

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

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Aplicación de tintes orgánicos en celdas solares sensibilizadas
por colorante basadas en óxido de zinc (ZnO) usando complejos
de iodo, cobalto y cobre como par redox”**

TESIS

Que presenta

M. en C. Carlos Antonio González Flores

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. Gerko Oskam

Mérida, Yucatán, México

Febrero de 2024

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por el apoyo económico recibido durante mi formación académica.

Le agradezco al Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Mérida por permitirme el uso de sus instalaciones para mi trabajo de investigación de tesis de doctorado.

Gracias a mis padres y hermanas por el apoyo, cariño y confianza que me brindaron durante esta etapa de mi vida.

Gracias al Dr. Gerko Oskam, por permitirme trabajar en su grupo de investigación, por su confianza, consejos y enseñanzas durante todo el tiempo que realicé el doctorado.

Gracias al Dr. Rubén Medina, Dr. José Méndez e Ing. Saúl Díaz de la Facultad de Ingeniería de la UADY por brindar las facilidades para el uso del simulador solar.

Gracias al Dr. Demadrille y colaboradores del INAC, Grenoble, Francia por proporcionarme los tintes orgánicos utilizados en este trabajo. Al igual al Dr. Juan Anta y colaboradores de la Universidad Pablo de Olavide, Sevilla, España por su colaboración en los estudios de Impedancia Electroquímica.

Agradezco al M.C Daniel Aguilar por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas de rayos X.

Agradezco a Dora Huerta y Víctor Rejón por su apoyo en la obtención de las imágenes SEM.

Gracias a mis compañeros de laboratorio por apoyarme y animarme en la realización de este trabajo de tesis.

Gracias a todos mis compañeros y amigos, por acompañarme durante todo el doctorado y en la vida personal.

RESUMEN

En esta tesis se reportan los resultados de estudios de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSCs) basadas en óxido de zinc (ZnO) y estanato de zinc (ZTO). Estos dispositivos tienen la ventaja de ser más baratos y fáciles de preparar que las celdas solares de silicio. Además, son transparentes y pueden tener diferentes colores, por lo que las hace muy atractivas para integrarse en edificios como ventanas. Por otro lado, su desempeño a baja intensidad luminosa las hace muy prometedor para la aplicación en interiores, por ejemplo, en combinación con IoT (*Internet-of-Things*). En los últimos años importantes avances han sido publicados reportando DSSCs con una eficiencia superior al 15% en 1 sol y 38% bajo luz típico de interiores (1000 lux), ilustrando el interés continuado de la comunidad en la tecnología.

Se evalúa la eficiencia de las celdas solares basadas en nanopartículas de ZnO y ZTO preparadas mediante una síntesis solvotermal asistida por microondas, utilizando tres tintes orgánicos basados en benzothiadiazole: YKP-88, YKP-137 y MG-207. Además, se estudia el desempeño usando soluciones electrolíticas alternativas con tres diferentes pares redox: I^-/I_3^- , $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ y $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$. La mejor eficiencia de una celda basada en ZnO se logró con la combinación tinte-par redox YKP-88 y $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ alcanzando 5% para la mejor celda. La espectroscopía de impedancia electroquímica destaca la influencia del tinte y el par redox en la cinética de recombinación y regeneración de la celda. Se muestra que estos aspectos, combinado con los efectos de la interacción del par redox con la superficie del ZnO, determinan el rendimiento de la celda solar. Por otra parte, se fabricaron celdas solares basadas en ZTO con el tinte orgánico YKP-88 y la solución electrolítica I^-/I_3^- obteniendo una eficiencia de 0.012%.

Se reporta también el escalamiento de la tecnología, demostrando mini-módulos basados en los mejores sistemas, que alcanzan una eficiencia del 1.5% en un área activa de 23.8 cm². Estos resultados indican que la DSSC se acerca a una viabilidad tecnológica en aplicaciones específicas.

ABSTRACT

In this thesis the results of studies of dye-sensitized solar cells (DSSC) based on zinc oxide (ZnO) and zinc stannate (ZTO) are reported. These devices hold the promise of being cheaper and easier to prepare than the silicon solar cells. In addition, they are transparent and can have different colors, which makes them very attractive to integrate into buildings as windows. On the other hand, their performance at low light intensity makes them very promising for indoor application; for example, in combination with IoT (Internet of Things). In recent years, DSSCs have been studied and results have been published with an efficiency greater than 15% in 1 sun and 38% under typical indoor light (1000 lux), illustrating the community's continued interest in the technology.

The efficiency of solar cells based on ZnO and ZTO nanoparticle prepared by microwave-assisted solvothermal synthesis is evaluated, using three organic dyes based on benzothiadiazole: YKP-88, YKP-137 and MG-207. Furthermore, the performance is studied using alternative electrolyte solutions with three different redox couples: I/I_3^- , $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ and $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$ reaching 5% for the best cell. Electrochemical impedance spectroscopy highlights the influence of dye and redox couple on the recombination and regeneration of the cell. It is shown that these aspects, combined with the effects of the interaction of the redox couple with the ZnO surface, determine the performance of the solar cell. On the other hand, solar cells based on ZTO were fabricated with the organic dye YKP-88 and the electrolytic solution I/I_3^- obtaining an efficiency of 0.012%.

The scaling of the technology is also reported, demonstrating mini-modules based on the best systems, which reach an efficiency of 1.5% in an active area of 23.8 cm². These results indicate that DSSC is approaching technological feasibility in specific applications.

ÍNDICE

RESUMEN	v
ABSTRACT	vii
INTRODUCCIÓN	xi
OBJETIVOS	1
Objetivos generales.....	1
Objetivos específicos.....	1
Capítulo 1: Celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC)	3
1.1 Estructura y funcionamiento de las DSSC	3
1.2 Componentes de la celda solar sensibilizada con tinte	6
<i>Tintes D-π-A</i>	6
<i>Capa mesoporosa nanoestructurada de ZnO</i>	9
<i>Solución electrolítica</i>	9
<i>Contraelectrodo</i>	10
Capítulo 2: Métodos experimentales	11
2.1 Difracción de rayos X	11
2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	12
2.3 Voltametría cíclica	13
2.4 Curva corriente - voltaje	14
2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	15
2.6 Espectroscopía de fotovoltaje modulada en intensidad (IMVS)	20
Capítulo 3: Síntesis de nanopartículas de ZnO y ZTO	22
3.1 Síntesis de nano partículas de óxido de zinc.....	22
3.2 Preparación de la pasta de ZnO	24
3.3 Síntesis de nano partículas de estannato de zinc	24
3.4 Preparación de la pasta de ZTO	27
Capítulo 4: Caracterización de los tintes orgánicos y los pares redox.	28
4.1 Propiedades electroquímicas de los tintes orgánicos: YKP-88, YKP-137 y MG- 206.....	28
4.2 Propiedades electroquímicas de los pares redox: I^-/I_3^- , $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ y $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$	29
4.3 Medición UV-Vis y desorción de tinte	31

Capítulo 5: Fabricación y caracterización de DSSC basadas en ZnO y ZTO.....	33
5.1 Fabricación y caracterización de DSSC basadas en ZnO.....	33
5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de las celdas basadas en ZnO.	39
5.3 Fabricación y caracterización de DSSC basadas en estannato de zinc.	48
Capítulo 6: Escalamiento a mini-módulos.....	51
6.1 Mini-módulos basados en ZnO conectados en paralelo	51
6.2 Mini-módulos basados en ZnO conectados en serie	55
CONCLUSIONES	56
Bibliografía.....	59

INTRODUCCIÓN

La energía fotovoltaica ofrece una alternativa limpia y renovable a las fuentes de electricidad de origen fósil, ésta continuará aumentando su participación en la producción mundial de electricidad debido a las crecientes preocupaciones sobre el calentamiento global y la contaminación ambiental ^[1].

El desarrollo de celdas solares incluye tres generaciones: celdas solares de primera, segunda y tercera generación. Las celdas solares de primera generación se basaron en celdas de silicio monocristalino y policristalino, estas celdas se emplean en 95% de la producción comercial de paneles fotovoltaicos y se encuentran en los sistemas diseñados para el autoconsumo. La segunda generación se enfoca en el uso de películas delgadas para usar mucho menos material, así ahorrando en costo de materiales; los ejemplos más conocidos utilizan CdTe y CIGS, que llevan 5% del mercado. Las celdas solares de tercera generación, como las celdas solares de perovskita orgánicas/inorgánicas, las celdas solares de puntos cuánticos y las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs), todavía están en proceso de investigación y desarrollo para alcanzar la comercialización. Entre las celdas solares de tercera generación, la DSSC ha ganado una atención significativa en la actualidad, debido a sus ventajas tales como la posibilidad de un costo bajo de producción, la utilización de materiales abundantes, económicos y no tóxicos. Además, puede ser atractivo para muchas aplicaciones ya que encajan en sistemas transparentes, foto crómicos, flexibles y en donde la iluminación sea baja. Por ejemplo, la DSSC se puede aplicar en sistemas fotovoltaicos integrados en edificios “BIPV” (*Building Integrated Photovoltaics*), cumpliendo una doble función; como material envolvente de construcción sobre el edificio convencional y como un sistema generador de energía. Los sistemas BIPV pueden generar un ahorro en materiales y costos de la energía eléctrica, reduciendo el uso de combustibles fósiles y emisiones de gases que atacan la capa de ozono, y a su vez añadiendo diseños arquitectónicos innovadores en el edificio.

Existen factores que limitan el rendimiento de una DSSC, y se han realizado importantes investigaciones para optimizar cada componente de la celda solar, como el diseño de nuevos fotoelectrodos, tintes más eficientes y diferentes electrolitos, lo que han dado como resultado

un mejor conocimiento y comprensión de los factores que determinan el rendimiento de las celdas solares. Uno de los componentes esenciales de la DSSC es la capa de transporte de electrones que consiste en una película mesoporosa y nanoestructurada de un óxido metálico semiconductor cuya función es adsorber el colorante que se encarga de la captación de luz.

Actualmente, la investigación relacionada con la fabricación de DSSC principalmente se centra en explorar tintes novedosos y pares redox alternativos. Los tintes totalmente orgánicos tienen un alto coeficiente de absorción, un bajo costo de producción y permite cambiar el espectro de absorción y los niveles de energía HOMO/LUMO mediante la incorporación de diferentes grupos donadores y aceptores de electrones. Se han logrado eficiencias de celdas solares superiores al 10% utilizando tintes puramente orgánicos^[2,3]. También se han propuesto varias pares redox, como los complejos de coordinación de cobalto y cobre, para reemplazar a los pares redox de yoduro. Las ventajas más importantes incluyen una menor absorción, una naturaleza menos corrosiva, una volatilidad moderada y relacionado con su potencial de equilibrio los pares alternativos proveen una oportunidad de aumentar el voltaje, sin disminuir significativamente la corriente.

Para condiciones de iluminación interior, las mejores eficiencias se han obtenido con pares redox basados en complejos de coordinación de Cu^[4], y cambiar el par redox también brinda la oportunidad de reemplazar el catalizador de Pt que generalmente se deposita sobre el contraelectrodo para acelerar la reacción de reducción del tri-yoduro. Se han propuesto alternativas como los polímeros conductores^[5-7], con ventajas en términos de costo, flexibilidad y transparencia.

La gran mayoría de estos nuevos sistemas se han desarrollado utilizando TiO₂ como material transportador de electrones. Una alternativa interesante es el ZnO, que tiene una banda prohibida (3,3 eV) y una posición del borde de la banda de conducción similar a la del TiO₂, pero este óxido metálico se caracteriza por tener mejores propiedades de transporte electrónico con una movilidad electrónica de 2 a 3 órdenes de magnitud mayor^[8]. Una ventaja atractiva del ZnO es la gran variedad de métodos simples de síntesis y la gran diversidad de morfologías nanoestructuradas que se pueden obtener, como nanopartículas, nanotubos, nanoesferas y nanocables. Sin embargo, la eficiencia récord para las DSSC basadas en ZnO sigue siendo significativamente menor, el récord actual es del 8,2%^[9].

Muchos factores influyen en el rendimiento de la celda solar, incluida la incompatibilidad del ZnO con muchos de los tintes originalmente optimizados para TiO₂, específicamente los complejos de coordinación a base de rutenio que dan como resultado altas eficiencias y se unen a la superficie de TiO₂ a través de ácidos carboxílicos ^[10,11]. Esto a menudo está relacionado con condiciones excesivamente ácidas de las soluciones sensibilizantes, dependiendo de la química del tinte, que pueden erosionar nanoestructuras de ZnO. Se investigan configuraciones alternativas con varias nanoestructuras de ZnO, diferentes tintes y pares redox: por ejemplo, una comparación de nanocables 1D y películas de nanopartículas para el sistema ZnO/Ru-dye/Co(bpy)₃^{2+/3+} alcanzó eficiencias del 5,9% y 4,0%, respectivamente^[12]. Pero cuando se reemplaza el tinte a base de Ru con un tinte orgánico, generalmente con grupos de enlace menos ácidos, resultó una eficiencia hasta un 5,7% para nanocables 1D de ZnO y un 3,6% para películas de nanopartículas de ZnO, respectivamente^[13].

OBJETIVOS

Objetivos generales

- Elaborar nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) y estanato de zinc (ZTO) mediante la síntesis sol-gel asistida por microondas, que puedan ser utilizadas en celdas solares sensibilizadas con tinte.
- Establecer una metodología de fabricación de DSSC basadas en ZnO y ZTO con distintos colorantes orgánicos y pares redox.
- Escalar la celda solar sensibilizada con colorante basada en ZnO a tamaño mini-módulo (23.8 cm²).

Objetivos específicos

- Caracterizar los materiales por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).
- Preparar pastas de ZnO y ZTO para producir celdas solares y luego establecer un escalamiento a módulo.
- Evaluar el desempeño de distintos tintes orgánicos y soluciones electrolíticas en las DSSC basadas en ZnO y ZTO.
- Caracterizar las celdas solares por medio de la curva I - V , determinando su corriente de corto circuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF , por sus siglas en inglés) y eficiencia de conversión energética (η).
- Caracterizar las celdas solares mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, determinando la capacitancia química, resistencia de recombinación y el tiempo de vida del electrón.
- Combinar los resultados para determinar los procesos que limitan al desempeño y formular estrategias de mejora.
- Fabricar mini-módulos usando la técnica de serigrafía.

HIPÓTESIS

1. Se pueden fabricar celdas solares sensibilizadas de alta eficiencia por colorante basadas en ZnO como sustrato, reemplazando al TiO₂, a través de optimización del colorante y del par redox.
2. La tecnología de serigrafía se puede usar para escalar la fabricación de celdas solares basadas en ZnO a tamaño de mini-módulo.

Capítulo 1: Celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC)

1.1 Estructura y funcionamiento de las DSSC

En 1991, Grätzel desarrolló la primera DSSC con una eficiencia de conversión fotoeléctrica del 7,1% [14]. Estas celdas están constituidas por un óxido metálico mesoporoso, un material orgánico (colorante), una solución electrolítica y un contra electrodo [15]. El mecanismo de conversión de la energía solar a energía eléctrica consiste en los siguientes pasos: la absorción de la luz por el tinte y excitación de los electrones del estado base hacia un estado excitado, la inyección de los electrones excitados del tinte en la banda de conducción del óxido, el transporte de los electrones del óxido al contra electrodo por el circuito exterior y la regeneración del tinte por un agente reductor en la solución electrolítica [16]. La Figura 1 ilustra una representación esquemática de una celda solar sensibilizada por colorante.

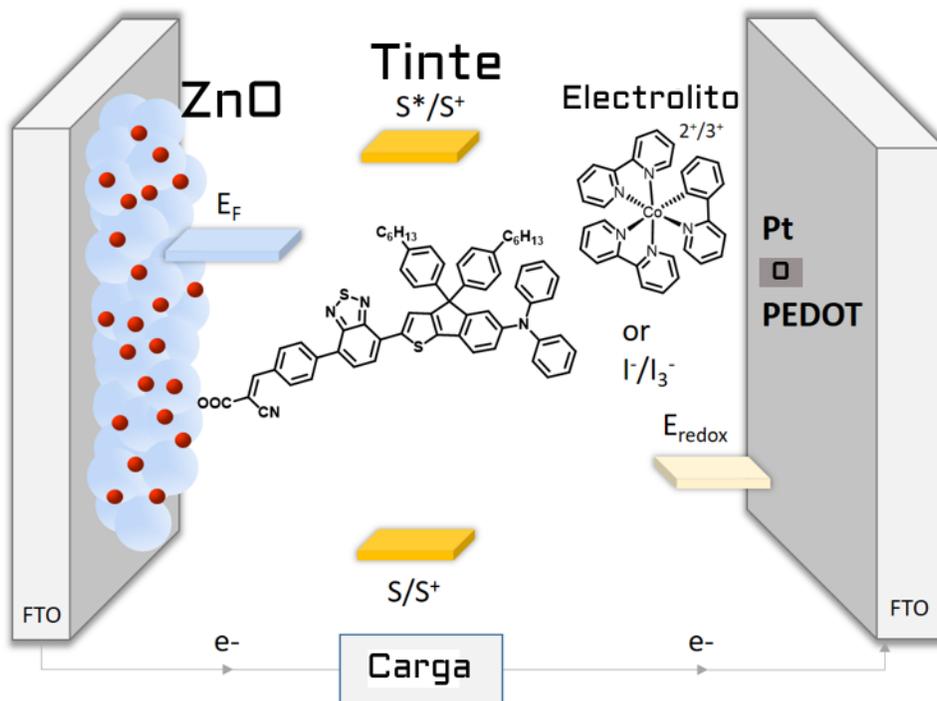


Figura 1. Componentes de una DSSC: ZnO, tinte orgánico y solución electrolítica.

A continuación, se describe con más detalle el principio de funcionamiento de una DSSC. Las celdas Grätzel usan semiconductores como el TiO_2 o el ZnO , pero como estos materiales sólo absorben radiación solar en la zona ultravioleta, se coloca un colorante que amplía su respuesta espectral, haciendo que sus moléculas absorban fotones de la región de espectro visible. El funcionamiento de una celda solar se divide en varias etapas:

La primera es la absorción de la luz ($h\nu$) por el colorante o sensibilizador (S) que conduce a la formación del estado electrónicamente excitado del mismo (S^*)



El colorante excitado produce la inyección electrónica hasta los estados en la banda de conducción del ZnO , y a su vez estos electrones difunden a través del semiconductor hasta el sustrato conductor.



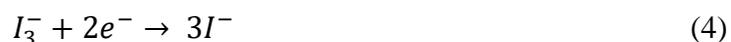
Este proceso puede ocurrir a través de dos mecanismos diferentes. En las celdas solares con mecanismos de inyección de tipo I, la inyección electrónica se lleva a cabo mediante un mecanismo indirecto. La radiación solar produce la excitación del colorante y posteriormente la inyección del electrón desde el estado excitado del colorante hasta estados de la banda de conducción del semiconductor.

En las celdas solares con mecanismos de inyección de tipo II, la inyección electrónica se produce en un solo paso o directo. La radiación promueve una transición directa del electrón desde el estado fundamental del colorante hasta la banda de conducción del semiconductor. Este mecanismo es menos probable y está asociado con un desplazamiento batocrómico de la longitud de onda de excitación del óxido semiconductor que opera como sustrato colector.

El yoduro (I^-) del electrolito reduce a la forma oxidada del colorante promoviendo su regeneración.



Al conectar la celda a un circuito exterior los electrones son conducidos al contra electrodo, completándose un proceso cíclico en la celda.



Durante todo este ciclo ocurren procesos no deseados que suponen una pérdida de la eficiencia de la celda solar, los electrones inyectados en la banda de conducción del ZnO pueden sufrir recombinación. Existen casos frecuentes de recombinación dentro de la celda solar, como la recombinación del electrón con el colorante oxidado antes de que el colorante pueda ser regenerado por los iones yoduros y la recombinación del electrón con los iones triyoduros.

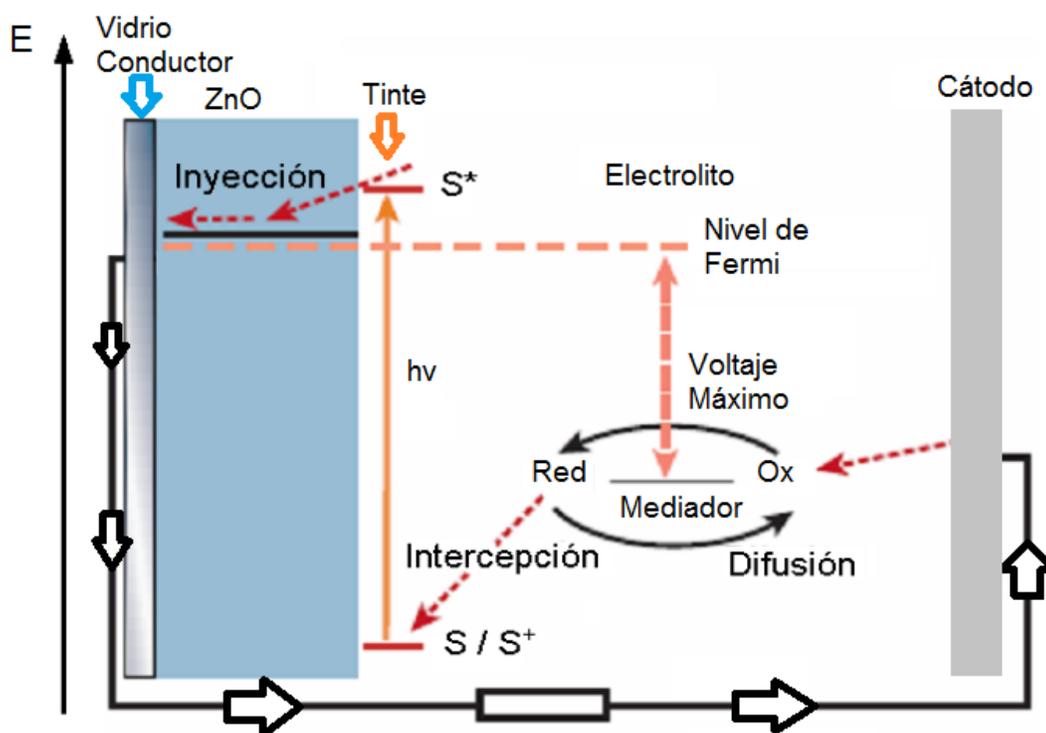


Figura 2. Esquema de funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante.

Para obtener buenas eficiencias es necesario que los procesos de inyección y regeneración sean cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación. El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi del electrón en el sólido y el potencial redox del electrolito ^[17]. El funcionamiento de una DSSC se observa en la Figura 2.

Existe un gran número de factores en los componentes de las DSSC que pueden limitar su funcionamiento y necesitan optimizarse para un mejor desempeño. Mucha investigación se está realizando en cada uno de los componentes de la celda solar con la finalidad de mejorar su desempeño.

1.2 Componentes de la celda solar sensibilizada con tinte

Tintes D- π -A

Se deben de tener en cuenta ciertos requisitos para el empleo de un tinte en una DSSC como son:

- 1.- El colorante debe tener al menos un grupo de anclaje a través del cual pueda ser confinado a la superficie del semiconductor (-COOH, -HSO₃, -H₂PO₃, -OH).
- 2.- Para que la inyección electrónica sea lo más eficiente posible, la energía del orbital *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbit*) del colorante debe de estar por encima del límite inferior de la energía correspondiente a la banda de conducción del ZnO. Además, para que la generación del colorante oxidado sea eficiente, la energía del orbital *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbit*) del colorante debe estar energéticamente por debajo del potencial redox del par I^- / I_3^- .
- 3.- Para que la captación de energía sea eficiente, la molécula debe tener elevados coeficientes de extinción molar igual o mayores a $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, cubriendo una zona lo más amplia posible del espectro de la luz solar.

4.- Para que el tiempo de vida de la celda solar sea elevado el colorante orgánico debe ser estable en el estado fundamental, en el estado excitado y durante las reacciones redox que se producen durante el ciclo de funcionamiento.

5.- Debe de evitarse que se produzca agregación de las moléculas de colorante sobre la superficie del semiconductor, ya que la formación de agregados supone una disminución de eficiencia.

6.- Debe de suprimirse la recombinación de los electrones inyectados con el colorante oxidado o con el electrolito generador ^[18].

Los requisitos 1,2 y 3 pueden satisfacerse con modificaciones en la estructura de los sensibilizadores, como la introducción de grupos donadores y aceptores de electrones en el esqueleto de los colorantes. Los requisitos 4,5 y 6 pueden satisfacerse mediante la introducción de cadenas largas o anillos aromáticos en el esqueleto del sensibilizador. Es necesario el diseño de nuevos colorantes controlando tanto las propiedades foto-físicas y electroquímicas como la orientación y anclaje del semiconductor para conseguir mejorar la eficiencia de la celda solar.

Los tintes D- π -A contienen un sistema donador- π - aceptor, de modo que en la misma molécula hay grupos donadores y aceptores de electrones unidos por un sistema de conjugación π , que logran una buena absorción de luz en un amplio rango de longitudes de onda. Se pueden realizar modificaciones en la estructura de la molécula del tinte como introducir grupos donadores y aceptores de electrones o expandir el sistema de conjugación π , y con ello modificar las propiedades foto y electroquímicas del tinte, de tal manera que tenga adecuados niveles de HOMO y LUMO ^[19].

Para impedir las reacciones de recombinación de electrones, se emplean grupos sustituyentes y voluminosos en el tinte. También, un co-adsorbente muy utilizado en las DSSC es el ácido quenodeoxicólico, CDCA (*chenodeoxy-cholic acid*), pero éste se adsorbe en la superficie del semiconductor lo que genera una menor adsorción del tinte, sin embargo, el funcionamiento de la celda mejora, debido a que el co-adsorbente puede llenar los espacios vacantes entre el tinte adsorbido y el semiconductor, reduciendo la recombinación ^[20].

Por otro lado, las eficiencias más altas en las celdas sensibilizadas se han conseguido usando tintes con complejos de rutenio. Sin embargo, en los últimos años existe una tendencia a la utilización de colorantes libres de metal como sensibilizadores en DSSC. En la búsqueda y desarrollo de nuevos colorantes, los tintes orgánicos se han estado estudiando extensivamente. Se han conseguido celdas solares con eficiencias mayores del 10% con los tintes C219 ^[21], YD2 y Y123 ^[22].

Los colorantes orgánicos presentan ventajas sobre los complejos de rutenio:

- Pueden sintetizarse y modificarse fácilmente y con un costo mucho menor que los complejos de rutenio.
- Es posible la introducción de distintos grupos funcionales en el esqueleto de los tintes que permiten modificar sus propiedades y ajustarlas para optimizar la eficiencia de las DSSC.
- Estos colorantes presentan mayores coeficientes de extinción molar, lo que facilita el proceso de captación de luz solar.

En este trabajo de tesis se fabricaron celdas solares usando diferentes tintes orgánicos llamados YKP-88, YKP-137 y MG-207, su estructura molecular se observa en la Figura 3.

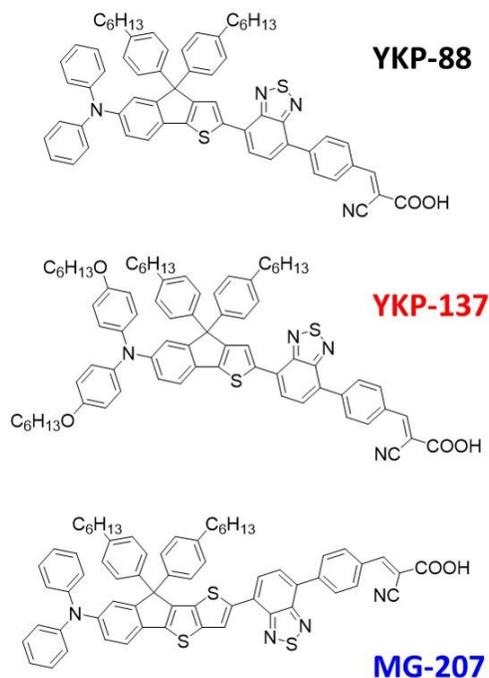


Figura 3. Estructura molecular de los tintes orgánicos YKP-88, YKP-137 y MG-207.

La sensibilización se realizó en una mezcla de 0,2 mM de colorante + 2 mM de CDCA disueltos en una mezcla de CHCl_3 y etanol.

Capa mesoporosa nanoestructurada de ZnO

La capa semiconductor nanoestructurada se fabrica a partir de nanopartículas cristalinas comúnmente sintetizadas mediante métodos como el sol-gel. Para aplicaciones en DSSC, la capa debe tener una gran superficie y un buen contacto eléctrico con el sustrato; de esta forma, una gran cantidad de moléculas de tinte podrán adsorberse en la superficie del semiconductor, inyectando electrones que serán rápidamente transportados.

El ZnO ha sido considerado como uno de los candidatos más prometedores para reemplazar al TiO_2 como material transportador de electrones en la DSSC de alta eficiencia debido a su fácil fabricación y movilidad electrónica superior. En este trabajo la síntesis solvotermal asistida por microondas fue usada para la obtención de nano partículas de ZnO, esta técnica tiene la ventaja de obtener el producto en grandes cantidades en un corto tiempo.

Solución electrolítica

La solución electrolítica se basa en un disolvente no acuoso de baja viscosidad, siendo el más utilizado el acetonitrilo, en el que se disuelven aditivos y un par redox (como especie portadora de carga). El par redox I^-/I_3^- ha sido la elección común en la construcción de la DSSC; su éxito depende en la lenta cinética de recombinación observada con los electrones en la superficie del semiconductor y de la rápida regeneración del tinte. Pero existen otras alternativas como pares redox como el $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ y el $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$.

La solución electrolítica basada en el par redox I^-/I_3^- consistió en 1.02 M de BMII, 0.03 M de I_2 , 0.1 M de tiocianato guanidina, 0.52 M de TBP y 0.05 M de LiI en acetonitrilo. La solución con el par redox $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ se preparó usando 0.22 M de $\text{Co}(\text{bpy})_3$ [$(\text{B}(\text{CN})_4)_2$], 0.05 M de $\text{Co}(\text{bpy})_3$ [$(\text{B}(\text{CN})_4)_3$], 0.1 M de LiClO_4 y 0.42 M de TBP en acetonitrilo. Finalmente, la tercera solución electrolítica basada de la pareja redox $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$ se preparó usando 0.2 M de $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2$ TFSI, 0.05 M de $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmp})_2$ TFSI Cl, 0.1 M de LiTFSI y 0.5 M de TBP en acetonitrilo.

Contraelectrodo

Los contraelectrodos se prepararon esparciendo una gota de Platisol T sobre los sustratos de vidrio conductor FTO (TEC-8) y posteriormente se calentaron a 400 °C durante 5 min. Los contraelectrodos de PEDOT se prepararon según el procedimiento publicado por García et al ^[11]. Se utilizó como solución de trabajo una solución acuosa de 0,1 M de dodecilsulfato de sodio (SDS) y 0,01 M de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT). Ambas soluciones se sonicaron por separado durante 1 hora para lograr la disolución completa. El proceso de electropolimerización de EDOT se realizó mediante un método potenciométrico con un potenciostato/galvanostato/ZRA GAMRY Reference 3000 en una configuración de celda de dos electrodos con una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de trabajo FTO (TEC 7; 2 cm x 2 cm). Se aplicó una corriente constante de 2 mA durante 25 s. Después de la deposición, los electrodos se enjuagaron con agua y etanol y se secaron al aire.

Capítulo 2: Métodos experimentales

2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica utilizada para analizar aspectos relacionados con la estructura cristalina de los materiales como son: tipo de red cristalina, constante de red, identificación de materiales, orientaciones preferenciales de policristales, tamaño de nanocristalito, etc. Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda mucho más corta que la luz visible, que oscila entre 0.5 y 2.5 Å [23].

Un sistema básico de DRX consiste en una fuente de rayos X controlada por un generador, un goniómetro, una plataforma porta muestras, un detector y el ordenador para el control del instrumento y el análisis de los datos. Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra cristalina, interacciona con ella dando lugar a una dispersión de la radiación que depende de las distancias entre los distintos planos atómicos de la muestra. En la radiación electromagnética dispersada se producen interferencias constructivas en direcciones espaciales muy definidas que cumplen la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

con

d_{hkl} = distancia entre los planos de la red cristalina

θ = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

n = es un número entero

λ = es la longitud de onda de los rayos x.

Las nano partículas de ZnO y ZTO se caracterizaron por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido. Los análisis de DRX se realizaron con un difractómetro de rayos X Marca Siemens, modelo D-5000, con voltaje de aceleración de 34 kV y 25 mA en configuración de haz rasante. Los difractogramas se midieron en un intervalo 2θ de 0 a

75° con un paso de 0.02° y un tiempo de cuenta de 3s, utilizando radiación monocromática Cu α ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), se emplea para observar las propiedades morfológicas de las muestras que se fabrican. La cantidad de veces que se puede amplificar una imagen en esta técnica es mucho mayor comparada con un microscopio óptico, esto se debe al funcionamiento de este tipo de microscopio, ya que no emplea fotones como los microscopios tradicionales, y en su lugar utiliza un cañón de electrones.

La microscopía electrónica de barrido provee de imágenes altamente magnificadas de la superficie del material. En esta técnica una fuente de electrones es enfocada y barrida sobre la superficie de la muestra, cuando los electrones penetran la superficie, pueden ocurrir diferentes tipos de interacción, resultando en la emisión de electrones y fotones. La mayor resolución para la generación de una imagen se obtiene por la señal de electrones secundarios, que se generan cuando un electrón en el haz primario interacciona con algún electrón en los átomos de la muestra y lo saca de su órbita. Los electrones secundarios (electrones fuera de órbita) se generan en toda la profundidad de la muestra, pero por ser de energía menor a 50 eV, solo los que se emiten cerca de la superficie alcanzan a llegar al detector.

Un detector de electrones secundarios colecta una gran cantidad de éstos al ser emitidos y la señal de salida generada por el detector es mapeada continuamente para reconstruir una imagen de la superficie de la muestra en una pantalla mientras el barrido se está realizando. El detector proporciona una señal de salida que es proporcional a la cantidad de electrones que arriban a él en cada punto y la imagen reconstruida se presenta como una imagen de contrastes claro- oscuro ^[24].

La morfología de los polvos de ZnO y ZTO se observó mediante un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-7600F. Se utilizó un voltaje acelerador de 2 y 5 kV.

2.3 Voltametría cíclica

Esta técnica aporta información acerca del comportamiento redox de las especies, consiste en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo en el sentido directo e inverso, realizando un barrido triangular de potencial en función de tiempo. Esta medición se inicia en un valor inicial hasta un valor de corte. En la Figura 4 se presenta una voltametría cíclica donde se señalan el potencial de pico catódico, el potencial de pico anódico y el potencial de media onda $E_{1/2}$.

$$\text{donde } E_{1/2} = \frac{\text{Potencial de pico catódico} + \text{Potencial de pico anódico}}{2} \quad (2)$$

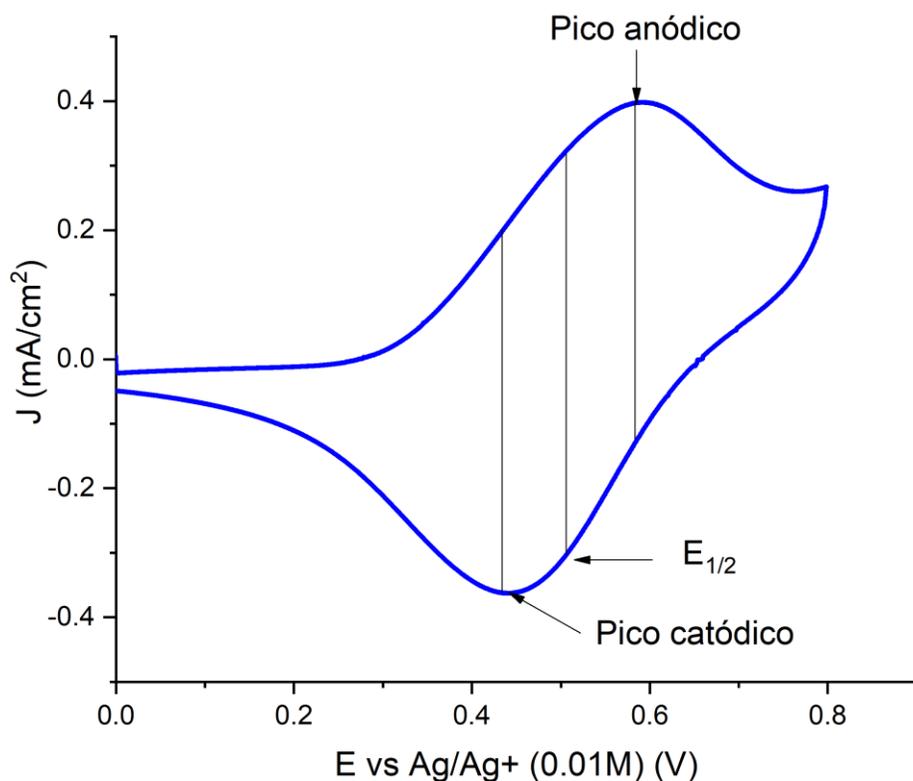


Figura 4. Voltametría cíclica típica de un par redox reversible.

2.4 Curva corriente - voltaje

El desempeño de las celdas solares sensibilizadas con colorante se puede determinar a través de medidas corriente (I) en función del voltaje (V) o también llamada curva IV como se observa en la Figura 5, ésta es consecuencia del balance de dos mecanismos opuestos:

- La separación de carga y generación de corriente inducida por la luz.
- Los procesos de pérdida (recombinación).

El voltaje aplicado donde la corriente se cancela es conocido como voltaje de circuito abierto (V_{oc}). La celda produce su máxima corriente o corriente de corto circuito (I_{sc}) en voltaje de cero y genera potencia cuando produce corriente a valores de potencial diferentes de cero.

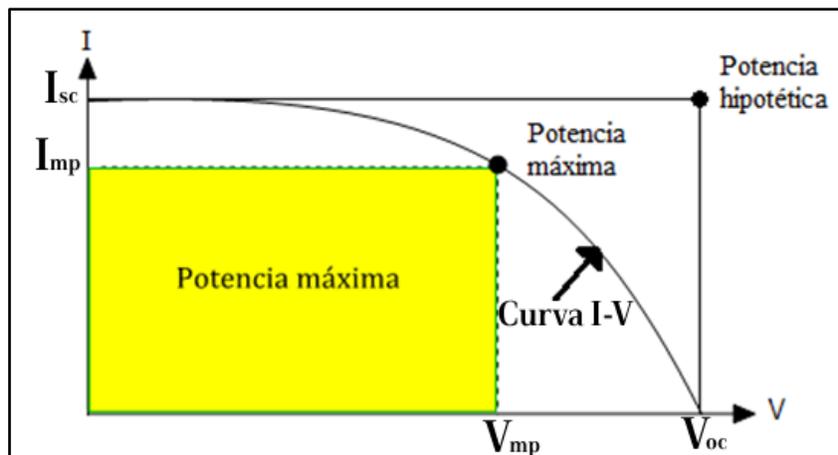


Figura 5. Curva I-V de una celda solar.

La potencia hipotética de la celda solar se define como el producto $I_{sc} * V_{oc}$ y la potencia máxima que puede suministrar la celda queda determinada por el punto de la curva I-V donde el producto de la corriente por el voltaje es máximo. Esta potencia máxima se define como el producto de $I_{mp} * V_{mp}$.

El factor de llenado (FF) indica la relación de la potencia máxima y la potencia hipotética, un buen factor de llenado ayuda a mejorar la eficiencia de la celda solar:

$$FF = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (3)$$

La eficiencia de una celda solar se define como la razón entre la potencia máxima entregada por la celda ($P_{m\acute{a}x}$) y la potencia de luz incidente (P_0):

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_0} = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{P_0} = FF * \frac{I_{sc} * V_{oc}}{P_0} \quad (4)$$

La caracterización fotovoltaica de celdas pequeñas ($0,5 \text{ cm}^2$) se realizó mediante un equipo compuesto por una lámpara de Xenón sin ozono de 450 W (Oriol) con un filtro de agua y un filtro óptico AM 1,5G. La intensidad se calibró utilizando una celda de referencia de silicio monocristalino certificada de 4 cm^2 con un filtro KG-5 incorporado. Para la medición J-V se utilizó una máscara negra ($1 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$) para evitar las contribuciones adicionales de luz dispersa en el vidrio. Los espectros se registraron con una configuración potencióstato AutoLab PGSTAT302N y se utilizó el software NOVA 2.1 para el análisis de datos. El rendimiento fotovoltaico de los mini-módulos se determinó utilizando un simulador solar Oriol Sol2A Clase ABA calibrado utilizando una celda de referencia certificada.

2.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La caracterización de una celda solar a partir de las curvas I-V solo brinda información de la eficiencia, J_{sc} , V_{oc} y Fill Factor, que reflejan el comportamiento de las celdas de manera general. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que nos brinda información del comportamiento interno de una celda solar, como la capacitancia, la resistencia a la recombinación y el tiempo de vida de los electrones.

La EIS es un método en estado estacionario, que aplica una pequeña perturbación de voltaje AC (corriente alterna) al sistema:

$$V(t) = V_m \sin(\omega t) = V_m \exp(i\omega t) \quad (5)$$

Esto provoca un cambio en la corriente AC, con un desfase (φ) con respecto al voltaje:

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi) = I_m \exp i(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

Donde la frecuencia es

$$f = \omega / 2\pi$$

La impedancia se puede definir como la razón del voltaje y la corriente como un número complejo:

$$Z(\omega) = \frac{V_m}{I_m} \exp(i\varphi) \quad (7)$$

Z se puede expresar como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z'' \quad \text{ó} \quad Z = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (8)$$

Donde $Z'(\omega)$ es la parte real y $Z''(\omega)$ es la parte imaginaria.

En las mediciones de impedancia las variaciones de $V(\omega)$ y $I(\omega)$ son pequeñas, de tal forma que $I(\omega)$ sea lineal con respecto a $V(\omega)$ o viceversa, y con ello Z es independiente de la magnitud de la perturbación [25]. Durante cada medición de impedancia, el sistema se deja en un estado “estacionario” fijando alguna variable estacionaria, generalmente el $V(\omega)$, y se hace un escaneo de frecuencias. En cada medición el equipo debe de asegurar que el sistema se encuentre en estado estable, por lo que un barrido completo de impedancia tarda un tiempo considerable.

Con cada barrido de impedancia para un valor de voltaje determinado, se obtiene un diagrama de Nyquist, en donde se representa la parte imaginaria de la impedancia en el eje “y” y la impedancia real en el eje “x”, como se observa en la Figura 6. En la gráfica de Nyquist el eje “y” es negativo y cada punto de la gráfica es la impedancia a una frecuencia. Datos de baja frecuencia están al lado derecho de la gráfica y las frecuencias más altas están a la izquierda. La impedancia se puede representar como un vector de magnitud $|Z|$. El ángulo entre este vector y el eje “x” es el argumento de $Z(\varphi)$.

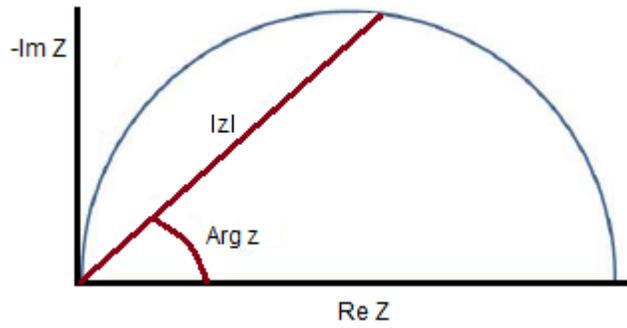


Figura 6. Gráfica de Nyquist.

Una gráfica de Nyquist para una celda DSSC contiene varios semicírculos, cada uno de éstos nos brinda información de los diferentes procesos de transporte y recombinación de los electrones en el interior de una celda. En la Figura 7 se observa una gráfica de Nyquist para una celda DSSC y los fenómenos asociados a cada semicírculo.

El semicírculo de la parte izquierda (frecuencia alta) está relacionado con la transferencia de carga en el contra electrodo, el semicírculo intermedio se asocia con el transporte electrónico en las películas del semiconductor y la recombinación en la interface semiconductor/electrolito, y el semicírculo de la parte derecha (frecuencia baja) está relacionado con la difusión del electrolito de la celda solar.

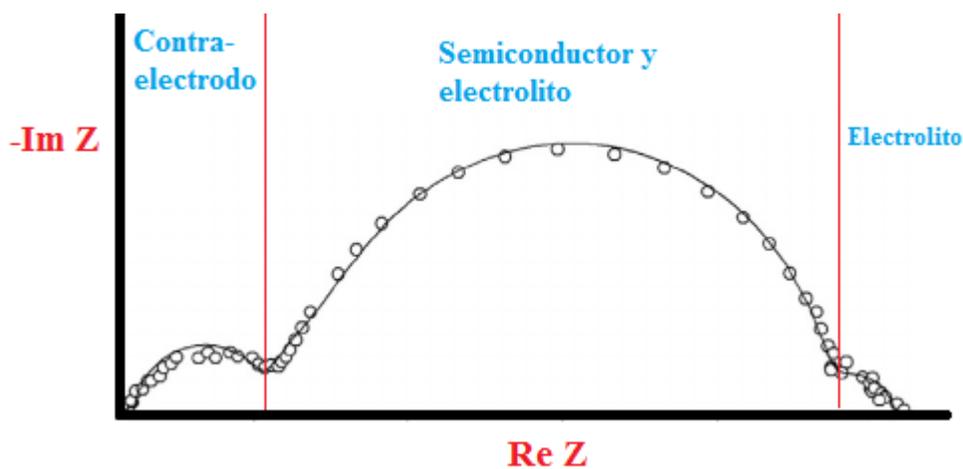


Figura 7. Espectro de impedancia Nyquist de una DSSC típica.

Se puede describir efectivamente el funcionamiento de una DSSC por medio de un circuito equivalente que toma en cuenta los diferentes componentes e interfaces de la celda, este circuito está formado por elementos resistivos y capacitivos en serie y paralelo. Para un elemento resistivo (R), la impedancia posee un valor real independiente de la frecuencia, mientras que para un elemento capacitivo (C), la impedancia es un valor imaginario con valores que varían con la frecuencia. El circuito equivalente Randles es uno de los modelos más sencillos, éste incluye una resistencia de una solución, un capacitor y una resistencia de transferencia de carga como se observa en la Figura 8.

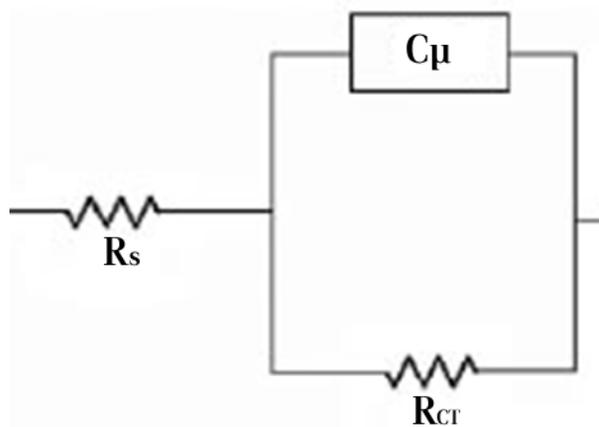


Figura 8. Circuito equivalente tipo Randles.

La gráfica de Nyquist de la celda de Randles es un semicírculo en donde la resistencia de recombinación (R_{CT}) está asociada mediante el diámetro del semicírculo y la capacitancia química (C_μ) está relacionada con la altura del semicírculo como se observa en la Figura 9.

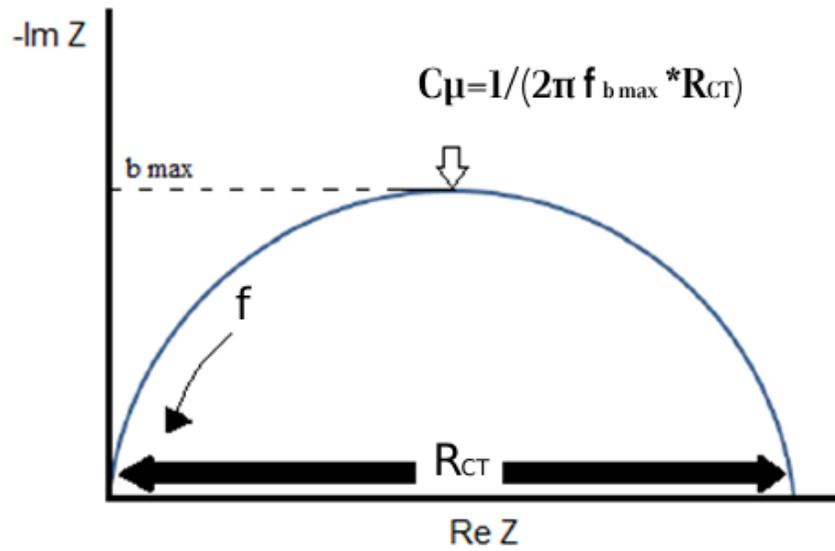


Figura 9. Gráfica Nyquist de la celda de Randles.

Con estos parámetros extraídos de la gráfica de Nyquist, podemos obtener el tiempo de vida de los electrones (τ) mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = R_{CT} * C_{\mu} \quad (9)$$

En resumen, los espectros de impedancia pueden adaptarse al circuito equivalente para la DSSC desarrollado por Bisquert y colaboradores ^[26,27], enfocándose en el comportamiento del arco principal relacionado con la recombinación en función de la intensidad de la luz. La transferencia de carga o la resistencia a la recombinación (R_{CT}) y la capacitancia química, (C_{μ}) se puede expresar como una función del potencial de circuito abierto:

$$C_{\mu} = C_{00} e^{\left(\frac{\alpha q V_{OC}}{k_B T}\right)} \quad (10)$$

$$R_{CT} = R_{00} e^{\left(-\frac{\beta q V_{OC}}{k_B T}\right)} \quad (11)$$

$$\tau = (R_{CT} C_{\mu})^{-1} \quad (12)$$

donde R_{00} y C_{00} son constantes independientes del potencial, α es un parámetro de distribución de trampas, β es un coeficiente de recombinación, q es la carga elemental, V_{oc} es el voltaje de circuito abierto a cada intensidad de luz, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

La capacitancia química está definida por la distribución de trampas, si asumimos que es independiente del tinte y el par redox, entonces estará determinada por el nanomaterial de ZnO y la pendiente de la gráfica C_{μ} versus V_{oc} debería ser una constante, mientras que un desplazamiento a potenciales más altos o bajos indicaría un desplazamiento de los bordes de las bandas. De manera similar, si la pendiente del R_{CT} versus V_{oc} es constante, el valor de R_{CT} en un V_{oc} dado nos señala la cinética de recombinación. El tiempo de vida del electrón (τ), se puede obtener de la ecuación (12), y tanto su valor como su dependencia al V_{oc} proporcionan información sobre los distintos procesos dentro de la celda solar.

2.6 Espectroscopía de fotovoltaje modulada en intensidad (IMVS)

Los experimentos de esta técnica se realizan en condiciones de circuito abierto, mediante esta técnica se puede evaluar el tiempo de vida del electrón (τ). Esta técnica produce una frecuencia f_{IMVS} que es inversamente proporcional al tiempo de vida del electrón, ver ecuación:

$$\tau = \frac{1}{2\pi * f_{IMVS}} \quad (13)$$

Todas las técnicas de caracterización de señales de pequeñas perturbaciones (EIS e IMVS) se realizaron utilizando un potenciostato Autolab/PGSTAT302N, acoplado con un módulo FRA32 a través de un controlador de comunicación LED (Autolab). Las mediciones de EIS se realizaron aplicando el voltaje de circuito abierto obtenido bajo iluminación constante utilizando un LED azul (455 nm) en una amplia gama de intensidades de luz. Se aplicó una perturbación de 10 mV en el dominio de frecuencia de 10^{-1} Hz a 10^5 Hz. Se utilizó el software NOVA 2.1 para comunicarse con el potenciostato y el controlador LED, y se utilizó el software de modelado de circuito equivalente Z-View (Scribner) para ajustar los espectros de acuerdo con el modelo de circuito equivalente desarrollado por Bisquert y sus colaboradores para DSSC. Las mediciones de IMVS se realizaron en un rango de frecuencia restringido de 10^{-1} Hz a 10^4 Hz.

Se realizó un estudio EIS adicional controlando la temperatura en un rango de 278 K - 318 K utilizando una cámara aislada del ambiente externo. Se utilizó un flujo de nitrógeno para disminuir la temperatura, mientras que una resistencia eléctrica permitió aumentar la

temperatura de la cámara. La luz del LED externa llegaba a la celda solar a través de una ventana de cuarzo incluida en la cámara. La constante de tiempo dependiente de la temperatura se utilizó para determinar la energía de activación del proceso aplicando la ley de Arrhenius:

$$\tau^{-1} = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) + C \quad (14)$$

donde τ es la constante de tiempo dependiente de la temperatura, A es la constante de Arrhenius, E_a es la energía de activación y C es una constante.

Capítulo 3: Síntesis de nanopartículas de ZnO y ZTO

3.1 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc

La síntesis de ZnO se realizó en un equipo de reacción por microondas MARS 6, este equipo permite el control de los parámetros del tiempo, temperatura y presión. Se utilizó el acetato de zinc di hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como precursor, además del agua destilada y alcohol etílico. El proceso consistió en mezclar 4.39 g de zinc di- hidratado, 720 mg de agua destilada y 50 mL de alcohol etílico. La mezcla de reactivos se vertió en un recipiente de teflón (diseñado para el equipo de microondas) y éste se selló. El equipo de reacción por microondas se programó bajo las siguientes condiciones: la potencia utilizada fue de 400 W, el sistema alcanzó una temperatura de 130 °C en 4 minutos y luego permaneció a esa temperatura durante 15 minutos. Finalizada la reacción, se enfrió durante 30 minutos y el precipitado blanco se filtró y lavó con agua destilada y alcohol etílico 2 veces. Finalmente, el producto se secó a 80 °C en un horno de vacío.

La Figura 10 presenta el espectro de difracción de rayos x del ZnO sintetizado por microondas, se observan picos de difracción en las posiciones 31. 8°, 34. 5°, 36. 3°, 47. 7°, 56. 6°, 62. 9°, 66. 3°, 68°, 69° y 72. 7° en 2θ , que se identificaron asociados a las reflexiones en los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (004), respectivamente, del ZnO en fase cíclica.

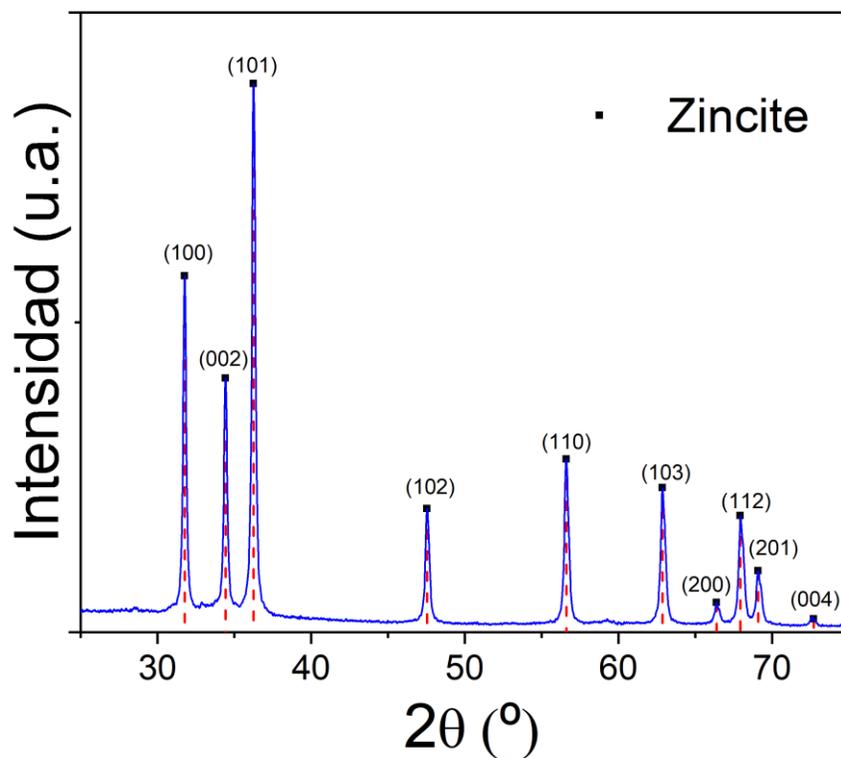


Figura 10. Patrones de DRX del ZnO.

En la Figura 11 se observa una morfología uniforme de las nanopartículas de ZnO con un tamaño de partícula entre 30 y 60 nm, lo que las hacen apropiadas para su aplicación en las DSSCs.

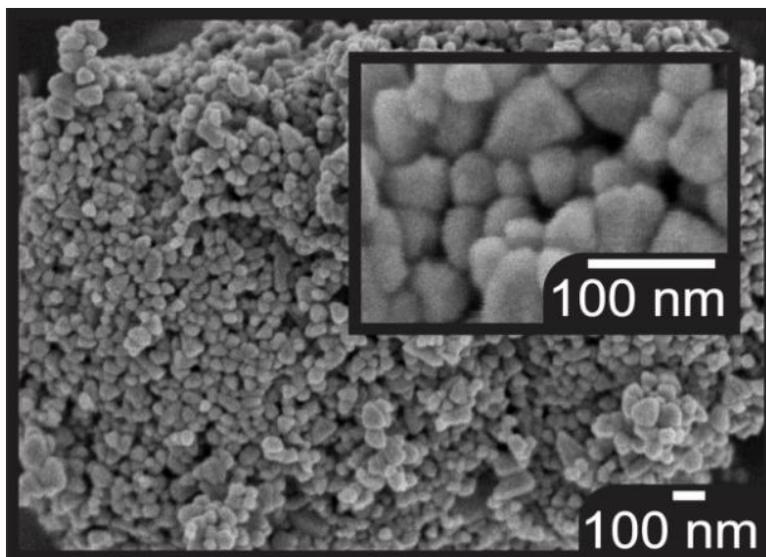


Figura 11. Imagen SEM de las nanopartículas sintetizadas de ZnO en polvo.

3.2 Preparación de la pasta de ZnO

La pasta para serigrafía se preparó dispersando 0,5 g del nanomaterial de ZnO en 10 mL de etanol, seguido de una sonicación de 30 minutos. Posteriormente, se disolvieron 0,15 g de etilcelulosa en 10 mL de etanol durante 2 horas usando un baño ultrasónico; se añadieron 4,06 g de terpineol a la dispersión de ZnO, seguido de una sonicación de 30 minutos. Luego, ambas soluciones se mezclaron y se pusieron en un baño ultrasónico durante otros 30 minutos. Finalmente, la mezcla se condensó eliminando el exceso de etanol hasta que la pasta fue lo suficientemente viscosa para usarse para serigrafía.

3.3 Síntesis de nanopartículas de estanato de zinc

La síntesis del estanato de zinc se realizó mediante la técnica solvotermal asistida por microondas empleando cloruro de estaño IV pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), dicloruro de zinc (ZnCl_2) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Teniendo una relación molar Zn:Sn: Na_2CO_3 de 2:1:4.5. En un baño ultrasónico se introdujeron durante 5 minutos las siguientes mezclas: 1) Agua desionizada + 0.12 M de $\text{ZnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 2) Agua desionizada + 0.24 M de ZnCl_2 ; 3) Agua desionizada + 0.54 M de Na_2CO_3 . Luego se agitó la mezcla de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se agregó por goteo el ZnCl_2 , esta mezcla se dejó bajo agitación durante 1 hora, seguidamente se agregó

por goteo el Na_2CO_3 y se dejó en agitación la mezcla durante 30 minutos. La mezcla resultante se calentó en un horno de microondas a una temperatura de tratamiento de 200°C y una potencia de 800 W. Se realizaron tres diferentes síntesis variando la cantidad de mililitros de la solución y el tiempo de reacción de la mezcla. Esto se observa en la Figura 12.

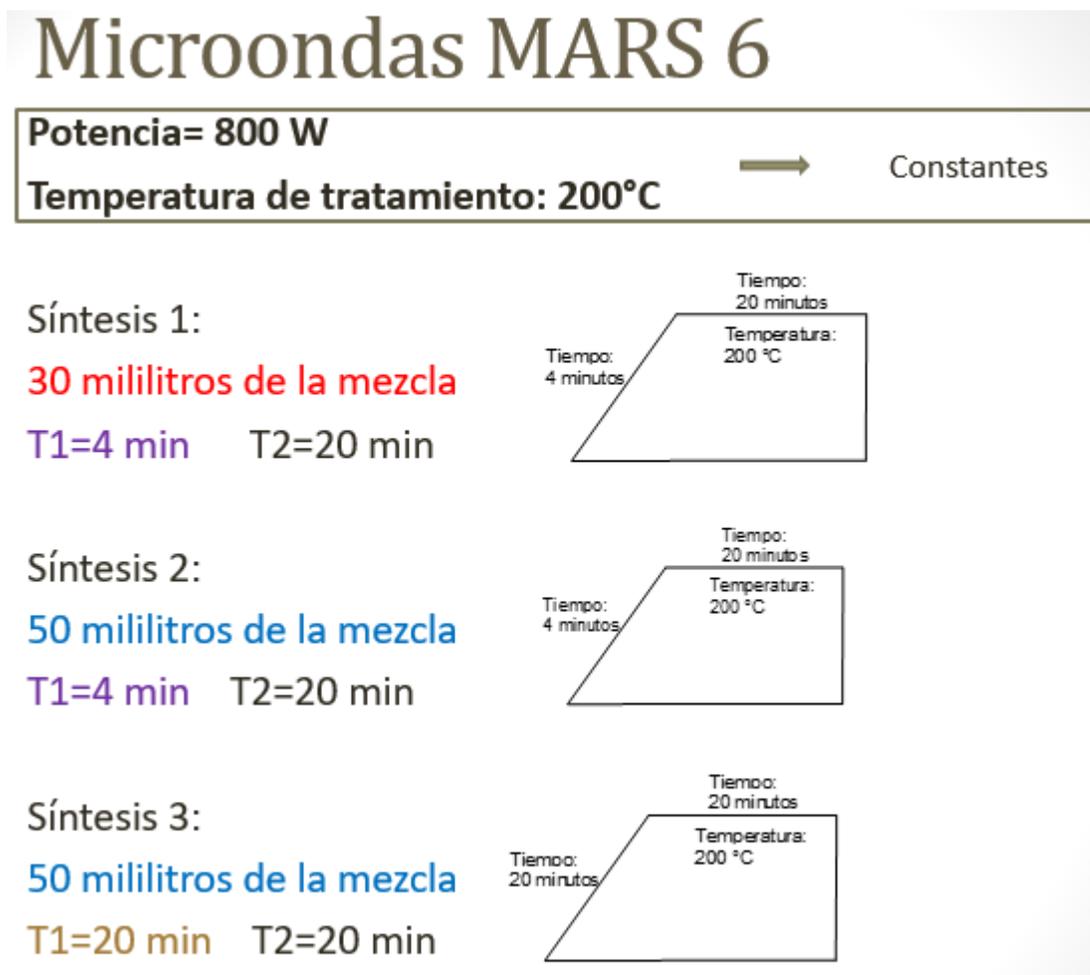


Figura 12. Parámetros de potencia, temperatura, tiempo de reacción y cantidad de mililitros aplicados en las diferentes síntesis del estanoato de zinc.

La Figura 13a) presenta el espectro de difracción de rayos x del estanato de zinc sintetizado por microondas, se observan picos de difracción en las posiciones 17. 6°, 29. 1°, 34. 2°, 35. 8°, 41. 6°, 51. 7°, 55°, 60. 4°, 71. 3° y 72. 3° en 2θ , que se identificaron asociados a las reflexiones en los planos (111), (220), (331), (222), (440), (422), (511), (440), (533) y (622), respectivamente, del Zn_2SnO_4 . Las tres diferentes síntesis presentaron patrones de difracción similares. En la Figura 13b) se observa la morfología de las nanopartículas de estanato de zinc de la síntesis No. 2, éstas presentan un tamaño de partícula entre 20 y 90 nm.

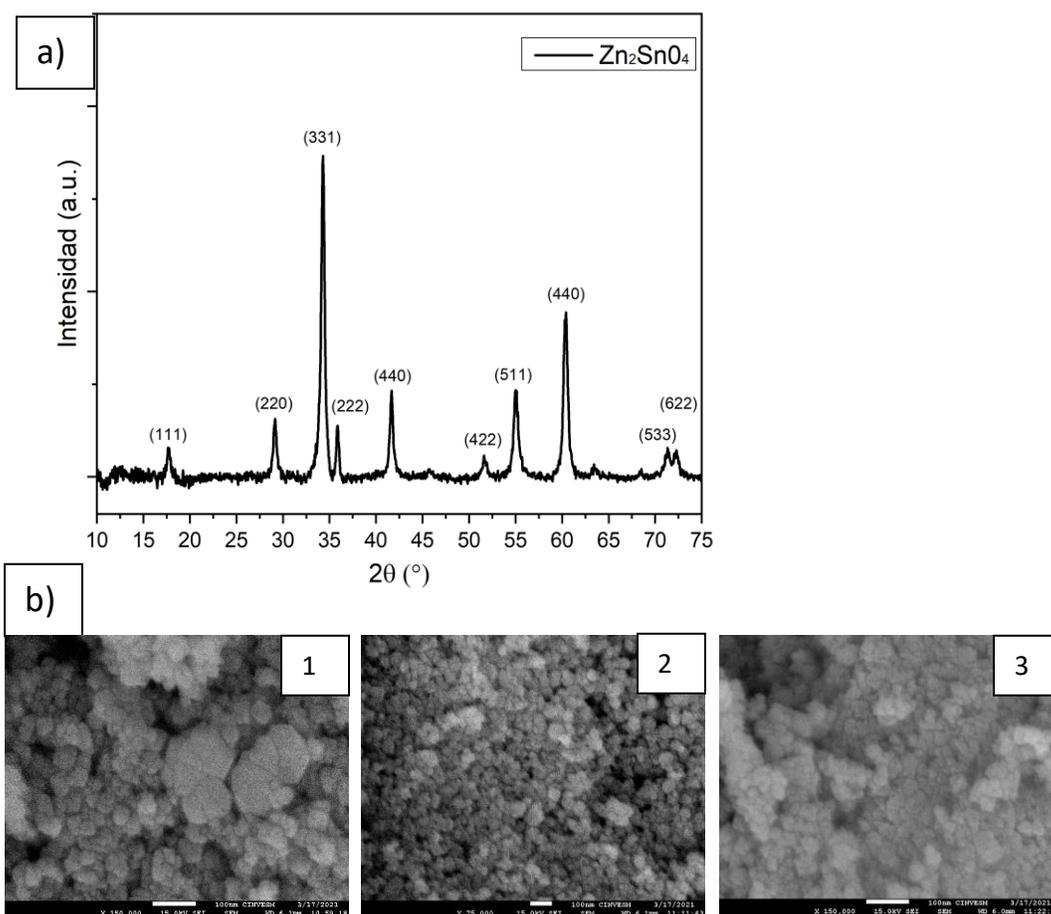


Figura 13. a) DRX del estanato de zinc y b) Imágenes SEM de la síntesis de estanato de zinc.

3.4 Preparación de la pasta de ZTO

La síntesis No. 2 se utilizó para preparar la pasta para depositar por serigrafía, la cual se preparó dispersando 0,56 g del nanomaterial de estanato de zinc en 10 mL de etanol, seguido de una sonicación durante 30 minutos. Simultáneamente, se disolvieron 0,15 g de etilcelulosa en 10 mL de etanol durante 2 horas usando un baño ultrasónico. Se añadieron 4,06 g de terpineol a la dispersión de ZTO bajo sonicación durante 30 minutos. Luego, ambas soluciones se mezclaron y se introdujeron en un baño ultrasónico durante otros 30 minutos. Finalmente, la mezcla se condensó eliminando el exceso de etanol hasta que la pasta fue lo suficientemente viscosa para usarse para serigrafía.

Capítulo 4: Caracterización de los tintes orgánicos y los pares redox.

4.1 Propiedades electroquímicas de los tintes orgánicos: YKP-88, YKP-137 y MG-206.

Los tintes orgánicos utilizados en este trabajo de tesis ya se habían aplicado en DSSCs basadas en TiO_2 , teniendo muy buenos resultados con eficiencias de 9% [28].

Se realizó una voltametría cíclica de películas de ZnO sensibilizadas con tinte para determinar el nivel de energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO), que se muestra en el Figura 14.

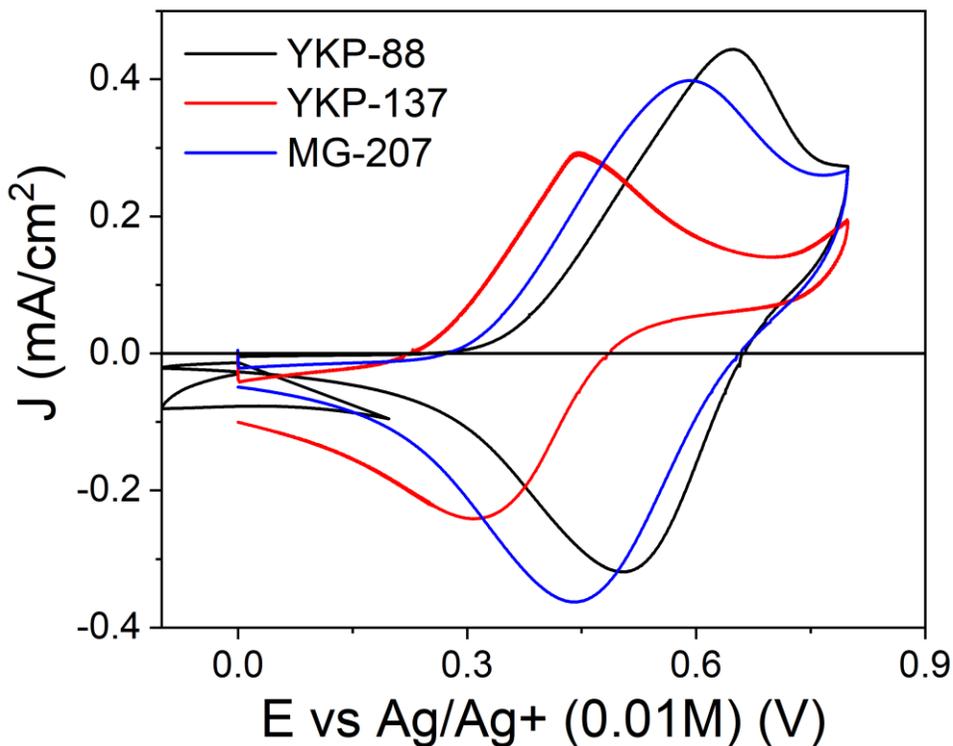


Figura 14. Voltametrías cíclicas realizadas a películas de ZnO adsorbidas con tintes YKP-88, YKP-137 y MG-207.

En la Tabla 1 se especifican las propiedades electroquímicas medidas para los tres tintes. Utilizamos el band gap óptico para calcular la posición del LUMO, estos datos fueron consultados de una investigación anteriormente publicada de estos tintes orgánicos [28].

Tabla 1. Datos obtenidos de la voltametría cíclica de las películas de ZnO con tinte.

	ZnO films /YKP88	ZnO films /YKP137	ZnO films /MG207
E_{ox} vs Ag/Ag ⁺ /V	0.649	0.445	0.591
E_{red} vs Ag/Ag ⁺ /V	0.496	0.305	0.436
E° vs Ag/Ag ⁺ /V	0.573	0.375	0.514
E° vs NHE/ V	1.113	0.915	1.054
E_{HOMO} / eV (estimated)	-5.613	-5.415	-5.554
E_{LUMO} / eV (estimated) ^[S1]	-3.623	-3.545	-3.564

4.2 Propiedades electroquímicas de los pares redox: I⁻/I₃⁻, Co(bpy)₃^{2+/3+} y Cu(dmp)₂^{1+/2+}.

Se ha evaluado el rendimiento de las celdas solares basadas en ZnO utilizando tres pares redox: (i) I⁻/I₃⁻; (ii) Co(bpy)₃^{2+/3+} y (iii) Cu(dmp)₂^{1+/2+}. El objetivo fue encontrar la combinación óptima de propiedades, algo que a priori era difícil de predecir. Para determinar las posiciones relativas de los niveles energéticos del par redox, se caracterizaron en detalle las soluciones óxido-reducción; La Figura 15 y la Tabla 2 muestran las curvas de corriente vs potencial correspondientes a los tres pares redox obtenidos evaluados en este trabajo.

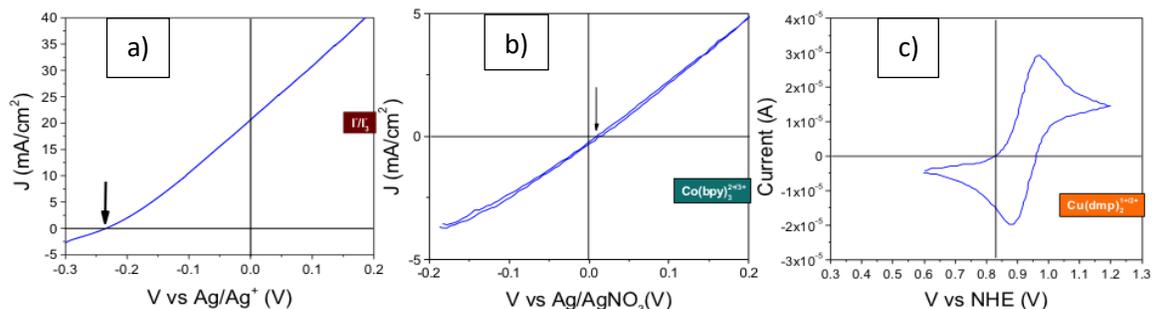


Figura 15. Curvas de corriente vs potencial correspondientes a los tres pares redox.

Tabla 2. Potenciales redox de las soluciones electrolíticas determinados mediante técnicas electroquímicas.

Redox couple	E* vs Ag/Ag ⁺ /V	E* vs NHE /V
I ⁻ /I ₃ ⁻	-0.234	0.306
Co(bpy) ₃ ^{2+/3+}	0.014	0.554
Cu(dmp) ₂ ^{1+/2+}	0.334	0.874

Con base en estos resultados, se construyó un diagrama de bandas de energía para los diferentes sistemas de celdas solares estudiados en este trabajo como se muestra en la Figura 16, lo que nos expresa una idea preliminar del potencial de los diferentes sistemas estudiados. Es importante recalcar que los niveles de energía se obtuvieron de sistemas independientes y pueden no ser los mismos cuando se combinan estos diferentes sistemas.

Además, la energía de la banda de conducción del ZnO se basa en valores publicados en la literatura [11,29], estos valores tienden a depender del colorante y del par redox en los sistemas estudiados. Teniendo en cuenta estas precisiones, podemos observar que se espera que el estado excitado de YKP-137 tenga una energía mayor que la de MG-207, y aproximadamente 80 meV mayor que la de YKP-88, lo que puede mejorar la eficiencia de la inyección de electrones, aunque también puede resultar en una disminución del potencial de circuito abierto.

Por otro lado, se espera un efecto significativo para los diferentes pares redox, tanto en términos de voltaje de circuito abierto como de densidad de corriente de cortocircuito. Se espera que la regeneración del tinte aumente en el siguiente orden: I⁻/I₃⁻ > Co(bpy)₃^{2+/3+} > Cu(dmp)₂^{1+/2+}, mientras se espera que el voltaje de circuito abierto muestre una tendencia opuesta. El balance de estos efectos determina el rendimiento de las celdas solares.

El band gap óptico para el tinte YKP-137 (1,87 eV) es aproximadamente 0,12 eV más pequeño que la de los tintes YKP-88 y MG-207 (1,99 eV), lo que podría conducir a una mayor eficiencia de absorción de luz.

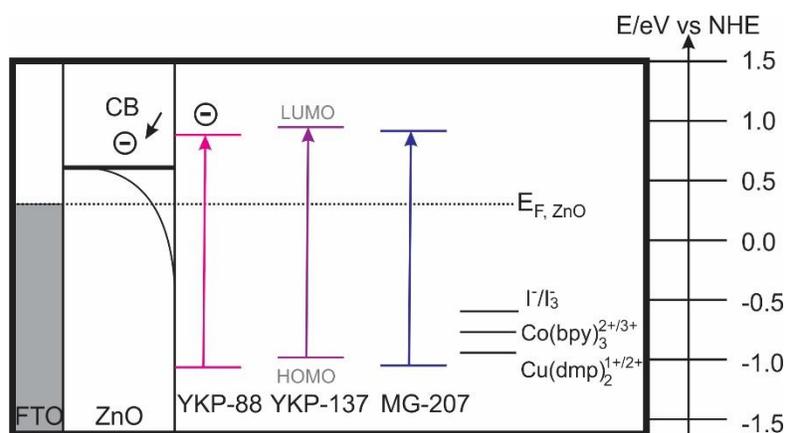


Figura 16. Diagrama de niveles de energía para las DSSCs. La energía de borde de la banda de conducción de conducción del ZnO es estimada a partir de la literatura ^[11,29-31].

4.3 Medición UV-Vis y desorción de tinte

La cantidad de tinte adsorbido se determinó mediante mediciones UV-Vis después de la desorción del tinte en las películas de ZnO. Se encontró que usando los tintes YKP-88 y MG-207 se logra una mejor cobertura de tinte, reduciendo así la desventaja del band gap óptico. Además, se muestra que la cobertura del tinte en el ZnO es menor que la observada para YKP-88 en TiO_2 ^[3], lo que indica una diferencia significativa en la densidad de los sitios de adsorción en el ZnO. La menor cobertura de tinte para el tinte YKP-137 y, en general, para el ZnO nanoestructurado también puede afectar significativamente la cinética de recombinación. Los espectros UV-Vis se muestran en la Figura 17 y el resultado de la desorción se presenta en la Tabla 3.

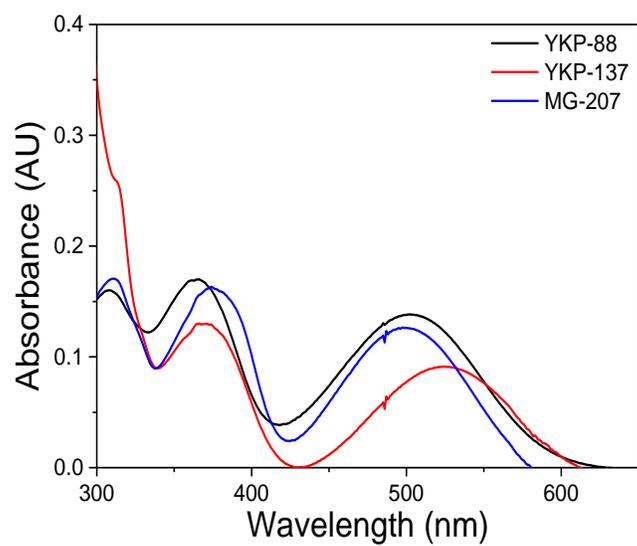


Figura 17. Experimentos de desorción de los tres colorantes.

Tabla 3. Cantidad de tinte adsorbido en ZnO.

	YKP-88	MG-207	YKP-137
Tinte adsorbido (10^{-8} mol cm^{-2})	7.83	7.17	5.33

Capítulo 5: Fabricación y caracterización de DSSC basadas en ZnO y ZTO.

5.1 Fabricación y caracterización de DSSC basadas en ZnO.

Se fabricaron celdas solares sensibilizadas con colorante con un área activa de $0,5 \text{ cm}^2$ con fotoánodos de ZnO depositados mediante la técnica de serigrafía sobre sustratos de vidrio conductor FTO (TEC-15), que previamente se limpiaron con jabón, agua desionizada, etanol e isopropanol. Las películas de ZnO se sinterizaron a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora utilizando una rampa de temperatura controlada como se muestra en la Figura 18. El espesor de la película de ZnO se determinó mediante perfilometría a $11 \text{ }\mu\text{m}$. Después de enfriarse a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, los electrodos se sumergieron en una solución colorante durante dos horas. Los contraelectrodos se prepararon esparciendo una gota de Platisol T sobre los sustratos de vidrio conductor FTO (TEC-8) y posteriormente se calentaron a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min. Los contraelectrodos de PEDOT se prepararon según el procedimiento publicado por García et al ^[11].

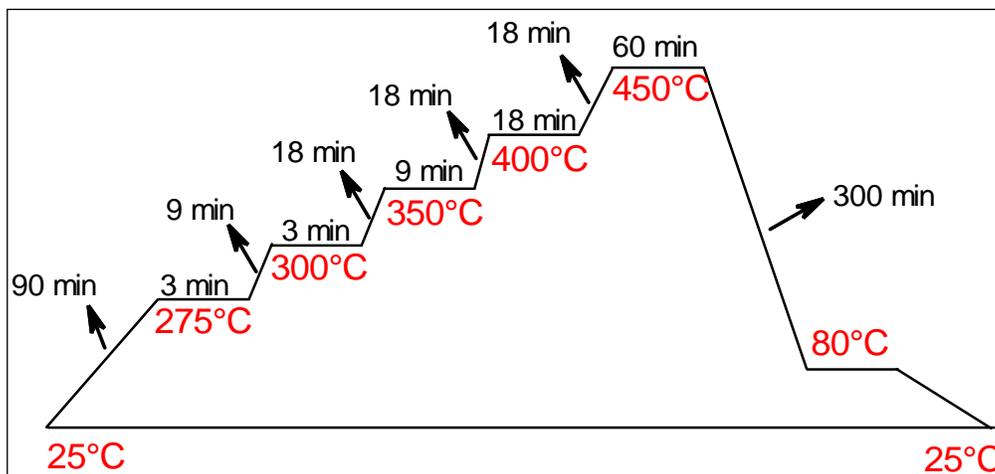


Figura 18. Rampa de temperatura de sinterización utilizado para la fabricación de los electrodos de trabajo de óxido de zinc.

El fotoánodo y el contraelectrodo se ensamblaron en una configuración de celda solar tipo sándwich utilizando un marco de termoplástico Surlyn y se sellaron a 200 °C durante 2,5 minutos. Finalmente, la solución electrolítica se introdujo en las celdas a través de orificios previamente perforados en el contraelectrodo, que posteriormente se sellaron con Surlyn y cubreobjetos.

Se fabricaron nueve sistemas de DSSC basadas en ZnO utilizando tres tintes orgánicos diferentes: YKP-88, YKP-137 y MG-207, y tres soluciones electrolíticas de distintos pares redox: I^-/I_3^- , $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ y $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$. Para garantizar una comparación y reproducibilidad adecuadas, se fabricaron y evaluaron 3 celdas de cada grupo. Además, se fabricaron un conjunto de sistemas por separado, mostrando los mismos resultados y tendencias. Todos los dispositivos se fabricaron bajo las mismas condiciones experimentales y los parámetros como el espesor de la película de ZnO, el tratamiento térmico, la concentración de la solución de tinte y el tiempo de sensibilización del tinte fueron los mismos para todos los sistemas de las celdas solares. La Figura 19 muestra las curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) de las mejores celdas de cada serie, la Tabla 4 contiene todos los detalles cuantitativos relacionados con el rendimiento de cada sistema, incluida la eficiencia de conversión fotovoltaica (PCE).

Tabla 4. Eficiencias de las Celdas Solares de ZnO bajo 1 sol de iluminación (AM1.5G).

Tinte	Pareja Redox	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	<i>Fill factor</i>	<i>PCE</i> (%)
YKP-88	I^-/I_3^-	9.2 ± 0.1	0.69 ± 0.01	0.58 ± 0.03	3.7 ± 0.2
	$Co(bpy)_3^{2+/3+}$	10.3 ± 0.9	0.75 ± 0.02	0.61 ± 0.05	4.7 ± 0.3
	$Cu(dmp)_2^{1+/2+}$	5.6 ± 0.6	0.77 ± 0.04	0.29 ± 0.06	1.3 ± 0.1
YKP-137	I^-/I_3^-	5.4 ± 0.1	0.65 ± 0.01	0.54 ± 0.05	1.9 ± 0.1

	$\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$	4.6 ± 0.2	0.45 ± 0.01	0.60 ± 0.02	1.2 ± 0.1
	$\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$	1.9 ± 0.6	0.59 ± 0.01	0.42 ± 0.05	0.5 ± 0.1
MG-207	I^-/I_3^-	7.9 ± 0.1	0.67 ± 0.01	0.41 ± 0.06	2.2 ± 0.3
	$\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$	8.0 ± 0.1	0.58 ± 0.01	0.45 ± 0.01	2.1 ± 0.1
	$\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$	3.8 ± 0.2	0.67 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.5 ± 0.1

*Los valores representan el promedio de tres celdas para cada grupo y la desviación estándar correspondiente.

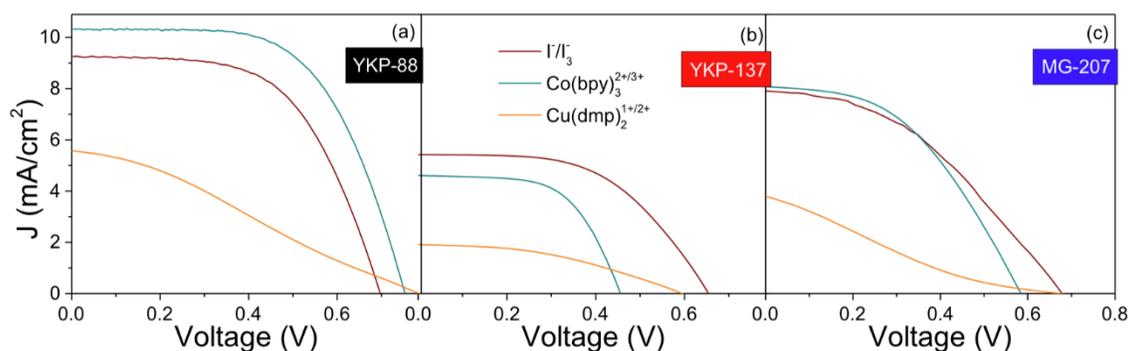


Figura 18. Curvas J-V bajo 1 Sol de iluminación (AM 1.5G) de celdas fabricadas con: (a) YKP-88; (b) YKP-137; y (c) MG-207 y tres diferentes soluciones electrolíticas.

La Figura 19a) muestra las curvas J-V de las DSSC basadas en ZnO sensibilizadas con YKP-88, se observa una eficiencia excelente tanto con el par redox I^-/I_3^- como con el $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, mientras que para el sistema del par redox $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$ el desempeño no fue óptimo. El PCE más alto se obtuvo del sistema YKP-88/ $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, alcanzando los valores más altos de J_{sc} y un V_{oc} más alto que el observado para el par redox I^-/I_3^- . El PCE de la mejor celda fue de 5,0% y la eficiencia promedio fue de 4,7%. Estos resultados son los más altos

reportados hasta la fecha para las DSSC de nanopartículas basadas en ZnO con un tinte puramente orgánico y basadas en $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ como pareja redox.

El valor de J_{sc} de $5,6 \text{ mA cm}^{-2}$ para el sistema $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$ es menor que para los otros dos sistemas, pero aún es razonable. Lo que indica que la inyección de electrones y la regeneración dan lugar a una eficiencia razonable, sin embargo, el factor de llenado es pequeño, lo que indica complicaciones mecánicas y posiblemente una alta resistencia en serie. Aunque el potencial de circuito abierto aumenta en el orden esperado, incluso para el sistema $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$, las diferencias son mucho menores que el cambio en el potencial redox. A partir del diagrama de energía de la Figura 16 presentada con anterioridad, se podría esperar que el V_{oc} de la DSSC basada en $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$ sea hasta 320 mV más alto que la celda basada en $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, mientras que en las celdas basadas en $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ sea aproximadamente 250 mV mayor que para el par I^-/I_3^- . En general, la observación de que estos cambios son solo de 80 mV y 60 mV, respectivamente, implica que la cinética de recombinación es una función del par redox o que se produce un cambio en el borde de la banda, o una combinación de ambos.

La Figura 19b) muestra las curvas J-V para celdas preparadas con el tinte YKP-137 y las diferentes soluciones electrolíticas. En general, el rendimiento es mucho menos impresionante que el del tinte YKP-88. Curiosamente, la J_{sc} es más alta para la solución redox de I^-/I_3^- y disminuye para los sistemas de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ y $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$. Los valores muy bajos para la J_{sc} observados para el sistema YKP-137/ $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$ no pueden explicarse por la cobertura de tinte ligeramente inferior, pero concuerdan con las observaciones en el diagrama de bandas de energía, que muestra una fuerza impulsora inferior para la regeneración del tinte. Además, el V_{oc} disminuye en el siguiente orden $\text{I}^-/\text{I}_3^- > \text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+} > \text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, esto es muy diferente a los resultados para el sistema YKP-88. Estos resultados indican claramente que el V_{oc} termodinámicamente alcanzable no se logra porque dominan otros procesos y mecanismos dentro de la celda solar, esto es particularmente observado para el sistema $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ /YKP-137. La celda con mejor rendimiento en este grupo se fabricó utilizando el par redox I^-/I_3^- y mostró una eficiencia promedio de 1,9%.

La Figura 19c) muestra las curvas J-V del sistema con el tinte MG-207. El rendimiento es mucho mejor que para el tinte YKP-137 y la J_{sc} sigue la misma tendencia que el tinte YKP-

88. Por otro lado, también para el tinte MG-207 el V_{oc} es menor para el sistema $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, mientras que el factor de llenado es relativamente bajo para los tres sistemas. Por lo tanto, las eficiencias de los sistemas con el tinte MG-207 están generalmente entre las de los sistemas YKP88 y YKP-137, el PCE más alto fue de 2,2% con el par redox I^-/I_3^- .

A partir de estos resultados, se puede observar claramente que el rendimiento fotovoltaico depende de la estructura química del tinte. Los tres tintes poseen una similar estructura principal conjugada π y una cadena aceptora de electrones, esto indica la importancia de modificar el segmento donador de electrones del tinte. El menor rendimiento del tinte YKP-137 parece estar relacionado con la presencia de grupos alcoxi ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$) en el segmento donador de electrones del tinte; la absorción solar se complementa con la menor cobertura de adsorción de tinte.

Por otro lado, la energía mayor del HOMO parece fundamental para provocar una cinética de regeneración más lenta. Cuando comparamos los tintes YKP-88 y MG-207, parece que la incorporación de tienotiofeno en la estructura química del tinte orgánico no mejora el rendimiento de las DSSC basadas en ZnO. En general, a partir de las curvas J-V se puede observar que el rendimiento de las celdas solares sensibilizadas con el colorante YKP-88 fue el mejor en términos de J_{sc} , V_{oc} y PCE.

Al comparar diferentes pares redox, los resultados logrados con los pares redox a base de yoduro y cobalto fueron mejores que los obtenidos con el par redox a base de cobre. La Figura 20 muestra la dependencia del V_{oc} con la temperatura para el sistema YKP-88 con los tres pares redox. La extrapolación a 0 K proporciona una aproximación general del V_{oc} máximo alcanzable en ausencia de recombinación, encontramos que la intersección para las celdas solares de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ e I^-/I_3^- es de aproximadamente 1,2 eV, significativamente menor que para las celdas de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$ que fue de 1,6 eV. Estos resultados implican que potencialmente el V_{oc} para el par redox $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$ puede ser significativamente mayor, de acuerdo con las expectativas de la Figura del diagrama de bandas de los tintes, siempre que el equilibrio de la cinética de recombinación y regeneración sea favorable.

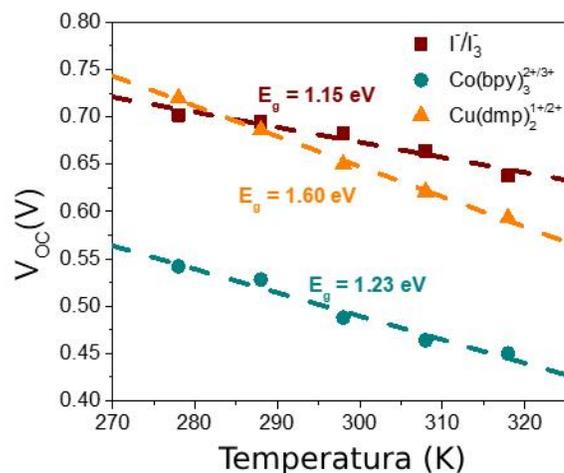


Figura 20. Dependencia de la temperatura con el V_{oc} para celdas solares de ZnO sensibilizadas con colorante YKP-88 con las tres soluciones electrolíticas diferentes.

Por otro lado, al cambiar el par redox en la celda solar, también puede ser necesario cambiar el catalizador del contraelectrodo. De hecho, se ha reportado en investigaciones realizadas anteriormente que el PEDOT puede ser un mejor catalizador para la reducción de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{2+}$. En la Figura 21 se confirma este resultado porque la forma de la curva J-V mejora el factor de llenado de la celda y tanto la J_{sc} como el V_{oc} aumentan al reemplazar el catalizador de platino con PEDOT. La resistencia de transferencia de carga en el contraelectrodo puede afectar significativamente el factor de llenado, lo que confirma las mejores propiedades catalíticas del PEDOT para este par redox específico. Las DSSC con el contraelectrodo recubierto de PEDOT alcanzan una eficiencia de 2,1% en comparación con el sistema catalizado por platino de 1,3%; sin embargo, el rendimiento sigue siendo significativamente peor que el de los otros dos pares redox, lo que indica que otros procesos también limitan la eficiencia de la celda solar.

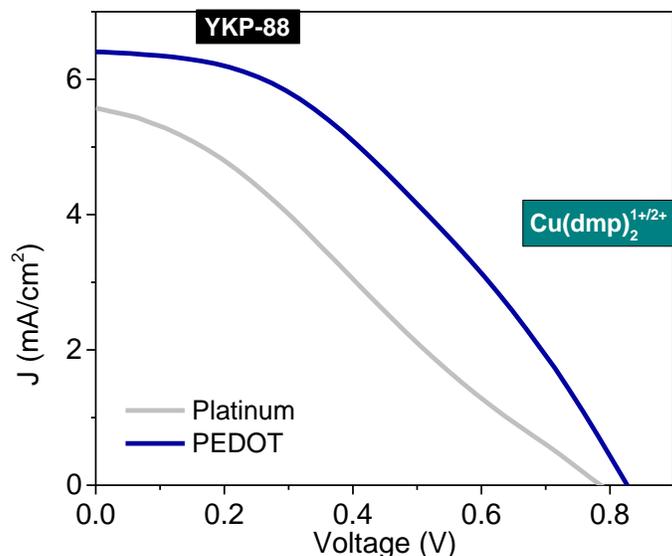


Figura 19. Curvas J-V bajo iluminación de 1 sol de celdas de ZnO fabricadas con YKP-88 y el par redox $\text{Cu(dmp)}_2^{1+/2+}$ para dos catalizadores de contraelectrodo diferentes: Pt y PEDOT.

5.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de las celdas basadas en ZnO.

Para analizar con más detalle los procesos internos que determinan el rendimiento de las celdas solares basadas en ZnO y su dependencia del colorante y el par redox, se realizó un estudio detallado de espectroscopía de impedancia en función de la intensidad de la luz y la temperatura. En general, las DSSC pueden caracterizarse por tener hasta tres arcos en la gráfica de Nyquist ^[32,33], dependiendo de la combinación de tinte, electrolito e intensidad de la luz. Las Figuras 22 y 23 muestran una serie de gráficos de Nyquist (parte real versus parte imaginaria de la impedancia), que muestran una variedad de espectros que van desde solo uno hasta tres semicírculos.

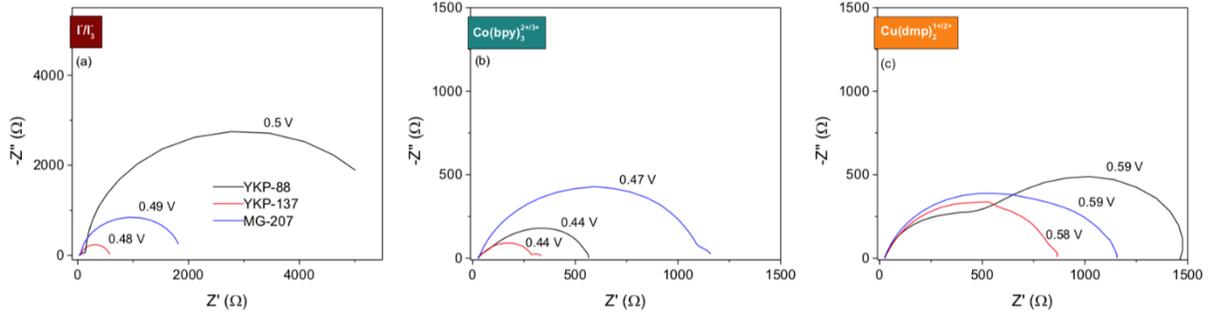


Figura 20. Gráficas de Nyquist para las celdas solares basadas en ZnO bajo una iluminación de un led azul ($\lambda = 455$ nm) para los tres tintes y pares redox: (a) I^-/I_3^- ; (b) $Co(bpy)_3^{2+/3+}$, y (c) $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$.

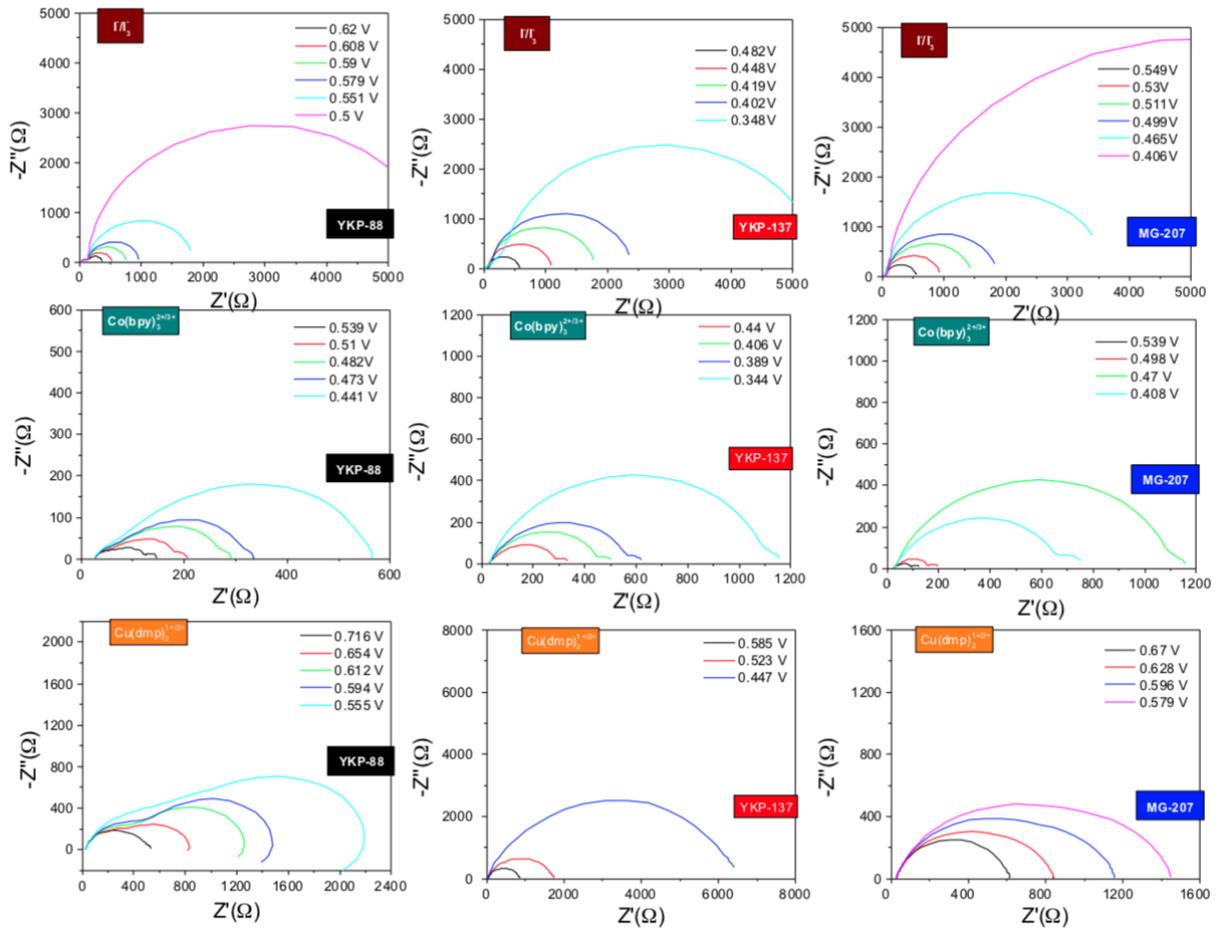


Figura 21. Resultados de EIS para una celda solar sensibilizada con tinte YKP-88 (izquierda), YKP-137 (centro) y MG-207 (derecha).

Para las celdas fabricadas con la solución electrolítica de I^-/I_3^- , se observan dos señales que son independientes de la temperatura (ver Figura 24): un pequeño semicírculo a frecuencias altas (10-50 kHz), que no cambia con la intensidad de la iluminación, seguido por un segundo arco que depende de la intensidad de la luz. La respuesta observada en la frecuencia alta corresponde a la impedancia relacionada con los cables, los contactos y posiblemente la reacción de reducción en el contraelectrodo. El segundo semicírculo observado en los espectros está relacionado con procesos de recombinación que tienen lugar dentro del dispositivo ^[26], siendo la señal de mayor interés en este estudio. La tercera señal comúnmente observada en una gráfica Nyquist está relacionada con la difusión del electrolito ^[34,35], pero ésta no se observa para los sistemas I^-/I_3^- debido a la movilidad alta de las especies de yoduro en la solución de electrolitos a base de acetonitrilo.

Por otro lado, las celdas solares fabricadas con el par redox $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ muestran tres señales distintas; en este caso, la difusión del electrolito redox es más lenta y se puede observar la tercera señal a frecuencias más bajas. En la Figura 24 se puede observar que esta señal depende de la temperatura con una energía de activación de aproximadamente 30 $kJ \cdot mol^{-1}$, lo que concuerda con un proceso de difusión iónica. Estos resultados se pueden atribuir al coeficiente de difusión más pequeño para el par redox $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ como ya se ha publicado anteriormente ^[29]. Para el sistema YKP-88, se puede ver una línea recta entre la señal relacionada con el contraelectrodo y el arco principal de recombinación, que puede atribuirse a procesos de transporte en el óxido ^[26,35].

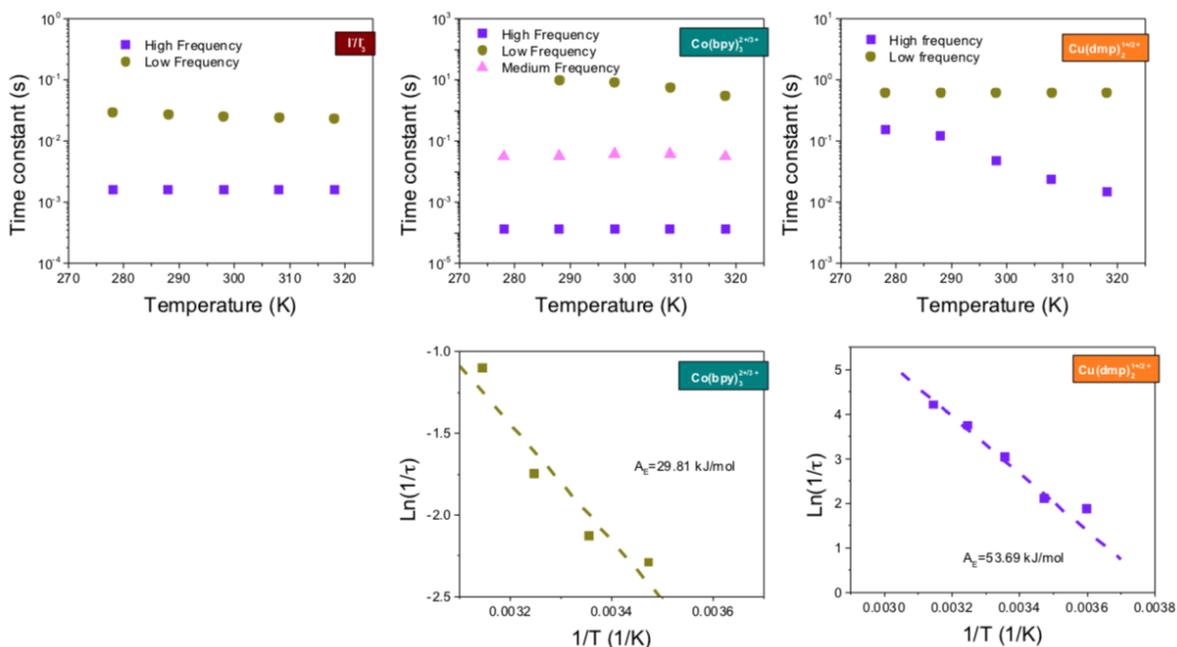


Figura 24. Dependencia de la temperatura con las constantes de tiempo observadas en I/I_3^- , $Co(bpy)_3^{2+/3+}$, y $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$. Seguimiento de gráficos de Arrhenius modificados con las señales que mostraron una dependencia con la temperatura: la señal de frecuencia baja para la solución $Co(bpy)_3^{2+/3+}$; y la señal de frecuencia alta para la solución $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$. Se indican las respectivas energías de activación.

Los dispositivos fabricados con el par redox $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$ presentan espectros donde solo se observa una señal para las celdas solares sensibilizadas con tinte YKP-137 y MG-207, mientras que para las celdas con el tinte YKP-88 se observan dos señales. La señal a baja frecuencia, a diferencia de la observación para el par redox $Co(bpy)_3^{2+/3+}$, no depende de la temperatura, sino que se mueve a frecuencias más altas a medida que aumenta la intensidad de la luz hasta fusionarse con el primer semicírculo. Por lo tanto, se puede concluir que el arco de baja frecuencia corresponde a un proceso de recombinación y no a un proceso de difusión iónica. Sorprendentemente, se descubre que la curva a alta frecuencia depende de la temperatura, lo que implica que esto corresponde a un proceso activado con una energía de activación de aproximadamente 54 kJ mol^{-1} . Estos resultados sugieren que el proceso de transferencia de electrones en el contraelectrodo correspondiente a la reducción de $Cu(dmp)_2^{2+}$ puede ser lento y puede acelerarse aumentando la temperatura.

En la Figura 25, los espectros de impedancia correspondientes a celdas con contraelectrodos de Platino y PEDOT muestran un arco a alta frecuencia mucho más pequeño para el sistema PEDOT. Estos resultados indican que PEDOT es un mejor catalizador para la reducción de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{2+}$, lo que concuerda con la interpretación del mejor rendimiento en general de las celdas solares fabricadas con el tinte YKP-88 y PEDOT como contraelectrodo.

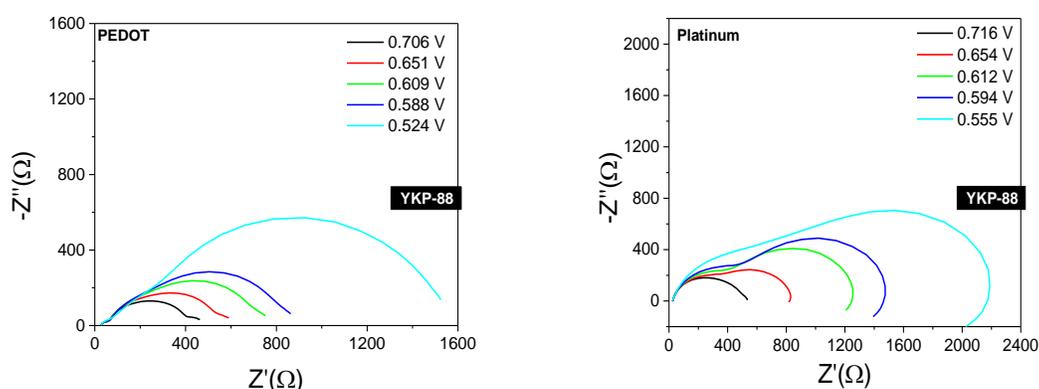


Figura 22. Mediciones de impedancia utilizando platino y PEDOT como catalizadores de contraelectrodo para las celdas de ZnO fabricadas con YKP-88 y el par redox $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$.

La Figura 26 muestra el análisis de los espectros de impedancia para las nueve combinaciones de tintes y pares redox, proporcionando información sobre los procesos internos que determinan el rendimiento de la celda solar. La columna de la izquierda muestra los resultados para las celdas con el par redox I^-/I_3^- , la columna central corresponde a las celdas con el $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, mientras que la columna de la derecha proporciona los resultados para las celdas con el $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$. En las gráficas se tienen los mismos valores en los ejes x e y, lo que hace posible una comparación directa entre los sistemas.

Para las celdas solares con el par redox I^-/I_3^- , se puede observar que la capacitancia aumenta con la intensidad de la luz, lo que está de acuerdo con la ecuación (10) y una distribución exponencial de trampas. Los resultados son independientes del tinte; por lo tanto, no es evidente ningún desplazamiento de los bordes de la banda al cambiar la química del tinte

[10,36]. Por otro lado, la resistencia de recombinación exhibe una fuerte dependencia del tinte, lo que indica que la tasa de recombinación para la transferencia de electrones del ZnO a I_3^- depende de la química de los tintes. Las celdas con YKP-88 tienen la mayor resistencia de recombinación, lo que resulta en un mayor V_{oc} a la misma intensidad de luz y, por lo tanto, un mejor rendimiento de la celda de acuerdo con los resultados que se registraron en este trabajo.

La resistencia de recombinación disminuye ligeramente en los dispositivos MG-207 y es menor en las celdas solares con YKP-137. Estos resultados siguen la misma tendencia que se observa en los experimentos de desorción, por lo tanto, la tasa de recombinación aumenta con una menor cobertura de tinte. Esto apunta a una mayor capacidad del aceptor de electrones I_3^- cargado negativamente para acercarse a la superficie de ZnO.

Al cambiar el par redox en la solución electrolítica, la distribución de potencial en la celda solar cambia, la comparación del diagrama de bandas de energía en la Figura 16 presentada anteriormente con la dependencia del V_{oc} (Tabla 4) muestra que es probable que suceda un reajuste que implique cambios en los bordes de la banda y cambios en la distribución de las trampas. La segunda columna de la Figura 26 muestra el análisis de impedancia para las celdas con el par redox $Co(bpy)_3^{2+/3+}$. Se puede ver claramente que la pendiente de la gráfica capacitancia-voltaje es más pronunciada que para las celdas solares con I^-/I_3^- . Esto indica que la distribución de trampas es diferente y sugiere que el par redox afecta la química de la superficie del ZnO.

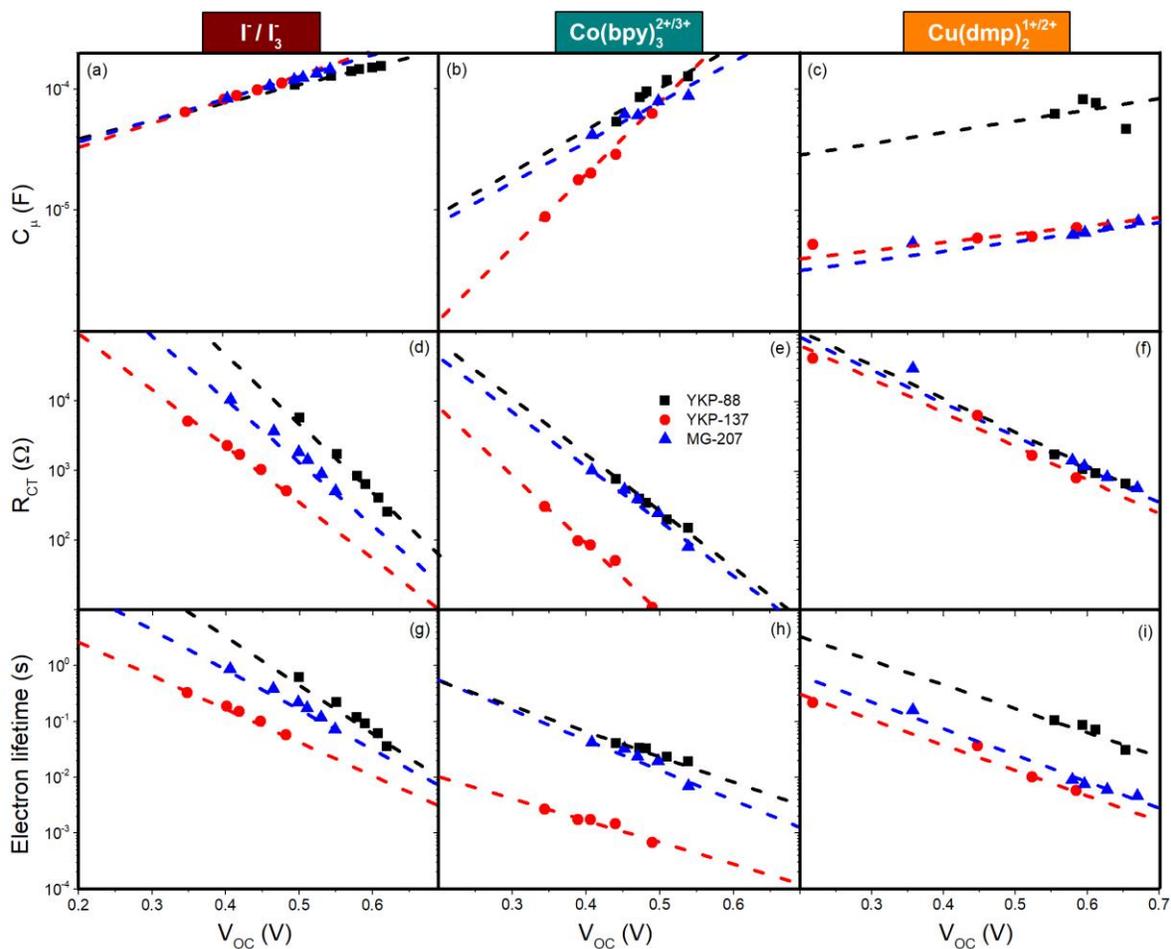


Figura 23. Gráficas de la capacitancia química, resistencia de recombinación y tiempo de vida de los electrones (de arriba a abajo) vs voltajes de circuito abierto, utilizando tres tintes orgánicos y tres pares redox diferentes.

Por otro lado, existe una dependencia en la química de los tintes, donde los sistemas YKP-88 y MG-207 muestran un comportamiento similar y el sistema YKP-137 exhibe una dependencia de voltaje mayor. Curiosamente, a un V_{oc} alto, es decir, lo que se obtendría bajo la iluminación de 1 sol, la capacitancia es similar para los tres tintes, y esencialmente igual a la encontrada para el par redox Γ/I_3^- .

Comparando la resistencia de recombinación, se puede ver que la pendiente no es la misma, pero es muy similar para los tres tintes, también es similar en las celdas solares de Γ/I_3^- . Los dispositivos YKP-137 muestran una resistencia de recombinación significativamente menor que los dispositivos YKP-88 y MG-207. Además, la resistencia de recombinación es menor

para las celdas solares con I^-/I_3^- para cualquier V_{oc} . Estos resultados indican que existe una interacción química del par redox $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ con la superficie del ZnO, alterando la distribución de trampas y la cinética de recombinación, lo que afecta en forma negativa al rendimiento de celdas solares a bajas intensidades de luz. El tinte YKP-137 tiene un peor rendimiento en comparación con los otros dos tintes, lo que indica que los grupos laterales alcoxi permiten que el $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ cargado positivamente se acerque mejor a la superficie de ZnO, lo que resulta en una interacción química más fuerte y una recombinación más rápida. Por otro lado, la cobertura de tinte observada para este sistema es mucho menor en comparación con otros tintes, así como con el $TiO_2^{[3]}$ por lo que afecta la cinética de recombinación.

La tercera columna de la Figura 26 muestra los resultados para el par redox $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$, la Figura 19 y la Tabla 4 muestran que tiene un rendimiento significativamente menor que los otros dos pares redox. A excepción de las celdas solares con el tinte YKP-88, la capacitancia es significativamente menor que las celdas con los otros dos pares redox, mientras que la dependencia es mucho menos pronunciada que la observada para el par redox $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ y es similar al de las celdas solares I^-/I_3^- . Estas observaciones indican que se produce una realineación significativa de los bordes de la banda, específicamente para las celdas con los tintes YKP-137 y MG-207, lo que concuerda con los resultados de V_{oc} más pequeños en lugar del aumento termodinámicamente esperado usando la pareja redox $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$, que tiene un potencial de equilibrio significativamente más positivo. Cabe señalar que el aumento de la concentración de especies oxidadas del par redox debido al proceso de regeneración provoca una aceleración de la recombinación bajo iluminación. Los cambios en las pendientes en los gráficos de C_μ y R_{CT} versus voltaje pueden verse afectados por diferencias en la tasa de regeneración para los diferentes pares redox. Por otra parte, la resistencia a la recombinación en este caso es independiente de la química del colorante.

La tercera fila de la Figura 26 muestra el tiempo de vida de los electrones para los nueve sistemas obtenidos a partir de las mediciones de impedancia, estos gráficos proporcionan una idea general de la influencia de la química del tinte y el par redox en el rendimiento de la celda solar. El tiempo de vida de los electrones se ha corroborado con espectroscopía de fotovoltaje modulada en intensidad (IMVS), que se muestra en la Figura 27.

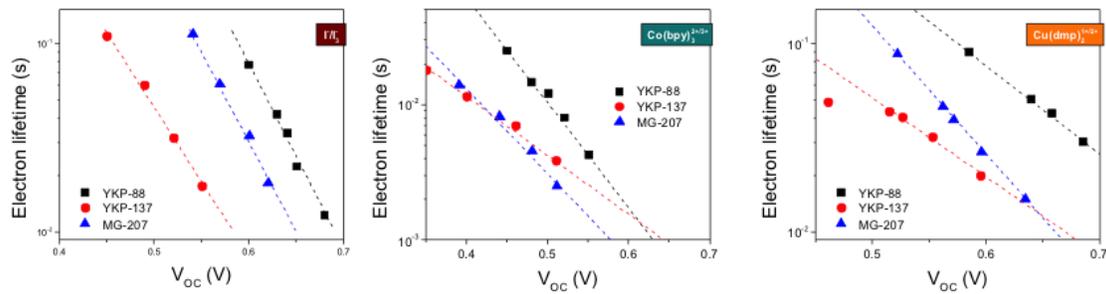


Figura 24. Tiempo de vida de los electrones extraída de las mediciones IMVS.

El tiempo de vida de los electrones de las celdas solares con el par redox I^-/I_3^- disminuye fuertemente con los V_{oc} , la resistencia de recombinación determina principalmente la dependencia de la química de los colorantes. Las tendencias son similares para los dispositivos $Co(bpy)_3^{2+/3+}$, sin embargo, la dependencia de V_{oc} es más débil y como consecuencia, aunque el tiempo de vida de los electrones es menor en comparación con el par redox I^-/I_3^- a una intensidad baja de luz, a 1 sol el tiempo de vida del electrón es similar o mayor, especialmente para el tinte YKP-88. Esto explica que las celdas solares del sistema YKP-88/ $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ tengan un mejor rendimiento a 1 sol y a mayores intensidades de luz. Sin embargo, para intensidades de luz bajas, se ha demostrado que el par redox I^-/I_3^- funciona mejor. Por otro lado, la observación de un aumento significativo del tiempo de vida de los electrones para los tres sistemas YKP-88 con una intensidad de luz más baja (V_{oc} pequeño) también hace posible observar la línea de transporte en los gráficos de Nyquist ^[26,27], mientras que esto no se observa para los otros sistemas.

Para las celdas con el par redox $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$, el tiempo de vida está determinado principalmente por la realineación del borde de la banda y la dependencia con la intensidad de la luz es relativamente débil. Aunque el tiempo de vida de los electrones parece ser lo suficientemente grande para un buen rendimiento del sistema YKP-88/ $Cu(dmp)_2^{1+/2+}$, la realineación del borde de la banda de energía da como resultado un V_{oc} mayor y la cinética de regeneración parece no ser la óptima para evitar la recombinación en la celda. El tiempo de vida de los electrones es mayor para las celdas con el tinte YKP-88 en comparación con los sistemas YKP-137 y MG-207 por lo que observamos el arco de recombinación a una

frecuencia más baja; como consecuencia, la respuesta del contraelectrodo de Pt solo se observa para el sistema de tinte YKP-88.

Con base en el análisis electroquímico, hemos identificado a las celdas con el tinte YKP-88 y con los pares redox I^-/I_3^- y $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ como candidatas para fabricar mini-módulos. El sistema YKP-88 con la solución electrolítica de $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ es prometedora en aplicaciones en donde se requiera intensidades de luz más altas, por ejemplo, en aplicaciones exteriores, mientras que el sistema YKP-88 con la solución electrolítica de I^-/I_3^- es más atractivo para aplicaciones de intensidad de luz más baja.

5.3 Fabricación y caracterización de DSSC basadas en estanato de zinc.

Se fabricaron DSSC basadas en ZTO utilizando el tinte orgánico YKP-88 y la solución electrolítica de I^-/I_3^- . Los fotoánodos de estanato de zinc fueron depositados mediante la técnica de serigrafía sobre sustratos de vidrio conductor FTO (TEC-15) en un área activa de $0,5 \text{ cm}^2$. Las películas de ZTO se sinterizaron a $530 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas utilizando una rampa de temperatura controlada como se observa en la Figura 28. El espesor de la película de ZTO fue de alrededor de $11 \text{ }\mu\text{m}$. Los electrodos se sumergieron en una solución tinte durante dos horas. Los contraelectrodos se prepararon esparciendo una gota de Platisol T sobre los sustratos de vidrio conductor FTO (TEC-8) y posteriormente se calentaron a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min.

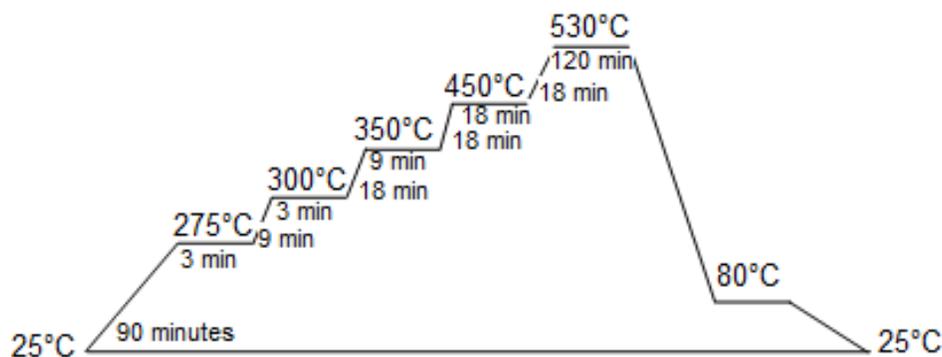


Figura 28. Rampa de temperatura de sinterización utilizado para la fabricación de los electrodos de trabajo estanato de zinc.

Las celdas solares basadas en estanato de zinc, junto con el tinte orgánico YKP-88 y la solución electrolítica I^-/I_3^- fueron caracterizadas mediante una curva J-V, teniendo los siguientes resultados: una J_{sc} de 0.08 mAcm^{-2} , un V_{oc} de 0.43 V , un fill factor de 0.36 y una eficiencia de 0.012% . En general el rendimiento de la celda fue muy bajo, por lo que se buscaron alternativas para mejorar este rendimiento.

Se fabricaron otra serie de celdas aplicando un tratamiento de carácter ácido en el sensibilizado del colorante y las películas de ZTO, ya que algunos investigadores mencionan que el tratamiento ácido mejora la eficiencia de la celda al mejorar la adsorción del tinte y prohibir la recombinación de electrones ^[37,38]. Los resultados se muestran en la Figura 29 y Tabla 5, se observa que, aplicando un tratamiento ácido en el sensibilizado, la celda solar mejora su rendimiento al incrementar el J_{sc} , V_{oc} y la eficiencia.

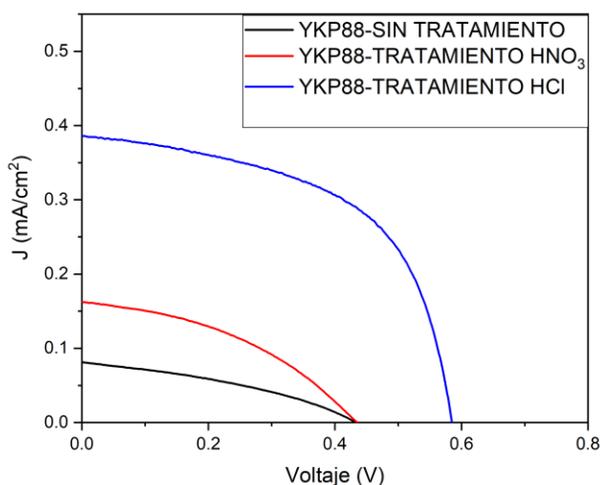


Figura 25. Celdas solares fabricadas con estanato de zinc y el tinte YKP-88.

Tabla 5. Eficiencias de las Celdas Solares de ZTO bajo una iluminación de 1 sol (AM1.5G).

Tinte	Pareja Redox	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	<i>Fill factor</i>	<i>PCE</i> (%)
YKP-88/ Sin tratamiento	I ⁻ /I ₃ ⁻	0.08 ± 0.02	0.43 ± 0.03	0.36 ± 0.06	0.012± 0.01
YKP-88/ Tratamiento HNO ₃	I ⁻ /I ₃ ⁻	0.16 ± 0.02	0.43 ± 0.09	0.40 ± 0.06	0.028± 0.01
YKP-88/ Tratamiento HCl	I ⁻ /I ₃ ⁻	0.38 ± 0.02	0.58 ± 0.03	0.55 ± 0.06	0.12± 0.01

*Los valores representan el promedio de tres celdas para cada grupo y la desviación estándar correspondiente.

Capítulo 6: Escalamiento a mini-módulos

En este trabajo se logró el escalamiento de una celda solar individual a un mini-módulo funcional. Las celdas son unidades que consisten en un sistema ánodo-cátodo con un sello perimetral hermético y dos contactos terminales. Los módulos son unidades con más de un sistema ánodo-cátodo conectados en serie o paralelo, que comprende sellos celda a celda y dos contactos terminales. La conexión de varias celdas se podría considerar módulo.

Las DSSC no son una cuestión de exclusivamente investigación científica. La industria está empezando a poner atención a esta nueva tecnología y más de cien laboratorios industriales en todo el mundo están trabajando en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en DSSC ^[39]. Algunas ventajas que tiene la fabricación de los módulos sensibilizados con tinte con respecto a otras tecnologías fotovoltaicas son:

- ✓ Se requiere una menor energía en su fabricación.
- ✓ Se tiene gran abasto de materiales utilizados para su fabricación.
- ✓ Se requiere un bajo capital para impulsar su investigación.

A lo largo de los años se han desarrollado una gran cantidad de diseños modulares para aumentar las capacidades de la celda solar, como la corriente y el voltaje. Cada uno de los diseños presenta retos, ventajas y desventajas en términos de fabricación, materiales requeridos y características de desempeño.

6.1 Mini-módulos basados en ZnO conectados en paralelo

Uno de los objetivos de este trabajo fue demostrar la fabricación de celdas solares semitransparentes basadas en ZnO con mayor área de trabajo e investigar diferentes configuraciones de estos dispositivos. Para ello, se fabricaron mini-módulos siguiendo los siguientes pasos generales: (i) Por serigrafía se depositó la película de ZnO de 10 μm sobre sustratos FTO de 6 cm x 8 cm, seguidamente se sinterizó a 450 °C durante 1 hora; (ii) Por serigrafía se depositaron las líneas colectoras de plata y posteriormente se realizó un curado a 180 °C durante 45 minutos; (iii) Se realizó la sensibilización del colorante durante 2 horas;

(iv) Se preparó el contraelectrodo de Platino; (v) Se realizó el ensamblaje del mini-módulo utilizando Surlyn de 50 μm y una prensa térmica a 230 $^{\circ}\text{C}$; (vi) la inyección de la solución electrolítica se realizó a través de orificios en los contraelectrodos; y (vii) Se selló con Surlyn y cubreobjetos los mini-módulos. Los tres diseños con un área activa mayor a 20 cm^2 se presentan en la Figura 30.

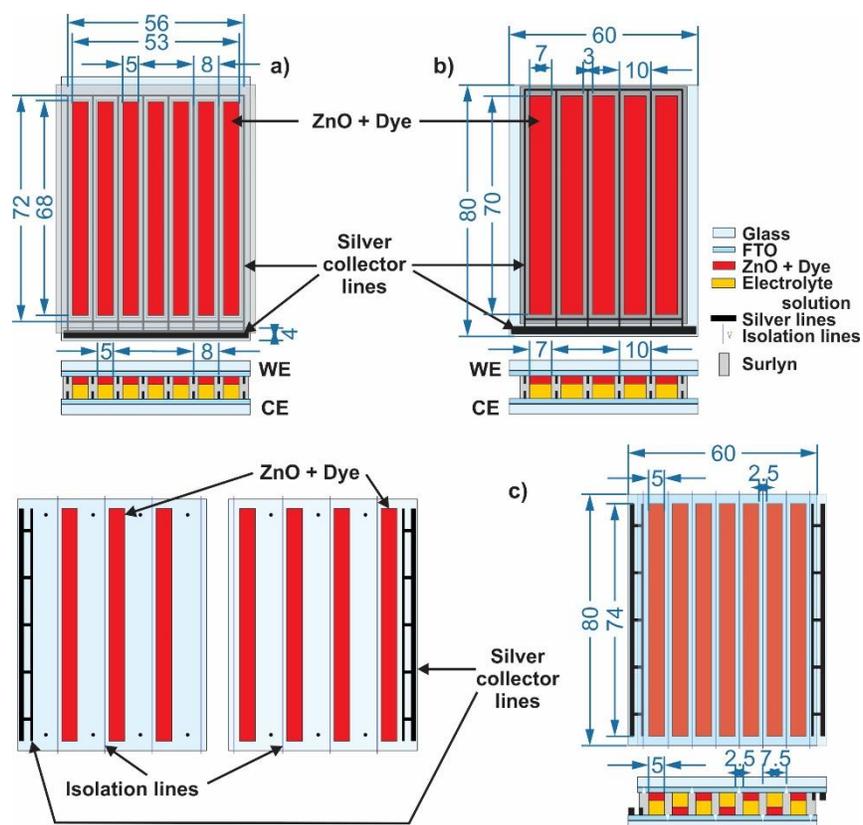


Figura 30. Diseño y configuraciones de los mini-módulos fabricados en este trabajo: (a) 7-strips conectados en paralelo; (b) 5-strips conectados en paralelo; y (c) 7-strips conectados en serie.

Los mini-módulos basados en ZnO conectados en paralelo se sensibilizaron con el tinte YKP-88 y se utilizó la solución electrolítica de I^-/I_3^- . Este mini-módulo se fabricó de 7 strips de 6,8 cm x 0,5 cm para una superficie activa total de 23,8 cm^2 . Los mini-módulos con 5 strips conectados en paralelo fueron sensibilizados con YKP-88 y se utilizó el par redox $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$; este diseño consistió en 5 strips de 7,0 cm x 0,7 cm para un área activa total

de $24,5 \text{ cm}^2$. Hay que tener en cuenta que el área total de ambos sustratos de FTO es de 48 cm^2 .

La Figura 31 muestra las curvas de corriente y potencia versus voltaje de los mejores mini-módulos para ambos sistemas.

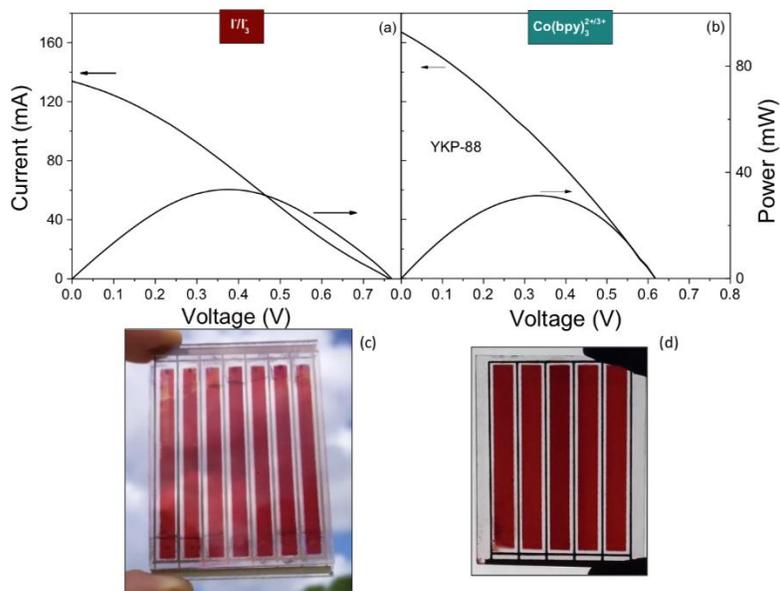


Figura 31. Curvas I-V y potencia – voltaje para los mejores mini-módulos conectados en paralelo (a) Mini-módulo de 7 strips fabricado con YKP-88 e I/I₃, (b) Mini-módulo de 5 strips fabricado con YKP-88 y Co(bpy)₃^{2+/3+}.

Los mini-módulos fabricados con el par redox Co(bpy)₃^{2+/3+} conectados en paralelo muestran una corriente considerable de hasta 166 mA, lo que corresponde a una densidad de fotocorriente de $6,8 \text{ mA cm}^{-2}$; esto es menor a lo observado para las celdas pequeñas de $0,5 \text{ cm}^2$, lo que indica que la colección de corriente no es la óptima. Esto también se puede ver en la forma de la curva, que no presenta la forma ideal típica del diodo. Esto se puede atribuir a una gran resistencia en serie como resultado del aumento de área activa y no se descarta la presencia de resistencias tipo “shunts” en el mini-módulo, lo que conlleva a un factor de llenado muy bajo de 0,3.

Por otro lado, la gran resistencia en serie indica que las líneas de plata depositadas no son capaces de transportar la corriente sin pérdidas resistivas. En consecuencia, la eficiencia de

los mini-módulos fue de 1,5%, esta es menor que la de las celdas con un área activa de 0.5 cm². Sin embargo, podemos concluir que, dentro de las limitaciones de un laboratorio normal, el escalamiento ha sido exitoso y al mejorar el aspecto de ingeniería, la eficiencia se puede aumentar fácilmente.

Los mini-módulos conectados en paralelo con el par redox I⁻/I₃⁻ presentaron una J_{sc} más baja y un V_{oc} mayor comparados con los mini-módulos de Co(bpy)₃^{2+/3+}, lo que da como resultado aproximadamente la misma eficiencia. Curiosamente, el V_{oc} es un poco mayor que las celdas pequeñas para los pares redox I⁻/I₃⁻, mientras que es más pequeño para los mini-módulos con el par redox Co(bpy)₃^{2+/3+}. Esto último puede ser resultado del carácter generalmente menos reproducible de las celdas y módulos con el par redox Co(bpy)₃^{2+/3+} [40], particularmente el valor de V_{oc} ya que está relacionado con el nivel de interacción con la superficie de ZnO, como se concluye a partir de los resultados de la espectroscopia de impedancia.

Para disminuir el impacto de la resistencia en serie, también se fabricaron mini-módulos en una configuración en serie, donde se imprimieron 4 strips en un sustrato de vidrio FTO de 6 cm x 8 cm y 3 strips en otro sustrato. Las celdas se aislaron mediante un trazado manual y se interconectaron mediante líneas de plata impresas por serigrafía. Las principales ventajas del diseño de conexión en serie son la menor corriente y los voltajes más altos; en particular, la corriente más baja puede evitar las grandes pérdidas de resistencia en serie observadas para la configuración en paralelo.

Tabla 6. Parámetros de los mini-módulos fabricados en este trabajo bajo una iluminación de 0.9 soles.

Configuración; Pareja Redox	Mini- módulos	<i>I</i> _{SC} (mA)	<i>J</i> _{sc} (mA cm ⁻²)	<i>V</i> _{oc} (V)	<i>Fill</i> <i>factor</i>	<i>PCE</i> (%)
Paralelo; I ⁻ /I ₃ ⁻	Promedio de 3	130.3±13.5	5.4±0.6	0.76±0.01	0.29±0.02	1.3±0.2
Paralelo; Co(bpy) ₃ ^{2+/3+}	1	166.8	6.8	0.61	0.30	1.4

Serie; Γ/I_3^-	Promedio de 3	15.4 ± 1.2	4.0 ± 0.4	4.2 ± 0.1	0.42 ± 0.02	1.2 ± 0.2
-----------------------	---------------	----------------	---------------	---------------	-----------------	---------------

*Los valores representan el promedio de cada grupo de celdas y la desviación estándar correspondiente. El área activa se utiliza para calcular el valor del PCE y J_{sc} .

6.2 Mini-módulos basados en ZnO conectados en serie

La Figura 32 muestra las curvas de corriente-voltaje para mini-módulos conectados en serie, los resultados más detallados se muestran en la Tabla 6. El mejor mini-módulo en la configuración en serie muestra una eficiencia del 1,3% y el V_{oc} es de aproximadamente 4,2 V, lo que resulta atractivo para aplicaciones de pequeños voltajes.

Aunque la forma de las curvas es buena, se observa una resistencia tipo shunt que altera la pendiente de la curva corriente-voltaje a voltajes pequeños; esto probablemente esté relacionado con la imprecisión del trazado manual de los vidrios, lo que conduce a un aislamiento un poco defectuoso.

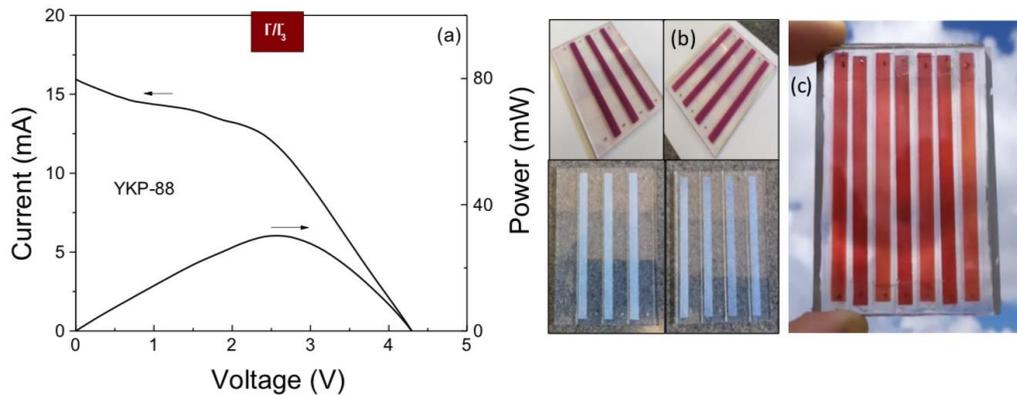


Figura 32 (a) Curvas I-V y potencia – voltaje de los mini-módulos usando el tinte YKP-88 y el par redox Γ/I_3^- conectados en serie. Las fotografías ilustran (b) el diseño del mini-módulo y (c) el mini-módulo ensamblado.

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un método solvotermal asistido por microondas para sintetizar nanopartículas de ZnO para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorante. Los colorantes orgánicos a base de benzothiadiazole: YKP-88, YKP-137 y MG-207, que previamente habían mostrado un excelente rendimiento en DSSC basadas en TiO₂, se prueban en celdas solares basadas en ZnO, utilizando tres soluciones electrolíticas con los parejas redox I⁻/I₃⁻, Co(bpy)₃^{2+/3+} y Cu(dmp)₂^{1+/2+}.

El mejor rendimiento de la celda con iluminación solar simulada de 1 sol se logró con la combinación de colorante – par redox YKP-88 y Co(bpy)₃^{2+/3+}, alcanzando una eficiencia promedio de 4,7%, en comparación con el 3,7% para la pareja redox I⁻/I₃⁻. Estos valores son competitivos con las eficiencias récord reportadas en la literatura con ZnO, específicamente para fotoelectrodos de ZnO basados en nanopartículas. Los métodos simples de síntesis y deposición utilizados en este trabajo representan una ventaja significativa con respecto a las celdas solares con morfologías de ZnO más complejas, en particular en relación con el escalamiento.

Las mediciones de EIS revelan tres aspectos que complican el uso del sistema YKP-88 / Co(bpy)₃^{2+/3+}: (i) la interacción del par redox con la superficie de ZnO evita un aumento significativo del V_{oc} con respecto al del sistema I⁻/I₃⁻, (ii) a intensidades de luz más bajas, el tiempo de vida de los electrones disminuye más que para el sistema I⁻/I₃⁻, lo que indica que la mayor eficiencia obtenida con 1 sol no se traduce en un mejor rendimiento a intensidades de luz más bajas. Como consecuencia, se espera que este sistema con Co(bpy)₃^{2+/3+} sea más sensible a las fluctuaciones en la intensidad de la luz en circunstancias reales; y (iii) a bajas frecuencias, se observa un proceso de transporte activado térmicamente, lo que indica que, para densidades de corriente mayores, los coeficientes de difusión de Co(bpy)₃^{2+/3+} relativamente pequeños pueden afectar el rendimiento. El sistema redox Cu(dmp)₂^{1+/2+} no funciona bien con ninguno de los colorantes orgánicos, lo que parece estar relacionado con una cinética de regeneración lenta que da como resultado un J_{sc} más bajo, pero también una interacción con ZnO que conduce a V_{oc} relativamente pequeños. La cinética de recombinación para el sistema redox Cu(dmp)₂^{1+/2+} es relativamente rápida, lo que resulta en

un rendimiento bajo para los sistemas ZnO/tinte orgánico estudiados en este trabajo. Además, se ha descubierto que la cinética en el contraelectrodo afecta significativamente el rendimiento: cuando se utiliza el catalizador de Pt, se observa un proceso activado térmicamente que corresponde a la reducción de $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{2+}$ en el contraelectrodo. Esto se puede evitar implementando un contraelectrodo catalizador PEDOT, donde este efecto no se observa.

Por otro lado, la química del tinte afecta principalmente a la cinética de recombinación, a través de interacciones con los pares redox y depende también de la densidad del tinte adsorbido. El tinte YKP-88 combina las mejores propiedades en ambos aspectos, mientras que el YKP-137 tiene el peor rendimiento. En particular, el tiempo de vida de los electrones es significativamente menor en el caso del sistema de $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$, lo que implica que el transporte de las especies redox con carga positiva a la superficie de ZnO no está inhibido por los grupos laterales alcoxi que tiene el tinte YKP-137. Por otro lado, el colorante YKP-137 tiene una densidad de adsorción menor que los otros dos colorantes, lo que también afecta negativamente a la cinética de recombinación. Además, en el caso del sistema YKP-137 / $\text{Cu}(\text{dmp})_2^{1+/2+}$, la cinética de regeneración limita significativamente el rendimiento de la celda solar.

Basándonos en el rendimiento fotovoltaico de las celdas pequeñas, se fabricaron mini-módulos para los dos sistemas de par tinte/redox y en dos configuraciones de módulos: en paralelo y en serie. En ambas configuraciones, las eficiencias son limitadas debido a problemas de ingeniería y fabricación manual de los módulos, pero hay una prueba de concepto clara. En todos los sistemas, el tinte YKP-88 tuvo el mejor rendimiento, pero se ha demostrado que tanto los sistemas redox $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ como el I^-/I_3^- son viables. Un mini-módulo del sistema YKP-88 / $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ en configuración en paralelo con un área activa total de $24,8 \text{ cm}^2$ logró una eficiencia de 1,4%, con una corriente de cortocircuito de 0,17 A y un V_{oc} de 0,61 V. Por otro lado, el mejor mini-módulo del sistema YKP-88 I^-/I_3^- en configuración en paralelo con un área activa total de $23,8 \text{ cm}^2$ logró una eficiencia de 1,5%, con una corriente de cortocircuito de 0,14 A y un V_{oc} de 0,76 V.

Los factores de llenado (*fill factor*) fueron de aproximadamente de 0,30 para todos los dispositivos conectados en paralelo, esta es una razón importante para que las eficiencias

sean más bajas en comparación con las celdas pequeñas. La configuración en serie mejora significativamente el factor de llenado, un mini-módulo del sistema YKP-88 / I^-/I_3^- con un área activa total de $25,9 \text{ cm}^2$ logró una eficiencia de 1,3%, con una corriente de cortocircuito de 15,9 mA, un voltaje de circuito abierto de 4,28 V y un factor de llenado de 0,44. En este caso, el rendimiento parece limitarse a la presencia de una resistencia tipo “shunt”, relacionadas con las líneas de aislamiento aplicadas manualmente en el mini-módulo.

Se puede concluir que el análisis detallado de los mecanismos que limitan el rendimiento de las DSSC basadas en ZnO utilizando tres tintes completamente orgánicos y tres pares redox diferentes proporciona información importante y útil para el desarrollo de DSSC basadas en ZnO/tinte orgánico/electrolito. Este trabajo abre el camino para nuevos estudios y estrategias de ingeniería química de tintes orgánicos y pares redox basados en complejos de coordinación para mejorar la eficiencia de los sistemas solares basados en ZnO.

Se fabricaron celdas solares basadas en estanato de zinc con el tinte orgánico YKP-88 y la solución electrolítica I^-/I_3^- , la caracterización de las celdas mostró lo siguiente: una J_{sc} de 0.08 mA cm^{-2} , un V_{oc} de 0.43 V, un fill factor de 0.36 y una eficiencia de 0.012%.

Se demostró que un tratamiento ácido utilizando el HCl y el HNO_3 en el sensibilizado de estas celdas, mejoran el rendimiento total de estos sistemas.

En resumen, en este trabajo se cumplieron los objetivos de elaborar nanopartículas de ZnO y ZTO, también se estableció una metodología para la fabricación de celdas con buena eficiencia. Se demostró que es posible fabricar mini-módulos conectados en serie y paralelo usando la técnica de serigrafía.

Bibliografía

- [1] P. Kumar, S. You, A. Vomiero, *Adv Energy Mater* **2023**, *13*, DOI 10.1002/aenm.202301555.
- [2] Z. Yao, H. Wu, Y. Li, J. T. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Y. C. Guo, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3192.
- [3] L. Xu, C. Aumaitre, Y. Kervella, G. Lapertot, C. Rodriguez-Seco, E. Palomares, R. Demadrille, P. Reiss, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1706291.
- [4] Y. Saygili, M. Söderberg, N. Pellet, F. Giordano, Y. Cao, A. B. Muñoz-García, S. M. Zakeeruddin, N. Vlachopoulos, M. Pavone, G. Boschloo, L. Kavan, J. E. Moser, M. Grätzel, A. Hagfeldt, M. Freitag, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15087.
- [5] S. Ahmad, J. H. Yum, X. X. Zhang, M. Grätzel, H. J. Butt, M. K. Nazeeruddin, *J Mater Chem* **2010**, *20*, 1654.
- [6] S. Ahmad, T. Bessho, F. Kessler, E. Baranoff, J. Frey, C. Yi, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 10631.
- [7] H. Ellis, N. Vlachopoulos, L. Haggman, C. Perruchot, M. Mohamed, G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Electrochimica Acta.* **2013**, *107*, 45.
- [8] Y. W. Heo, D. P. Norton, L. C. Tien, Y. Kwon, B. S. Kang, F. Ren, S. J. Pearton, J. R. LaRoche, *Mater. Sci. Eng. R.* **2004**, *47*, 1.
- [9] Y. Xie, X. Zhou, H. Mi, J. Ma, J. Yang, J. Cheng, *Appl. Surf. Sci* **2018**, *434*, 1144.
- [10] E. Guillen, L. M. Peter, J. A. Anta, *Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 22622.
- [11] R. Garcia-Rodriguez, R. Jiang, E. J. Canto-Aguilar, G. Oskam, G. Boschloo, *Phys. Chem. Chem Phys.* **2017**, *19*, 32132.
- [12] D. Barpuzary, A. S. Patra, J. V. Vaghasiya, B. G. Solanki, S. S. Soni, M. Qureshi, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, *6*, 12629.
- [13] D. Barpuzary, A. Banik, A. N. Panda, Qureshi M., *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3892.
- [14] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [15] Y. Lee, M. Kang, *Mater Chem Phys* **2010**, *122*, 284.
- [16] J. Tak Kim, S. Ho Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2011**, *95*, 336.

- [17] D. Ortega, Efecto de La Capa Compacta de TiO₂ Sobre Las Propiedades Fotovoltaicas de Películas de TiO₂ Nanotubular Sensibilizadas Con Mesoporfirina IX, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. CIDETEQ, **2016**.
- [18] G. S. Selopal, H.-P. Wu, J. Lu, Y.-C. Chang, M. Wang, A. Vomiero, I. Concina, E. W.-G. Diau, *Sci Rep* **2016**, *6*, 18756.
- [19] N. Flores, Determinación de La Eficiencia Energética de Celdas Solares Sensibilizadas Con Pigmentos Obtenidos de Extractos Naturales, Procesos Microbiológicos y Nano Partículas de Germanio., Universidad de Costa Rica. , **2014**.
- [20] K.-M. Lee, C.-Y. Chen, S.-J. Wu, S.-C. Chen, C.-G. Wu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, *108*, 70.
- [21] W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1915.
- [22] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science (1979)* **2011**, *334*, 629.
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, **2005**.
- [24] Hernández E, TiO₂: N Depositado Por RF-Sputtering Reactivo Para Aplicaciones En Fotocatálisis., Centro de Investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada, **2011**.
- [25] K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells, Fundametal Sciencies, Chemistry.*, **2010**.
- [26] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Seró, J. Bisquert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 9083.
- [27] J. Bisquert, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 325.
- [28] M. Godfroy, J. Liotier, V. M. Mwalukuku, D. Joly, Q. Huaultmé, L. Cabau, C. Aumaitre, Y. Kervella, S. Narbey, F. Oswald, E. Palomares, C. A. González Flores, G. Oskam, R. Demadrille, *Sustain. Energ. Fuels* **2021**, *5*, 144.
- [29] E. J. Canto-Aguilar, M. Rodriguez-Perez, R. Garcia-Rodriguez, F. I. Lizama-Tzec, A. T. De Denko, F. E. Osterloh, G. Oskam, *Eelectrochimica Acta.* **2017**, *258*, 396.
- [30] J. A. Anta, E. Guillén, R. Tena-Zaera, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11413.
- [31] D. Pourjafari, G. Oskam, in *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, **2019**, pp. 145–204.
- [32] J. Idígoras, E. Guillén, F. J. Ramos, J. A. Anta, M. K. Nazeeruddin, S. Ahmad, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3175.

- [33] A. J. Riquelme, V. M. Mwalukuku, P. Sánchez-Fernández, J. Liotier, R. Escalante, G. Oskam, R. Demadrille, J. A. Anta, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 8941.
- [34] Y. Xie, P. Joshi, S. B. Darling, Q. Chen, T. Zhang, D. Galipeau, Q. Qiao, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17880.
- [35] T. Hoshikawa, T. Ikebe, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5286.
- [36] S. R. Raga, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1629.
- [37] Z.-S. Wang, T. Yamaguchi, H. Sugihara, H. Arakawa, *Langmuir* **2005**, *21*, 4272.
- [38] K.-H. Park, E. M. Jin, H. B. Gu, S. E. Shim, C. K. Hong, *Mater Lett* **2009**, *63*, 2208.
- [39] E. Guillén, Photoelectrochemical Characterization of Dye Solar Cells Base on Nanostructured Zinc Oxide Substrates., University Pablo de Olavide. , **2011**.
- [40] L. Giribabu, R. Bolligarla, P. M., *Chem. Rec* **2015**, *15*, 760.