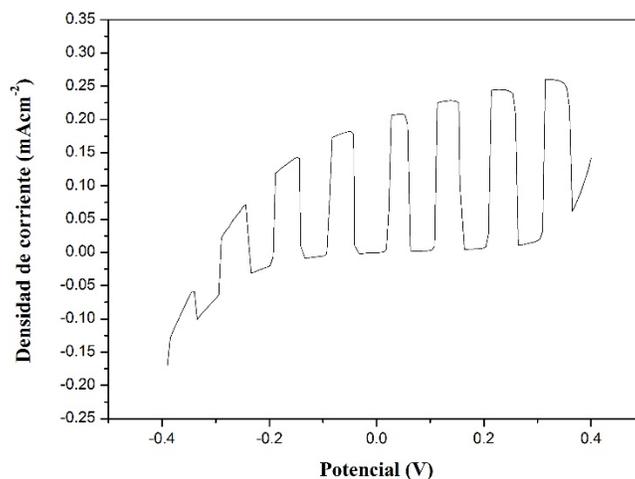


ANEXO A: Obtención de curva J-V a partir de voltamperogramas

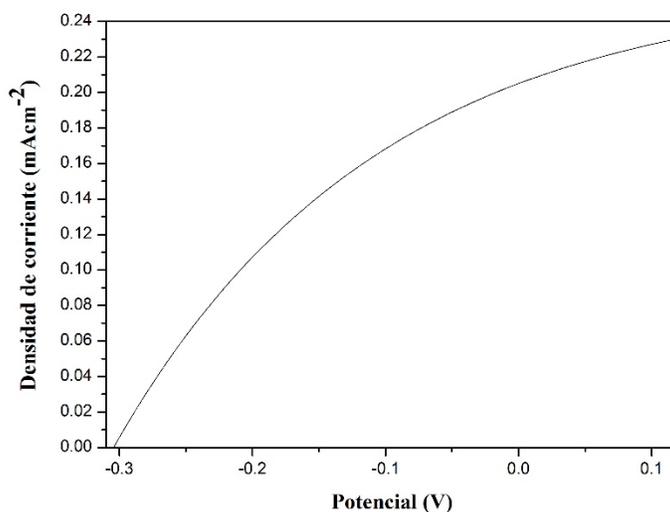


Una vez que se ha ensamblado la celda electroquímica, con el electrodo de trabajo a evaluar, se mide el valor de V_{rest} , mismo que hace referencia al valor del voltaje en circuito abierto cuando no se ha corrido ninguna prueba electroquímica.

Se realiza la prueba de voltamperometría cíclica y se obtiene el voltamperograma. Una vez obtenidos los datos, estos se grafican en algún programa que permita el procesamiento de datos, es este caso Origin Pro 8.



Se obtiene el valor de V_{oc} , a partir de la gráfica, en el cruce de la curva con el valor de corriente igual a 0. Posteriormente se elige una ventana de potencial entre los valores de V_{oc} y V_{rest} . Una vez seleccionado el intervalo de potencial a trabajar, se define la escala de corriente de 0 al valor máximo de corriente (J_{max}) para dicho intervalo. Así se obtiene la curva corriente – potencial (en referencia al electrodo de Ag/AgCl)





Posteriormente se utilizan los valores del intervalo de potencial y los de densidad de corriente para hacer una curva nueva. A los valores de potencial se les resta el valor de V_{rest} y se multiplica por -1, obteniendo así los valores de voltaje (V). En el caso de los valores de densidad de corriente, estos se multiplican por el área del electrodo de trabajo que se haya empleado y se obtienen los valores de corriente (J). Ambos pares de datos se grafican y se obtiene finalmente la curva J-V. A partir de la cual es posible determinar la eficiencia de conversión de la celda.

