



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

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Obtención y caracterización de una pasta de TiO_2
nanoestructurado (anatasa) a baja temperatura para aplicarse
en celdas solares de perovskita”**

TESIS

Que presenta

Keydis Amado Méndez

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. David Meneses Rodríguez

Mérida, Yucatán, México

Agosto de 2024

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico brindado durante los estudios de posgrado (CVU: 1240252).

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Mérida por la formación académica brindada.

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN por los análisis SEM-EDS; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYTLAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822. A los auxiliares de investigación por los análisis de caracterización (Víctor Rejón, Daniel Aguilar, Bante Guerra).

A mi asesor: Dr. David Meneses Rodríguez por su apoyo y supervisión durante la elaboración de esta tesis.

A los sinodales, el Dr. Geonel Rodríguez Gattorno y la Dra. Patricia Quintana Owen por su tiempo y orientación en la revisión del trabajo de tesis.

A la Dra. Diecenia Peralta Domínguez por las enseñanzas brindadas y el arduo trabajo experimental.

A la Dra. Dallely Melissa Herrera por la ayuda incondicional que siempre me ha brindado, su constante motivación durante todo el proceso y por creer en mí en cada etapa del camino.

A mis compañeros de laboratorio (Damián, Omar, Sarah) gracias por las largas horas de trabajo conjunto, las discusiones constructivas y el compañerismo que hicieron de esta experiencia algo invaluable. A mi familia más cercana en este país, Elier Abreu estar ahí en los mejores y peores momentos.

A todos muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	7
2. ANTECEDENTES	9
2.1 Energía solar fotovoltaica	9
2.1.1 Celdas solares de perovskitas. Componentes y arquitectura	10
2.1.2 Capa transportadora de electrones	11
2.1.3 Dióxido de Titanio como ETL	13
2.1.4 Método de síntesis de TiO₂	14
2.2 Preparación de pastas	14
2.2.2 Temperatura de procesamiento	15
2.3 Técnicas de depósito	15
2.3.1 Doctor Blade	15
2.3.2 Spin Coating	16
2.4 Técnicas de caracterización	17
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	17
2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)	17
2.4.3 Espectroscopía Raman	18
2.4.4 Análisis superficial (BET)	19
2.4.5 Perfilometría	19
2.4.6 Curvas I-V	19
2.4.7 Espectroscopía UV-Vis	20
3. OBJETIVOS	22
3.1 Objetivo general	22
3.2 Objetivos específico	22
4. METODOLOGÍA	23
4.1 Reactivos y equipos	23
4.2 Síntesis de TiO₂	24
4.3 Elaboración de pastas de TiO₂	24
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28

5.1 Caracterización de nanopartículas de TiO₂	28
5.1.1 Difracción de Rayos X	28
5.1.2 Espectroscopía Raman	29
5.1.4 Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)	32
5.2 Películas de TiO₂	32
5.2.1 Depósito por Spin Coating	35
5.3 Evaluación de la eficiencia de las celdas fabricadas	37
6. CONCLUSIONES	41
7. PERSPECTIVAS DE TRABAJO	42
8. BIBLIOGRAFÍA	43

RESUMEN

El dióxido de titanio (TiO_2) en fase anatasa es usualmente utilizado como capa transportadora de electrones en la configuración de celdas solares de perovskita, debido a sus excelentes propiedades optoelectrónicas. La temperatura es uno de los factores más importantes en la fabricación de las celdas solares. En este contexto, se propone la síntesis de una pasta de TiO_2 nanoestructurada capaz de depositarse mediante Spin Coating o la Técnica de Doctor Blade (DBT), protegiendo los materiales sensibles en la configuración de celdas solares y reduciendo el consumo energético durante su fabricación. El estudio se centra en la caracterización de una pasta de TiO_2 nanoestructurado a baja temperatura. El material se sintetizó mediante un método sol-gel asistido por microondas y se caracterizó mediante DRX, Raman, SEM y BET. Los análisis de DRX y Raman confirmaron la presencia de la fase anatasa, mientras que por SEM se observó una morfología aparentemente esférica de las nanopartículas, típica de esta fase. Adicionalmente, la técnica BET mostró una superficie específica de $171 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, se evaluaron varias formulaciones de pastas con diferentes concentraciones de acetilacetona (AA) y se molieron mecánicamente usando un molino de bolas. Se observó que aumentar la concentración de AA en la pasta, mejoraba la homogeneidad y adherencia de las películas de TiO_2 . Los resultados sugieren que las pastas de TiO_2 podrían ser efectivas para aplicarse en celdas solares de perovskitas.

ABSTRACT

The use of titanium dioxide (TiO_2) in the anatase phase usually is used as an electron transport layer in the configuration of perovskite solar cells, due to their excellent optoelectronic properties. Temperature is one of the most important factors in the manufacture of the solar cells. In that sense, the synthesis of a paste of a nanostructured anatase capable to deposited by spin coating or Doctor Blade Technique (DBT), protecting the sensitive materials in the configuration of solar cells and reducing energy consumption during their manufacturing, is the goal of this work. The study focuses on the characterization of a low-temperature nanostructured TiO_2 paste. This nanostructured material was synthesized by a microwave-assisted sol-gel method and characterized by XRD, Raman, SEM and BET. XRD and Raman analyses confirmed the presence of the anatase phase, while SEM showed an apparently spherical morphology of the nanoparticles, typical of this phase. Additionally, the BET technique showed a specific surface area was $171 \text{ m}^2/\text{g}$. Furthermore, several pastes formulations with different concentrations of acetylacetone (AA) were evaluated and grinded mechanically by ball milling. It was observed that increasing the concentration of AA in the paste improved the homogeneity and adhesion of the TiO_2 films. The results suggest that TiO_2 pastes could be effective for application in perovskite solar cells.

1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles han sido el principal suministro global de energía. Sin embargo, su explotación y consumo durante décadas, ha ocasionado consecuencias perjudiciales para el medio ambiente. Además, su naturaleza finita plantea preocupaciones sobre la seguridad energética mundial ¹.

Ante esta problemática, la búsqueda de alternativas de energía, en particular, las energías renovables, se han convertido en una prioridad para afrontar los desafíos actuales y futuros. Entre las diversas opciones, la energía solar ha emergido como una solución prometedora capaz de cubrir la demanda energética de la población ya que se presenta como un recurso de bajo impacto ambiental considerando la abundante radiación que recibe el planeta Tierra de manera constante. Asimismo, el Sol es una fuente prácticamente inagotable de energía y de fácil acceso ².

Por medio de dispositivos fotovoltaicos conocidos como celdas solares, es posible aprovechar la energía solar que recibe la Tierra para generar energía eléctrica. En este ámbito, se ha registrado un considerable progreso en la investigación y desarrollo de tecnologías de celdas solares, catalogadas en tres generaciones diferentes. En particular, dentro de la tercera generación de celdas solares, las celdas solares de perovskitas han atraído la atención de los investigadores debido a una serie de propiedades notables. Este tipo de celdas solares exhiben una eficiencia de conversión de energía mayor a un 20%, una cifra cercana a la de los dispositivos de silicio cristalino disponibles en el mercado. Además, se destacan por su excelente movilidad de portadores, altos coeficientes de absorción, y su idoneidad para una fabricación de bajo costo ³⁻⁴.

Existen diferentes configuraciones para las celdas solares de perovskita: planares y mesoporosas. En términos de arquitectura, para ambos casos, las celdas requieren un material que funciona como transportador de electrones (ETL), un absorbedor (perovskita), el material conductor de huecos (HTL) y el contraelectrodo (generalmente Au o Ag) ⁵. El dióxido de titanio (TiO₂) utilizado como ETL, presenta ventajas en comparación con otros semiconductores empleados frecuentemente, tales como el óxido de estaño (SnO₂) y el óxido de zinc (ZnO). Entre estas ventajas se encuentra su baja toxicidad, abundancia, alta movilidad de portadores de carga y resistente a la fotodegradación. Además, ha demostrado un potencial excepcional en diversas aplicaciones como electrodo de trabajo en dispositivos

fotovoltaicos, recubrimientos fotocatalizadores, sistemas fotoelectroquímicos, pantallas nanocromáticas, entre otros ⁶⁻⁷.

En contraste con los métodos convencionales que emplean materiales comerciales y altas temperaturas para la fabricación de celdas solares, se han reportado estudios que exploran el uso de materiales sintetizados en la construcción de diferentes capas de las celdas, con eficiencias significativas, lo que permite, además, su fabricación a baja temperatura.⁸ En este contexto, el presente trabajo se centra en el desarrollo de una pasta de TiO₂ nanoestructurado de baja temperatura (<150°C) para su aplicación en celdas solares de perovskitas mesoporoso. Se emplea un método sol-gel asistido por microondas para sintetizar las nanopartículas de TiO₂, seguido de una caracterización estructural y morfológica. Durante el proceso de formulación de la pasta, se variaron las cantidades de los componentes con el fin de optimizar su composición. Los depósitos de las pastas se realizaron utilizando las técnicas de doctor blade y sping coating para lograr películas homogéneas y con buena adherencia. Posteriormente se ensamblaron celdas solares y se caracterizó su rendimiento mediante la curva I-V, proporcionando así una evaluación cuantitativa de su eficiencia bajo condiciones de funcionamiento reales.

2. ANTECEDENTES

2.1 Energía solar fotovoltaica

La energía proveniente del Sol ha ganado cada vez más relevancia debido a su abundancia y disponibilidad constante. Esto la convierte en una opción atractiva para abastecer las necesidades energéticas de hogares, empresas e incluso comunidades enteras. Además, el uso de la energía solar reduce la dependencia de combustibles fósiles y contribuye a la mitigación del cambio climático.

La energía solar fotovoltaica aprovecha la radiación solar para generar electricidad de manera directa. Este proceso se basa en la conversión de la energía luminosa del sol en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. Las celdas solares, también conocidas como celdas fotovoltaicas, son el componente fundamental de este sistema. Estas celdas están compuestas por capas delgadas de materiales semiconductores que contienen átomos con propiedades especiales. Cuando la luz solar incide sobre estas celdas, los fotones de luz excitan los electrones en los átomos del material semiconductor, liberándolos de sus átomos respectivos. Esto crea un flujo de electrones que puede ser inducido a viajar a través de un circuito eléctrico, generando así corriente eléctrica ⁹.

Existen tres generaciones de celdas solares. Las celdas de primera generación a base de silicio lideran el mercado debido a su eficiencia probada e historial de confiabilidad. Sin embargo, la principal desventaja de estas, radica en que el proceso de fabricación es intensivo en energía y requiere materias primas de alta pureza, lo que se traduce en un elevado costo de producción. La segunda generación se caracteriza por dispositivos fabricados utilizando películas delgadas. Entre los más comunes se destacan las celdas de sulfuro de cadmio (CdS) y telurio de cadmio (CdTe). Si bien esta tecnología redujo costos, todavía requiere equipos especializados y la puesta en marcha aún es costosa. En contraste, la tercera generación se basa en nuevos materiales con estructuras a escala nanométrica. Estos materiales tienen la ventaja de ser relativamente abundantes, fáciles de fabricar y presentar un costo inferior en comparación con los anteriores, lo cual es ventajoso ya que disminuye los insumos en la fabricación del producto final. Esta innovación busca hacer que la energía solar sea aún más accesible y rentable en el futuro ^{1, 10}.

2.1.1 Celdas solares de perovskitas. Componentes y arquitectura

Las celdas solares de perovskitas se sitúan en la categoría de celdas solares de tercera generación, siendo estos materiales semiconductores altamente prometedores en la industria fotovoltaica. Con una estructura cristalina definida por la fórmula química ABX_3 , donde los iones del elemento B (catión metálico) ocupan el centro del octaedro formado por los iones A (catión metálico) y X (anión haluro), estas celdas destacan por su versatilidad y propiedades optoelectrónicas únicas ¹¹.

La alta capacidad de movimiento de los electrones y huecos, combinada con su capacidad para absorber una amplia gama de longitudes de onda, contribuye a una mayor eficiencia en la conversión de la luz solar en electricidad. Como resultado, estas celdas han alcanzado valores de eficiencias superiores al 20%, aproximándose a las celdas de silicio cristalino disponibles en el mercado ¹².

Usualmente las celdas de perovskitas se clasifican de acuerdo con la configuración que presentan en regulares o invertidas, con la única diferencia en la capa que se encuentra sobre el óxido conductor transparente (TCO) como se ilustra en la Figura 1. Además, según su estructura, pueden ser mesoscópicas o planares. Las estructuras mesoscópicas presentan una capa mesoporosa en la cual se encuentra el absorbente sin embargo en las estructuras planares la capa de perovskita realiza la función de absorbente y actúa como conductor de carga ¹³.

Las celdas de perovskitas con arquitectura n-i-p, mesoscópicas son las más comunes debido a la facilidad de ensamblaje de los componentes y a la experiencia previa con celdas sensibilizadas por colorantes. Este tipo de celda solar consta de un sustrato como base estructural sobre la cual se depositan los demás elementos, un óxido conductor transparente (TCO) para permitir el paso de la luz solar hacia el interior de la celda. La siguiente capa es la ETL, compuesta por una capa compacta que actúa como una barrera de energía para bloquear el transporte de huecos, evitando que se muevan al electrodo y una capa mesoporosa que transporta electrones. La perovskita situada después de la ETL juega un papel crucial al absorber la energía proveniente de los fotones para separar los electrones de los huecos. A continuación, se incorpora una HTL para transportar los huecos hacia el electrodo final, que está compuesto por un conductor metálico (generalmente Au o Ag) ¹⁴.

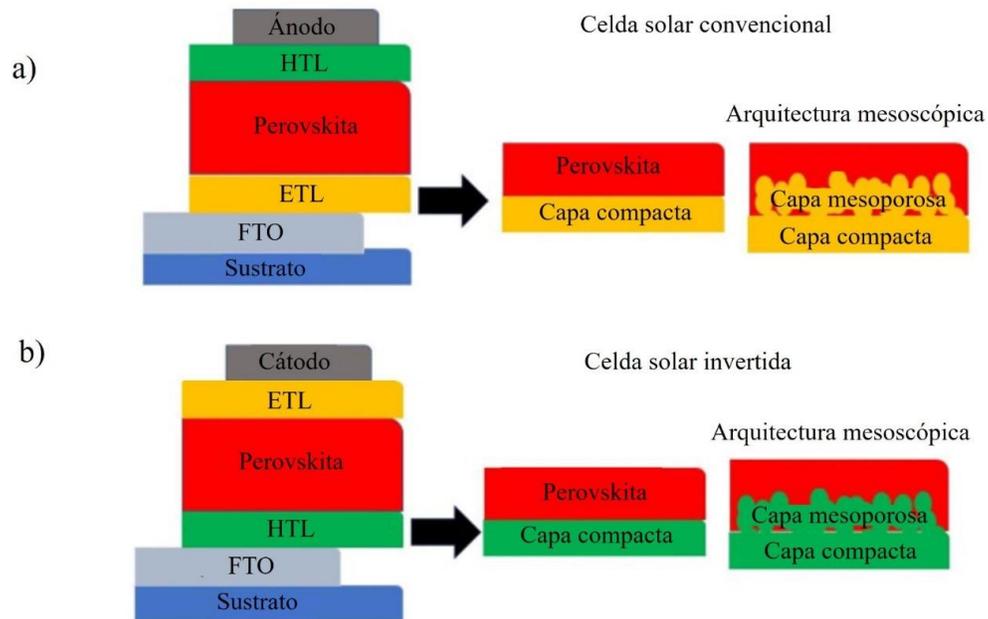


Figura 1. Diagrama representativo de una celda solar de perovskita; a) configuración n-i-p o convencional, b) configuración p-i-n o invertida. (Valadez et al ¹⁵).

La elección de un material eficiente como ETL es esencial para generar menor resistencia y evitar pérdidas por recombinación de portadores de carga en las celdas solares de perovskitas.

2.1.2 Capa transportadora de electrones

El buen desempeño de la ETL contribuye directamente al rendimiento fotovoltaico general en las celdas solares de perovskitas. Esta capa facilita la extracción y transporte de los electrones y también actúa como una barrera efectiva para bloquear los huecos, reduciendo así las pérdidas por recombinación ¹⁶.

En el diagrama de la Figura 2 se muestra como ocurre el movimiento electrónico en las celdas n-i-p. Los electrones generados por la perovskita, tras la absorción de la luz solar, se transfieren rápidamente hacia la ETL. Esta transferencia debe ser eficiente para minimizar las pérdidas y maximizar la corriente generada (1). Simultáneamente los huecos son transferidos a la HTL (2) para posteriormente los electrones ser recolectados por el electrodo (3). Este paso es crucial para completar el circuito y permitir la generación de

corriente eléctrica. Los puntos 4 y 5 muestran la forma en que se recombinan los electrones en la interfase con la perovskita y la HTL respectivamente.

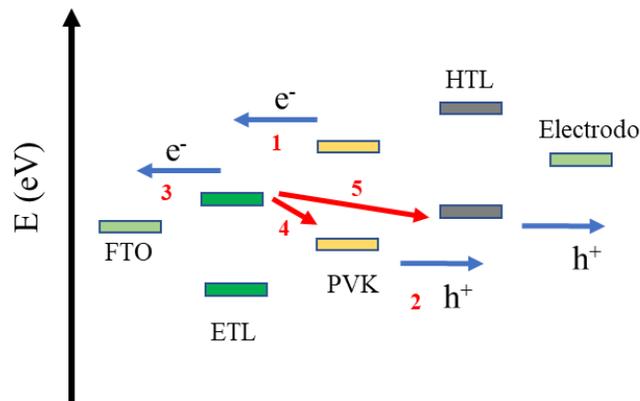


Figura 2. Representación gráfica del mecanismo de transferencia de carga en la ETL. (Bhattacharai et al ¹⁷).

Para lograr estas funciones de manera efectiva, la ETL se compone de dos capas: una compacta también conocida como capa de bloqueo (BL) y una capa mesoporosa. La BL debe ser compacta y libre de agujeros para evitar que los portadores de carga se recombinen antes de llegar al contacto adecuado. La capa mesoporosa se compone de un material que posee una elevada afinidad y movilidad electrónica, lo que facilita el flujo de los electrones a través de esta capa y evita la acumulación de cargas en la interfase perovskita-ETL. Además, se requiere que el material transportador exhiba una alineación adecuada con la banda de conducción de la perovskita con el fin de aumentar la corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el factor de forma (FF). Ambos factores son claves para optimizar el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) del dispositivo. Asimismo, es crucial que la ETL sea estable, se empleen materiales rentables para su preparación y que exista compatibilidad con los demás componentes de la celda.

Para ambos casos se han estudiado varios semiconductores como materiales transportadores, entre los que se destaca el óxido de estaño (SnO_2), óxido de Zinc (ZnO) y dióxido de titanio (TiO_2) ¹³. Cabe destacar que los dispositivos que cuentan con la presencia de este último material presentan las mejores eficiencias, sin dejar de considerar que el TiO_2 destaca debido a su abundante disponibilidad natural, no toxicidad, alta estabilidad química y costo accesible ¹¹.

2.1.3 Dióxido de Titanio como ETL

El TiO_2 es la ETL más comúnmente investigada en celdas solares de perovskitas debido a que posee una banda prohibida amplia y una energía de bandas de valencia y conducción adecuadas. Además, este compuesto ha tenido un amplio desarrollo en el campo de las celdas solares sensibilizadas por colorantes.

El TiO_2 presenta polimorfismo, es decir, existe principalmente en tres fases distintas que son: rutilo, anatasa y brookita. El rutilo es el polimorfo más estable en condiciones normales de temperatura y presión, y exhibe una energía libre total más baja que las fases metaestables de anatasa y brookita. Debido a su alto índice de refracción, el rutilo es preferido para aplicaciones ópticas, por el contrario, la fase anatasa se utiliza más comúnmente en aplicaciones fotovoltaicas por su mayor movilidad ¹⁸.

En segundo lugar, cabe destacar que, la estructura de bandas electrónicas del TiO_2 (anatasa) se alinea de manera propicia con la de la perovskita más comúnmente utilizada, el metilamonio yoduro de plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), abreviado como MAPbI_3 . Esta alineación permite una transferencia de electrones con una pérdida mínima por recombinación, lo que optimiza el proceso de recolección de cargas en la celda solar. La Figura 3 muestra de manera gráfica la proximidad en términos energéticos de la banda de conducción del TiO_2 con la perovskita y del óxido de estaño y flúor (FTO) con el TiO_2 ¹⁹.

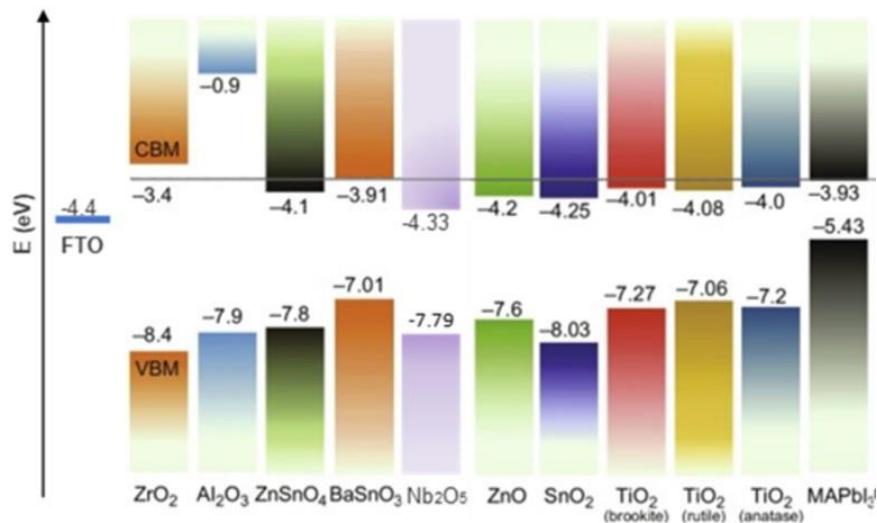


Figura 3. Conformación de las bandas de energía de los materiales involucrados en una celda solar de perovskita MAPbI_3 . (Pourjafari et al ¹⁹).

2.1.4 Método de síntesis de TiO₂

Se pueden obtener diferentes morfologías, cristalinidad y tamaño de cristales dependiendo del método de síntesis de TiO₂. Estas características están fuertemente influenciadas por las técnicas de preparación empleadas tales como: proceso hidrotérmal, proceso solvotérmal, precipitación convencional, sol-gel, entre otras ²⁰.

El método sol-gel consiste en que, a partir de precursores moleculares, como alcóxidos metálicos y solventes como alcoholes y/o agua formen un óxido a través de reacciones de hidrólisis y condensación. El método de síntesis asistido por microondas evita que las fluctuaciones de temperatura, presión, potencia y rampa de calentamiento varíen, favoreciendo un control más homogéneo. Además, en los últimos años este método ha tenido un gran auge debido a la fácil reproducibilidad del material a escala nanométrica y sobre todo el tiempo de síntesis, comparado con otros métodos: como solvotérmal o hidrotérmal ²¹.

2.2 Preparación de pastas

La correcta formulación de las pastas para las películas de TiO₂, es esencial para el rendimiento óptimo de las celdas solares. La variación en las propiedades de las pastas, como la composición química, el tamaño y la distribución de las partículas, la adhesión al sustrato puede alterar significativamente las características de las películas depositadas, lo que impacta en el transporte eficiente de electrones hacia los electrodos conductores y, en consecuencia, en la conversión eficaz de energía.

En este contexto, Lee y colaboradores estudian los efectos del espesor de la capa mp-TiO₂ y los tamaños de partículas en las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de perovskitas, haciendo énfasis en la importancia de la preparación de pastas en el rendimiento del dispositivo ²². Por su parte, Konan et al realizó un estudio donde determina las propiedades estructurales y ópticas de las capas de TiO₂ sobre un sustrato de vidrio y luego investiga el efecto del estabilizador de acetilacetona sobre las propiedades estructurales y ópticas de esta muestra con un número óptimo de ciclos de giro ²³. Asimismo, Noori y su grupo investigaron el efecto de la formulación de pastas de TiO₂ sintetizadas con diversas concentraciones en condiciones, destacando la necesidad de ajustar las condiciones para mejorar las películas de TiO₂ ²⁴.

Para lograr mejoras significativas en el rendimiento de los dispositivos basados en películas delgadas, es necesario controlar las propiedades de la película durante su procesamiento teniendo en cuenta ambos aspectos de economía y ecología favorables. Aunque muchas técnicas sofisticadas como la evaporación al vacío y la pulverización catódica consumen mucha energía y altas temperaturas. En esta tesis se propone usar otras técnicas de fácil manejo como el doctor blade o el spin coating.

En general, la óptima preparación, formulación y depósito de pastas asegura que las películas depositadas maximicen el transporte de electrones y la conversión de energía, mejorando así el rendimiento general de las celdas solares.

2.2.2 Temperatura de procesamiento

A menudo, durante el proceso de fabricación de celdas solares es necesario aplicar altas temperaturas para eliminar aglutinantes orgánicos y disolventes utilizados para la fabricación de la capa transportadora de electrones. Sin embargo, este proceso de alta temperatura limita la variedad de sustratos y la escalabilidad en la producción de las celdas. Para superar estas limitaciones, diversos estudios se han enfocado en el depósito de la capa de TiO₂ a baja temperatura ²⁵. La principal ventaja de estos procesos radica en que no causan deformación ni daño en los sustratos, lo que los hace ideales para sustratos flexibles, como polímeros o láminas delgadas. Además, los procesos de baja temperatura a menudo son más eficientes en términos de energía, lo que puede reducir los costos de producción y hacer que la fabricación de celdas solares sea más sostenible desde el punto de vista ambiental. Estos avances en los procesos de baja temperatura tienen el potencial de ampliar las aplicaciones de la tecnología solar y hacerla más accesible en diversas áreas ²⁶.

2.3 Técnicas de depósito

2.3.1 Doctor Blade

La técnica de recubrimiento con cuchilla conocida como Doctor Blade es un proceso utilizado en la fabricación y deposición de películas delgadas, especialmente en industrias como la impresión y el recubrimiento de sustratos. En este método, se aplica una suspensión de material sobre un sustrato y una cuchilla se posiciona con estrecha proximidad a la superficie del sustrato. Al mantener un movimiento constante entre la

cuchilla y el sustrato, la suspensión se distribuye uniformemente sobre el sustrato, formando una película delgada y homogénea en la superficie deseada como se muestra en la Figura 3a).

Una de las ventajas más destacadas de esta técnica es su capacidad de controlar con precisión el espesor de las películas depositadas con la presión ejercida por la cuchilla sobre el material. Además, esta técnica es apreciada por su facilidad de operación y su coste relativamente bajo ²⁷.

2.3.2 Spin Coating

El recubrimiento por rotación, o spin coating, es un proceso ampliamente empleado en la deposición de películas delgadas sobre la superficie de un sustrato. Se lleva a cabo vertiendo una solución sobre un sustrato en rotación, lo que permite una distribución del líquido hacia los bordes, resultando una película uniforme. Los solventes que se emplean usualmente son volátiles y son eliminados durante el proceso de rotación ²⁸.

A pesar de las ventajas de ajustar parámetros como la velocidad de rotación, la viscosidad de la solución y la concentración de los materiales para lograr el control en el grosor y uniformidad de las películas delgadas depositadas es importante tener en cuenta que una porción significativa del precursor se pierde durante la rotación, lo que hace el proceso no sea viable para reproducirlo a grandes escalas ²⁷.

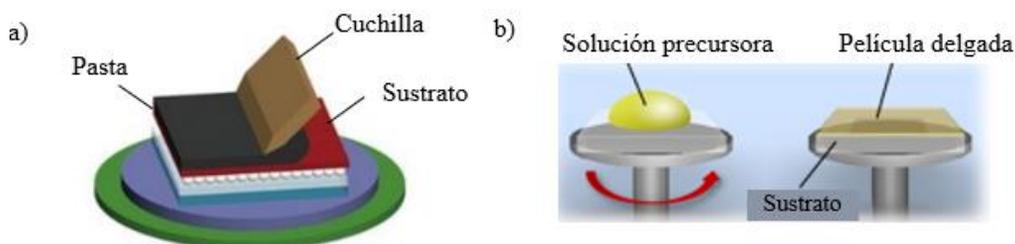


Figura 4. Técnicas de depósito: a) doctor blade, b) spin coating. (Rong et al ²⁹).

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El fundamento de la técnica de caracterización SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) se basa en acelerar electrones con una energía controlada mediante lentes electromagnéticas hacia la muestra. A través del choque entre el haz de electrones incidentes y la muestra se generan varias señales y mediante detectores se obtiene su respuesta. Varios tipos de señales pueden salir de la superficie, como electrones secundarios, electrones de retrodispersión, rayos X característicos y otros fotones de varias energías. Estas señales, mediante un escaneado de la superficie son utilizadas para construir una imagen de la morfología y topología de la muestra en forma tridimensional.

Complementando al SEM, la técnica EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X) aprovecha los rayos X característicos generados en esta interacción para realizar un análisis cualitativo y semicuantitativo de los elementos químicos presentes en una muestra. El uso de esta técnica se extiende desde materiales orgánicos hasta inorgánicos, además permite obtener imágenes de alta resolución de estos a una escala micro y nanométrica, lo que la convierte en una herramienta esencial en la caracterización de materiales ³⁰.

2.4.1.1 Procesamiento digital de micrografías

Las imágenes obtenidas por SEM pueden analizarse utilizando un software de procesamiento de imágenes. Esto puede utilizarse para la medición de las dimensiones de las muestras, relacionando los píxeles con las longitudes físicas reales, mediante la medida de referencia que ofrece el equipo SEM. En este trabajo se empleó el software libre ImageJ, para determinar el tamaño de los aglomerados de TiO₂.

2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se basa en el fenómeno de difracción de ondas electromagnéticas por materiales con dimensiones comparables a la longitud de onda de la radiación utilizada. Los rayos-X se generan mediante el bombardeo de un material con electrones a alta velocidad, lo que provoca la emisión de rayos-X cuando los electrones de los orbitales internos de los átomos son removidos y luego llenados por electrones de orbitales

superiores. Los rayos-X resultantes son difractados por los átomos del material bajo ciertas condiciones, cumpliendo la Ley de Bragg para lograr una interferencia constructiva.

La técnica DRX es utilizada para materiales sólidos y la información dada puede ser tanto cualitativa como cuantitativa. Esta técnica se emplea ampliamente para la identificación de compuestos cristalinos, centrándose especialmente en la disposición y separación de los átomos en materiales cristalinos. En el contexto de las celdas solares y como se ha explicado en epígrafes anteriores, el TiO₂ exhibe tres fases cristalinas debido a su naturaleza polimórfica, por tanto, el uso de DRX permite conocer si la fase deseada es la que se encuentra presente ³⁰. Además, haciendo uso de esta técnica se puede obtener el tamaño promedio de los cristales utilizando la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde β es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda, K es la constante de Scherrer (se considera 0.94), L es la anchura a la mitad del pico de intensidad máxima (FWHM) (radianes) y θ es el ángulo de Bragg (radianes) ³¹.

2.4.3 Espectroscopía Raman

El análisis Raman es una técnica espectroscópica utilizada para estudiar vibraciones, rotaciones y otras excitaciones bajas de energía en un sistema. Se basa en la dispersión inelástica de la luz, cuando el fotón de la luz incidente, normalmente de un láser, incide en una molécula y produce un fotón disperso.

Las diferentes moléculas y fases cristalinas exhiben cambios únicos en la polarización cuando interactúan con la luz láser. Estos cambios resultan en desplazamientos específicos en la longitud de onda de la luz dispersada, que se traducen en picos característicos en el espectro Raman. Al analizar estos picos, se puede determinar la composición química y la estructura molecular del material en estudio. En el caso de las nanopartículas de TiO₂, los picos específicos del espectro Raman permiten identificar y caracterizar la fase anatasa, proporcionando información detallada sobre las nanopartículas en cuestión ³⁰.

2.4.4 Análisis superficial (BET)

La técnica BET (Brunauer, Emmett y Teller) es un método ampliamente utilizado para el análisis superficial de materiales sólidos. Su fundamento consiste en medir la cantidad de gas adsorbido a distintas presiones relativas para generar una isoterma de adsorción, la cual se utiliza para calcular el área superficial específica, entre otros aspectos. Este parámetro es esencial, ya que no solo ayuda a comprender las propiedades del TiO₂, sino que también permite optimizar la estructura porosa del material, asegurando que las propiedades físicas sean adecuadas para maximizar la captación de luz y la generación de electrones y en consecuencia mejorar la eficiencia de las celdas solares ³².

2.4.5 Perfilometría

La perfilometría es una técnica que caracteriza la topografía, el grosor y la uniformidad de una superficie a escala micrométrica o nanométrica, parámetros críticos para el rendimiento y la fiabilidad de las celdas solares. Utiliza una sonda, generalmente una aguja, que se desplaza a lo largo de la superficie de la muestra, siguiendo su perfil y registrando las deflexiones verticales para crear un mapa topográfico. En celdas solares, la perfilometría permite medir con precisión el grosor de las capas, detectar defectos como poros y grietas, y evaluar la calidad de las interfaces entre capas. Esto asegura que las capas se depositen conforme a las especificaciones, mejorando así la eficiencia y la durabilidad de las celdas³³.

2.4.6 Curvas I-V

Las curvas I-V (corriente-voltaje) son utilizadas para caracterizar el comportamiento eléctrico de las celdas solares. Estas curvas muestran la relación entre la corriente que fluye a través del dispositivo y el voltaje aplicado. En el contexto de las celdas solares, las curvas I-V son esenciales para evaluar su eficiencia, ya que proporcionan información sobre parámetros clave como la corriente de cortocircuito (I_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de conversión de energía (η). Los parámetros mencionados se calculan mediante las ecuaciones:

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

FF: El factor de llenado es una medida de cómo una celda solar difiere de una celda ideal.

P_{MP}: La potencia máxima está dada por el producto de la corriente y el voltaje.

I_{SC}: Es la corriente máxima de la celda que ocurre a voltaje cero.

η: La eficiencia es un parámetro que define la proporción de la máxima potencia de salida con la potencia de entrada de la celda que impacta en la celda solar por unidad de área.

La técnica para obtener curvas I-V se basa en medir la corriente generada por una celda solar bajo diferentes niveles de voltaje mientras se expone a una fuente de luz simulada que imita la radiación solar. Este proceso se lleva a cabo mediante un equipo llamado simulador solar, que permite controlar y variar el voltaje aplicado a la celda mientras se registra la corriente resultante. Al trazar estas mediciones en un gráfico de corriente contra voltaje, como se muestra en la Figura, se obtiene la curva I-V, que revela el desempeño eléctrico de la celda solar bajo condiciones específicas de iluminación. Esta técnica es fundamental para el desarrollo y la optimización de celdas solares, permitiendo identificar y mejorar las áreas que afectan su rendimiento ³⁴.

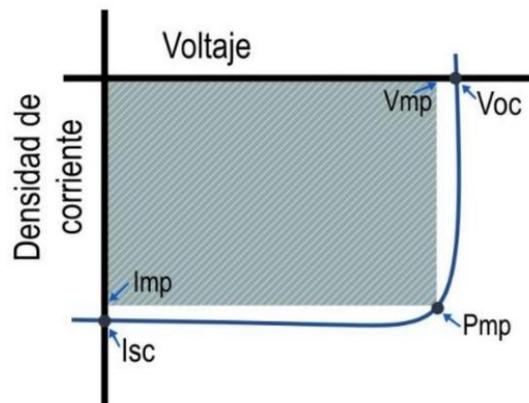


Figura 5. Curva I-V de una celda solar. (Ramos et al ³⁵).

2.4.7 Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis (Ultravioleta-Visible) es una técnica analítica utilizada para medir la absorbancia y transmitancia de una muestra en el rango de longitudes de onda

ultravioleta (190-400 nm) y visible (400-800 nm) del espectro electromagnético. Basada en la absorción de luz por parte de los electrones en las moléculas, permite determinar la cantidad de luz absorbida a diferentes longitudes de onda, proporcionando información sobre las propiedades ópticas de los materiales. La cantidad de luz que no es absorbida puede ser transmitida, reflectada o dispersada y es detectada por un espectrofotómetro.

En celdas solares de perovskitas, esta técnica se aplica para caracterizar y optimizar materiales como la capa de perovskita y la capa transportadora de electrones (ETL), evaluar la banda prohibida, ajustar la composición y grosor de las capas activas, y monitorear la estabilidad y durabilidad de los dispositivos. La espectroscopía UV-Vis es esencial para maximizar la eficiencia de conversión de energía y mejorar el diseño y rendimiento de las celdas solares ³⁰.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Formular una pasta de TiO₂ nanoestructurado de baja temperatura para su aplicación como ETL en celdas solares de perovskitas convencionales en configuración mesoscópica.

3.2 Objetivos específico

1. Sintetizar nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa.
2. Caracterizar morfológica y estructuralmente las nanopartículas de TiO₂ por las técnicas de XRD, Espectroscopía Raman, BET y SEM.
3. Encontrar la relación adecuada entre los componentes para la formulación de la pasta (TiO₂ /AA/H₂O).
4. Realizar una prueba de concepto empleando la pasta de TiO₂ a baja temperatura para la fabricación de celdas solares de perovskitas convencionales en configuración mesoscópica.
5. Aplicar la pasta en celdas solares de perovskita convencionales en configuración mesoscópica.
6. Evaluar el rendimiento de celdas solares elaboradas a partir de las curvas I-V.

4. METODOLOGÍA

En esta sección se describe la metodología a seguir para la obtención de las nanopartículas de TiO_2 y la fabricación de las celdas solares de perovskita a partir de las pastas de TiO_2 formuladas.

Para el desarrollo de esta tesis se utilizaron los siguientes reactivos y equipos:

4.1 Reactivos y equipos

- Etanol, pureza 99.5%, marca Sigma-Aldrich
- Acetilacetona (AA) ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), marca Sigma-Aldrich
- Ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), marca Sigma-Aldrich
- Ácido Nítrico (HNO_3), marca Sigma-Aldrich
- Isopropóxido de titanio (TTIP) ($\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$), marca Sigma-Aldrich
- Yoduro de Plomo II (PbI_2), marca Sigma-Aldrich
- Yoduro de metilamonio (MAI, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), marca Sigma-Aldrich
- N, N-dimetilformamida, 99.8% (DMF), anhídrida marca Sigma-Aldrich
- Dimetilsulfóxido, 99.5% (DMSO), marca Sigma-Aldrich
- Spiro-OMeTAD (Feiming Chemical Limited)
- Procesador ultrasónico marca Sonics, modelo VCX 750.
- Parrilla de agitación y calentamiento marca Corning.
- Reactor de Microondas, modelo Mars 6
- Molino de bolas, modelo PQ-N04, Across International
- Spin coater marca Laurell Technology, modelo WS-650HZZB-23NPPB.
- Centrífuga, marca Thermo Scientific.
- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL, modelo JSM-7600F. Acoplado con detector modelo X-Max Oxford Instruments para análisis EDS
- Difractómetro Bruker D-8 Advance.
- Simulador solar, Marca Oriel.

4.2 Síntesis de TiO₂

Las nanopartículas de TiO₂ se sintetizaron usando un método de sol-gel asistido por microondas. El precursor TTIP (30.52 ml) se disolvió en agua desionizada (145ml) y ácido acético (5.71ml) bajo agitación vigorosa. El precipitado resultante fue calentado a 80°C durante 1h y posteriormente puesto en microondas bajo los siguientes parámetros de operación: 210°C, 800 psi, 300 W; durante 50 min. Después de centrifugar (4500 rpm) durante 15 min, el sólido resultante fue doblemente lavado con etanol y secado en una parrilla de calentamiento ³⁶. El material resultante se molió usando un mortero hasta obtener un polvo fino, después se nanoestructuró el polvo usando un molino de bolas (molienda mecánica) a una velocidad de 400 rpm. La molienda se realizó en dos tiempos (8 y 16 h). Ver Figura 6.

4.3 Elaboración de pastas de TiO₂

Las pastas se prepararon mezclando TiO₂, H₂O desionizada y Acetilacetona (AA) descrito previamente por Liu et al ³⁷. Las nanopartículas de TiO₂ se dispersaron usando procesador ultrasónico (PU) (amplitud 40%, pulso 0.2 s) (Figura 7). Con el objetivo de encontrar la formulación adecuada se realizaron ajustes en la composición de las pastas.

Las primeras pastas elaboradas tenían consistencia sólida y poca adherencia sobre los sustratos. Para abordar estos problemas y mejorar la calidad de las películas resultantes se realizó un ajuste en la formulación variando los componentes de la pasta: nanopartículas de TiO₂, H₂O y AA.

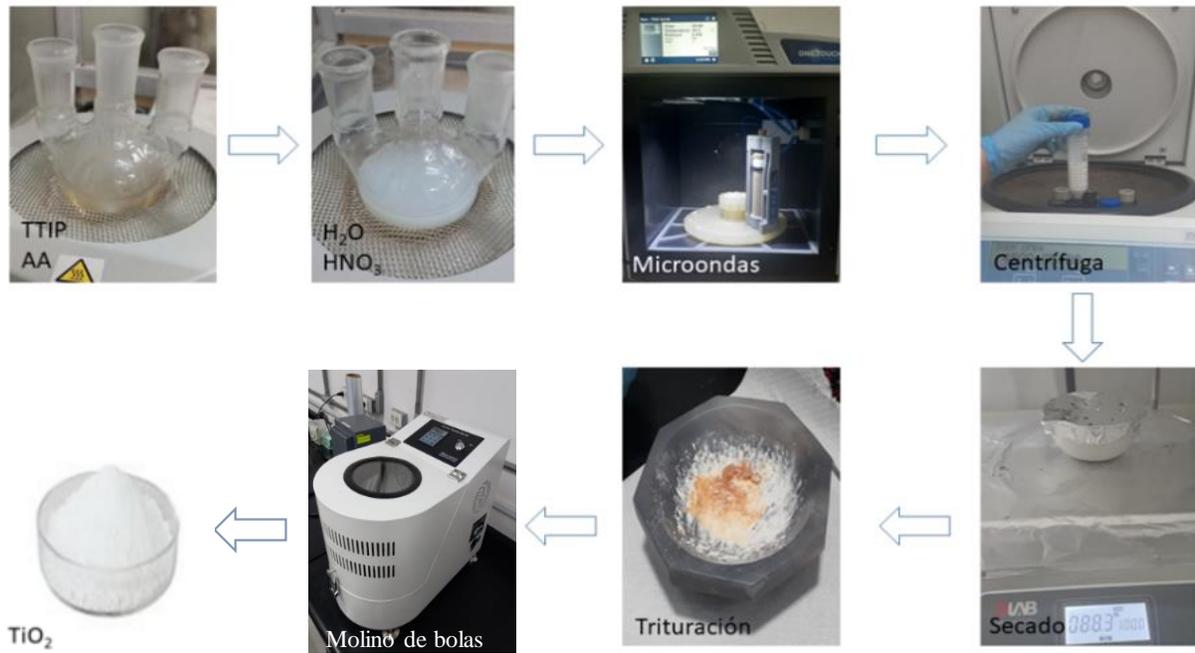


Figura 6. Proceso de síntesis de TiO_2 sol-gel asistida por microondas.

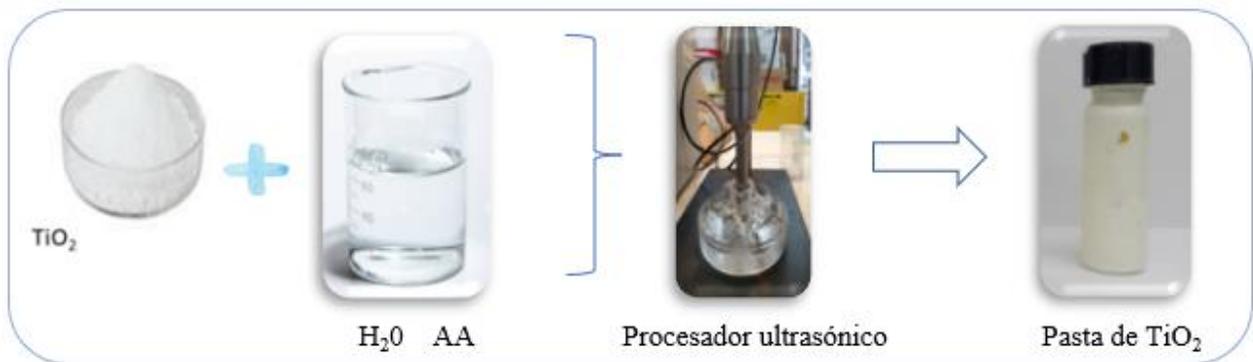


Figura 7. Procedimiento de preparación de las pastas de TiO_2 a baja temperatura.

4.4 Fabricación de las celdas solares de perovskita

4.4.1 Limpieza de sustratos

Se utilizaron sustratos de dimensiones 2.5 cm x 2.5 cm para fabricar las celdas, los cuales estaban recubiertos de un óxido conductor transparente (TCO), específicamente, óxido de estaño dopado con flúor (FTO-Tec 15). Para prevenir cortocircuito, se realizó un grabado lineal con láser a una distancia de 7 mm del borde inferior (etching). Posteriormente, los

sustratos de sometieron a un proceso de limpieza y acondicionamiento que incluyó los siguientes pasos:

1. Lavado con jabón (Alconox al 2% en agua desionizada)
2. Enjuague con agua desionizada, etanol e isopropanol en baño ultrasónico por 15 minutos entre cada lavado.
3. Limpieza con plasma de ozono (Ossila L2002A3) por 15 min.

4.4.2 Deposición de capas

Capa compacta o capa de bloqueo (BL): El depósito de una película de TiO_2 amorfo se realizó utilizando la técnica de spray. Para esto, se preparó una solución diluyendo un precursor de titanio (IV)-bis(acetilacetonato) diisopropóxido al 10% en peso en alcohol isopropílico. Primero los sustratos se calientan gradualmente con una parrilla (*hot plate*), hasta alcanzar una temperatura de 400°C . Después, con ayuda de un aerógrafo, la solución fue rociada (spray), aplicando 30 capas con un intervalo de 20 segundos entre cada una. Finalmente, se aumentó la temperatura de la hot plate a 500°C durante 30 minutos, resultando en una capa con un espesor aproximado de 40 nm.

Capa mesoporosa: Se depositó por spin coating (modo dinámico a 1000 rpm y 7500 rpm) una capa mesoporosa de TiO_2 , (nanopartículas previamente sintetizadas). La pasta formulada se diluyó usando diferentes proporciones de etanol, empleando la relación v/v 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6. L. Finalmente, después de colocar la capa por spin coating, las muestras se colocaron en la hot plate a 140°C por 30 min. Una vez depositada la capa mesoporosa y enfriados los vidrios, estos se trasladaron a la caja de guantes para ser depositadas las demás capas.

Síntesis y deposición de perovskita: Se disolvió PbI_2 , y una sal de MAI en una mezcla de DMF/DMSO. La solución se preparó con una proporción molar 1.25:1.25 de PbI_2 : MAI y una proporción volumétrica 4:1 de DMF: DMSO. La solución se mantuvo en agitación a 60°C por 2 horas, para disolver el PbI_2 y antes de depositar la capa de perovskita, se filtró empleando un filtro PTFE de $0.2\ \mu\text{m}$. Los sustratos se colocaron, individualmente, en el spin-coater programado para girar a 3500 rpm por 30 segundos. A cada sustrato se le colocó solución de perovskita, y a los 10 segundos de empezar a girar se le adicionó, de

manera dinámica, acetato de etilo como antisolvente. Una vez concluido el proceso se recocieron los sustratos a 100°C por 60 minutos en una parrilla de calentamiento.

Síntesis y deposición de la HTL: Para la preparación de la solución de la capa transportadora de huecos se utilizó SPIRO-OMeTAD, terbutilpiridina, clorobenceno y una solución de sal de litio preparada empleando 520 mg del precursor en 1 ml de acetonitrilo. Una vez recocida la capa de perovskita y enfriados los sustratos, se programó el spin-coater para girar a 1400 rpm por 5 segundos y se adicionó solución de Spiro, de manera dinámica, para posteriormente continuar el proceso, esta vez a 3000 rpm por 35 segundos. Una vez depositada esta capa, se dejaron las celdas en el cuarto seco por 17 horas, protegidas de la luz, para permitir la oxidación del Spiro.

Deposición del electrodo metálico: El depósito del contacto metálico se realizó en una evaporadora de metales a una presión del orden de 10^{-6} mbar. Para el depósito de 70 nm de Oro (Au) se deben aplicar 85 amperes de corriente por 23 minutos.

Medición de las celdas: Se realizaron las medidas haciendo uso de un simulador solar, calibrado previamente a 1 sol (1000 W/m^2). Se usó una máscara de 0.1225 cm^2 para delimitar el área de medición.

En la Figura 8 se muestra el procedimiento seguido para la fabricación de las celdas solares de perovskitas planares.

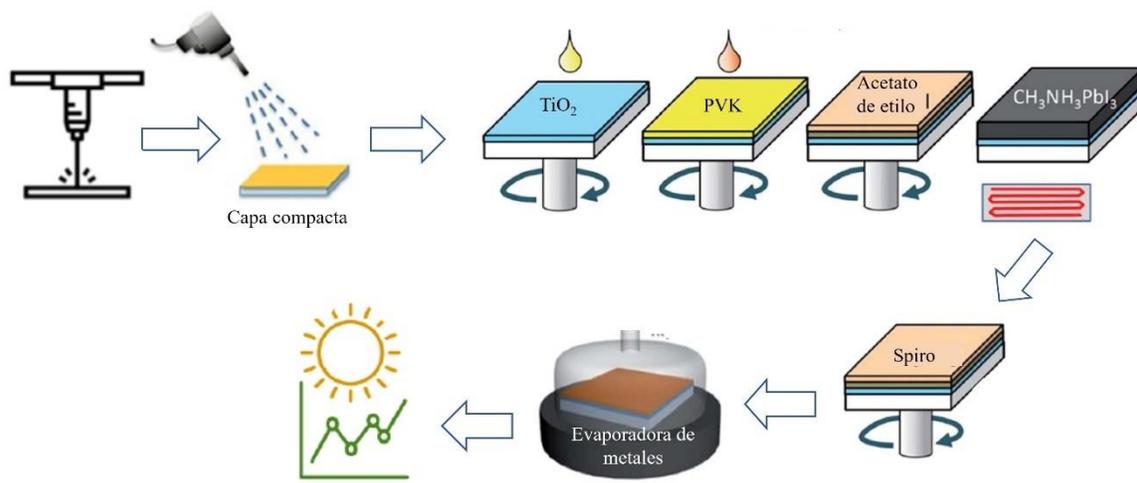


Figura 8. Fabricación de celdas solares de perovskita. (Yang et al ³⁸).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones de las nanopartículas de TiO_2 . Igualmente, se analizan las condiciones de fabricación de las pastas de TiO_2 y su influencia en el rendimiento de las celdas solares de perovskitas convencionales.

5.1 Caracterización de nanopartículas de TiO_2

5.1.1 Difracción de Rayos X

Para conocer la fase o fases presentes de los polvos de TiO_2 sintetizados, se obtuvieron sus respectivos difractogramas. En la Figura 9, se pueden observar las intensidades de los picos en los ángulos 25.4, 37.1, 37.9, 38.3, 48.1, 54.01, 55.2, 62.8 y 68.9 grados, asignados a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204) y (116), respectivamente. Este hecho corrobora los datos pertenecientes a la fase cristalina anatasa del TiO_2 (PDF 00-021-1272), independientemente de la molienda mecánica.

El tamaño de cristalito de las nanopartículas sintetizadas se determinó mediante la ecuación de Scherrer, dando un valor promedio de 6.05 nm cuando la molienda fue de 8h. Devi et al. informó un tamaño de cristalito de 4 nm para polvo de TiO_2 mesoporoso de polvo de sintetizado preparado mediante un sol-gel modificado con $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ y polietilenglicol (PEG)³⁹. Mohammadi y colaboradores prepararon nanopartículas de TiO_2 libres de aditivos y obtuvieron un tamaño de cristalito de 6.5 nm³².

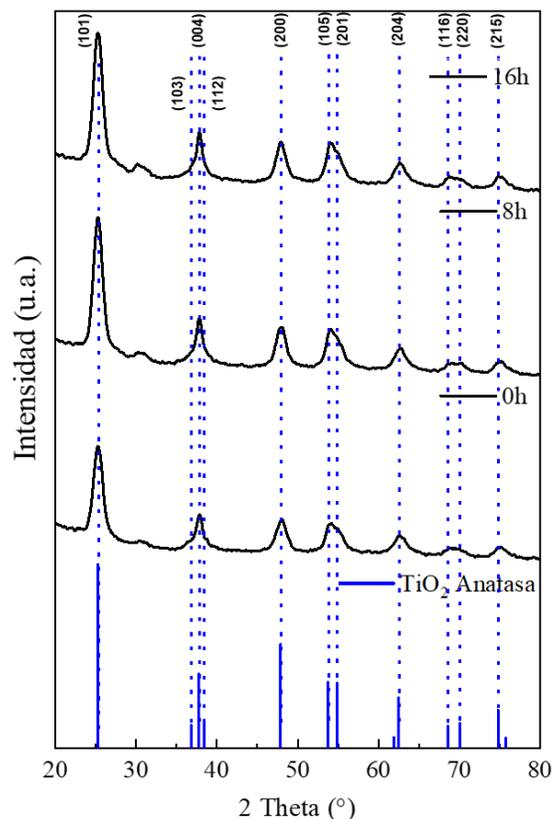


Figura 9. Difractogramas de las nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa a diferentes tiempos de molienda.

5.1.2 Espectroscopía Raman

La técnica Raman es sensible a las vibraciones del óxido metálico, que están relacionadas con la longitud del enlace metal-oxígeno, así como con su entorno estructural. Las fases de TiO₂ suelen ser activas en Raman en la región de 100 a 900 cm⁻¹. Para la fase anatasa, existen 15 modos ópticos con vibraciones normales: 1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u. El espectro presentó cuatro de los modos activos típicos de la anatasa E_g, B_{1g}, A_{1g} que corresponden a las bandas observadas a 193 cm⁻¹ y 637 cm⁻¹, 393 cm⁻¹ y 514 cm⁻¹, respectivamente³³. Se observaron los modos vibraciones relacionados a la fase anatasa del TiO₂, siendo estos independientes al tiempo de molienda (ver Figura 10).

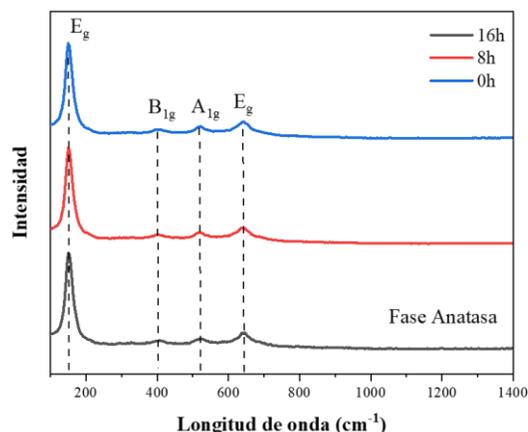


Figura 10. Espectro Raman de las nanopartículas de TiO₂

5.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 11 se observa las imágenes por SEM de las nanopartículas de TiO₂ a diferentes tiempos de molienda. Con ayuda de las micrografías electrónicas y haciendo uso del software ImageJ, se determinó el tamaño de los aglomerados formados por las nanopartículas sintetizadas, siendo estos en promedio de 1.66 μm . Al aumentar el tiempo de molienda a 8 h, se observó la reducción del tamaño de aglomerados a un promedio de 1.46 μm , a partir de este tiempo no se presentó algún cambio significativo en la variación de tamaño. Esto se podría deber a que, a partir de ese tiempo y a las mismas condiciones de molienda se alcanza un límite de reducción de tamaño en los aglomerados, donde la energía de colisión no es suficiente para reducir su tamaño.

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos, se consideró 8h el tiempo óptimo de molienda. Adicionalmente, en la Figura 10 d) se puede observar que los aglomerados están conformados por partículas con morfología aparentemente esférica, asociada a la fase cristalina anatasa del TiO₂

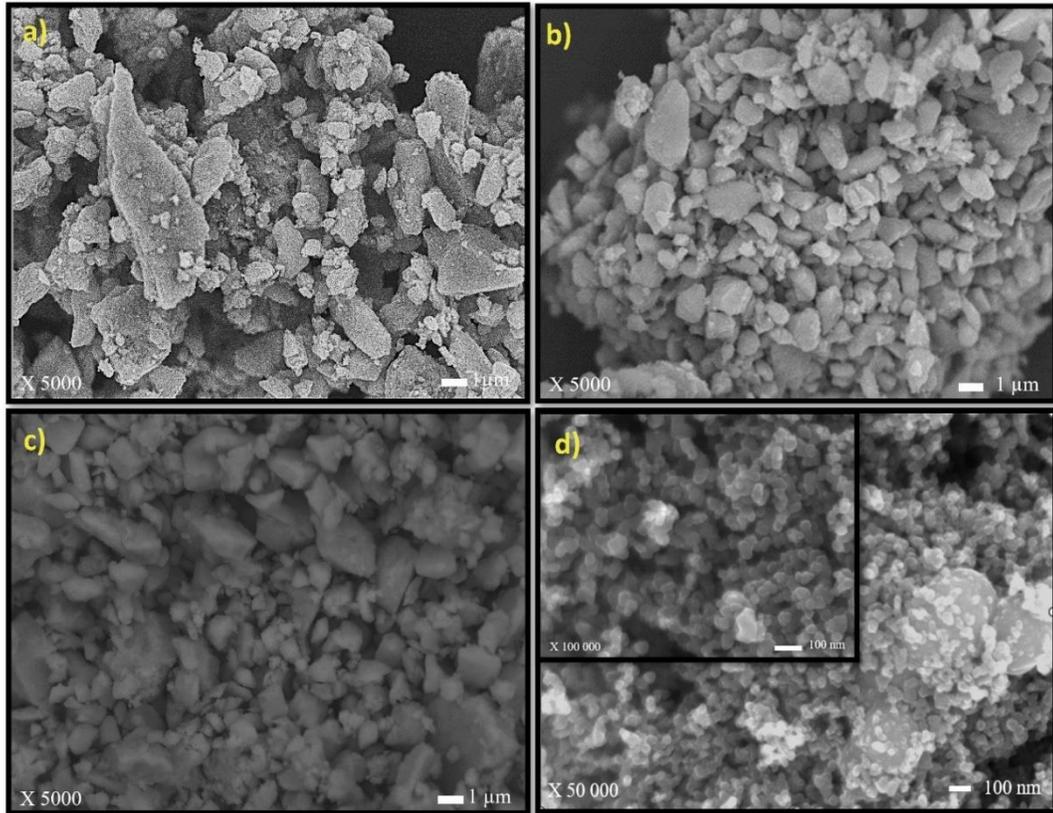


Figura 11. Microscopías de nanopartículas de TiO_2 a diferentes tiempos de molienda: a) 0h, b) 8 h, c) 16 h, d) morfología esférica típica de la fase anatasa.

Para determinar el contenido elemental de las muestras se realizó la prueba EDS sobre las nanopartículas de TiO_2 . El espectro EDS de la Figura 12 mostró la presencia de titanio y oxígeno en la composición de las nanopartículas. Según los resultados, el porcentaje en peso de Ti y O fue 69.58% y 30.42% respectivamente, evidenciando que se encuentra en una proporción 1:2 Ti: O.

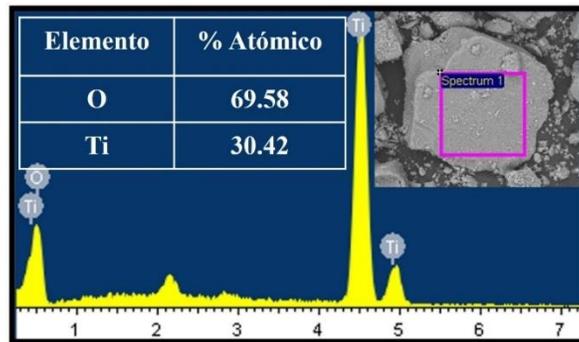


Figura 12. Espectro EDS de nanopartícula de TiO_2

5.1.4 Isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET)

En la Figura 13 a) se muestra la gráfica típica de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 y las curvas de distribución del tamaño de poro de la muestra de TiO_2 preparada. La muestra exhibió una isoterma de tipo IV y la distribución correspondiente del tamaño de poro indicaron que el TiO_2 presentaba una distribución relativamente estrecha que oscilaba entre 5 nm y 10 nm, lo que indica la presencia de una estructura mesoporosa (> 2 nm)⁴⁰.

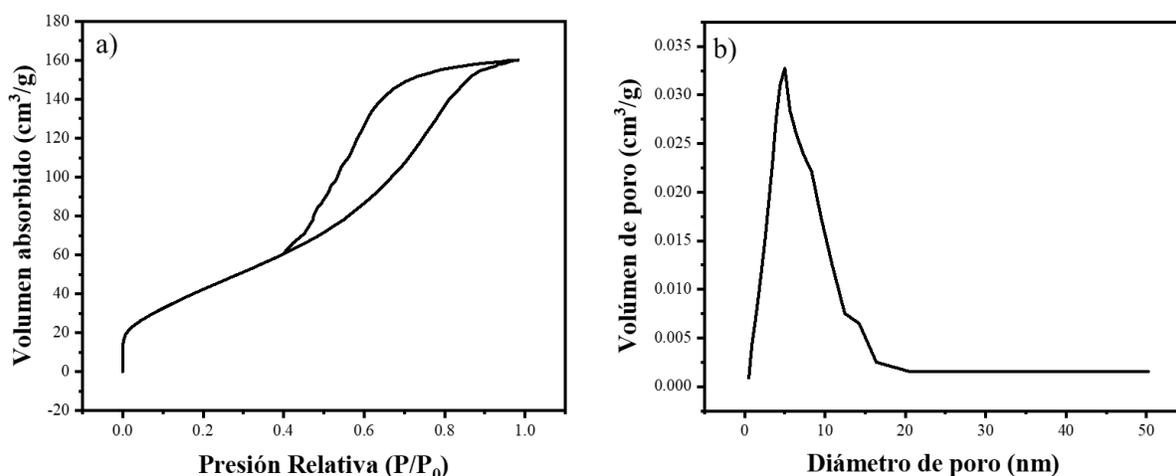


Figura 13. A) Isotermas adsorción-desorción de nitrógeno, B) curva de distribución del tamaño de poro de las nanopartículas de TiO_2 .

El área de las nanopartículas de TiO_2 preparadas fue de 171.26 m²/g. Una superficie más grande proporciona más sitios activos para la adsorción de la capa de perovskitas, lo que asegura un contacto óptimo entre las capas de materiales en las celdas, para ser más eficiente en la conversión de energía. Miki y colaboradores reportan valores similares en el área superficial para síntesis de nanopartículas de TiO_2 ⁴¹.

5.2 Películas de TiO_2

La preparación de las pastas se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la sección de metodología. Utilizando la técnica Doctor Blade se depositó una película de TiO_2 sobre el sustrato. Tras someter las muestras a un tratamiento térmico de 140°C durante 30 minutos, con el objetivo de garantizar la completa evaporación del solvente, se

observó que las películas resultantes presentaron poca homogeneidad y adherencia. Los sustratos depositados se muestran en la Figura 14 b).

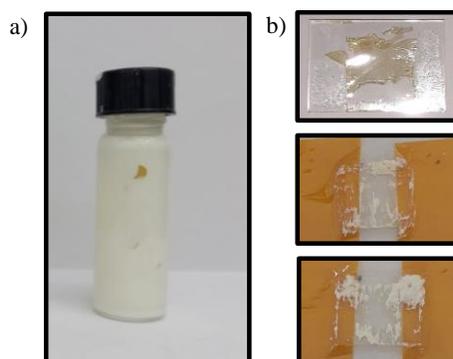


Figura 14: a) Pasta de TiO_2 , b) Depósitos por doctor blade de la pasta de TiO_2 .

Las pastas elaboradas presentaron una consistencia sólida y al depositar las capas por Doctor Blade se observó poca adherencia de las películas sobre el sustrato. Con el objetivo de encontrar la formulación adecuada se realizaron ajustes en la composición de las pastas. Para las modificaciones en la formulación de la pasta, se realizó una variación en las cantidades de nanopartículas de TiO_2 , agua y AA, teniendo en cuenta que la AA fue empleada como agente dispersante ya que previene la aglomeración de las nanopartículas de TiO_2 y puede afectar la porosidad de la película. En la Tabla 1 se especifican las proporciones de TiO_2 /AA / H_2O que se emplearon para las nuevas formulaciones.

Tabla 1. Pastas de TiO_2 con 5, 10, 20, 30% v/v de AA en agua.

# Muestra	TiO_2 (g)	AA (ml)	H_2O (ml)
1	0.30	0.10	2.00
2	0.75		
3	1.50		
4	0.30	0.20	1.90
5	0.75		
6	1.50		
7	0.30	0.40	1.70
8	0.75		
9	1.50		
10	0.30	0.50	1.60
11	0.75		
12	1.50		

Después de probar todas las relaciones mencionadas en la Tabla 1, se encontró que las mejores proporciones entre los componentes se obtuvieron para las pastas que emplearon 0.75 g de TiO_2 , 1.70 ml de H_2O y 0.40 ml de AA. Las pastas observadas (ver Figura 15-1 a y b), mostraron una buena adherencia sobre los sustratos, y en las micrografías de la Figura 15-2 se puede observar una disminución de las grietas en la superficie de la película al aumentar la concentración de AA en las pastas. Syrokostas y colaboradores reportaron el mismo comportamiento en pastas de TiO_2 depositadas sobre sustratos para aplicarse a celdas sensibilizadas por colorantes ⁴².

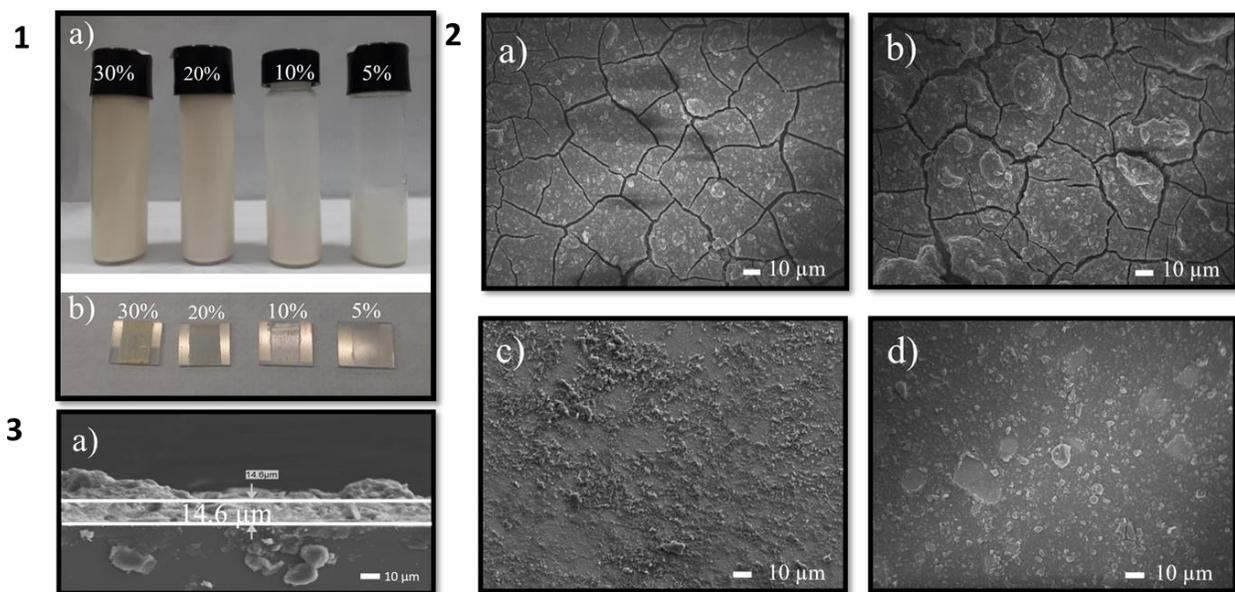


Figura 15: 1a) y b) Pastas de TiO_2 con, 5, 10, 20, 30% v/v de AA en agua y depósitos en sustratos mediante doctor blade respectivamente, 2) micrografías de los depósitos de las pastas de TiO_2 a 500x de magnificación: a) 5%, b) 10%, c) 20%, d) 30% v/v de AA en agua y 3a) espesor del depósito de la pasta con 20% v/v de AA en agua.

La cantidad de AA en la mezcla de pasta afecta el tiempo de condensación de la película, de modo que la red de nanopartículas de TiO_2 se vuelve más resistente al estrés. El espesor de la película también juega un papel importante en la formación de grietas, ya que las películas más gruesas tienden a tener más grietas. Sin embargo, cabe mencionar que las películas mostradas en la Figura 15-2 tienen un espesor similar aproximadamente 14.6 μm (ver Figura 15 c) y, por lo tanto, la diferencia en la formación de grietas entre las películas

no puede deberse a tales efectos, sino más bien a las diferentes concentraciones de AA en la mezcla de pasta.

La formación de grietas en la superficie de la película puede reducir el contacto eléctrico entre nanopartículas de TiO_2 . Si se formaron grietas en la superficie de la película estas pueden llegar al sustrato conductor, además, la recombinación aumentará debido al contacto entre interfases o con la perovskita y como resultado la disminución en la eficiencia de las celdas solares ⁴².

5.2.1 Depósito por Spin Coating

La preparación de películas delgadas se realizó a través del depósito por spin coating. La pasta de TiO_2 se diluyó con etanol empleando las siguientes relaciones volumétricas de pasta/ etanol: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6. El objetivo de estas diluciones es ajustar el depósito a películas uniformes y controladas en términos de espesor ^{19, 43 31}. En la Figura 16 se muestran los depósitos por spin coating sobre los sustratos.

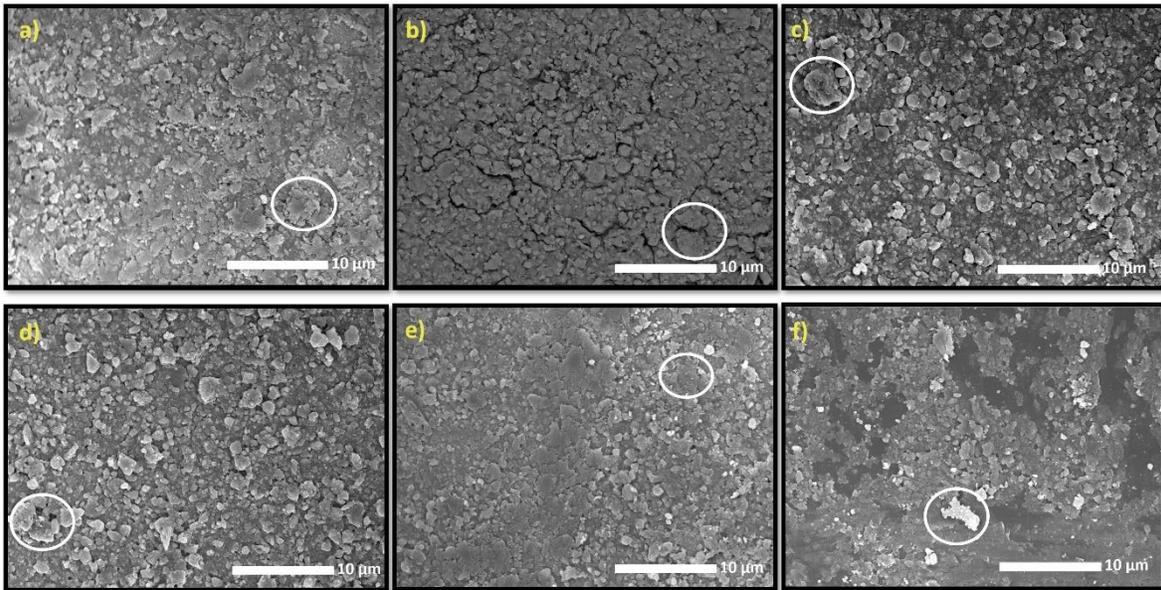


Figura 16: Micrografías de los depósitos por spin coating a 5000x de magnificación, de las diluciones de la pasta/etanol: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:3, d) 1:4, e) 1:5, f) 1:6.

Los depósitos realizados presentaron buena adherencia, aunque en las imágenes se puede observar la presencia de aglomerados en la superficie. Para el caso de las relaciones 1:4, 1:5

y 1:6 se obtuvieron los espesores de capa más delgados medidos tanto por SEM como empleando la técnica de perfilometría. En la Figura 17 se muestran las imágenes de los perfiles y en la Tabla 2 se muestran los resultados de las mediciones en el perfilómetro.

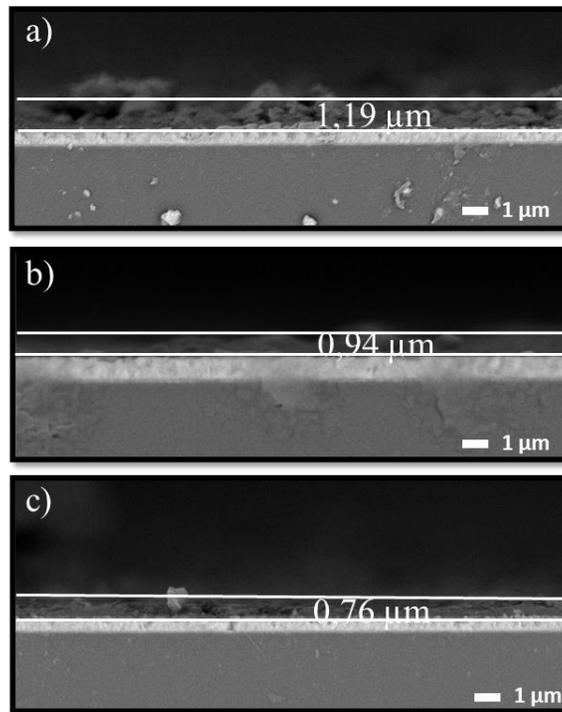


Figura 17: A) Perfiles de los depósitos por spin coating: a) 1:4, b) 1:5, c) 1:6 obtenidos por microscopía electrónica.

Tabla 2: Medidas de los depósitos por spin coating de las proporciones pasta/etanol: 1:4, 1:5, 1:6 usando la técnica de perfilometría.

Pasta/ EtOH	Perfilómetro (μm)
1:4	1.43
1:5	1.22
1:6	0.89

Al comparar los resultados obtenidos mediante el depósito por spin coating con los obtenidos utilizando la técnica de doctor blade, se concluye que el spin coating permite obtener capas con espesores más delgados. Para el caso del depósito por spin coating, aunque la dilución 1:6 (pasta: etanol) resultó en el menor espesor de capa, las micrografías evidenciaron que esta capa no era uniforme y presentaba espacios sin cubrir en la superficie

del sustrato. Esto indica que, aunque a mayores diluciones se reduce el espesor, pueden comprometer la uniformidad de la película.

5.3 Evaluación de la eficiencia de las celdas fabricadas

La fabricación de las celdas se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la sección de metodología. La evaluación de la eficiencia de las celdas solares de perovskitas fabricadas se realizó utilizando un simulador solar bajo, calibrado previamente a 1 sol (1000 W/m^2) y se usó una máscara de 0.1225 cm^2 para delimitar el área de medición como se muestra en la Figura 18.

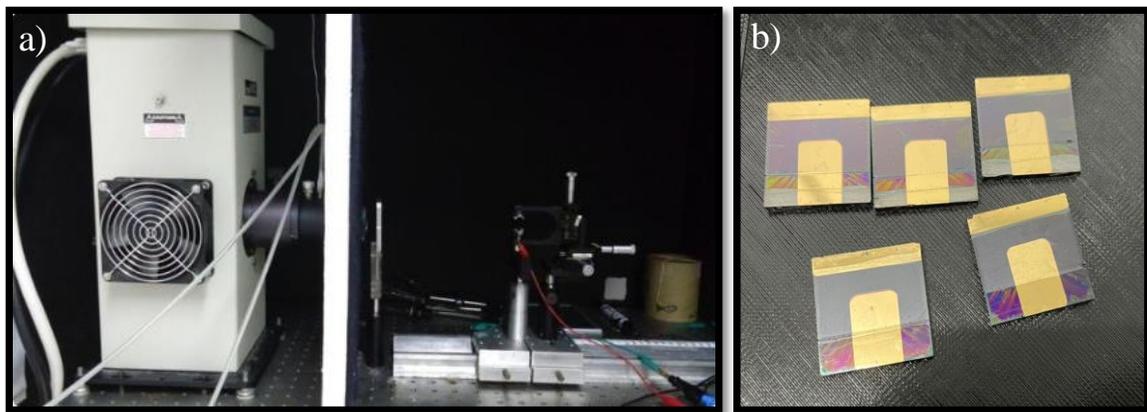


Figura 18: a) Simulador solar empleado para la medición de la eficiencia de las celdas solares fabricadas, b) celdas solares de perovskitas fabricadas.

Las diferentes capas de las celdas de perovskitas se depositaron siguiendo la metodología presentada en la sección anterior y los experimentos se repitieron fabricando tres lotes de celdas: B1, B2 y B3. Adicionalmente, los resultados se compararon con una pasta preparada bajo las mismas condiciones, pero empleando polvo comercial P25 de TiO_2 como referencia. Esta comparación es importante para determinar si la metodología empleada y los materiales no comerciales utilizados ofrecen alguna ventaja significativa sobre los materiales comerciales establecidos.

Las curvas corriente-voltaje (I-V) de las celdas solares fabricadas con los depósitos de las pastas mediante el método de spin coating en las proporciones 1:4, 1:5 y 1:6 para cada uno de los lotes, junto con la referencia de la pasta comercial (C) depositada bajo las mismas condiciones, se presentan en la Figura 19 a), b) y c), respectivamente. La Figura 19 d)

ofrece una comparación visual de los mejores resultados obtenidos para cada uno de los lotes de celdas fabricados con los diferentes depósitos de pasta de TiO_2 . Los valores de los parámetros eléctricos de las celdas se detallan en la Tabla 3.

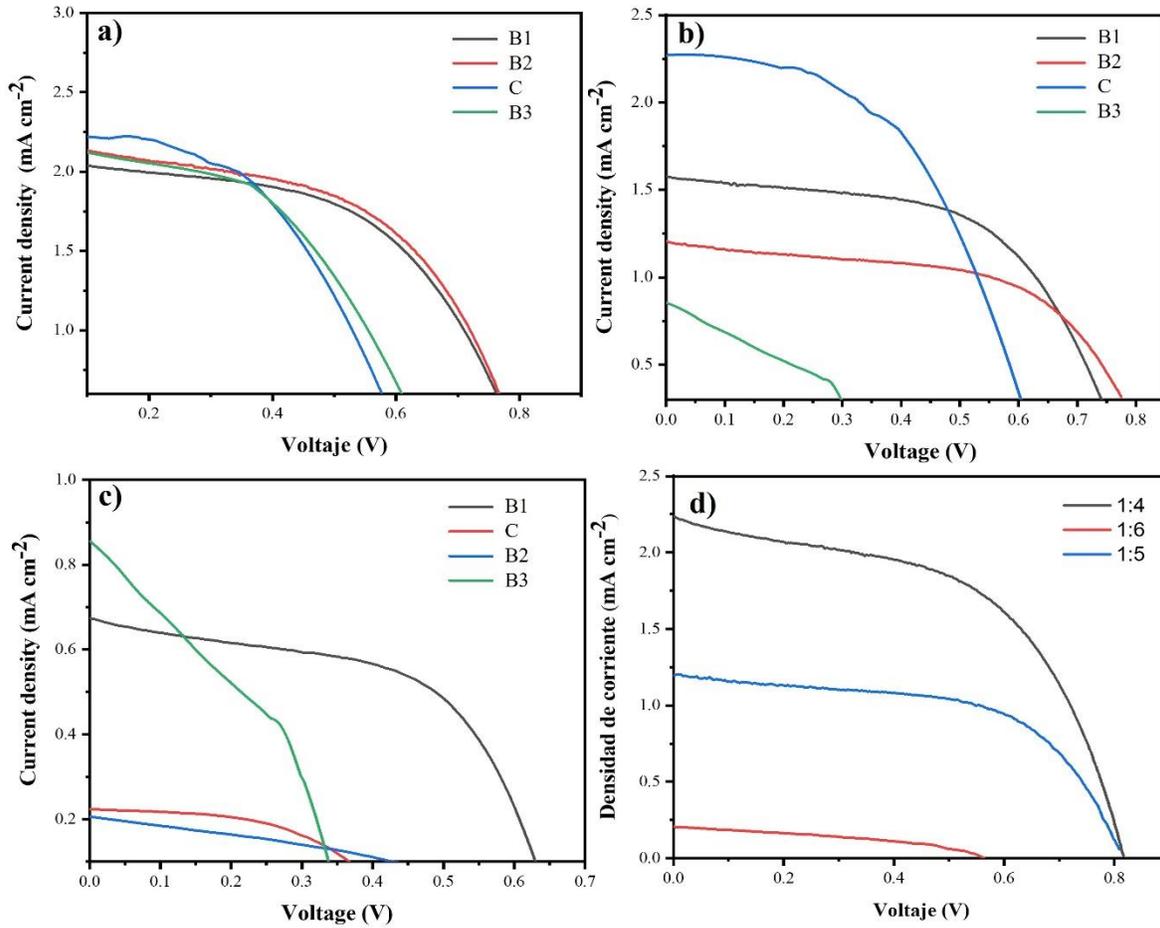


Figura 19. Curvas I-V: a), b), c) depósitos de las pastas mediante el método de spin coating en las proporciones 1:4, 1:5 y 1:6, respectivamente, junto a la referencia de la pasta comercial C depositada bajo las mismas condiciones, d) comparación entre los mejores dispositivos para cada lote de celdas de perovskita fabricados de baja temperatura.

Tabla 3. Datos de densidad de corriente-voltaje (I–V) para celdas de perovskita fabricadas con los depósitos 1:4, 1:5, 1:6.

Depósito	Dispositivo	Jsc (mA cm ⁻²)	Voc (V)	FF	η (%)
1:4	B1	2.09	0.82	0.61	1.04
	B2	2.39	0.84	0.62	1.25
	B3	2.26	0.82	0.61	1.13
	C	4.69	0.66	0.37	1.16
	Promedio	2.25 ± 0.15	0.83 ± 0.01	0.61 ± 0.01	1.14 ± 0.11
1:5	B1	0.83	0.35	0.39	0.12
	B2	1.58	0.77	0.58	0.71
	B3	1.56	0.78	0.50	0.60
	C	2.32	0.61	0.63	0.90
	Promedio	1.42 ± 0.26	0.79 ± 0.02	0.57 ± 0.07	0.64 ± 0.06
1:6	B1	0.67	0.65	0.58	0.25
	B2	0.85	0.33	0.38	0.11
	B3	0.20	0.56	0.40	0.04
	C	0.22	0.44	0.50	0.05
	Promedio	0.74 ± 0.10	0.53 ± 0.18	0.48 ± 0.10	0.19 ± 0.07

Las celdas fabricadas que presentaron mejores eficiencias en la conversión de energía fueron las fabricadas con el depósito en la relación 1:4 pasta/etanol.

Teniendo en cuenta que la eficiencia de una celda solar se define mediante la densidad de corriente de cortocircuito (Jsc), la tensión de circuito abierto (Voc) y el factor de llenado (FF). Estos tres parámetros interactúan estrechamente con la calidad de la película de perovskita, la composición de la perovskita y el contacto interfacial, así como con la arquitectura del dispositivo. Básicamente, la Voc se correlaciona con el nivel cuasi-Fermi de la perovskita fotoexcitada. y la función de trabajo del electrodo. Para obtener un Jsc alto, un absorbente de perovskita necesita recolectar fotones incidentes por completo, manteniendo al mismo tiempo una generación, transporte y extracción de carga eficientes con una recombinación mínima. FF se relaciona con la resistencia parásita en serie (Rs) y la resistencia en derivación (Rp) de los dispositivos, dependiendo de la conductividad aparente de cada una de las capas y la resistencia de contacto entre ellas ⁴⁴.

Al analizar los datos de la Tabla 3 se puede apreciar que para todos los casos la densidad de corriente generada fue baja (0.67-2.36 mA cm⁻²) aunque hubo un leve incremento del Jsc con el aumento del espesor de la capa de TiO₂. Esta diferencia significativa puede estar

asociada a los diferentes tamaños de los aglomerados de la capa mesoporosa de TiO_2 porque las otras partes del dispositivo se prepararon y depositaron bajo las mismas condiciones. Por lo tanto, se puede considerar que las propiedades eléctricas de la capa mesoporosa de TiO_2 , como la inyección de carga, el transporte de carga y la resistencia interfacial, se ven afectadas por los diferentes tamaños y espesores de la película de TiO_2 ²². Por otro lado, el tamaño de los aglomerados de la pasta influye en la capacidad de dispersión o reflexión de la luz, el proceso de captación de luz y el rendimiento de la celda solar de perovskita fabricada ⁴⁵.

Al comparar los valores de absorbancia y transmitancia de las celdas fabricadas con depósitos de pasta preparada con nanopartículas de TiO_2 comercial P25 bajo las mismas condiciones, se puede observar que los depósitos realizados con el TiO_2 sintetizado tienen alta absorbancia y baja transmitancia en comparación con los comerciales. En la Figura 20 se muestra las imágenes del espectro UV-Vis para los depósitos por spin coating.

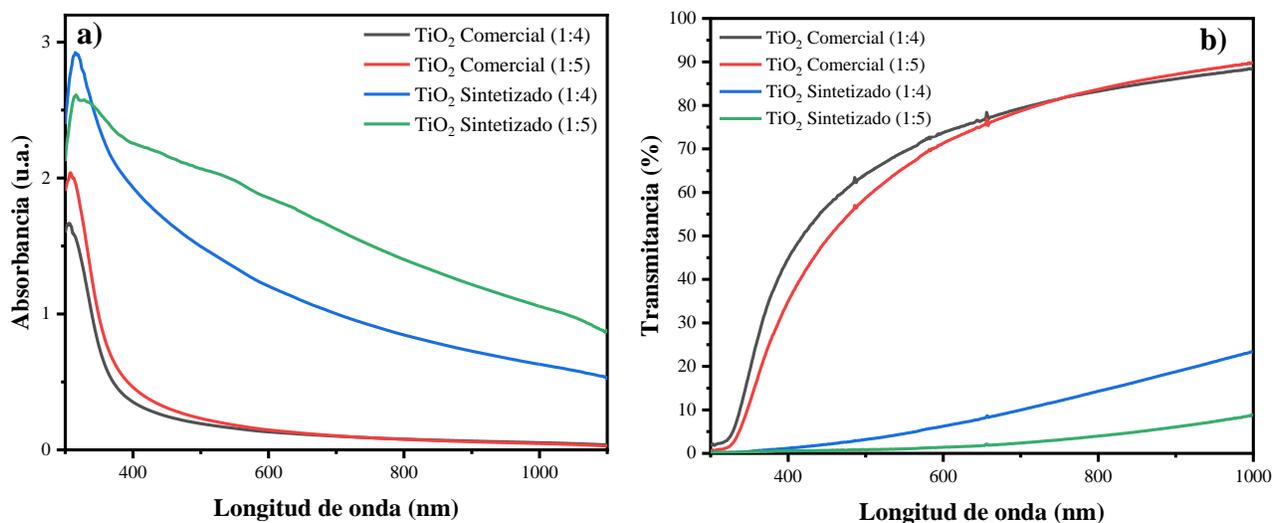


Figura 20. Espectro UV-Vis de los depósitos por spin coating de las películas de TiO_2 preparadas con el polvo comercial y el polvo sintetizado bajo las mismas condiciones a) absorbancia, b) transmitancia.

La capa transportadora de electrones debe tener mayor transmitancia que absorbancia para permitir que la máxima cantidad de luz llegue a la capa activa de perovskita, donde se genera la corriente. Esto maximiza la generación de portadores de carga y reduce las pérdidas ópticas, contribuyendo a una mayor eficiencia en la conversión de energía de la celda solar.

6. CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 mediante un método de sol-gel asistido por microondas, confirmándose la presencia de fase anatasa tanto por XRD como por espectroscopía Raman.
2. El análisis mediante SEM mostró que la morfología de las partículas era aparentemente esférica, típica de la fase anatasa y que el tamaño de los aglomerados disminuyó significativamente a $1.46 \mu\text{m}$ tras un tiempo de molienda de 8 horas empleando molienda mecánica.
3. Las pastas de TiO_2 preparadas a baja temperatura mostraron una reducción en la cantidad de espacios vacíos en los depósitos de las películas con el aumento de la concentración de AA, lo cual sugiere una mejor homogeneidad de las películas resultantes.
4. La técnica de spin coating empleada para depositar soluciones de las pastas con etanol permitió obtener capas más delgadas en comparación con la técnica de doctor blade.
5. Las celdas solares fabricadas mostraron las mejores eficiencias de conversión de energía cuando se utilizó la relación 1:4 de pasta/etanol para el depósito de la película de TiO_2 . Sin embargo, los valores de densidad de corriente (J_{sc}) fueron bajos ($0.67\text{-}2.36 \text{ mA cm}^{-2}$).
6. La eficiencia de las celdas solares de perovskita preparadas con la pasta de TiO_2 formulada, mostró una eficiencia cercana a la obtenida con las celdas fabricadas utilizando la pasta de TiO_2 comercial, indicando la competitividad del material sintetizado utilizado.

7. PERSPECTIVAS DE TRABAJO

1. Optimización adicional del método de sol-gel asistido por microondas para sintetizar nanopartículas de TiO_2 con tamaños de aglomerado aún más controlados (temperatura, presión, tiempo de síntesis).
2. Incorporación de otros aditivos o compuestos en las pastas de TiO_2 para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas (polímeros, nanoestructuras para dopaje).
3. Realizar un estudio de las propiedades fotocatalíticas de los recubrimientos obtenidos por Doctor Blade de las pastas de TiO_2 .
4. Optimización de las pastas para su aplicación en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC).

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Esparza Salazar, D.; Torres García, C. J.; Sánchez Díaz, J. A.; Rivas Martínez, J. M., Celdas solares de tercera generación a base de puntos cuánticos y perovskitas. *Investigación Científica* **2020**, *14* (2), 310-315.
2. Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H., Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews* **2010**, *110* (11), 6595-6663.
3. Ibrahim, A. H.; Saad, L.; Said, A. A.; Soliman, M.; Ebrahim, S., The impact of annealing process on the grain morphology and performance of mesoporous nip carbon-based perovskite solar cells. *AIP Advances* **2022**, *12* (1), 015007:1-9,.
4. Hsu, R.-Y.; Lai, Y.-L.; Chou, Y.-H.; Syu, W.-J., Improving Carrier Transport Behavior in a Bilayer ETL for Enhanced Efficiency of Perovskite Solar Cells: An Investigation. *Energies* **2024**, *17* (4), 871.
5. Ananthakumar, S.; Kumar, J. R.; Babu, S. M., Third-generation solar cells: Concept, materials and performance-an overview. *Emerging nanostructured materials for energy and environmental science* **2019**, *23*, 305-339.
6. Parrino, F.; Palmisano, L., *Titanium dioxide (TiO₂) and its applications*. Matthew Dean 2020.
7. Haider, A. J.; Jameel, Z. N.; Al-Hussaini, I. H., Review on: titanium dioxide applications. *Energy Procedia* **2019**, *157*, 17-29.
8. Nam, J.; Kim, J. H.; Kim, C. S.; Kwon, J.-D.; Jo, S., Surface engineering of low-temperature processed mesoporous TiO₂ via oxygen plasma for flexible perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12* (11), 12648-12655.
9. Olaleru, S.; Kirui, J.; Wamwangi, D.; Roro, K. T.; Mwakikunga, B., Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics. *Solar Energy* **2020**, *196*, 295-309.

10. Zdyb, A., *Third generation solar cells*. 1st Edition ed.; Routledge: Taylor and Francis: London, 2023.
11. Kim, J. Y.; Lee, J.-W.; Jung, H. S.; Shin, H.; Park, N.-G., High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical reviews* **2020**, *120* (15), 7867-7918.
12. Sun, X.; Li, M.; Qiu, Q.; Song, J.; Zhu, L.; Qiang, Y., Charge transfer enhancement of TiO₂/perovskite interface in perovskite solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2021**, *32* (18), 22936-22943.
13. Lin, L.; Jones, T. W.; Yang, T. C. J.; Duffy, N. W.; Li, J.; Zhao, L.; Chi, B.; Wang, X.; Wilson, G. J., Inorganic electron transport materials in perovskite solar cells. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (5), 2008300.
14. Shahiduzzaman, M.; Kuwahara, D.; Nakano, M.; Karakawa, M.; Takahashi, K.; Nunzi, J.-M.; Taima, T., Low-temperature processed TiO_x electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. *Nanomaterials* **2020**, *10* (9), 1676.
15. Valadez Villalobos, K. L. Effect of the selective contacts on the performance of hybrid perovskite solar cells. Doctor of Science, Mérida, Yucatán, México, 2019.
16. Choi, J.; Song, S.; Hörantner, M. T.; Snaith, H. J.; Park, T., Well-defined nanostructured, single-crystalline TiO₂ electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. *ACS Nano* **2016**, *10* (6), 6029-6036.
17. Bhattarai, S. M. A. R. Y. P. R. M. J., A detailed review of perovskite solar cells: introduction, working principle, modelling, fabrication techniques, future challenges. *Micro and Nanostructures* **2022**, *172*.
18. Uribe Galeano, M. I. Obtención de dispersiones coloidales de nanopartículas de TiO₂ para su aplicación como capa transportadora de electrones en celdas solares de perovskita con estructura pin. Tesis de Licenciatura. Universidad de Antioquia, Antioquia, Medellín, Colombia, 2022.

19. Pourjafari, D.; García-Peña, N. G.; Padrón-Hernández, W. Y.; Peralta-Domínguez, D.; Castro-Chong, A. M.; Nabil, M.; Avilés-Betanzos, R. C.; Oskam, G., Functional Materials for Fabrication of Carbon-Based Perovskite Solar Cells: Ink Formulation and Its Effect on Solar Cell Performance. *Materials* **2023**, *16* (11), 3917.
20. Bagheri, S.; Shameli, K.; Abd Hamid, S. B., Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method. *Journal of Chemistry* **2013**, *2013* (1), 1-6.
21. Wang, H.-E.; Zheng, L.-X.; Liu, C.-P.; Liu, Y.-K.; Luan, C.-Y.; Cheng, H.; Li, Y. Y.; Martinu, L.; Zapien, J. A.; Bello, I., Rapid microwave synthesis of porous TiO₂ spheres and their applications in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (21), 10419-10425.
22. Lee, D. G.; Kim, M.-c.; Kim, B. J.; Kim, D. H.; Lee, S. M.; Choi, M.; Lee, S.; Jung, H. S., Effect of TiO₂ particle size and layer thickness on mesoscopic perovskite solar cells. *Applied Surface Science* **2019**, *477*, 131-136.
23. Yao, K. J. A.; Hartiti, B.; Konan, F. K.; Ziti, A.; Batan, A.; Labrim, H.; Laazizi, A.; Aka, B., Sol-gel deposition of TiO₂ thin films by spin coating for photovoltaic applications: Effect of acetylacetone stabilizer on structural and optical properties. *Materials Today: Proceedings* **2024**.
24. Noori, L.; Hoseinpour, V.; Shariatinia, Z., Optimization of TiO₂ paste concentration employed as electron transport layers in fully ambient air processed perovskite solar cells with a low-cost architecture. *Ceramics International* **2022**, *48* (1), 320-336.
25. Hossain, I. M.; Hudry, D.; Mathies, F.; Abzieher, T.; Moghadamzadeh, S.; Rueda-Delgado, D.; Schackmar, F.; Bruns, M.; Andriessen, R.; Aernouts, T., Scalable processing of low-temperature TiO₂ nanoparticles for high-efficiency perovskite solar cells. *ACS Applied Energy Materials* **2018**, *2* (1), 47-58.

26. Nam, J.; Nam, I.; Song, E.-J.; Kwon, J.-D.; Kim, J.; Kim, C. S.; Jo, S., Facile interfacial engineering of mesoporous TiO₂ for low-temperature processed perovskite solar cells. *Nanomaterials* **2019**, *9* (9), 1220.
27. Kontos, A. I.; Kontos, A. G.; Tsoukleris, D. S.; Bernard, M.-C.; Spyrellis, N.; Falaras, P., Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. *Journal of materials processing technology* **2008**, *196* (1-3), 243-248.
28. Gao, B.; Meng, J., High efficiently CsPbBr₃ perovskite solar cells fabricated by multi-step spin coating method. *Solar Energy* **2020**, *211*, 1223-1229.
29. Rong, Y.; Ming, Y.; Ji, W.; Li, D.; Mei, A.; Hu, Y.; Han, H., Toward industrial-scale production of perovskite solar cells: screen printing, slot-die coating, and emerging techniques. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (10), 2707-2713.
30. Kumar, P. S.; Pavithra, K. G.; Naushad, M., Characterization techniques for nanomaterials. In *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Elsevier: 2019; pp 97-124.
31. Hosseini, A.; Icli, K.; Güllü, H., Preparation and characterization of porous TiO₂ thin films by sol-gel method for Extremely Thin Absorber-ETA solar cell applications. *Turkish Journal of Science & Technology* **2013**, *8* (2), 69-79.
32. Mohammadi, M.; Cordero-Cabrera, M.; Ghorbani, M.; Fray, D., Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO₂ powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters. *Journal of sol-gel science and technology* **2006**, *40*, 15-23.
33. Ekoi, E. J.; Gowen, A.; Dorrepaal, R.; Dowling, D. P., Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties. *Results in Physics* **2019**, *12*, 1574-1585.
34. Riverola, A.; Vossier, A.; Chemisana, D., Fundamentals of solar cells. In *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Sabu Thomas, E. H. M. S., Jihuai Wu, Ed. 2019; pp 3-33.

35. Ramos Reyes, S. J. Formulación, optimización y evaluación de una pasta de baja temperatura de carbono para aplicación en celdas solares de perovskita. Tesis de Maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, Yucatán, México, 2023.
36. Shen, P.-S.; Tseng, C.-M.; Kuo, T.-C.; Shih, C.-K.; Li, M.-H.; Chen, P., Microwave-assisted synthesis of titanium dioxide nanocrystalline for efficient dye-sensitized and perovskite solar cells. *Solar Energy* **2015**, *120*, 345-356.
37. Liu, J.; Li, Y.; Arumugam, S.; Tudor, J.; Beeby, S., Investigation of low temperature processed titanium dioxide (TiO₂) films for printed dye sensitized solar cells (DSSCs) for large area flexible applications. *Materials Today: Proceedings* **2018**, *5* (5), 13846-13854.
38. Yang, S.; Fu, W.; Zhang, Z.; Chen, H.; Li, C.-Z., Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability and lead-free perovskite. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (23), 11462-11482.
39. Devi, G. S.; Hyodo, T.; Shimizu, Y.; Egashira, M., Synthesis of mesoporous TiO₂-based powders and their gas-sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2002**, *87* (1), 122-129.
40. Wei, X.; Zhu, G.; Fang, J.; Chen, J., Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Photoenergy* **2013**, *2013* (1), 1-6.
41. Miki, T.; Nishizawa, K.; Suzuki, K.; Kato, K., Preparation of thick TiO₂ film with large surface area using aqueous sol with poly (ethylene glycol). *Journal of Materials Science* **2004**, *39* (2), 699-701.
42. Syrokostas, G.; Giannouli, M.; Yianoulis, P., Effects of paste storage on the properties of nanostructured thin films for the development of dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy* **2009**, *34* (7), 1759-1764.

43. Mandati, S.; Veerappan, G.; Ramasamy, E., Large area bar coated TiO₂ electron transport layers for perovskite solar cells with excellent performance homogeneity. *Solar Energy* **2022**, *240*, 258-268.
44. Ke, W.; Fang, G.; Wang, J.; Qin, P.; Tao, H.; Lei, H.; Liu, Q.; Dai, X.; Zhao, X., Perovskite solar cell with an efficient TiO₂ compact film. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (18), 15959-15965.
45. Salimian, J.; Osfouri, S.; Azin, R.; Jalali, T., Impacts of paste preparation methods on the porous TiO₂ nanostructure properties and naturally dye-sensitized solar cells performance. *Journal of Materials Research and Technology* **2022**, *18*, 4816-4833.