



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA
TERRAZAS"

**"Estudio de los efectos estructurales y
electrodinámicos por la presencia de
agua (humedad) en celdas solares
sensibilizadas por tinte"**

Tesis presentada por:

M.C. ALFREDO ROMERO CONTRERAS

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE
CIENCIA DE MATERIALES)**

Dirigida por:

DR. JULIO VILLANUEVA CAB

Puebla, México

NOVIEMBRE DE 2022

© 2022, Alfredo Romero Contreras

Derechos Reservados

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a cada uno de los integrantes de mi familia, quienes por su comprensión, paciencia y ayuda moral han aportado enormemente para el desarrollo y finalización de este trabajo.

El desarrollo de la presente tesis, se lo debo en parte al trabajo y atención del Dr. Juan Pacheco Lezama; gracias a él, se realizaron las mediciones por radiación de sincrotrón, parte crucial en el desarrollo de esta investigación.

Agradezco al Dr. Julio Villanueva Cab, por su amable dirección en esta tesis e invaluable aportaciones.

A mis compañeros, a la Dra. Eunice, Dra. Anabel y Javier que tuvimos gratos momentos en el laboratorio.

Dedicatoria

Al esfuerzo y dedicación de mis padres.

“Estudio de los efectos estructurales y electrodinámicos por la presencia de agua (humedad) en celdas solares sensibilizadas por tinte”

Resumen

Uno de los grandes retos para la humanidad es la generación de energía barata, accesible y amigable con el medio ambiente. Dentro de las alternativas para la generación de electricidad, a partir de fuentes inagotables de energía, se encuentran las celdas solares sensibilizadas por tinte DSSC (“Dye-Sensitized Solar Cell”, por sus siglas en inglés). Las DSSCs son baratas, de fácil manufactura y con gran potencial de innovación, pero aún presentan problemas fisicoquímicos que no se han resuelto en su totalidad, principalmente los relacionados con la interacción con factores ambientales, como la humedad. Estudios previos han demostrado que, en condiciones de trabajo, la incorporación de agua puede llegar a ser hasta el 10 % del volumen total de la disolución electrolítica usada como medio redox en las celdas y su presencia puede originar problemas importantes en la estabilidad y eficiencia de la celda.

Para el entendimiento de estos fenómenos, durante el desarrollo del presente trabajo, se fabricaron celdas solares sensibilizadas por tinte basadas en la configuración de más alta eficiencia, es decir, DSSCs con electrodos de trabajo, empleando nanopartículas de TiO_2 , los cuales fueron sensibilizados con un tinte hidrofóbico basado en rutenio; un contraelectrodo cubierto de platino y un electrolito conteniendo al par redox I^-/I_3^- . Las celdas fueron caracterizadas por las siguientes técnicas: perfilometría, para conocer el espesor de las películas de TiO_2 ; curvas de densidad de corriente contra voltaje (J - V); caracterización por pequeñas perturbaciones para la obtención de tiempos de transporte y de recombinación, y finalmente por la técnica de Absorción de rayos X a las películas de TiO_2 utilizando radiación de sincrotrón, llevados a cabo en el *National Accelerator Laboratory, Stanford University, USA*. Los resultados mostraron un aumento en la densidad de corriente a una concentración óptima de agua, 5 % vol. de agua con respecto al volumen de la disolución electrolítica; una disminución en el voltaje de circuito abierto al aumentar la concentración de agua y; cambios en la densidad y distribución de trampas energéticas dentro de la banda prohibida del semiconductor. Tales cambios fueron relacionados con el grado de desorden en la estructura del TiO_2 , es decir, con el factor de Debye-Waller. Finalmente, todos los resultados fueron correlacionados para la explicación del aumento y disminución en la eficiencia de las celdas al agregar agua en el electrolito en función de la relación volumétrica agua/disolución electrolítica.

“Effects of water incorporation on structural and electrodynamics of Dye-Sensitized Solar Cells”

Abstract

One of the greatest challenges for mankind is to generate cheap, free access and environmentally friendly energy. One alternative is to generate electricity from renewable sources like solar energy by using simple and inexpensive devices like Dye-Sensitized Solar Cells. These solar cells are cheap, easy to fabricate, and possess a great potential for indoor/outdoor applications.

Previous reports have shown that water intrusion on DSSCs, under outdoor working conditions, could increase up to 10 % of the volume related with the total electrolyte volume used in DSSCs. Water presence might produce several problems on the DSSCs like poor stability and low photovoltaic performance. These reports have shown some results about the water incorporation into DSSCs, but neither has shown a complete understanding on how photovoltaic and electrodynamical effects are related to structural properties.

To understand the effects of water on cells' properties, photoelectrochemical Dye Sensitized Solar Cells were fabricated by using a highest efficiency configuration. The working electrodes were fabricated with a TiO₂ nanostructured semiconductor and sensitized with a hydrophobic dye. The counter electrode was a Transparent Conductive Oxide covered with platinum film and the electrolyte solution was based on the I^-/I_3^- ions.

In this work, DSSCs were characterized by means of Current-Voltage Measurements and Stepped Light-Induced Transient Measurements (SLITM) to study the photovoltaic and electrodynamical effects produced by the presence of water intentionally added into their electrolyte solution. Also, the structural effects of water on the nanostructured TiO₂ semiconductor were studied by performing X-ray absorption measurements carried out at SLAC National Accelerator Laboratory, Stanford University, USA.

Our findings show significant effects of water amount on the photovoltaic and electrodynamical properties of the DSSCs' electrodes. Such effects were correlated with changes of the structural properties of electrodes, mainly with the Debye-Waller factor, parameter that is related with the degree of disorder on the TiO₂ nanostructure.

Publicaciones

- 1.- Romero-Contreras, A., Lezama Pacheco, J. S., Alvarado, J., Pal, U., & Villanueva-Cab, J. (2022). Water-Induced Fine-Structure Disorder and Its Effect on the Performance of Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 5(4), 4817–4828.
- 2.- Villanueva-Cab, J., Olalde-Velasco, P., Romero-Contreras, A., Zhuo, Z., Pan, F., Rodil, S. E., Yang, W., & Pal, U. (2018). Photocharging and Band Gap Narrowing Effects on the Performance of Plasmonic Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(37), 31374–31383.
- 3.- Rodríguez-Perez, M., Noh-Pat, F., Romero-Contreras, A., Reyes-Ramírez, E. J., Krishnan, S. K., Ortíz-Quiñonez, J. L., Alvarado, J., Pal, U., Olalde-Velasco, P., & Villanueva-Cab, J. (2020). Re-evaluating the Role of Phosphinic Acid (DINHOP) Adsorption at The Photoanode Surface in the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(3), 1756–1766. <https://doi.org/10.1039/c9cp05063a>

Participación en eventos.

Participación en la SSRL Summer School on Synchrotron X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS), con sede en la Universidad de Stanford, EE. UU.

Congresos.

I Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Luz Sincrotrón

I Congreso Internacional de técnicas de Luz Sincrotrón. 2021, Guanajuato, México. Presentación del póster titulado “**Fine structural disorders in nanostructured TiO₂ films for photovoltaic applications**”

XXVII International Materials Research Congress, 2018, Cancún, México. Presentación del póster titulado “**Toward Aqueous Based Dye-Sensitized Solar Cells**”

CONTENIDO

Capítulo 1: Introducción	2
1.1 Energía solar	3
1.2 Objetivos	7
1.2.1 Objetivo general	7
1.2.2 Objetivos específicos	7
Capítulo 2: Antecedentes	9
2.1 Celdas solares	9
2.1.1 Clasificación de las celdas solares	10
2.2 Celdas solares sensibilizadas por tinte	12
2.2.1 Electrodo de trabajo	13
2.2.2 Tinte	14
2.2.3 Contraelectrodo	15
2.2.4 Disolución electrolítica	15
2.3 Generación de corriente de corto circuito	19
2.4 Generación de voltaje	20
2.6 Absorción de rayos X	25
2.7 Interfaces Athena y Artemis	29
Capítulo 3: Fabricación y caracterización de DSSCs	30
3.1 Fabricación de electrodos de trabajo	30
3.2 Fabricación de contraelectrodos	33
3.3 Preparación de la disolución electrolítica	33
3.4 Armado de celdas	34
3.5 Caracterización fotovoltaica	37
3.5.1 Parámetros fotovoltaicos	37
3.6 Caracterización por pequeñas perturbaciones	39
3.7 Caracterización estructural	45
Capítulo 4: Análisis y discusión de resultados	54
4.1 Caracterización fotovoltaica	54
4.2 Caracterización electrodinámica	59
4.3 Caracterización estructural	66
4.4 Correlación entre los parámetros fotovoltaicos, electrodinámicos y estructurales	81
Capítulo 5: Conclusiones	90
Bibliografía	92

Tabla de siglas y abreviaturas.

\$US	United States Dollar
BC	banda de conducción
CIF	Crystallographic Information File
CTR	Control Técnico y Representaciones
DSSC	Dye-Sensitized Solar Cell
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FF	Fill Factor
FTO	Fluorine Tin Oxide
GDS	Guess, Def, Set parameters
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
kWh/m ²	Kilowatt hora por metro cuadrado
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Molar
mM	milimolar
MPN	Metoxipropionitrilo
NHE	Normal Hydrogen Electrode
PEDOT	poli (3,4-etilendioxitiofeno
PMII	1-propil-3-metilimidazol ioduro
SFG	Sum Frequency Generation
SMU	Source Measure Unit
SSRL	Stanford Synchrotron Radiation Lightsource
XAFS	X ray Absorption Fine Structure
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Spectra
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

Capítulo 1

Introducción

Durante una conferencia en el décimo simposio “*Frontiers of Materials Research*”, impartida el 2 de diciembre de 2004, el premio Nobel de Química, Richard E. Smalley dio una lista de los 10 principales problemas que la humanidad enfrenta y que deberá solucionar durante los siguientes 50 años de este milenio para asegurar su supervivencia en el planeta, ofreciendo al mismo tiempo las condiciones de vida óptimas para los habitantes sin dañar al medio ambiente.

La lista titulada “Los 10 problemas de la humanidad para los próximos 50 años”, es encabezada por la búsqueda de fuentes energéticas sustentables, baratas y eficientes, ya que se ha estimado que el consumo energético para 2100 sea de 60 Terawatts, 4 veces más en comparación con lo consumido en 2005, con una cifra cercana a los 15 Terawatts.¹ Este aumento considerable en la demanda energética ha ocasionado que los gobiernos y otros sectores se enfoquen en la búsqueda de nuevas alternativas de producción energética que cumpla con las características descritas anteriormente.

El sector energético ha optado por las siguientes vías de producción de energía:

1.- Aumento en el consumo de combustibles basados en carbono. Esta vía ha causado alarma en la comunidad científica en los últimos años debido al aumento en la concentración de dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO y NO₂) y dióxido de azufre (SO₂) en la atmósfera, compuestos relacionados con problemas ambientales como calentamiento global y la lluvia ácida, los cuales desequilibran los ciclos bioquímicos de la vida en la Tierra.²

2.- Empleo de energía nuclear. Aunque esta solución parece viable, aún no se cuenta con la infraestructura necesaria, varios cientos de plantas tendrían que ser construidas alrededor del mundo, además de que no se cuentan con protocolos totalmente seguros para el manejo de los desechos nucleares.²

3.- Uso de energías renovables. Esta alternativa es altamente promisorio y económicamente atractiva, principalmente la tecnología basada en el aprovechamiento de la energía solar, ya que el Sol es una fuente inagotable de energía en comparación con la vida del ser humano en la Tierra. Se estima que el Sol se convertirá en una gigante roja y posteriormente explotará, suceso que tendrá lugar dentro de 5000 millones de años, suficiente tiempo para que la humanidad haya encontrado nuevas alternativas energéticas.³

1.1 Energía solar

Se ha estimado que la energía proveniente del Sol que incide sobre la superficie terrestre es de 120,000 Terawatts.⁴ Si la humanidad fuera capaz de procesar el 0.05 % de este valor, no tendría problemas para cubrir sus necesidades energéticas durante el siguiente siglo. Las ventajas serían:

- ✓ Reducción de los contaminantes presentes en la atmósfera.
- ✓ Es una fuente energética inagotable, no habría escasez.
- ✓ No favorece el calentamiento global.
- ✓ Reducción de importaciones de energéticos.
- ✓ Generación de empleos.
- ✓ Contribución al desarrollo económico sustentable.
- ✓ La tecnología solar es adaptable y versátil a las condiciones geográficas.

En la Figura 1.1A, se puede observar como México ocupa un lugar geográficamente privilegiado para el aprovechamiento de la energía solar, ya que se ha estimado que la radiación solar que llega a nuestro país va desde los 4.4 kWh/m² por día en la zona centro, a los 6.3 kWh/m² por día en el norte del país como se observa en la Figura 1.1B.⁵ Estos valores son entendidos si son comparados con los datos de un país desarrollado, por ejemplo, con Alemania. La capacidad instalada para producir electricidad a partir de energía solar en Alemania es centenares de veces más que la que tiene México, en Alemania se generan 10,234 MW, mientras que en México solo se generan 16 MW anualmente. Alemania produce solo una sexta parte de toda la capacidad que México tendría para la generación eléctrica, si aprovecha eficientemente la energía solar.

Las investigaciones sobre el uso de la energía solar han llevado a la creación de diversos métodos para su aprovechamiento, un ejemplo de ello es la producción de celdas solares eficientes y baratas.

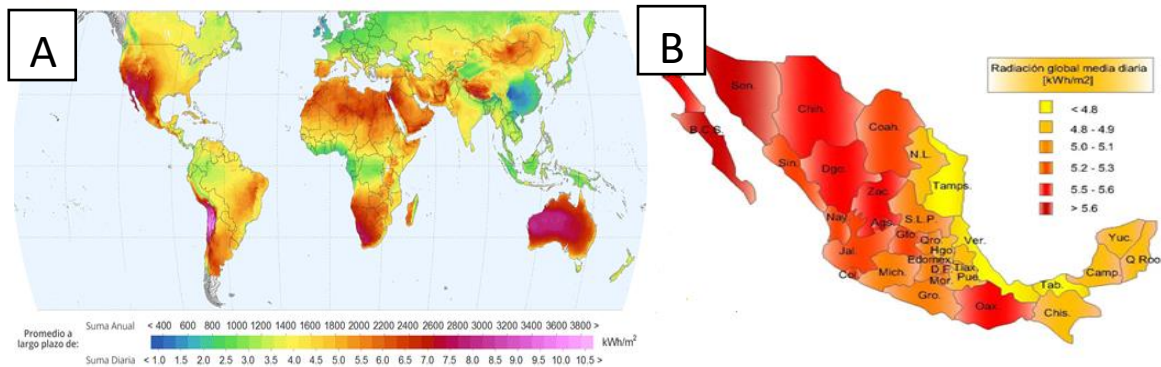


Figura 1.1: A) Distribución mundial de radiación solar. B) Distribución de radiación solar en México.⁵

Diversos tipos de celdas solares han aparecido; siendo las basadas en silicio las de mayor demanda comercial por las altas eficiencias que alcanzan, además de su versatilidad y la alta disponibilidad de materia prima. La variedad de dispositivos solares es tan grande que han sido clasificados en tres generaciones, siendo la tercera generación la que ha presentado dispositivos de alto interés científico por la versatilidad, el bajo costo de fabricación y los métodos simples que se emplean para su fabricación a nivel laboratorio.⁶ Un ejemplo claro de estos dispositivos fotovoltaicos es la celda solar sensibilizada por tinte (DSSC, por sus siglas en inglés, Dye-Sensitized Solar Cell), la cual se conforma de un electrodo de trabajo que a su vez se compone de un semiconductor tipo *n* nanoestructurado y mesoporoso que se encuentra soportado sobre un sustrato con recubrimiento conductor y que es fotosensible a la radiación solar visible gracias a la presencia de moléculas de tinte adsorbidas sobre su superficie.⁷ El segundo componente se basa en el uso de un catalizador soportado sobre un sustrato con recubrimiento conductor y para cerrar el ciclo electroquímico se emplea una disolución electrolítica.⁷ Esta disolución se compone de disolventes orgánicos volátiles que generan algunos de los principales problemas de estabilidad, siendo esta, una de las principales causas por las que no han sido producidas en gran escala y que aún no hayan alcanzado eficiencias tan altas como las celdas de primera y segunda generación.

Otros problemas relacionados con la baja estabilidad y con los materiales utilizados son: el deterioro del tinte, el deterioro del contraelectrodo que ocurre después de su uso bajo condiciones ambientales,⁸ el uso de compuestos de alto valor económico como el platino⁶ y el rutenio, la alta toxicidad de este último elemento,⁷ la evaporación de los disolventes presentes en la disolución electrolítica⁹ y la incorporación de agua, proveniente del medio ambiente, en la disolución electrolítica cuando la DSSC se encuentra bajo condiciones normales de trabajo.¹⁰

Como respuesta a los problemas que aún enfrentan las celdas solares sensibilizadas por tinte, para su uso comercial, las investigaciones se han enfocado en el desarrollo de DSSCs que sean amigables al medio ambiente y al mismo tiempo presenten alta estabilidad, por lo que se ha considerado sustituir a los disolventes convencionales (en la disolución electrolítica) por agua, un disolvente barato, no inflamable, con baja presión de vapor y altamente disponible alrededor del mundo.¹¹ El contenido de agua en la DSSC es inevitable, debido a que se puede adsorber en la superficie del semiconductor o formar parte del electrolito durante los procesos de fabricación y ensamblado. Un estudio realizado por Tropsha y Harvey¹⁰ mostró que las celdas estudiadas después de un año de funcionamiento, bajo condiciones reales de trabajo, contenían alrededor de 10 % en volumen de agua en la disolución electrolítica, observándose una disminución en la eficiencia de la celda. Por lo tanto, hasta ese entonces se aceptó la opinión general que la presencia de agua en la disolución electrolítica era un factor negativo para las DSSCs.

El primer estudio realizado sobre el efecto del agua en la eficiencia fotovoltaica de las DSSCs fue realizado por Lindquist y colaboradores.¹² Su trabajo se basó en la comparación de DSSCs a las que se les incorporó una disolución electrolítica base compuesta por los reactivos LiI y I_2 cuyas concentraciones fueron 0.10 M y 10 mM, respectivamente, con celdas a las que se les incorporó la misma disolución electrolítica, pero con una concentración de agua correspondiente a 2.2 M, equivalente a 4 % vol. de agua con respecto al volumen de la disolución electrolítica. Los resultados mostraron una disminución en la eficiencia (de 6.4 % a 5.2 %) al aumentar la concentración de agua. A partir de esta publicación, Lindquist y colaboradores explicaron sus resultados basándose en la idea de que las moléculas

de agua se adsorbían sobre la superficie del TiO_2 desplazando a las moléculas de tinte ancladas a esta, evitando que se adhieran al semiconductor nuevamente. La pérdida de moléculas fotosensibles se tradujo en una disminución en la generación e inyección de electrones lo que explicaba la disminución en la corriente de corto circuito. La disminución en la corriente produjo la clara disminución en la eficiencia de las DSSCs.

Posteriormente, Weng y colaboradores¹³ observaron un efecto diferente a lo observado anteriormente. Al agregar agua con una concentración de 1.7 M (equivalente a 3 % vol. de agua) en el electrolito (LiI 0.50 M y I_2 50 mM en MPN/ H_2O) empleando el tinte hidrofóbico N3, se reportó un incremento en la eficiencia de 3.8% a 4.5 %.

En 2010, Brian O'Regan y colaboradores¹¹ estudiaron el efecto de distintas concentraciones de agua agregadas intencionalmente a la disolución electrolítica (PMII 2.0 M, I_2 50 mM, tiocianato de guadinio 0.10 M y 4-tert-Butilpiridina 0.5 M; PMII = 1-propil-3-metilimidazol ioduro) variando las fracciones relativas del disolvente 3-Metoxipropionitrilo (MPN) y agua (0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 % y 100 % de H_2O con respecto al MPN) en combinación con el tinte hidrofóbico TG6 (cis-bis(tiocianato)(2,2'-bipiridyl-4,4'-dicarboxilato){4,4'-bis[2-(4-hexilsulfanilfenil) vinil]-2,2'-bipiridina} rutenio (II) mono(tetra-butil amonio)). El análisis de los datos no mostró cambio alguno en las eficiencias y estabildades de las celdas: incluso a concentraciones mayores al 80 % de agua. Solo se presentó una pérdida del 7 % en la corriente generada, con respecto a la celda libre de agua.

Estudios recientes realizados por Frank y colaboradores¹⁴ mostraron que el uso de una mezcla de disolventes (acetonitrilo y valeronitrilo) con agua (0 y 10 % volumen), producía un aumentó en la eficiencia de las DSSCs (de 7.01 % a 7.52 %) cuando la concentración de agua aumentaba. La explicación sobre los resultados observados fue un aumento en la concentración de protones en la superficie del TiO_2 , lo que llevaba a una disminución en el valor energético de la banda de conducción, aumentando la eficiencia en la colección de carga y, por ende, un incremento en la corriente de corto circuito que finalmente favorece el aumento en la eficiencia.

Como respuesta, la presencia de agua dentro de la DSSC ha generado un desconcierto científico acerca de los efectos que ocasiona sobre su eficiencia y estabilidad. Además, no hay estudios concluyentes que expliquen los procesos físicos, químicos y estructurales involucrados.

Por lo tanto, en este trabajo de tesis se propone establecer una relación entre cambios de estructura fina, sobre la nanoestructura del TiO_2 , debidos a la presencia de agua, añadida intencionalmente en la disolución electrolítica, con los parámetros electrodinámicos (transporte y recombinación electrónica) y fotovoltaicos que expliquen el aumento o disminución de la eficiencia en DSSCs.

1.2 Objetivos.

1.2.1 Objetivo general

Estudiar los efectos fotovoltaicos y electrodinámicos en celdas solares sensibilizadas por tinte debidos a la presencia de agua, agregada intencionalmente en la disolución electrolítica, así como estudiar los efectos estructurales sobre la superficie del TiO_2 para, finalmente, encontrar una correlación entre los tres efectos que explique el aumento o disminución en la eficiencia global de la celda.

1.2.2 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general, se han propuesto los siguientes objetivos específicos que enmarcan las actividades individuales, tanto experimentales y de investigación bibliográfica:

1. Fabricar celdas solares sensibilizadas con tinte siguiendo la configuración de más alta eficiencia, es decir, empleando un electrodo de trabajo con dióxido de titanio nanoparticulado, un tinte hidrofóbico, un contraelectrodo con platino como catalizador y el electrolito basado en el par redox I^-/I_3^- , al cual se le agregará diferentes concentraciones de agua (0,1,2,5,10,20 y 40 %).
2. Garantizar la reproducibilidad de las DSSC fabricadas con diferentes concentraciones de agua añadida en el electrolito (obtenidas en el objetivo específico 1), mediante el análisis de curvas de densidad de corriente-voltaje.

3. Establecer una relación entre eficiencia y propiedades cinéticas para las DSSCs fabricadas con diferentes concentraciones de agua a través de la medición de sus propiedades de transporte y recombinación electrónica.
4. Determinar las concentraciones de agua para las celdas que presenten la mayor y menor eficiencia para establecer una relación entre los parámetros cinéticos y fotovoltaicos con proporción de agua añadida.
5. Determinar los cambios de estructura fina en el TiO_2 debidos a la presencia de agua para las celdas de mayor y menor eficiencia fotovoltaica por Absorción de Rayos X de Estructura Fina, EXAFS por sus siglas en inglés “Extended X-ray Absorption Fine-Structure”.
6. Establecer la relación entre los efectos fotovoltaicos, cinéticos y de estructura fina en el TiO_2 debido a la presencia de agua que finalmente influyen en la eficiencia de las celdas.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Celdas solares

Una celda solar o dispositivo fotovoltaico solar es un dispositivo cuya finalidad es la de transferir energía proveniente de alguna fuente luminosa (principalmente la energía proveniente del Sol), para producir un trabajo; tal proceso se basa en el fenómeno físico conocido como efecto fotovoltaico.¹⁵

El efecto fotovoltaico es el mecanismo por el cual una celda solar, la cual generalmente está construida a base de materiales semiconductores, genera una corriente eléctrica o un voltaje como resultado de absorber fotones de cierta energía. El proceso inicia cuando un fotón con longitud de onda apropiada incide sobre la superficie del material fotosensible, transfiriendo parte de su energía a los electrones presentes en los átomos del material para finalmente llevarlos a un estado excitado. Los electrones excitados se separan de sus respectivos átomos y comienzan a moverse libremente a través de la red del material, colectándose y generando una corriente eléctrica.

Por ejemplo, el silicio tiene 4 electrones de valencia y cuando se dopa con boro, se obtiene el silicio tipo *p*, el boro solo tiene 3 electrones de valencia, que, al unirse al silicio, deja un enlace incompleto, es decir, un hueco. Por otra parte, el silicio puede doparse con fósforo, este elemento tiene 5 electrones de valencia así que, cuando se une al silicio puede formar 4 enlaces químicos covalentes, quedando un electrón sin formar un enlace con el silicio, es decir, genera portadores de carga, así se obtiene silicio tipo *n*. Cuando estos materiales son puestos en contacto eléctrico y fotones con energía mayor o igual a 1.1 eV inciden sobre su superficie, los electrones en el silicio tipo *n* se mueven hacia el silicio tipo *p* y los huecos se mueven desde el silicio tipo *p* hacia el tipo *n* generando así una corriente eléctrica, la cual es aprovechada para generar un trabajo de cualquier índole.¹⁶ La Figura 2.1 muestra un diagrama simple sobre el funcionamiento de una celda solar de silicio, como se describió con anterioridad.

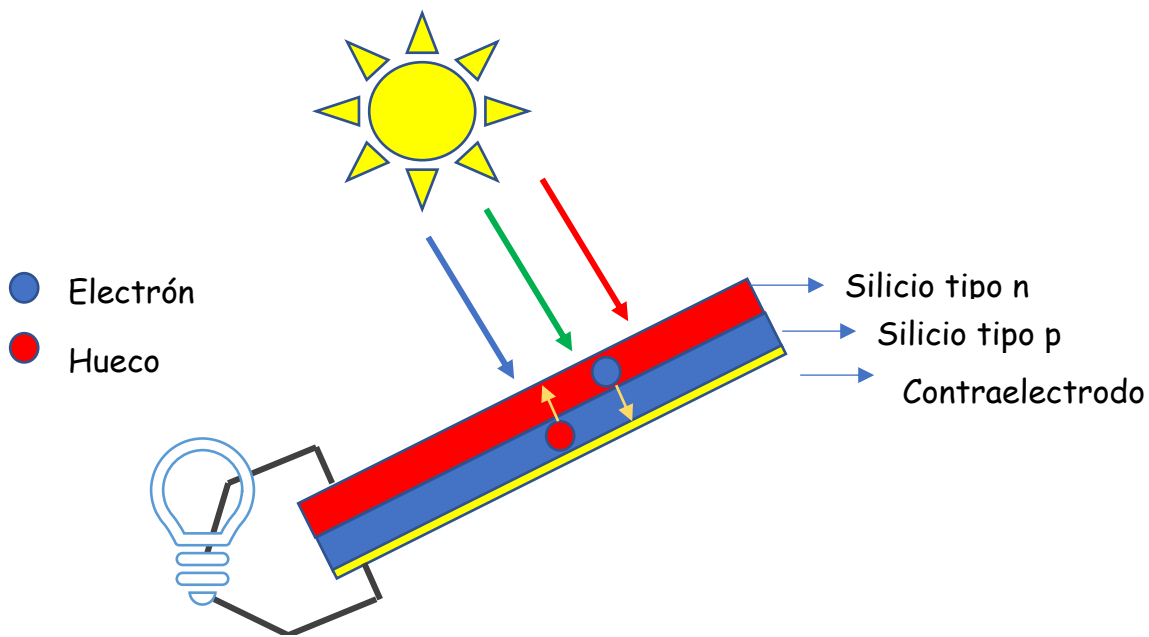


Figura 2.1: Funcionamiento de una celda solar de silicio.

2.1.1 Clasificación de las celdas solares

De acuerdo con las características, costos, pureza de los materiales y métodos empleados para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, estos son clasificados dentro de tres grandes generaciones de celdas solares.⁶

2.1.1.1 Primera generación

Esta generación se caracteriza por agrupar a las celdas solares que emplean materiales inorgánicos, como el silicio. El primer dispositivo solar basado en silicio fue construido por *the Bell Telephone Lab* en 1954, alcanzando una eficiencia cercana al 6 %.¹⁷ Considerando que el silicio es el segundo elemento más abundante presente en la corteza terrestre y que su manejo es muy seguro, se ha llevado a cabo la fabricación de celdas solares de silicio monocristalino y policristalino con eficiencias cercanas al 26.1 y 23.3 %, respectivamente.¹⁸ Con base a estas eficiencias, el uso de las celdas de silicio monocristalino se ha extendido gradualmente llegando a abarcar el 80 % del mercado actual, así, el silicio se ha convertido en el semiconductor emblema para la fabricación de celdas solares.¹⁹

Las características más importantes de sistemas fotovoltaicos pertenecientes a la primera generación son: el empleo de materiales de muy alta pureza (mayor al 99.99

%) y que presenten la menor cantidad de defectos estructurales posibles. Estos requisitos conllevan a un aumento considerable en el costo de producción de celdas de silicio dada la necesidad en la implementación de procesos fisicoquímicos que aseguren la calidad del material, se ha estimado que el costo de producción energética para estas celdas es de 3.5 \$US/Watt.¹⁹

2.1.1.2 Segunda generación

Los dispositivos incluidos en esta generación se caracterizan por emplear películas delgadas de materiales inorgánicos, estas aparecieron en el año 1960. Su surgimiento fue gracias a la necesidad de encontrar alternativas baratas comparadas con celdas de primera generación. La investigación en este campo ha llevado a la creación de celdas solares basadas en CdTe (Teluro de Cadmio), las cuales han alcanzado una eficiencia cercana al 22.1 %, ¹⁸ y en CuInGaSe₂ mejor conocido como CIGS, con una eficiencia máxima de 23.4 %.¹⁸

Las características de esta generación son el empleo de menores cantidades de material y su producción se basa en la aplicación de técnicas de menor consumo energético, lo que lleva a una disminución en su costo de producción comparadas con la primera generación, pero alcanzando eficiencias menores que estas últimas. El costo promedio para la generación de energía basada en esta tecnología esta alrededor de 0.2 \$US/Watt.¹⁹

Tanto la primera como la segunda generación tienen un límite de eficiencia teórico debido a diversos factores termodinámicos propios de la naturaleza de los materiales que se emplean para su fabricación. En 1961, en un artículo publicado por Shockley y Queisser,²⁰ se estableció que la eficiencia máxima que los dispositivos fotovoltaicos basados en semiconductores y que conforman una unión p-n sería cercana al 31 %. Esta investigación ha conducido a la comunidad científica hacia la búsqueda y creación de dispositivos fotovoltaicos, basados en nuevos materiales y métodos innovadores, que no estén regidos por el límite de Shockley-Queisser, lo que ha llevado al nacimiento de la tercera generación de celdas solares.

2.1.1.3 Tercera generación

El interés económico, científico, ambiental y social ha llevado a la búsqueda de alternativas baratas, amigables con el medio ambiente y altamente eficientes empleando materiales de baja toxicidad y fácil acceso. Las celdas solares orgánicas han resultado ser un nuevo campo de investigación ya que incorporan todas las características antes descritas, ser de simple fabricación y con alta flexibilidad en su uso al punto de poder incorporarlas en ambientes arquitectónicos y formar parte del paisaje.⁶

Esta generación también incorpora a dispositivos fotovoltaicos que han sido resultado de combinaciones de materiales orgánicos e inorgánicos, uno de los ejemplos más importantes es el desarrollo de las celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC "*Dye-Sensitized Solar Cell*" por sus siglas en inglés).

En 1991, Michael Grätzel y Brian O'Reagan innovaron en el desarrollo arquitectónico de estas celdas al incorporar un material inorgánico semiconductor y mesoporoso tipo n cuya principal característica era ser nanoestructurado que, consecuentemente, permitía el anclaje de moléculas de tinte en su superficie en grandes cantidades debido al aumento del área disponible en comparación con el material en bulto. Las primeras DSSCs alcanzaron una eficiencia cercana al 7 %.²¹

2.2 Celdas solares sensibilizadas por tinte.

Las DSSCs son dispositivos electroquímicos capaces de transformar los fotones provenientes del Sol en energía eléctrica, actualmente son de alto interés científico y con un gran potencial económico, además de presentar características únicas como ser altamente eficientes bajo condiciones de iluminación difusa, además de ser coloridas y que pueden fabricarse sobre sustratos flexibles. Estas características las hace grandes candidatas para su incorporación en diseños arquitectónicos de interiores y exteriores en edificios.

La típica DSSC se compone esencialmente de tres partes: un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y una disolución electrolítica. Los distintos elementos que componen la DSSC se encuentran esquematizados en la Figura 2.2. A continuación se describirán con mayor detalle estos componentes.

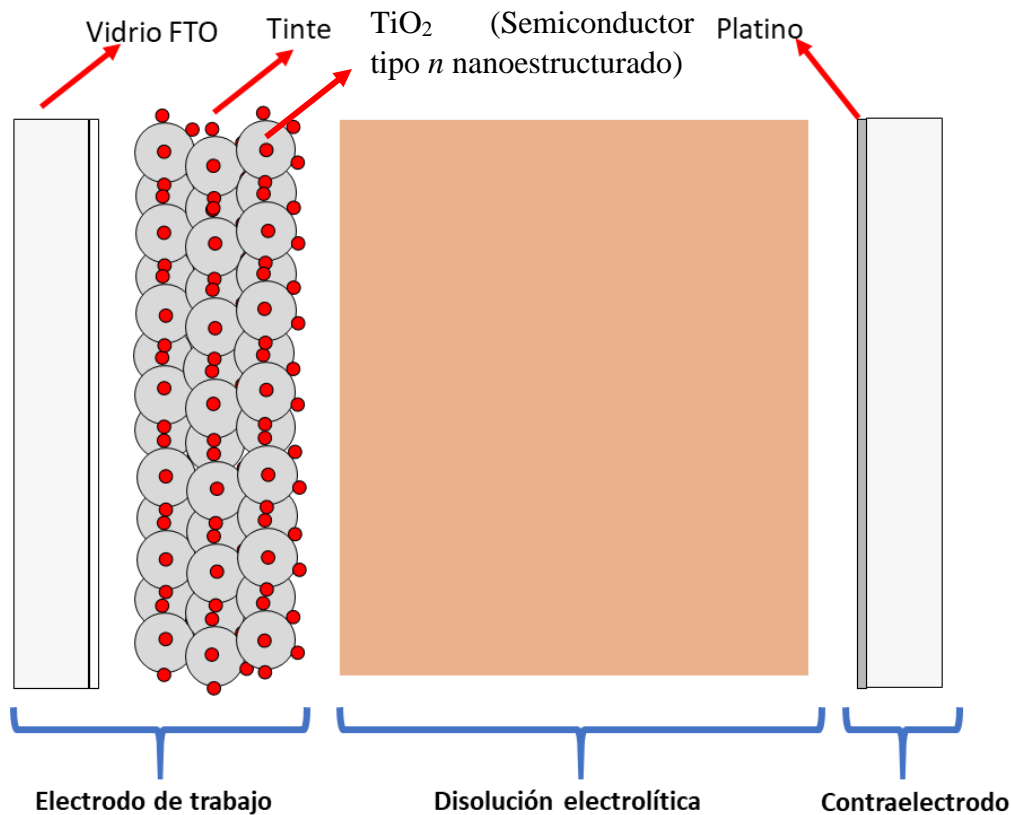


Figura 2.2: Esquema general de una DSSC. En la imagen se nombran a los principales componentes de una celda.

2.2.1 Electrodo de trabajo.

El electrodo de trabajo se compone de un sustrato de vidrio con recubrimiento conductor, generalmente FTO (*Fluorine Tin Oxide* por sus siglas en inglés), que presenta una resistencia baja (alrededor de los 15 Ω) y una alta transparencia a la radiación solar en la región visible-IR (por arriba del 85 %); sobre éste, se aplica una película mesoporosa de un óxido metálico nanoestructurado de espesor variable, generalmente dióxido de titanio (TiO_2) en su fase anatasa.²² Otros reportes han mostrado que el empleo de semiconductores como el óxido de zinc (ZnO),²³ óxido de estaño (SnO_2)²⁴ y óxido de Niobio (Nb_2O_5)²⁵ lleva a resultados promisorios en el aumento de la eficiencia y estabilidad de las DSSCs, pero el TiO_2 ha presentado el mejor desempeño para su uso en estos dispositivos.

Al tratarse de una nanoestructura, el TiO_2 cuenta con gran área superficial, se ha estimado que, por cada cm^2 de área geométrica el área superficial en la nanoestructura se incrementa en un factor de 1000 veces del área geométrica.²⁶ El

TiO₂ es transparente a la región visible del espectro electromagnético solar por lo que es poco eficiente en la absorción de luz en esa región, para solucionar este problema, se emplea un tinte fotosensible capaz de absorber la radiación en todo el espectro visible y en el infrarrojo cercano. Este tinte se ancla a la superficie del óxido metálico mediante un proceso llamado sensibilización, el cual ocurre al poner en contacto directo la superficie del TiO₂ con una disolución del tinte. Para que el anclaje sea eficiente, el tinte debe cumplir con características fisicoquímicas específicas las cuales son descritas en la siguiente sección.

2.2.2 Tinte

Los tintes son moléculas metal-orgánicas cuya función es la absorción de fotones con longitudes de onda entre 400-800 nm. La finalidad de las moléculas del tinte es la inyección de electrones excitados, debido a la absorción de fotones hacia la banda de conducción del semiconductor, para ser transportados por la red nanoestructurada del TiO₂ y finalmente ser colectados en la celda. Los tintes que han mostrado la eficiencia de conversión más alta y la mayor estabilidad química son los tintes cuyo centro metálico es rutenio (Ru).

Las moléculas de tinte basadas en rutenio presentan grandes diferencias en sus estructuras moleculares, por lo que, para su aplicación en DSSCs, deben satisfacer ciertas características, algunas de ellas se enlistan a continuación.

- 1.- El tinte debe ser pancromático, es decir, que absorba la luz solar en toda la región del visible.
- 2.- El estado excitado del tinte debe poseer direccionalidad, es decir, que la molécula de tinte esté configurada estructuralmente, tal que el acoplamiento tinte-TiO₂ sea lo suficientemente bueno para una eficiente transferencia electrónica desde el Orbital Molecular desocupado de más baja energía (LUMO "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*" por sus siglas en inglés) del tinte hacia la banda de conducción (BC) del TiO₂.
- 3.- Los tintes de rutenio deben exhibir un potencial de oxidación de al menos -1.1 V vs. NHE ("*Normal Hydrogen Electrode*" por sus siglas en inglés) para una transferencia eficiente en la banda de conducción del TiO₂ y el potencial de oxidación en el estado base debe ser cercano a los 0.26 V vs. NHE para su rápida regeneración.

4.- Las moléculas de tinte deben contar con grupos de anclaje específicos, especialmente deben incluir en su estructura química grupos funcionales como ácidos carboxílicos, dihidroxilos o ácidos fosfóricos sobre las bases de piridinas.²⁷ Con referencia a este último punto, los grupos funcionales deben unirse covalentemente a los grupos hidroxilo que se encuentran sobre la superficie del TiO₂, de esta manera se incrementa la cantidad de tinte adsorbido y en consecuencia la estabilidad de la celda aumenta, es decir, las moléculas de tinte se mantienen adsorbidas sobre la superficie del TiO₂ por lapsos de tiempo más largos, aumentando el tiempo de vida de las DSSCs.

2.2.3 Contraelectrodo

Este componente es el más simple que se encuentra en una típica DSSC cuya función es la reducción de los iones oxidados presentes en la disolución electrolítica.^{2,21} Se fabrica a partir de un vidrio con recubrimiento conductor (generalmente FTO) con una resistencia menor de 15 Ω. Este sustrato es cubierto con un catalizador, en la mayoría de los casos, platino, ya que este material puede ser fácilmente depositado sobre la superficie del vidrio mediante la descomposición térmica del H₂PtCl₆. El uso de platino como catalizador encarece la fabricación de DSSCs por lo que se ha evaluado el uso de otros materiales, por ejemplo, grafito²⁸, polímeros conductores como el conocido PEDOT (poli (3,4-etilendioxitiofeno))²⁹ o sulfito de cobalto.³⁰

2.2.4 Disolución electrolítica

El electrolito es el componente intermediario entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo cuya función primordial es la de transportar los huecos generados por la oxidación de las moléculas de tinte en la DSSC. Existe una gran variedad de disoluciones electrolíticas que han sido clasificadas con base al estado de agregación en que se encuentran. Todas ellas cumplen con características en común para ser considerados como aptos para su uso en DSSCs, algunas de estas características se enlistan a continuación.

1.- Debe tener alta conductividad que permita el transporte de los portadores de carga rápidamente, desde el contraelectrodo hasta la molécula de tinte oxidada.

2.- El electrolito debe ser químicamente estable, es decir, no degradarse, no desorber a las moléculas de tinte de la superficie del TiO_2 ni reaccionar químicamente con las mismas.

3.- El potencial del par redox debe permitir la eficiente regeneración del tinte, es decir, el potencial redox debe ubicarse por arriba del HOMO del tinte.

En la actualidad han sido reportados diversos sistemas electrolíticos, entre los más importantes están los electrolitos que incluyen al par redox I^-/I_3^- , a los complejos iónicos de Co (III)/Co (II) ,³¹ $(\text{SeCN})^{3-}/(\text{SeCN})^-$,³² y moléculas orgánicas de bajo peso molecular. Recientemente se ha reportado que el uso de los pares redox Co (III)/Co (II) presentan las más altas eficiencias en DSSCs, aunque comúnmente los pares I^-/I_3^- son los más usados.

2.2.5 Principio de operación.

La Figura 2.3 muestra un esquema en el que se enumeran los procesos electrónicos (generación y dinámica electrónica) más importantes que ocurren en una DSSC cuando se encuentra bajo condiciones de trabajo. Tales procesos se describen a continuación.^{2,21,22}

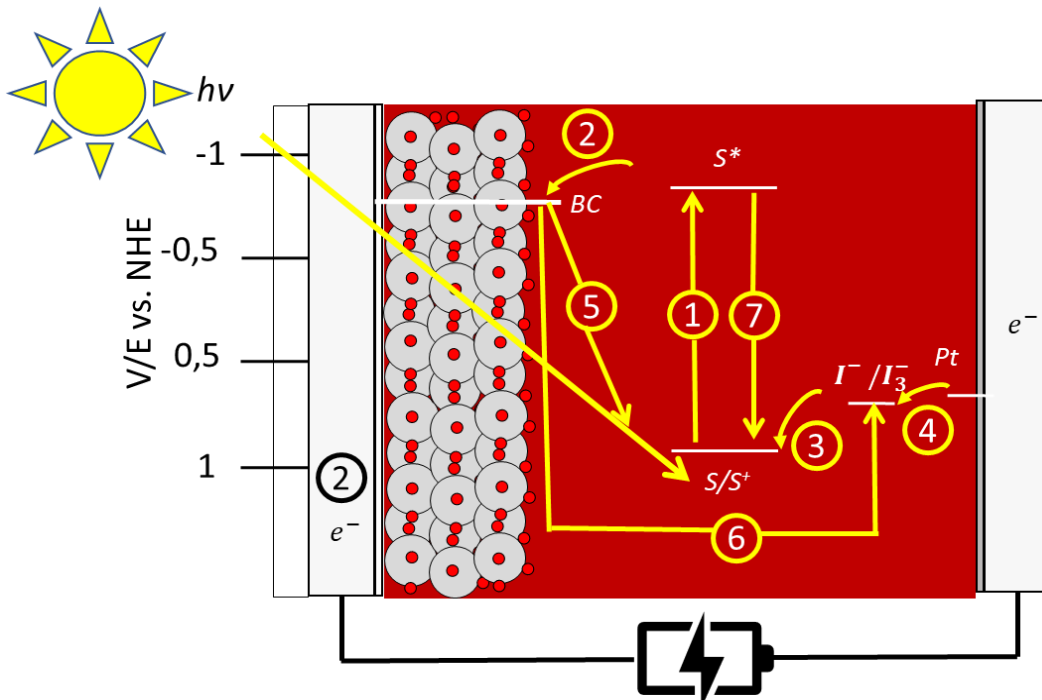
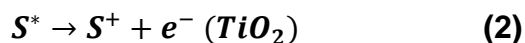


Figura 2.3: Principio físico del funcionamiento de una DSSC. Los pasos 1-4 muestran los mecanismos favorables para el desempeño de la celda. Los pasos 5-7 muestran los procesos de recombinación más probables.

1.- Absorción: Cuando la celda es expuesta a una fuente luminosa, un fotón incidente (de energía conocida $h\nu$) es absorbido por una molécula de tinte; esta molécula pasa a un estado excitado, es decir, un electrón ubicado en el Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía en una molécula de tinte (HOMO “*Highest Occupied Molecular Orbital*” por sus siglas en inglés) gana energía suficiente para pasar al Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía del tinte (LUMO “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” por sus siglas en inglés), así la molécula de tinte pasa del estado base (S) al estado excitado (S^*) como se describe en la ecuación 1.



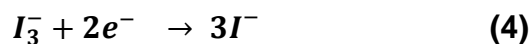
2. - Inyección y colección: El electrón excitado puede transferirse hacia la banda de conducción (BC) del TiO_2 gracias a la diferencia de potencial existente entre esta banda y el LUMO del tinte. El electrón inyectado (e^-) viaja a través de la nanoestructura del TiO_2 hasta llegar al vidrio con recubrimiento conductor, este proceso es llamado transporte electrónico. Posteriormente, el electrón pasa por un circuito eléctrico externo y durante su paso es aprovechado para realizar un trabajo, finalmente llega al contraelectrodo donde es colectado. De esta manera, la molécula de tinte queda en su estado oxidado, denotado por S^+ , tal como se indica en la ecuación 2.



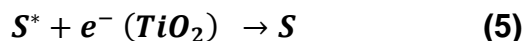
3.- Regeneración de la molécula de tinte: Dos moléculas de tinte oxidadas, $2S^+$, son reducidas al recibir un electrón cada una, los electrones provienen de un par de iones I^- que se encuentran en la disolución electrolítica, así, las moléculas de tinte regresan a su estado basal S , como se muestra en la ecuación 3a, y los iones I^- se oxidan en el ion I_3^- (ver ecuación 3b).



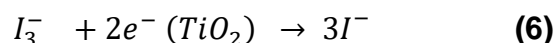
4.- Regeneración del par redox: Los electrones que fueron colectados y que llegan hasta el contraelectrodo de platino (Pt) reaccionan con el ion I_3^- , proceso conocido como regeneración (o reducción) del par redox.



5.- Recombinación de electrones hacia la molécula de tinte. Procesos no deseados, como los procesos de recombinación, también ocurren en las DSSCs. En la Figura 2.3, el punto 5, muestra uno de los mencionados procesos. El primero de ellos ocurre cuando los electrones que han sido inyectados en la banda de conducción del TiO_2 , se recombinan con las moléculas de tinte oxidadas haciendo que esta regrese a su estado inicial (estado basal S). A este proceso se le conoce como transferencia electrónica hacia el tinte y se representa por la ecuación 5.



6.- Recombinación de electrones hacia el par redox. El segundo proceso de recombinación se da por la transferencia electrónica desde la banda de conducción del TiO_2 (o desde algún estado energético dentro de la banda prohibida del TiO_2) hacia la disolución electrolítica. En particular, los electrones se recombinan con los iones I_3^- , estos se reducen y como producto se obtiene el ion I^- . La ecuación 6 muestra el proceso de transferencia electrónica descrito.



7.- Recombinación de electrones del estado excitado al estado basal. Este paso indica la recombinación de electrones que se encuentran en el LUMO pero que no han sido inyectados en la banda de conducción del TiO_2 , por lo tanto, decaen hacia el HOMO, emitiendo la diferencia de energía en forma de fotones.

Los pasos descritos anteriormente muestran los principales mecanismos de colección y recombinación de electrones. Los puntos 1 hasta el 4, describen los mecanismos de separación de carga y su colección, los cuales favorecen el desempeño fotovoltaico de la celda, sin embargo, los procesos no deseados conocidos como procesos de recombinación ocurren y desfavorecen el desempeño de la celda. Estos procesos están representados en los pasos 5, 6 y 7.

A pesar de estos mecanismos de pérdida electrónica, las altas eficiencias alcanzadas son producto del balance cinético entre los procesos de generación y recombinación de carga, siendo los primeros los que ocurren con mayor velocidad que los procesos de recombinación.

La figura 2.4 esquematiza las escalas temporales en segundos, de los procesos antes descritos, observándose que la generación, inyección de carga y colección son procesos más rápidos que los mecanismos de recombinación, esto es altamente favorable, ya que se produce un aumento en la corriente de corto circuito y consecuentemente un aumento directo en la eficiencia fotovoltaica. Los principales procesos descritos anteriormente, influyen en la generación de corriente y voltaje en la celda. A continuación, se describen dichos procesos.

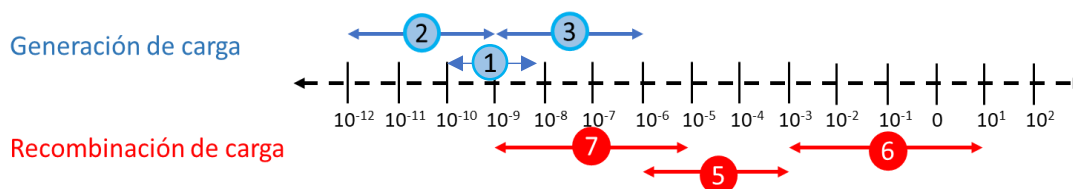


Figura 2.4: Escalas de tiempo denotadas en segundos, para los procesos descritos en la Figura 2.3

2.3 Generación de corriente de corto circuito

Como se ha descrito con anterioridad, la producción de corriente depende principalmente de tres procesos: Generación, inyección y colección electrónica. Cuando la celda es iluminada, las moléculas de tinte son llevadas al estado excitado (proceso de generación electrónica) y la separación de carga tiene lugar en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{tinte}$.

Posteriormente, los electrones son inyectados en la BC del TiO_2 (proceso de inyección electrónica) debido a la diferencia de potencial entre el LUMO del tinte y la BC del TiO_2 , como se observa en la Figura 2.5. Se ha estimado que esta diferencia deber ser de al menos 200 mV.^{2,21,26} A la eficiencia con la que ocurre dicho proceso se le denomina eficiencia de inyección electrónica.

Después de la inyección electrónica, los portadores de carga comienzan a moverse a través de la red del semiconductor siguiendo un movimiento Browniano, es decir, siguen trayectorias aleatorias hasta llegar al recubrimiento conductor del sustrato,

donde son transferidos por el circuito externo hasta llegar al contraelectrodo (proceso denominado colección electrónica). En conjunto, estos fenómenos electrónicos son los que mayoritariamente determinan la cantidad de corriente que una celda puede generar, sin embargo, hay procesos que la limitan, los llamados procesos de recombinación. Estos son los fenómenos en los cuales los electrones que se transportan en la red cristalina del TiO_2 se recombinan con moléculas de tinte oxidadas o con el ion I_3^- presente en el electrolito debido a la cercanía que estos últimos tienen con la superficie del óxido metálico.

2.4 Generación de voltaje.

La Figura 2.5 muestra el diagrama de potenciales energéticos para una DSSC comparándolo contra un NHE. En el diagrama se observa la ubicación de los potenciales correspondientes a cada uno de los componentes básicos de una DSSC con respecto al NHE.

La línea marcada en rojo representa al nivel de Fermi cuando la celda no está iluminada (E_{F_0}), por lo tanto, las moléculas de tinte no pueden generar cargas para ser inyectadas en la banda de conducción del TiO_2 , en consecuencia, el E_{F_0} se mantiene en equilibrio con el potencial del par redox (E_{redox}).

Cuando la celda es iluminada, las moléculas de tinte comienzan a excitarse y la separación de carga toma lugar en la interfaz $\text{TiO}_2/\text{Tinte}$. Los electrones que son transferidos a la banda de conducción del TiO_2 viajan a través de la red cristalina del semiconductor y durante su viaje son atrapados y liberados por trampas energéticas que se encuentran dentro de la banda prohibida del semiconductor.³³ Estas trampas energéticas aparecen como consecuencia de tener un sistema nanoestructurado y han sido relacionadas con la presencia de vacancias en la red cristalina, principalmente vacancias de oxígeno.^{33,34}

De esta manera, la densidad de electrones en la película se incrementa y el nivel de Fermi (E_F) comienza a subir hacia valores más negativos de potencial, teniendo como límite la banda de conducción del TiO_2 (E_{CB}). En todos los procesos, el valor de potencial para el par redox (E_{redox}) se mantiene constante mientras su composición química no cambie.

A la diferencia energética entre el E_F y el E_{redox} se le llama voltaje de circuito abierto (V_{OC} “*open circuit voltage*” por sus siglas en inglés). Su nombre proviene de la

consideración de que toda la carga generada se acumula en el electrodo de trabajo y, en principio, no es colectada.

Retomando el caso inicial donde el E_{F_0} está en equilibrio con el E_{redox} y con base a la definición de V_{OC} , el voltaje es igual a cero cuando una DSSC está en el oscuro.

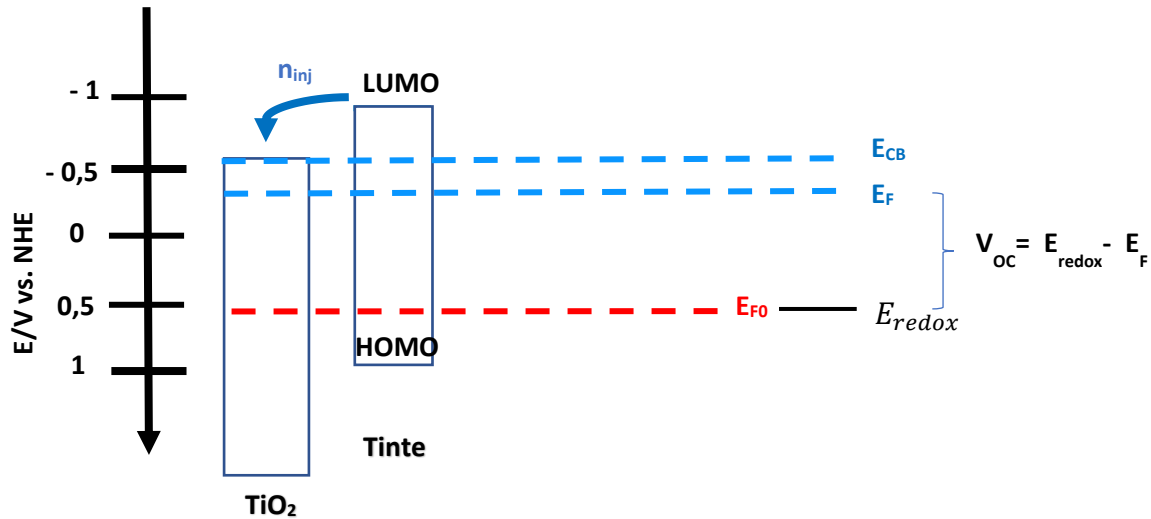


Figura 2.5: Diagrama de potenciales para una DSSC contra NHE.

2.5 Propiedades cinéticas.

La dinámica del transporte de electrones y la cinética de recombinación son parámetros que influyen determinantemente sobre la eficiencia en DSSCs. Para conocer su influencia e importancia retomaremos los procesos antes descritos.

2.5.1 Transporte.

Como se ha mencionado, los electrones comienzan su travesía al ser inyectados en la banda de conducción del TiO_2 , por las moléculas excitadas de tinte, estos viajan a través de la película de TiO_2 hasta que son colectados en el sustrato, a este proceso se le conoce como transporte electrónico, el cual ocurre por difusión a través de la película del semiconductor.

En 1991 se observó, por primera vez, que el transporte electrónico dependía fuertemente de la intensidad luminosa que incide sobre el electrodo fotoactivo.³⁴ Esta dependencia fue atribuida a la presencia de trampas energéticas (estados energéticos dentro de la banda prohibida del TiO_2), cuyo funcionamiento ha sido

explicado por medio del modelo de múltiples trampas. De acuerdo con el modelo, el tiempo de transporte está determinado por los tiempos de residencia de un electrón en estas trampas hasta el momento en que es liberado para continuar su viaje al sustrato.^{34,35}

Las mediciones de fotocorriente y de voltaje realizadas al variar la densidad de carga en la película de TiO₂, las cuales se controlan al variar la radiación incidente, sugieren que la densidad de trampas se distribuye de manera exponencial dentro de la banda prohibida. Esto significa que hay un gradiente de trampas energéticas en función de la energía dentro de la banda prohibida.

La ecuación 7 permite calcular la densidad de carga con ayuda de los tiempos de transporte que pueden ser adquiridos experimentalmente.

$$n = \frac{J_{sc}\tau_t}{q(1-p)d} \quad (7)$$

Donde:

n , es la densidad de carga (cm⁻³)

q , es el valor absoluto de la carga del electrón (C)

J_{sc} es la densidad de corriente de corto circuito a una intensidad de iluminación fija (A/cm²),

τ_t es el tiempo de transporte (s)

p , es la porosidad de la película (se considera igual a 0.6 en toda la tesis)

d , es el espesor de la película (cm).

Con ayuda de la ecuación anterior se pueden construir graficas de densidad de carga contra voltaje, obtenida al variar la intensidad de iluminación sobre la celda.

No solo la intensidad de iluminación influye en el transporte electrónico, varios estudios han demostrado que la morfología del óxido metálico influye en el transporte de electrones. *Kopidakis* y colaboradores³⁶ encontraron que el transporte de electrones en TiO₂ en fase rutilo es un orden de magnitud menor que en TiO₂ fase anatasa. Esta diferencia fue atribuida al menor número de interconexión entre

partículas presentes en la fase rutilo en comparación con las correspondientes en la fase anatasa.

Generalmente el tiempo de transporte es un orden de magnitud más grande que el de recombinación, de esta manera, la eficiencia de colección de carga es cercano a la unidad, a una intensidad de iluminación de 1 sol (100 mW/cm²).

2.5.2 Recombinación

La recombinación se refiere al proceso en el cual los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO₂ son transferidos hacia las especies oxidadas, es decir, hacia los iones I_3^- presentes en la disolución electrolítica o hacia las moléculas de tinte ancladas a la superficie del semiconductor. El efecto directo de la recombinación puede ser observado en los cambios de voltaje que la celda experimenta.

Anteriormente, se ha mencionado que el voltaje de circuito abierto es uno de los principales parámetros fotovoltaicos que influyen directamente en la eficiencia total de la celda y se ha definido como la diferencia entre la energía del nivel de Fermi del TiO₂ (E_F) y el potencial electroquímico del par redox presente en el electrolito (E_{redox}). Una disminución en el V_{OC} se traducirá en una disminución en la eficiencia. La disminución en el V_{OC} puede estar determinada por la pérdida de densidad de carga en la película de TiO₂ debido a la recombinación de electrones y a un fenómeno conocido como movimiento de bandas, en el que la banda de conducción del TiO₂ se mueve con respecto al potencial del par redox.

El movimiento de bandas ocurre cuando un número suficiente de cargas positivas o negativas, o en su caso dipolos, se anclan a la superficie del óxido metálico e inducen un cambio en su potencial. La acumulación de cargas negativas puede ocasionar que el movimiento de bandas sea hacia potenciales electroquímicos negativos, lo que produce valores de voltaje más altos.³⁶ En caso contrario, la acumulación de cargas positivas sobre la superficie del TiO₂ induce el movimiento de bandas hacia valores de potencial positivos, lo que provocaría una disminución en el voltaje.³⁶ El desplazamiento de bandas puede ser estimado a partir de una gráfica de n vs. Voltaje, en la cual se compara el cambio en el voltaje a una densidad de carga fija empleando una celda referencia.

Otros de los efectos producidos por el aumento en la recombinación de electrones en DSSCs son: la reducción de la corriente de corto circuito y el impacto negativo en los valores del fill factor; por este motivo, la identificación de los mecanismos de recombinación involucrados es fundamental para incrementar la eficiencia de conversión. Los más importantes son dos: la recombinación de los electrones con los cationes de tinte, debido a su proximidad con la superficie de TiO₂, y la transferencia de electrones desde el semiconductor hacia las especies aceptoras presentes en la disolución electrolítica. En este último proceso, consideramos que la concentración de las especies aceptoras es constante y no hay manera de removerlas del sistema para evitar la recombinación. Una alternativa para suprimir la recombinación se ha enfocado en el aislamiento físico de los sitios activos de la superficie del TiO₂. Para ese fin se han empleado algunos compuestos tales como polímeros,³⁷ ácidos orgánicos³⁸ y coadsorbentes, como el agua.^{11,12,13}

Los procesos de colección y recombinación de electrones están en continua competencia. Este efecto puede ser descrito en términos de la longitud de difusión de electrones expresada en la ecuación 8:³⁵

$$L = \sqrt{D\tau_r} \quad (8)$$

donde;

L, es la longitud de difusión (cm).

D, es el coeficiente de difusión (cm²/s).

τ_r , es el tiempo de vida (s) o de recombinación.

Para conseguir un aumento en la eficiencia de colección de electrones la longitud de difusión debe exceder el valor del espesor de la película. Para determinar el coeficiente de difusión se utiliza la siguiente expresión matemática,³⁹

$$D = \frac{d^2}{\tau_t} \quad (9)$$

Donde d , es el espesor de la película de TiO₂ expresado en centímetros y τ_t es el tiempo de transporte.

2.6 Absorción de rayos X

Los rayos X generados por sincrotrón son fotones cuya longitud de onda se extiende desde los 0.01 Å hasta los 100 Å. Esta característica, los hace ideales para ser aplicados en la ciencia moderna, por ejemplo, en la caracterización física, estructural, química y biológica de la materia.

Diversas técnicas han aparecido teniendo como base la generación y uso de los rayos X. Un ejemplo de ello es la técnica conocida como fluorescencia de rayos X. Dicha técnica es útil en el análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos químicos presentes en un material a estudiar.⁴⁰ Otra de las grandes aplicaciones de los rayos X se encuentra en la espectroscopia de fotoelectrones (XPS por sus siglas en inglés “*X Photoelectron Spectroscopy*”), la cual es utilizada para el estudio de la estructura electrónica de los materiales.⁴¹ Adicionalmente, la cristalografía de rayos X es una técnica que nos ayuda a generar estructuras tridimensionales de cristales con resolución atómica. Por otra parte, no solo es posible estudiar sistemas cristalinos con rayos X, otras técnicas como la dispersión de rayos X pueden dar información sobre la estructura atómica de materiales amorfos.

Las técnicas mencionadas se basan en los diferentes tipos de interacciones entre rayos X y la materia, algunas de las más conocidas son la absorción de rayos X y la dispersión (elástica e inelástica). Con respecto a la absorción, ésta ocurre cuando un fotón de rayos X de energía conocida ($h\nu$) incide sobre un átomo e interactúa con sus electrones, generalmente, con los electrones que se encuentran en niveles energéticos más cercanos al núcleo del átomo. Durante esta interacción, los fotones ceden parte de su energía a los electrones provocando que estos obtengan la energía suficiente para abandonar su lugar dentro del átomo. En consecuencia, se generan huecos o vacancias energéticas, las cuales son llenadas por electrones que transitan desde niveles superiores de energía hasta el hueco. Cuando la transición ocurre, se emite un fotón con cierta energía (conocido como fotoelectrón) que puede ser medida y registrada, a esta emisión se le conoce como radiación de fluorescencia.^{40,41}

Durante su camino, el fotoelectrón puede encontrarse con átomos vecinos e interactuar con ellos, éste puede ser dispersado hacia el átomo donde se generó y ser reabsorbido, presentándose un cambio en el coeficiente de absorción $\mu(E)$. El

$\mu(E)$ es un parámetro que proporciona información sobre la probabilidad de que el fotoelectrón sea absorbido siguiendo la ley de Beer descrita por la ecuación 10,⁴²

$$\mu(E) = -\ln \frac{I_T}{I_0} \quad (10)$$

Donde I_T es la intensidad transmitida e I_0 es la intensidad incidente.

La Absorción de Rayos X de Estructura Fina (XAFS por sus siglas en inglés “*X ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*”), es una técnica que permite medir el $\mu(E)$ en función de la energía incidente que depende del estado físico y químico del átomo. A diferencia de la difracción de rayos X, no se requiere de muestras cristalinas, por lo tanto, XAFS es funcional con materiales amorfos.

Las mediciones por XAFS requieren un haz incidente intenso de rayos X entre un rango de energías comprendidas entre los 2000 a los 12500 eV, para ello se emplea como fuente de energía la radiación de sincrotrón.^{41,42}

Un sincrotrón es un acelerador de partículas microscópicas, principalmente electrones, los cuales alcanzan velocidades cercanas a la de la luz a lo largo de una circunferencia, gracias a la interacción con campos magnéticos. Cuando los electrones realizan este movimiento, emiten un tipo de luz muy concreta conocida como luz de sincrotrón la cual permite estudiar la materia a escalas atómicas y moleculares debido a su corta longitud de onda y alta energía. Gracias a la incorporación de mecanismos dentro del sincrotrón, se puede variar la longitud de onda de la luz emitida por los electrones y usarla para realizar diversas mediciones en muestras de interés.

El proceso para caracterizar una muestra empleando luz de sincrotrón consiste sencillamente en bombardear una muestra con rayos X de energía conocida. Al realizar esto, se puede medir el coeficiente de absorción, el cual se obtiene al medir y comparar la intensidad del haz de rayos X antes y después de atravesar la muestra. Posteriormente, se puede variar la longitud de onda del haz de rayos X (que equivale a variar su energía) y medir el coeficiente de absorción como función de la energía. La parte oscilatoria de este coeficiente, también conocida como región EXAFS, es una función $\chi(k)$, dependiente de la energía o de un vector de onda k (ver ecuación 11),^{42,43}

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (11)$$

Donde $\mu_0(k)$ es el coeficiente de absorción referente a la transición electrónica de interés, $\mu(k)$ es el coeficiente de absorción observable (obtenido a partir de experimentos).

El resultado de variar la energía y medir el cambio en el coeficiente de absorción es un espectro llamado espectro XAFS.

En la Figura 2.6 se muestra un espectro XAFS típico, en el cual se pueden distinguir dos regiones de interés llamadas XANES (“X-Ray Absorption Near-Edge Spectra” por sus siglas en inglés) y EXAFS (“Extended X-ray Absorption Fine Structure” por sus siglas en inglés), ambas zonas se distinguen por su ubicación con respecto al borde de absorción, el cual corresponde a un valor de energía donde el coeficiente de absorción aumenta abruptamente por varios órdenes de magnitud.⁴³

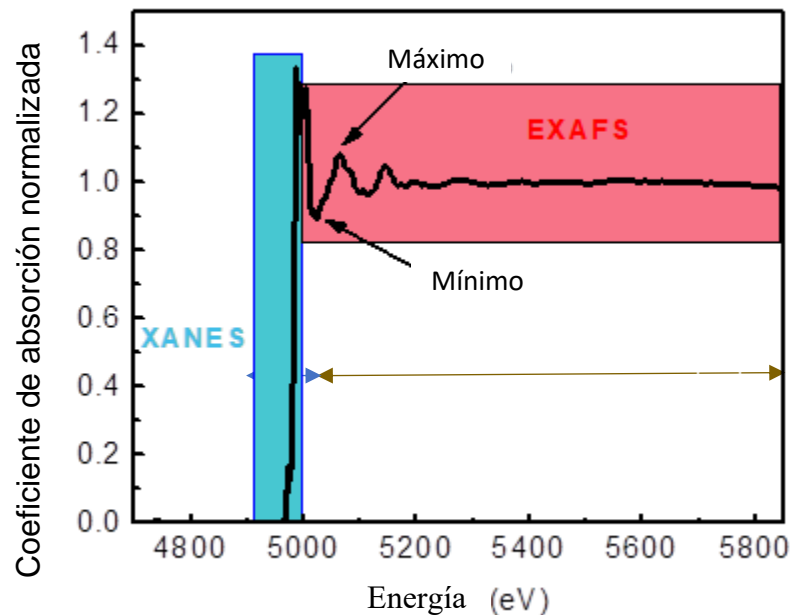


Figura 2.6: Ejemplo de un espectro XAFS, se muestran las regiones XANES (área azul) y EXAFS (área roja).

La zona que comprende solo a los primeros 30 eV del espectro después del borde de absorción es la región XANES, la cual da información acerca del estado de oxidación, el número de coordinación del átomo, así como información acerca de orbitales energéticos, la configuración electrónica y simetría de los sitios.^{41,42,43}

La región etiquetada como EXAFS, se refiere a la variación oscilatoria en la absorción de rayos X como una función de la energía del fotón. Una forma de entender el origen de esta oscilación es considerar la naturaleza ondulatoria del fotoelectrón expulsado y considerar a los átomos que lo rodean como centros dispersores. La superposición de la onda propagada (fotoelectrón) con las ondas retrodispersadas en los átomos vecinos producirá una oscilación de tal forma que, si la superposición es constructiva o destructiva se producirán máximos y mínimos, respectivamente, en el espectro EXAFS, como se observa en la Figura 2.6.

Por ese motivo EXAFS es una técnica muy sensible a nivel atómico y es útil en la investigación sobre los sitios de ocupación de iones, en la determinación del número de coordinación para un átomo específico, medir la longitud de enlace en una molécula, conocer la simetría local, etc.^{42,43,44}

Si se emplea un simple modelo de difusión para entender el proceso de retrodispersión, se obtiene una ecuación (ver ecuación 12) que estudia la interferencia existente entre la función de onda del fotoelectrón proveniente del átomo absorbente y las funciones de onda correspondientes a los electrones retrodispersados de los átomos vecinos a una distancia r_j ,⁴³

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} S_j^2 f_j(k) \text{sen}[2kr_j + \phi(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2\frac{r_j}{\lambda(k)}} \quad (12)$$

Donde $f_j(k)$ y $\phi(k)$ son las funciones de amplitud efectiva de dispersión y de fase, respectivamente.

r_j , es la distancia medida desde el átomo absorbente hasta el átomo más cercano dispersor.

N_j , es conocido como degeneración y se refiere al número de átomos vecinos circundantes al átomo absorbente.

S_j^2 , es el factor de reducción electrónica y

σ_j^2 , es el factor de Debye-Waller.

$\lambda_j(k)$, es el camino libre promedio del fotoelectrón.

2.7 Interfaces Athena y Artemis.

Una vez obtenidos los espectros EXAFS, estos son procesados con la ayuda de dos interfaces: La primera, llamada Athena⁴⁵, tiene la función de normalizar, y en caso de ser necesario, fusionar dos o más espectros. La segunda interfaz, Artemis⁴⁵ es empleada para ajustar los datos experimentales a la ecuación EXAFS (ecuación 12). Este proceso exige que el usuario introduzca inicialmente, datos considerados ideales (o referencias), es decir, datos provenientes de un modelo previamente estudiado. Después del ajuste, la interfaz reporta los valores de interés, por ejemplo, en el caso del uso de la interfaz Artemis, esta nos informa sobre la variación en la distancia interatómica para cada uno de los átomos vecinos circundantes al átomo absorbente; también arroja información sobre el cambio en la degeneración, el tipo de dispersión existente entre el átomo absorbente y sus vecinos, el grado de desorden cuyo análisis se realiza al estudiar el factor de Debye Waller.

El factor de Debye-Waller (σ^2), también conocido como el cuadrado promedio del desplazamiento, es el cuadrado de la desviación estándar de la longitud media y puede ser entendido como la contribución, a la dispersión de los fotoelectrones, de los átomos que están más cercanos o lejanos al átomo absorbente debido a su desorden térmico o estático.

El factor de Debye-Waller⁴⁶ puede ser expresado matemáticamente como sigue:

$$\sigma^2 = (r - \bar{r})^2 \quad (13)$$

Donde r es la posición del átomo absorbente y \bar{r} es la posición del átomo dispersor, por lo tanto σ^2 tiene unidades de longitud al cuadrado.

En el caso de la distancia interatómica r_j , esta indica la distancia de separación entre el átomo vecino y el retrodispersor, una variación en este valor indicaría que el átomo vecino está cambiando de posición en comparación con el modelo establecido.

Capítulo 3

Fabricación y caracterización de DSSCs

3.1 Fabricación de electrodos de trabajo.

Para la fabricación de electrodos de trabajo, se siguió un procedimiento similar al reportado en la literatura.⁴⁷ Primero se procedió al corte y lavado de sustratos de vidrio con recubrimiento conductor (FTO, 15Ω , 20 mm, Greatcell). Estos fueron cortados en piezas con dimensiones de 1.5 cm x 2 cm.

Las piezas se sometieron a 3 ciclos de lavado de 15 minutos de duración cada uno en baño ultrasónico. El primer ciclo constó de lavar los sustratos con agua destilada y jabón neutro (pH=6.8, CTR).

Al terminar el ciclo de lavado, se enjuagaron con agua destilada. Para el segundo ciclo, los sustratos fueron lavados con acetona (99.9 %, CTR) y al término del lavado se enjuagaron con agua desionizada (18.2Ω). El tercer lavado se realizó con etanol (99.9 %, CTR) y al término de este, los sustratos fueron secados con un flujo de aire comprimido (presión de salida de 30 psi).

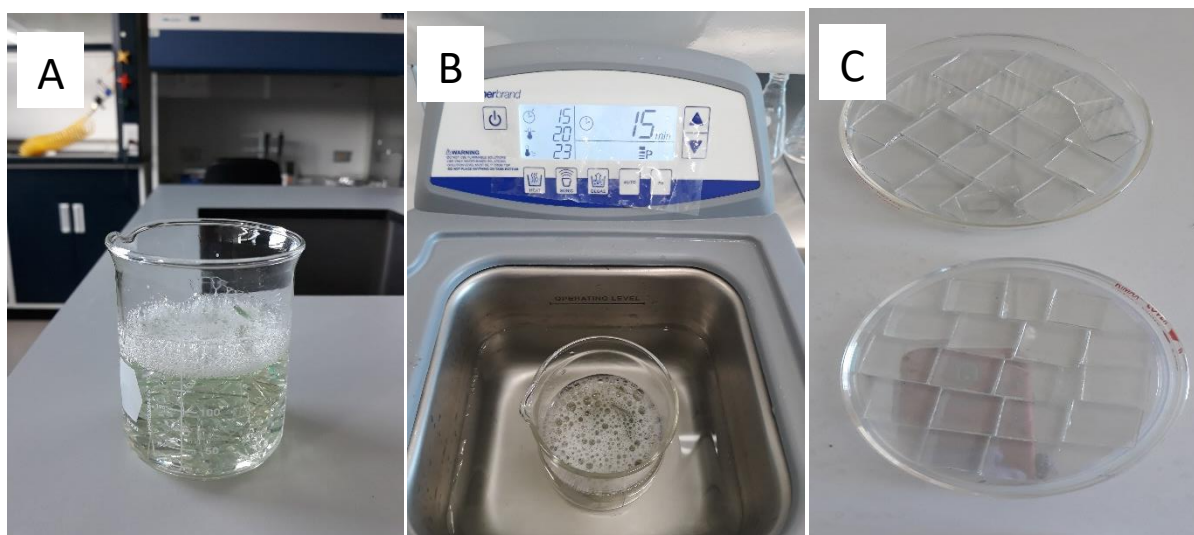


Figura 3.1: Procedimiento general para el lavado de sustratos. A) Los sustratos fueron lavados con agua y jabón dentro de un vaso de precipitados, B) los sustratos son colocados en baño ultrasónico, Los pasos a y b se repiten con acetona y etanol C) los sustratos son secados y almacenados.

Los sustratos fueron colocados en recipientes limpios y secos. Posteriormente, se colocaron bajo tratamiento térmico a 500 °C por 1 hora. La Figura 3.1 muestra el proceso descrito.

Los sustratos limpios y secos fueron colocados dentro de un sistema de fabricación local para mantenerlos fijos mientras la pasta de TiO₂ (nanopartículas de TiO₂ con un tamaño promedio de 20 nm en fase anatasa, 18 NRT Greatcell Solar Materials) era depositada mediante la técnica de serigrafía sobre el lado con el recubrimiento conductor, para ello se empleó una malla T90, la cual produce películas de 6 micras de espesor por cada aplicación en promedio (Figura 3.2A).

La pasta es puesta sobre la malla y arrastrada con la ayuda de un aplicador (Figura 3.2B).

Después de la primera aplicación, la película es puesta a secar por 2 minutos sobre una parrilla precalentada a 120 °C (Figura 3.2C). Posterior a la primera aplicación, se realizó una segunda aplicación para asegurar una película de 12 micras de espesor en promedio.

Posteriormente las películas se sometieron a tratamiento térmico a una temperatura de 500 °C durante 1 hora para eliminar residuos orgánicos, disolventes y agua, además el tratamiento térmico ayuda a mejorar el contacto eléctrico entre la película de TiO₂ y el recubrimiento conductor FTO (Figura 3.2D).

Por último, las películas se dejaron enfriar hasta los 120 °C. En total, se fabricaron 36 sustratos con películas de TiO₂ con 12 micras de espesor promedio (medido por perfilometría con una desviación estándar de ± 0.26 micras).

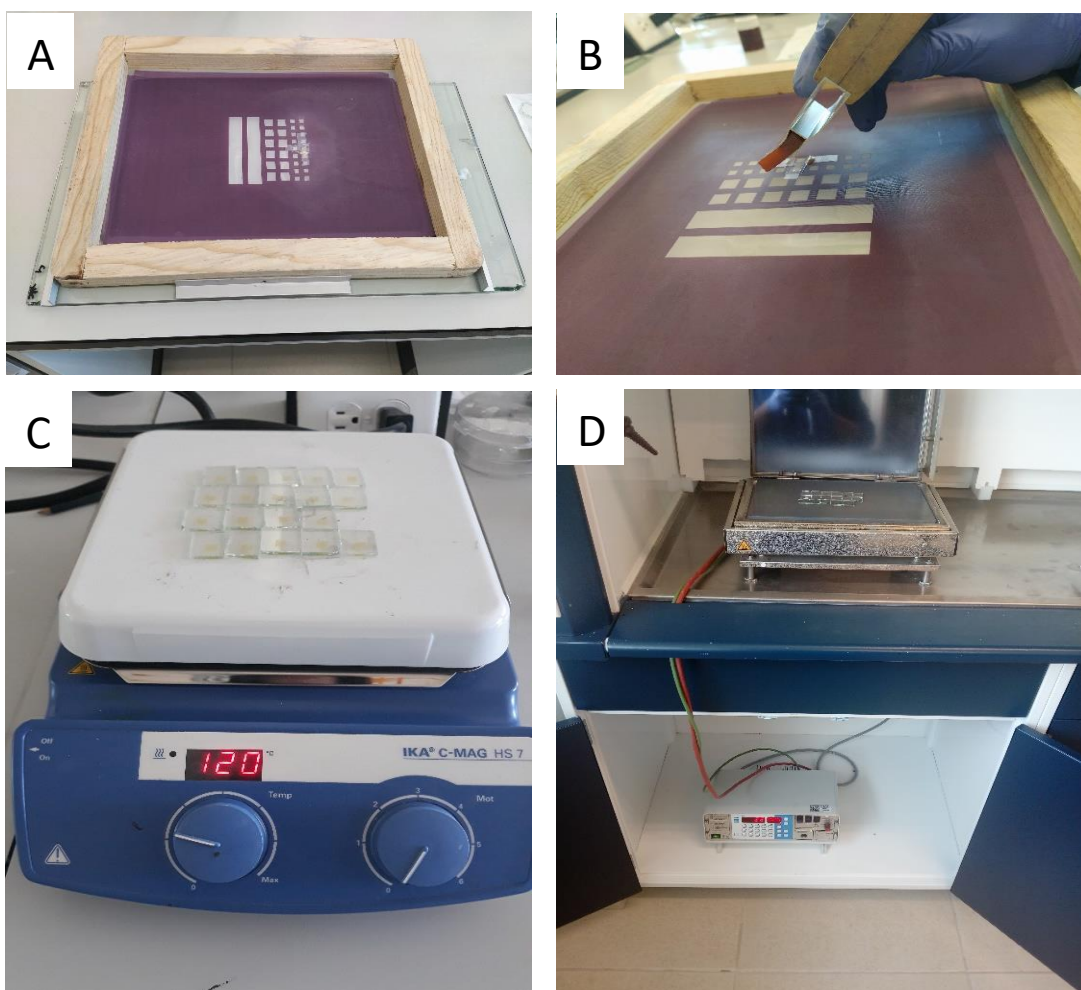


Figura 3.2: Proceso de obtención de electrodos de trabajo, A) sistema experimental para el proceso de serigrafía, B) aplicación de la pasta de TiO_2 , C) calentamiento de las películas a $120\text{ }^\circ\text{C}$, D) tratamiento térmico

3.1.1 Sensibilización de las películas de TiO_2

Para este procedimiento, se preparó una disolución de tinte hidrofóbico *Z907* (*cis-bis (isothiocyanato) (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) (4,4'-di-nonyl-2'-bipyridyl) ruthenium (II)*, Greatcell Solar Materials) con una concentración de 0.3 mM disuelto en una mezcla de los disolventes acetonitrilo/ter-butanol en relación volumétrica 50/50 (% vol./vol.). Esta disolución fue empleada para sensibilizar los electrodos que formaron parte de todas las DSSCs reportadas en esta tesis.

Las películas de TiO_2 a una temperatura de $120\text{ }^\circ\text{C}$, posterior al tratamiento térmico de $500\text{ }^\circ\text{C}$, fueron sumergidas en la disolución de tinte dentro de un vaso de precipitados de manera inmediata.

El vaso fue cubierto con *parafilm*, envuelto con papel aluminio y guardado en un lugar oscuro para la adsorción del tinte Z907 en la superficie del TiO₂.

Las películas de TiO₂ permanecieron en la disolución de tinte durante 16.5 horas, a este proceso se le conoce como sensibilización.^{47,48}

Finalmente, los electrodos de trabajo se lavaron con la mezcla de disolventes acetonitrilo/tert-butanol antes mencionada, con el propósito de eliminar el exceso de colorante no adsorbido en la superficie de las películas de TiO₂ y secados con aire comprimido para la eliminación de los disolventes.

3.2 Fabricación de contraelectrodos

Para la fabricación de contraelectrodos se cortaron piezas de vidrio FTO de 1.5 cm X 2 cm de tamaño. Posteriormente fueron barrenadas, es decir, se les hizo un pequeño agujero con la ayuda de un taladro (Dremel-3000) y una broca de 1/32" de diámetro, este agujero servirá para introducir la disolución electrolítica a la celda. Para el lavado, se siguió el mismo procedimiento descrito para la limpieza de los electrodos de trabajo.

Al final del ciclo de lavado, se les aplicó un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora, con el fin de eliminar cualquier residuo orgánico.⁴⁸

Posteriormente, se les aplicó dos gotas de una disolución de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆, Sigma Aldrich, 8 wt%) con una concentración de 5 mM, en alcohol isopropílico 99 % de pureza. Entre cada aplicación, los sustratos fueron dejados secar a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Finalmente, los sustratos fueron sometidos a un tratamiento térmico de 450 °C durante una hora con el fin de mejorar la adhesión de platino con el FTO y eliminar los componentes orgánicos empleados.⁴⁹

3.3 Preparación de la disolución electrolítica.

El electrolito se preparó haciendo una disolución 0.03 M de yodo (I₂, Sigma Aldrich, 99.99 wt%) con una disolución 0.6 M de yoduro de 1-butil-3 metil-imidazol (C₈H₁₅IN₂, Sigma Aldrich, 99 wt%) en una mezcla de disolventes acetonitrilo/valeronitrilo (CH₃CN, 99.9 wt%, Sigma Aldrich) / (C₅H₉N, 99.5 wt%, Sigma Aldrich) con una relación de 85/15 (% vol/vol).⁵⁰ A partir de esta disolución electrolítica, se prepararon las disoluciones electrolíticas acuosas con concentraciones

volumétricas 1 %, 2 %, 5 %, 10 %, 20 % y 40 % de agua con respecto a la disolución electrolítica primaria.

Se preparó un mililitro por cada concentración volumétrica de agua. Las disoluciones electrolíticas fueron colocadas en baño ultrasónico durante 15 minutos para asegurar la homogeneidad de las mezclas.

La Figura 3.3 muestra la apariencia física de las disoluciones electrolíticas acuosas.



Figura 3.3: Apariencia física de las disoluciones electrolíticas al variar la concentración de agua.

3.4 Armado de celdas.

A continuación, se describen las instrucciones aplicadas para la fabricación de las DSSCs:

1.- A un electrodo de trabajo se le colocaron tiras de un termoplástico con espesor de 60 μm (Surlyn, DuPont) alrededor de la zona fotoactiva, como se muestra en la Figura 3.4A, posteriormente, un contraelectrodo fue colocado sobre este, en configuración de sándwich (Figura 3.4B). Para evitar la separación de ambas partes, se usaron pisapapeles (Figura 3.4C).^{48,49}

El arreglo electrodo-contraelectrodo, se colocó sobre una parrilla de calentamiento a una temperatura de 210 °C durante 15 segundos para permitir la fusión de las tiras termoplásticas y así, unir los electrodos. Este proceso se repitió para ambos lados del arreglo de sándwich (Figura 3.4D).

2.- Al tener los electrodos unidos, se procedió al llenado con las disoluciones electrolíticas, a través del contraelectrodo, empleando vacío. Este proceso se llevó

a cabo, colocando 3 microlitros de la disolución electrolítica, con ayuda de un o-ring, justo encima del agujero ubicado en el contraelectrodo (ver Figura 3.5A).

El o-ring funcionó como contenedor para el electrolito. Posteriormente, la celda fue colocada dentro del sistema de vacío como se observa en la Figura 3.5B.

El vacío aplicado fue de 700 mm Hg. Al término del llenado por vacío, la celda fue retirada y limpiada de cualquier residuo de electrolito sobre su superficie para finalmente sellar el orificio empleando termoplástico y una tapa de vidrio, a los cuales se le aplicó temperatura durante unos segundos para la fusión del termoplástico.

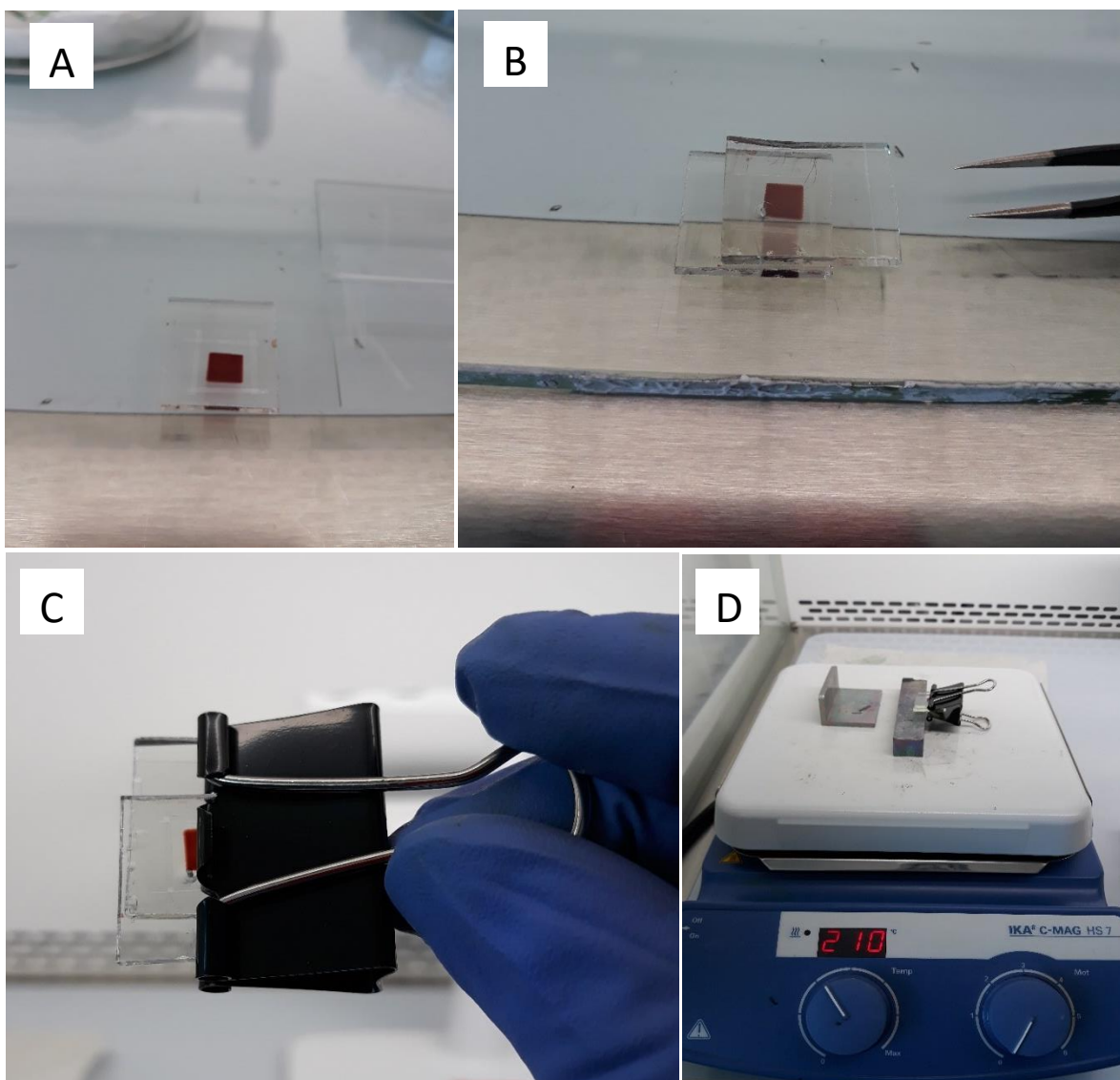


Figura 3.4: Proceso de fabricación de DSSCs. A) Colocación del termoplástico, B) arreglo en forma de sándwich, C) unión de las piezas, D) calentamiento y fusión del polímero.

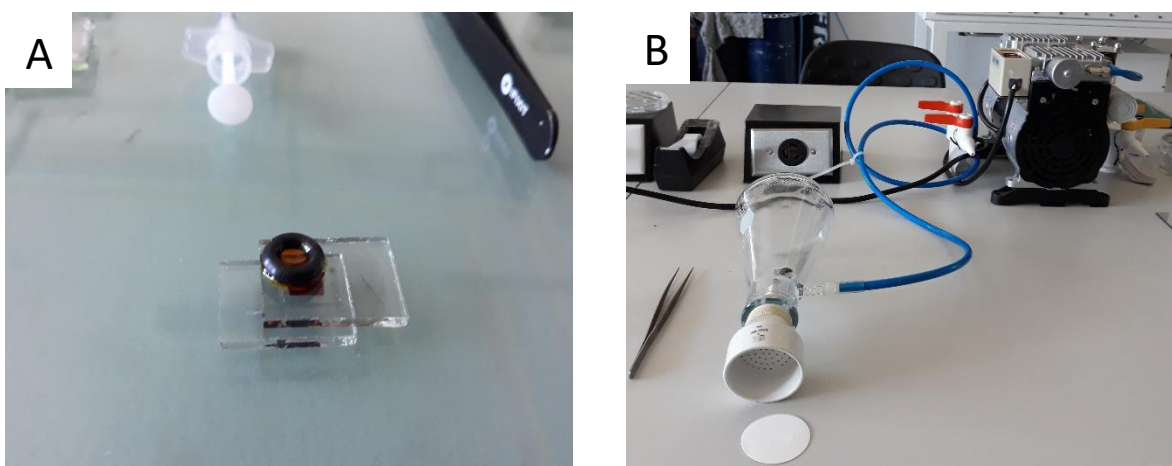


Figura 3.5: Llenado de DSSCs: A) Uso del O-ring como contenedor de electrolito y B) sistema de llenado de DSSCs.

3.5 Caracterización fotovoltaica

La medición de las curvas corriente-voltaje (curvas I-V) o curvas de densidad de corriente-voltaje (J-V) se obtuvieron de acuerdo con los siguientes pasos:

1.- La celda a medir fue colocada frente a una fuente de iluminación (LED), la cual estaba calibrada a 1 Sol de iluminación (100 mW/cm^2).

2.-La celda fue conectada a un SMU (*Source Measure Unit*, Keithley 2400), controlado por medio de una computadora. El SMU se encarga de aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos de la DSSC mientras está iluminada, al mismo tiempo, mide la corriente generada por la celda. Este procedimiento se realiza varias veces aplicando un barrido de potenciales para obtener una curva I-V.

El software IV2015⁵⁰ se encarga de procesar y analizar los datos para mostrar una curva J-V y los principales parámetros fotovoltaicos (eficiencia, densidad de corriente de corto circuito, voltaje de circuito abierto y fill factor). La Figura 3.6 muestra un esquema del sistema montado para la obtención de curvas IV.

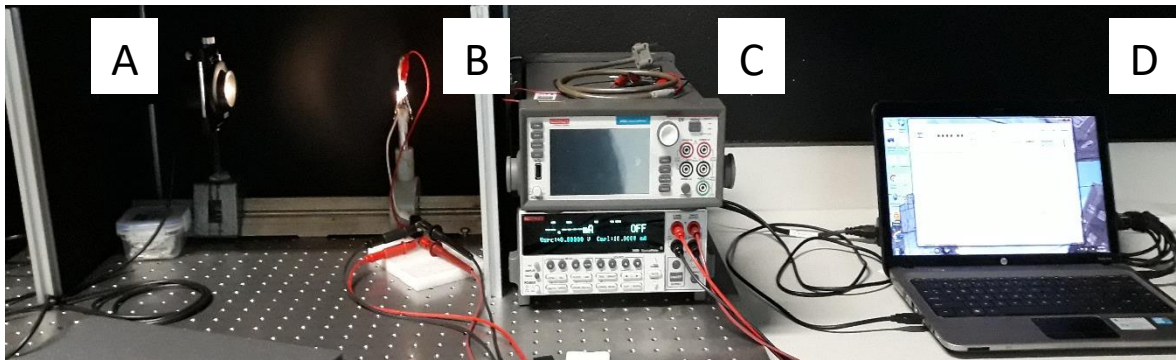


Figura 3.6: Montaje experimental para la medición de curvas I-V. A) fuente de iluminación, B) celda solar, C) SMU, D) computadora.

3.5.1 Parámetros fotovoltaicos

La Figura 3.7 muestra una típica curva J-V para una DSSC. De ella se pueden obtener los siguientes parámetros fotovoltaicos:

- 1) Densidad de corriente a corto circuito (J_{SC} , mA/cm^2). Es el valor máximo de densidad de corriente que la celda puede alcanzar. Este valor se observa cuando la diferencia de potencial aplicado sobre la celda es igual a cero, es

decir, cuando la celda se encuentra en condiciones de corto circuito. Cuando el valor de la corriente se divide entre el área fotoactiva de la celda, se obtiene la densidad de corriente de corto circuito (J_{SC} , mA/cm²).^{6,7,49}

- 2) Voltaje de circuito abierto (V_{oc} , mV). Es el máximo valor de voltaje que una celda solar puede alcanzar, el cual se obtiene cuando en ella no fluye corriente eléctrica alguna, es decir, se encuentra en condiciones de circuito abierto.^{7,49}
- 3) Potencia (mW/cm²). Esta se define como el producto de la densidad de corriente por el voltaje, $J \times V$. Una vez calculados los valores de potencia, esta se puede graficar en función del voltaje, tal como se aprecia en la Figura 3.7 (curva azul). Sobre esta curva podemos identificar un punto máximo al que llamaremos potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$). Las coordenadas (V, J) correspondientes a este punto están nombradas como $J_{m\acute{a}x}$ y $V_{m\acute{a}x}$, respectivamente.
- 4) Factor de llenado (“*Fill Factor*”, FF por sus siglas en inglés). Este parámetro indica la cuadratura de una curva J-V. Su cálculo refiere al uso de la ecuación 14.^{6,48,49}

$$FF = \frac{J_{sc}V_{oc}}{J_{m\acute{a}x}V_{m\acute{a}x}} \quad (14)$$

- 5) Eficiencia (η). Este parámetro refiere a la capacidad de una celda para generar una potencia de salida máxima ($P_{m\acute{a}x}$) con respecto a la potencia de iluminación incidente ($P_{incidente}$).^{6,49} La eficiencia está dada por la ecuación 15.

$$\eta = \frac{P_{m\acute{a}x}}{P_{incidente}} \times 100 \quad (15)$$

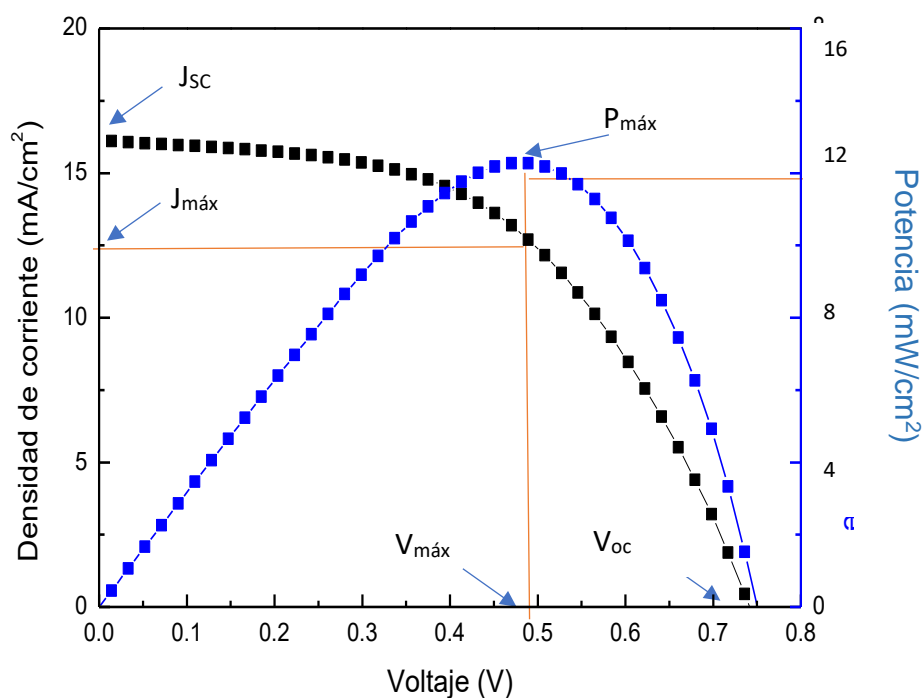


Figura 3.7: Gráfica de densidad de corriente y potencia contra voltaje. Los principales parámetros fotovoltaicos están indicados.

3.6 Caracterización por pequeñas perturbaciones.

Con la finalidad de entender el proceso y resultados de la caracterización electrodinámica, se comenzará con la definición de los conceptos básicos.

Tiempo de transporte.

Se define como el tiempo que le toma a un electrón viajar o transportarse después que es inyectado en la BC del TiO₂ hasta ser colectado en el sustrato. El experimento se lleva a cabo aplicando una pequeña perturbación o cambio en la intensidad de iluminación aplicada sobre la DSSC, con una cierta frecuencia. Durante la medición, la DSSC se encuentra bajo condiciones de corto circuito. El gráfico resultante es llamado transitorio o transiente, cuyos datos son ajustados a una función exponencial de la forma $e^{-\frac{t}{\tau_t}}$, donde t es el tiempo y τ_t tiempo de transporte.^{34,35}

Tiempo de vida o tiempo de recombinación.

Se define como el tiempo que pasa un electrón moviéndose en la red cristalina del TiO₂, después de ser inyectado en la BC del óxido metálico, antes de recombinarse con las especies oxidadas, por ejemplo, con las moléculas de tinte oxidadas que

están ancladas al semiconductor o con el ion I_3^- presente en la disolución electrolítica.

La medición se lleva a cabo aplicando una pequeña perturbación o ligera variación en la intensidad de iluminación con cierta frecuencia, mientras la DSSC permanece iluminada y en condiciones de circuito abierto.

El resultado será un nuevo voltaje de circuito abierto que la DSSC generará como respuesta al pequeño cambio en la iluminación, observándose una caída en el voltaje en una gráfica de voltaje contra tiempo, a esta caída se le llama decaimiento y de cuyos datos se puede realizar un ajuste a una función exponencial de la forma $e^{-\frac{t}{\tau_r}}$, donde t es el tiempo transcurrido y τ_r es el tiempo de recombinación.^{35,38}

Las mediciones de tiempos de transporte y recombinación generan gráficos característicos los cuales son mostrados en la Figura 3.8A y 3.8B respectivamente (línea negra).

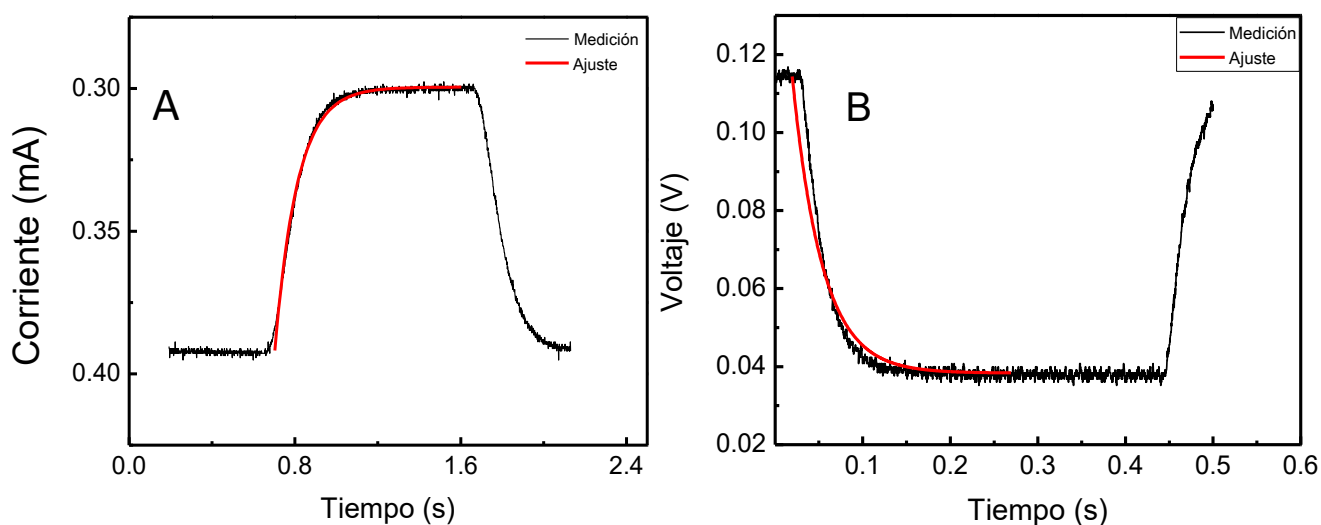


Figura 3.8: Graficas características para el a) transiente de corriente, b) decaimiento de voltaje

El montaje experimental, para la obtención de los tiempos de transporte y de recombinación, se muestra en la Figura 3.9 y se describe a continuación:

1.- El sistema de iluminación consistió en un LED cuya longitud de onda es 630 nm, el motivo de usar esta longitud de onda fue asegurar la uniforme penetración de la radiación a través de toda la película fotoactiva. El LED fue posicionado de tal

manera que la iluminación atravesara por una rueda de filtros de densidad neutra, con los cuales se realizó un barrido a diferentes intensidades de iluminación.

2.- Para la obtención de los tiempos de transporte, la celda se conecta directamente a un amplificador de corriente (*Stanford Research Systems SR570*), en el caso de la obtención de los tiempos de vida, la señal de la celda se condujo hacia un amplificador de voltaje (*Stanford Research Systems, SR560*). La salida de cualquiera de estos amplificadores se conecta a un osciloscopio.

3.- Para la modulación de la iluminación se empleó un generador de funciones en el cual se introdujeron los valores de la iluminación base (2 V) y el de la pequeña perturbación (100 mV) con una frecuencia de 1.2 Hz. (Normalmente, la perturbación toma un valor máximo equivalente al 10 % de la iluminación base). El LED fue conectado a este generador de funciones por medio de un controlador. El generador de funciones fue conectado a un osciloscopio (BTS1102B-EDU Tektronix), lo que permitió observar la señal de la iluminación base y de la pequeña perturbación. Durante cada medición, la celda se conectó a un multímetro *Keithley 2110 Digital* para obtener los valores de corriente y voltaje (base) para cada iluminación.

4.- Finalmente, los datos son extraídos del osciloscopio y ajustados a la función exponencial de la forma $e^{-\frac{t}{\tau_r}}$ con ayuda del software *Origin 8*. Ejemplos de los ajustes son mostrados en la Figura 3.8A y 3.8B (línea roja).

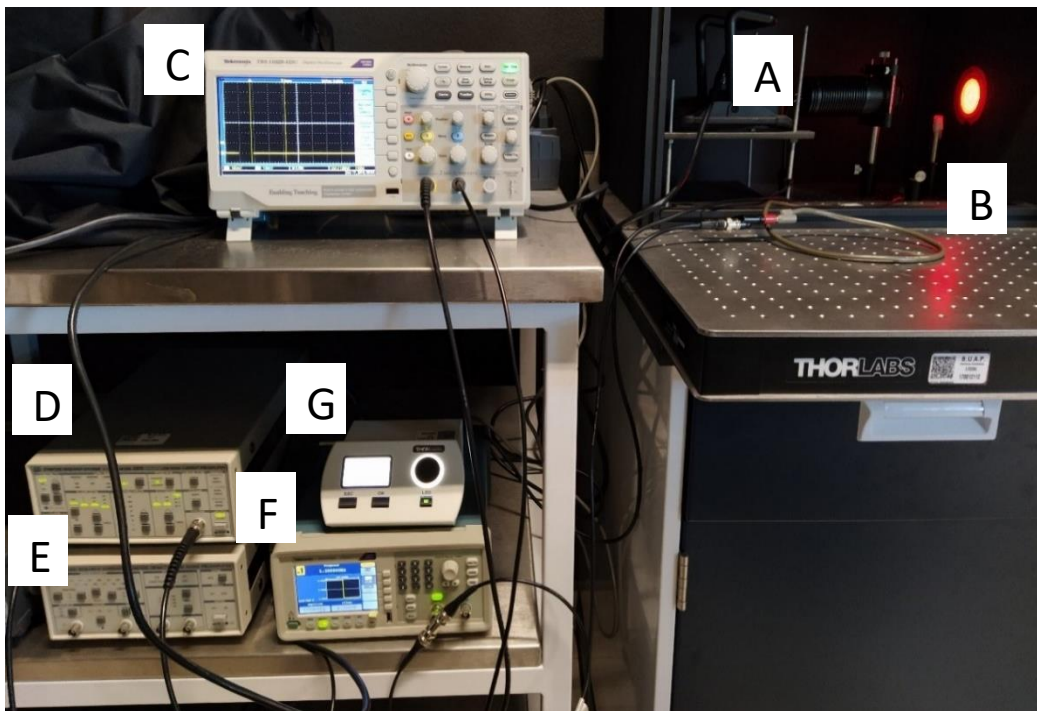


Figura 3.9: Estación experimental para la obtención de los tiempos de vida y de transporte. A) LED y rueda de filtros, B) celda, C) osciloscopio, D) amplificador de corriente, E) amplificador de voltaje, F) generador de funciones, G) controlador de LED.

Gráficas de densidad de carga vs. voltaje.

Posterior a la obtención de los tiempos de recombinación, para cada celda bajo distintas intensidades de iluminación, estos son empleados para calcular la densidad de carga n por medio de la ecuación 7.⁵¹

$$n = \frac{J_{sc}\tau_t}{q(1-p)d} \quad (7)$$

Una vez calculada la densidad de carga para cada tiempo de recombinación, se procede a construir una gráfica de n contra voltaje. Para cada conjunto de datos, se realiza un ajuste semilogarítmico.

Uno de los fenómenos de mayor importancia que se pueden observar por medio de este tipo de gráficos, es determinar si ocurre un movimiento en el nivel de Fermi en fotoelectrodos que han estado en contacto con el electrolito acuoso al compararlo con una referencia, en nuestro caso, con los datos correspondientes al fotoelectrodo que estuvo en contacto con el electrolito base (0 % agua).

Para determinar dicho movimiento se aplica el siguiente procedimiento el cual es descrito gráficamente en la Figura 3.10. Primero, se procede a fijar una densidad de

carga sobre el gráfico. Después, se traza una línea recta que pase por todos los ajustes lineales realizados sobre los conjuntos de datos (ver línea verde en la Figura 3.10), es importante resaltar que los ajustes lineales deben tener la misma pendiente para realizar la aproximación. Por último, los puntos donde la línea recta y los ajustes lineales se interceptan se extienden hasta que crucen con el eje correspondiente al voltaje (ver líneas negra, roja y azul en la Figura 3.10).

Las variaciones en el voltaje son analizadas para determinar cuantitativamente el desplazamiento en el nivel de Fermi, si el voltaje resulta ser mayor para un grupo con respecto a la base, decimos que el movimiento del nivel de Fermi ocurre hacia valores negativos de potencial, por el contrario, si el voltaje es menor para un grupo de datos con respecto a la base, entonces decimos que el movimiento ocurre hacia valores de potencial positivos.

Por ejemplo, la Figura 3.10 muestra que los grupos 1 y 2 de datos se interceptan con el eje de voltaje en los puntos 0.15 y 0.44 V, respectivamente. La referencia se intercepta en aproximadamente 0.3 V. Si calculamos la diferencia de potencial usando estos datos, encontraremos que el desplazamiento para el grupo 1 es:

$$\Delta V = V_{base} - V_{grupo\ 1} = 0.3V - 0.15V = 0.15V \quad (16)$$

Esto indica que el desplazamiento ocurre hacia valores de potencial negativos. Por otro lado, para el grupo 2 el desplazamiento es de - 0.14 V, pero hacia valores de potencial positivos.

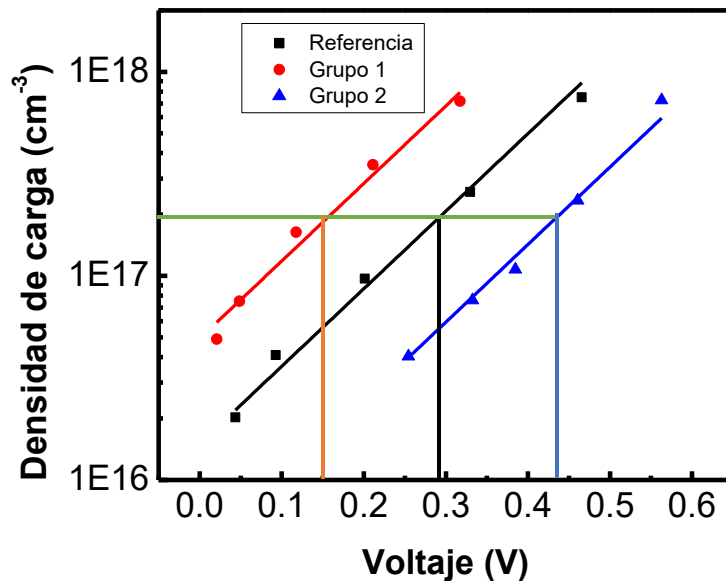


Figura 3.10: Descripción gráfica sobre la estimación del movimiento del nivel de Fermi en un gráfico de n vs. voltaje.

Otro de los parámetros a analizar en este trabajo es el comportamiento del coeficiente de difusión descrito en la capítulo anterior y que puede ser calculado con ayuda de la ecuación 9 como se explicó en la sección 2.5.1.³⁹

$$D = \frac{d^2}{\tau} \quad (9)$$

Para proceder con dicho análisis, se grafica el coeficiente de difusión (D) contra la densidad de carga (n). Para determinar si la cantidad de agua agregada en el electrolito cambia el valor de este coeficiente, se procede a un análisis similar al descrito para el movimiento del nivel de Fermi.

Primero se traza una línea a una densidad de carga fija hasta que intercepte con los ajustes lineales hechos a cada uno de los grupos de datos. Estos ajustes deben tener la misma pendiente para poder realizar el cálculo deseado.

Posteriormente, se traza una línea desde estos cruces hasta el eje correspondiente al coeficiente de difusión. La Figura 3.11 muestra un esquema de dicho procedimiento. Si el coeficiente de difusión aumenta con respecto a la referencia, es un indicativo de que el tiempo de transporte se está acortando, por el contrario, si el coeficiente disminuye se deduce un aumento en el tiempo de transporte.

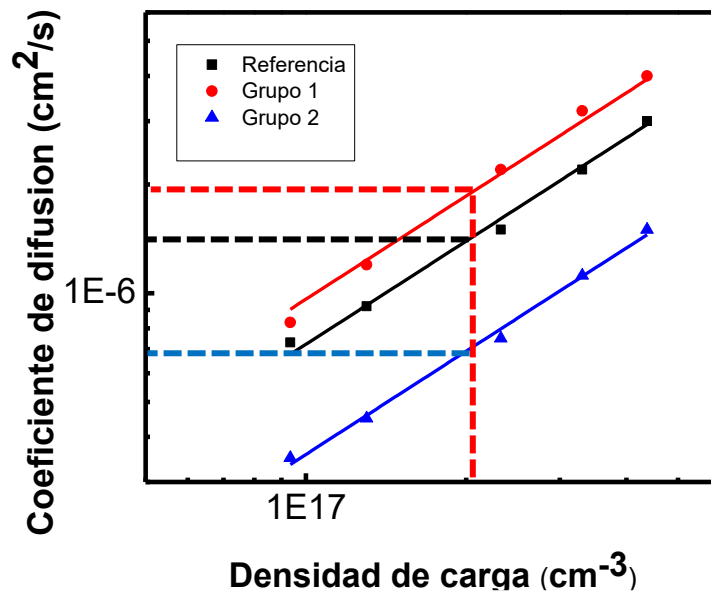


Figura 3.11: Gráfica que muestra el procedimiento a aplicar para determinar cambios en el coeficiente de difusión debido a la presencia de agua en DSSCs.

3.7 Caracterización estructural.

Posterior a la caracterización fotovoltaica y cinética, las celdas fueron desarmadas para su caracterización por medio de la técnica de absorción de rayos X llevada a cabo en el *Stanford Synchrotron Radiation Lightsource* (SSRL, por sus siglas en inglés) en el *beamline* 4.3. El proceso de desarmado es descrito a continuación:

- 1.- Las celdas fueron calentadas a 120 °C para promover el ablandamiento del polímero, posteriormente, la celda fue separada con la ayuda de una navaja como se muestra en la Figura 3.12A.
- 2.- El electrodo de trabajo fue enjuagado con etanol (99.99 % pureza) para eliminar los residuos de electrolito. (ver Figura 3.12B).

El proceso se repitió para cada muestra, después cada una de ellas fue almacenada en un lugar seco y oscuro.

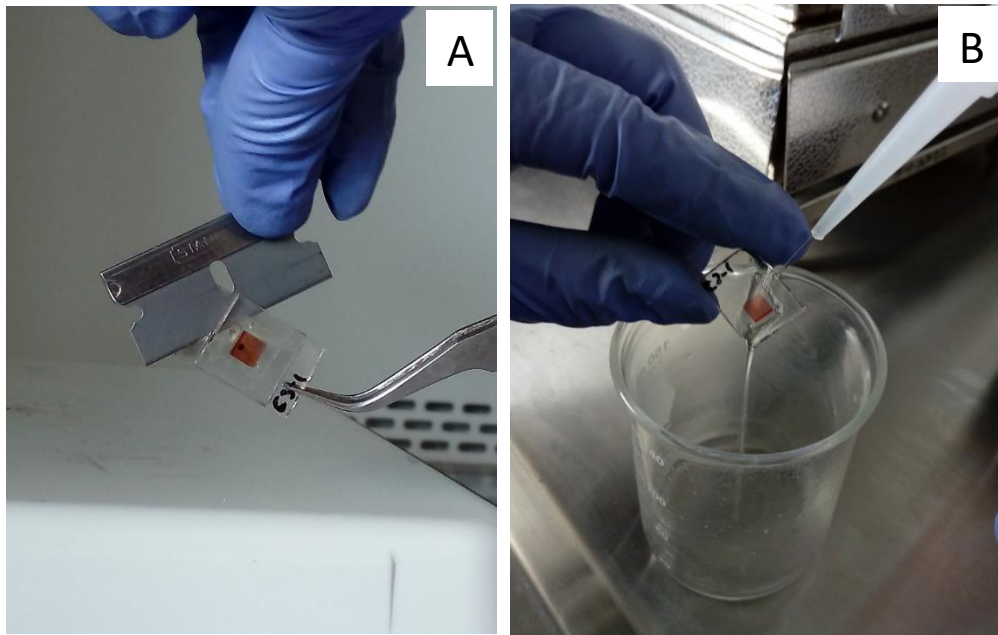


Figura 3.12: A) Desarmado de una DSSC, B) lavado del electrodo de trabajo.

Posteriormente los electrodos de trabajo fueron colocados sobre un porta muestras de plástico como se observa en la Figura 3.13A, y este a su vez se montó sobre un rotor como se observa en la Figura 3.13B.

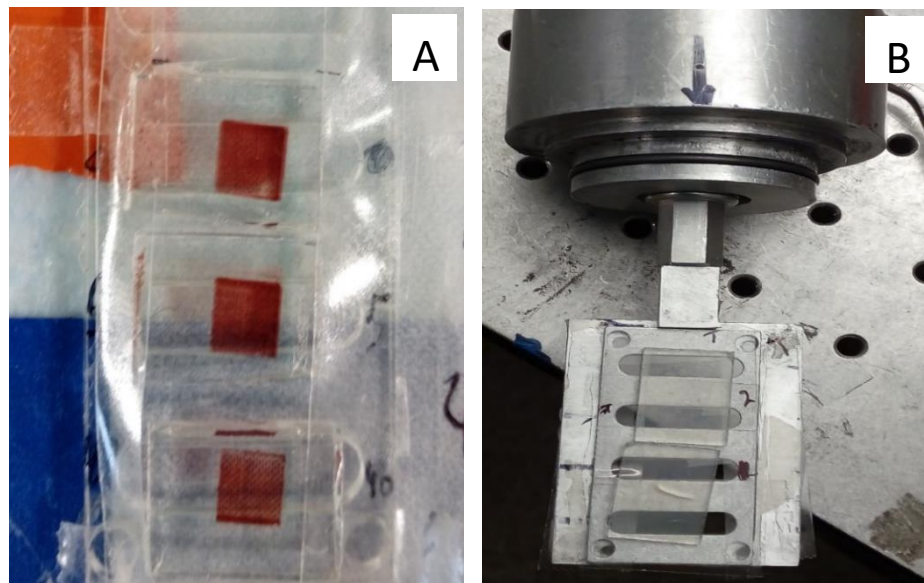


Figura 3.13: Montaje de los electrodos de trabajo: En A) se observan los electrodos de trabajo para 0,5 y 40 % de agua y en B) se observa la muestra base montada sobre el porta muestra y este a su vez en el rotor

Las muestras colocadas en la Figura 3.13A corresponden a los electrodos extraídos de celdas que presentaron la mayor y menor eficiencia (aquellas celdas que contenían 5 % y 40 % vol. de agua respectivamente) además, se incluyeron otras dos muestras, un electrodo de trabajo (película de TiO₂ sensibilizada con el tinte Z907) que no estuvo en contacto con agua, esta última muestra la identificaremos como la muestra de referencia.

Por último, para fines comparativos, se ha incluido una muestra adicional a la que nos referiremos como muestra “base”. Esta, consiste solo en una película de TiO₂ soportada en un vidrio con recubrimiento conductor. La película no estuvo en contacto ni con la disolución de tinte ni con algún electrolito acuoso.

Esta última muestra fue sometida previamente a un tratamiento térmico de 500 °C durante una hora bajo una atmósfera de Argón para eliminar residuos orgánicos y la presencia de agua sobre la superficie.

Posteriormente, el rotor fue introducido en la cámara de medición como se muestra en la Figura 3.14, en la cual se puede observar un panorama general de la estación de trabajo correspondiente al *beamline* 4.1.

Las mediciones se realizaron empleando la técnica de fluorescencia de rayos X a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica. La energía del haz de rayos X fue en un rango de 4735 a 6000 eV con un tamaño de haz de 2 mm x 18 mm y se realizaron 6 mediciones por cada muestra en diferentes puntos de esta.

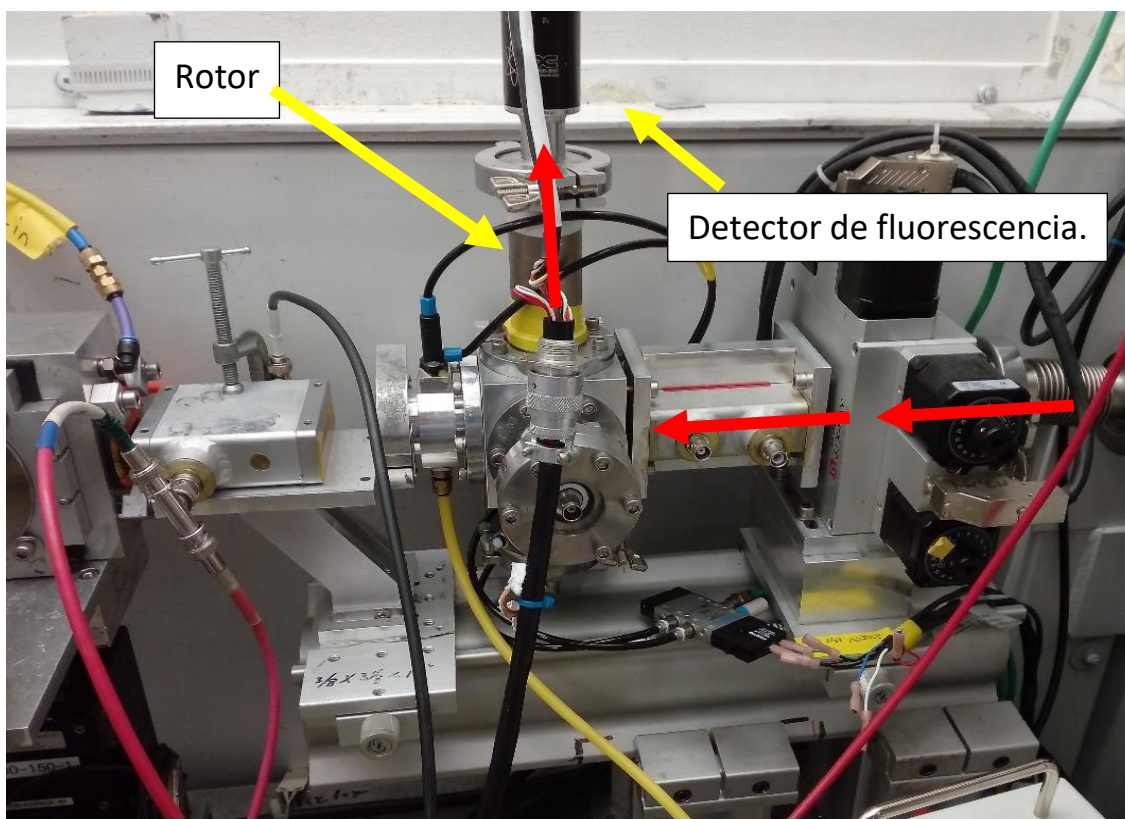


Figura 3.14: Estación de trabajo correspondiente al beamline 4.3. Se ha indicado el lugar donde el portamuestras es colocado. Las líneas en color rojo indican el flujo del haz de rayos X dentro de la estación.

Posteriormente, los datos obtenidos fueron procesados empleando las interfaces especializadas Athena y Artemis. El primer paso para el procesamiento de datos es la importación de estos desde Athena. En el menú *File* se encuentra esta opción y solo requiere seguir las instrucciones mostradas. La Figura 3.15 muestra esta interfaz y sobre la misma se enmarcan las variables a modificar.

La sección enmarcada en negro llamada **Current group** admite colocar los datos esenciales sobre lo que el usuario quiere estudiar. Es necesario introducir el elemento químico bajo análisis y el valor de energía correspondiente a su borde de absorción. En esta tesis el elemento de estudio es Ti cuyo borde de absorción corresponde a la línea *K*.

En la sección **Normalization and background removal parameters**, enmarcada en color rojo en la Figura 3.15, se pueden alterar los parámetros que involucren una mejora en el proceso de normalización. Para nuestro caso, la variable E_0 tomó el valor de la energía en la cual comienza el borde de absorción; para el rango de

normalización (*Normalization range*) se eligió el rango de energías que van desde los 120 eV hasta los 780 eV, el motivo de esta elección fue que este rango considera la mayor parte del espectro a analizar.

Finalmente se colocó en la opción *k-weight* un valor de 2. Este valor es el adecuado para evitar la pérdida de información que se obtuvo con menor resolución pero que puede ser importante para el análisis.

En la sección **Forward Fourier Transform parameters**, se establece el rango en el espacio del vector de onda *k* que se quiera analizar. Se eligió un rango que va desde los 3 Å⁻¹ hasta los 13 Å⁻¹ y una ventana Hanning, la cual considera un mayor rango de valores para su análisis.

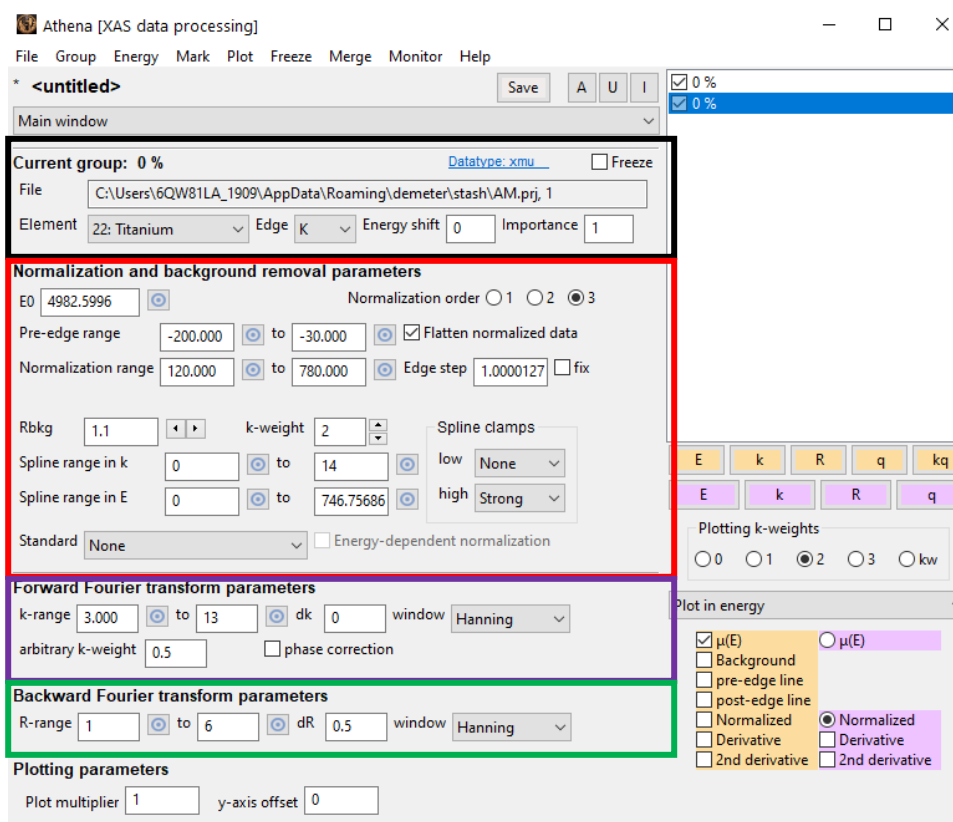


Figura 3.15: Ventana de usuario del software Athena. Se han enmarcado las secciones importantes para su fácil identificación.

Por último, la sección **Backward transform parameters** nos facilita introducir el rango de valores de distancia que se quiera analizar. Para este trabajo se eligió

desde 1 Å hasta 6 Å. Los parámetros no mencionados se tomaron como predeterminados por Athena.

La Figura 3.16 muestra el espectro antes (Figura 3.16A) y después (Figura 3.16B) de ser normalizado.

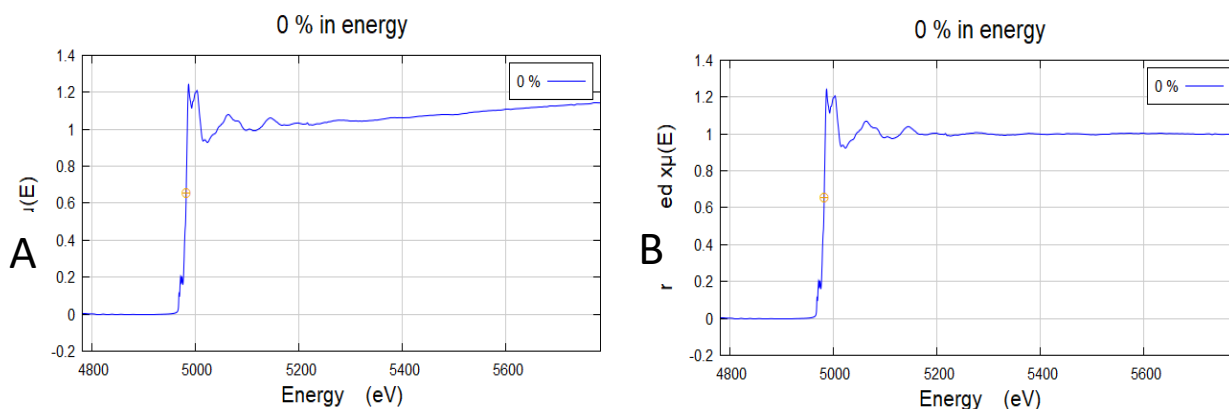


Figura 3.16: Imágenes obtenidas con Athena. A) Espectro EXAFS sin normalizar, B) Espectro EXAFS después de normalizar.

Como se puede observar, el coeficiente de absorción en la región EXAFS toma un valor cercano a 1, lo que indica que la contribución de las irregularidades debidas a la preparación de las muestras, han sido removidas y el espectro puede ser comparado con otros. Los datos correspondientes a los espectros normalizados son importados hacia la interfaz Artemis.

Con ayuda de este programa, se busca ajustar los datos experimentales a la ecuación (12), también conocida como ecuación EXAFS⁴³, usando como referencia un modelo de la estructura cristalina de la sustancia que se analiza.

En este trabajo se empleó como modelo el archivo CIF correspondiente a la estructura cristalina del TiO₂ en su fase anatasa con parámetros de red $a = b = 3.73$ Å, $c = 9.37$ Å y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ que corresponden a los obtenidos por Parker.⁵²

Después de la importación de datos, aparece una ventana presentada en la Figura 3.17 en la cual se pueden modificar datos de acuerdo con las necesidades del usuario. Automáticamente, después de cargar el archivo CIF, los valores de los parámetros de red aparecen por lo que no es necesario introducirlos por segunda vez.

Los puntos por modificar son el tamaño de clúster (*cluster size*) y el valor del camino más largo (*longest path*).

Para el primero se eligió 10 Å y para el segundo 5 Å, el motivo fue poder obtener el mejor ajuste posible en concordancia con nuestros datos experimentales, un valor más grande para el camino obligaría a la introducción de valores que indiquen interacciones complicadas y poco probables entre el átomo absorbente y sus vecinos.

Por último, se debe asegurar que, en la lista de átomos presentes en la estructura a analizar, esté seleccionado el átomo de titanio como se indica en la misma Figura 3.17.

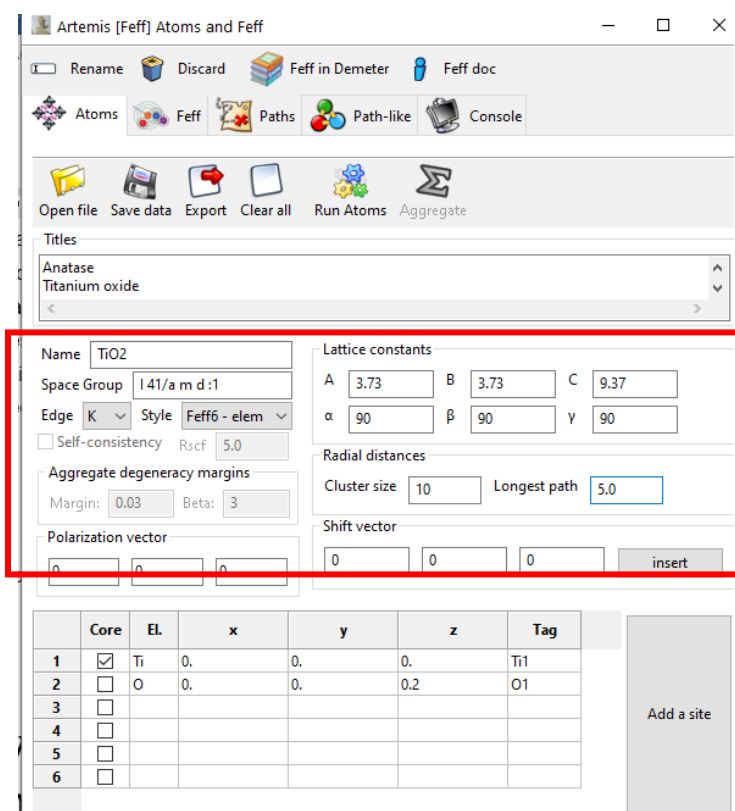


Figura 3.17: Vista de la ventana Atoms and Feff del programa Artemis. En esta sección se introducen los parámetros de red del compuesto a estudiar.

Artemis ofrece una función cuya finalidad es introducir los datos y describir las variables necesarias para llevar a cabo el ajuste de nuestros datos llamada GDS (*Guess, Def, Set parameters*).

La Figura 3.18 muestra el aspecto de dicha interfaz y la introducción de algunos datos de ejemplo. La primera columna *Type*, indica que tipo de variable se va a introducir, si se denomina *guess* el programa tratará de encontrar el mejor valor

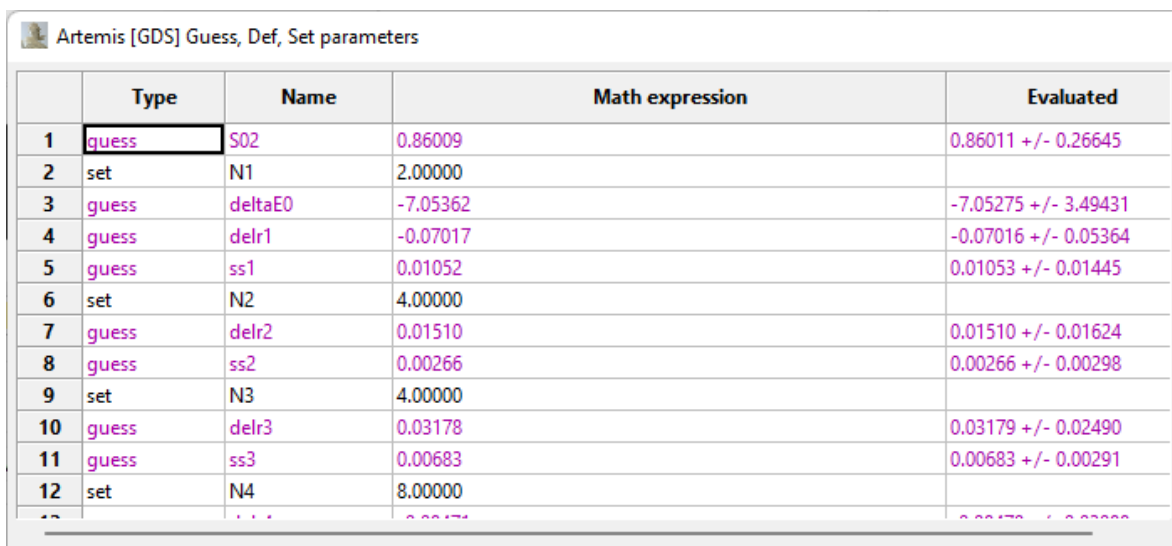
posible de acuerdo con los datos experimentales, en caso contrario, si se elige *set*, Artemis tomará como fijo ese valor. Retomando la ecuación 12, en este trabajo se tomó como valor fijo a la degeneración N_j (*en GDS se renombró como N*) y se dejó como variables al factor de reducción S_j^2 (*nombrado S0 en GDS*), a la distancia interatómica r_j (*nombrada como delr1 en GDS*) y al factor de Debye-Waller σ (*denotada como ss1 en GDS*).

Después de la introducción de los datos indicados, se procede a realizar el *Fit*, opción que se encuentra en la ventana principal del programa.

Finalmente, el programa arroja un reporte sobre los datos de ajuste y una gráfica que muestra el grado de ajuste de nuestros datos al modelo, esto puede observarse en la Figura 3.19.

La curva en color azul es la correspondiente a la muestra, la curva en color rojo indica el ajuste, ambas curvas están en el espacio de R.

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} S_j^2 f_j(k) \text{sen}[2kr_j + \phi(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2\frac{r_j}{\lambda(k)}} \quad (12)$$



	Type	Name	Math expression	Evaluated
1	guess	S02	0.86009	0.86011 +/- 0.26645
2	set	N1	2.00000	
3	guess	deltaE0	-7.05362	-7.05275 +/- 3.49431
4	guess	delr1	-0.07017	-0.07016 +/- 0.05364
5	guess	ss1	0.01052	0.01053 +/- 0.01445
6	set	N2	4.00000	
7	guess	delr2	0.01510	0.01510 +/- 0.01624
8	guess	ss2	0.00266	0.00266 +/- 0.00298
9	set	N3	4.00000	
10	guess	delr3	0.03178	0.03179 +/- 0.02490
11	guess	ss3	0.00683	0.00683 +/- 0.00291
12	set	N4	8.00000	

Figura 3.18: Interfaz GDS. En esta ventana es posible introducir y definir las variables involucradas en el estudio de los espectros.

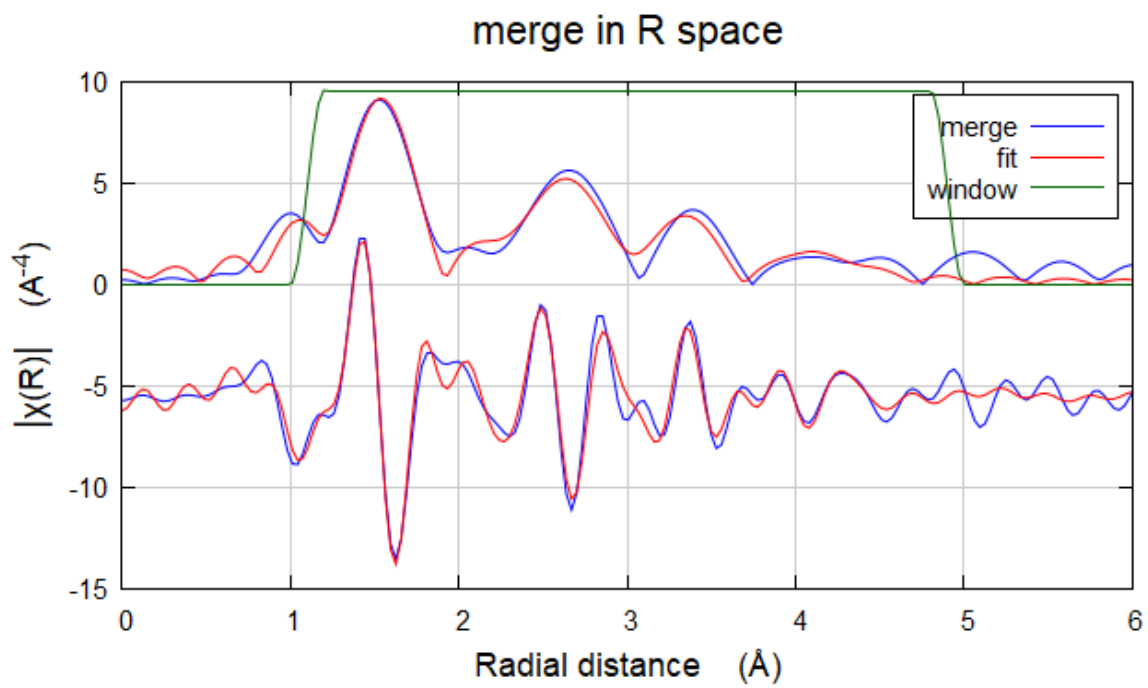


Figura 3.19: Ejemplo del ajuste realizado a datos experimentales mediante la interfaz Artemis.

Capítulo 4

Análisis y discusión de resultados

4.1 Caracterización fotovoltaica

Como se mencionó en el capítulo anterior, se fabricaron 6 lotes de celdas solares cada uno compuesto por 6 dispositivos, la diferencia entre cada lote fue la disolución electrolítica empleada; en total, se construyeron 36 DSSCs.

Para verificar la reproducibilidad de los resultados, el experimento se repitió 5 veces. A lo largo de este trabajo, se ha definido a la celda de referencia como aquella celda cuyo electrolito no contiene agua. Al resto de las DSSCs se les agregó un electrolito acuoso cuya concentración de agua varió de entre 2 % hasta el 40 % en volumen con respecto al volumen de la disolución electrolítica.

A partir del análisis de las curvas JV obtenidas de cada grupo de celdas, se extrajeron los valores correspondientes a los parámetros fotovoltaicos de importancia (η , J_{SC} , V_{OC} y FF), dichos valores pueden ser consultados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Valores promedio de eficiencias para celdas con variación en la concentración de agua presente en el electrolito.

% Agua	Eficiencia (%)	J_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (mV)	FF
0 %	4.09	10.30	760.40	52.42
2 %	4.46	11.80	751.00	50.60
5 %	4.76	12.59	717.27	51.43
10 %	3.65	9.74	720.30	49.40
20 %	1.32	4.17	678.30	46.70
40 %	0.45	1.49	570.73	49.90

En promedio, las celdas de referencia exhibieron valores en la densidad de corriente de corto circuito cercanos a los 10.30 mA/cm²; el voltaje de circuito abierto fue de 760.40 mV y el Fill Factor de 52.42 % para obtener finalmente una eficiencia promedio de 4.09 %. Estos datos se emplearán para entender el efecto que el agua produce en el desempeño de las DSSC al comparar los resultados de los grupos restantes con los ya descritos. Para contrastar los próximos datos con los de

referencia, se empleará la fórmula $\frac{x_0-x_f}{x_0}x100$, donde x_0 es el valor promedio de referencia y x_f es el valor promedio obtenido para cada grupo de celdas.

Al analizar el grupo de celdas con 2 % vol. de agua contenido en su electrolito, observamos lo siguiente: la J_{SC} aumenta al pasar de 10.30 mA/cm² (valor promedio extraído del grupo de referencia) a 11.80 mA/cm², este cambio representa un aumento de 14.5 %. En el caso del V_{OC} , se encontró una disminución de 9 mV lo que se traduce en una ligera caída de 1.23 % con respecto a la referencia. A pesar de esta caída en el voltaje, la contribución de la J_{SC} permitió que la eficiencia aumentase, ya que esta pasó de 4.09 % (referencia) a 4.46 %, representando un aumento neto del 9.04 %.

En el caso del grupo de celdas cuyo electrolito contenía 5 % vol. de agua, se encontró que la J_{SC} aumentó en un 22.23 %, pasando de 10.30 mA/cm² a 12.59 mA/cm². En el caso del V_{OC} se observó una pérdida de 43 mV, esto representó una caída del 5.6 %. A pesar de la gradual caída en el voltaje, la eficiencia siguió en aumento al pasar de 4.09 % a 4.76 %, es decir, aumentó un 14 %. Todos los cálculos indicados se realizaron con respecto a los datos de referencia.

Por otro lado, al aumentar el volumen de agua en 10, 20 y 40 % se produce un efecto negativo en el desempeño de las celdas. Por ejemplo, en las celdas con 10 % vol. de agua la J_{SC} sufre una disminución pasando de 10.30 mA/cm² (referencia) a 9.74mA/cm², representando una caída del 5.43 %. El V_{OC} disminuyó en 40.1mV, es decir, se presentó una pérdida del 5.27 %. En general, la eficiencia disminuyó para este grupo de celdas al alcanzar un valor de 3.65 % que se traduce en una disminución del 10.75 % al comparar dicha eficiencia con la de referencia.

Para las celdas con 20 % vol. de agua la J_{SC} disminuyó drásticamente hasta los 4.17 mA/cm² lo que representa una caída de 59.5 %: algo similar ocurre con el V_{OC} , este sufrió una pérdida de 82.1 mV, lo que equivale a una disminución del 10.79 % con respecto a la referencia. Debido a que estos parámetros se perfilaron a la baja, la eficiencia respondió de la misma manera, disminuyendo en un 67.72 % al compararla con referencia (la eficiencia paso del 4.09 % al 1.32 %).

Por último las celdas con 40 % vol. de agua presentaron los valores más bajos de J_{SC} cuyo valor promedio rondó los 1.49 mA/cm², esta drástica disminución representa el 85.53 % del valor de referencia. El V_{OC} para este grupo disminuyó drásticamente, presentándose una pérdida de 189.7 mV, es decir, una pérdida de 24.94 %. La unión de todos estos factores produjo una severa disminución en la eficiencia cuyo valor llegó hasta el 0.45 %, representando una caída del 88 % con respecto al grupo de celdas sin agua.

Referente al Fill Factor, éste disminuyó ligeramente conforme se aumentó la cantidad de agua agregada al electrolito, pero la caída no fue significativa para alterar drásticamente los valores de eficiencia.

Para llevar a cabo un análisis sobre el comportamiento cualitativo de los parámetros fotovoltaicos antes analizados, se prepararon gráficas de eficiencia, J_{SC} , V_{OC} y FF dependientes del volumen de agua, presente en la disolución electrolítica, en dichas gráficas también se incluyen barras de error obtenidas para cada grupo de DSSCs. Las gráficas son mostradas en la Figura 4.1. A partir de la Figura 4.1A observamos el gradual incremento de la eficiencia cuando la cantidad de agua pasa de 0 % a 2 % (la eficiencia pasa de 4.09 % a 4.46 %) y alcanza su máximo valor en 5 % de agua (correspondiente a 4.76 %). Un resultado clave es la disminución en la eficiencia cuando la cantidad de agua incrementa hasta el 10 % vol. (3.65 %).

La Figura 4.1B muestra el comportamiento de la densidad de corriente como función del volumen de agua presente en el electrolito. Como se describió previamente, la J_{SC} comienza a subir ligeramente para los grupos de celdas con 2 % y 5 % vol. de agua, alcanzando su máximo en 5 % de agua. A mayores cantidades de agua la J_{SC} se ve seriamente afectada, esta comienza a caer agregando agua a partir del 10 % vol. de agua, obteniéndose valores menores a los presentados para el grupo referencia.

La Figura 4.1C muestra el comportamiento del V_{OC} . Podemos observar que al incrementarse la cantidad de agua, el V_{OC} comienza a disminuir gradualmente, hasta llegar a su mínimo valor (igual a 570.73 mV), Este valor correspondiente al grupo de celdas con 40 % vol. de agua con respecto al volumen de la disolución

electrolítica. A pesar del cambio observado en el V_{OC} , este no mostró una variación tan significativa como lo hizo la J_{SC} .

Por último, la Figura 4.1D muestra la variación del FF en función del porcentaje de agua. La variación del FF no es significativa y cae dentro de las barras de error.

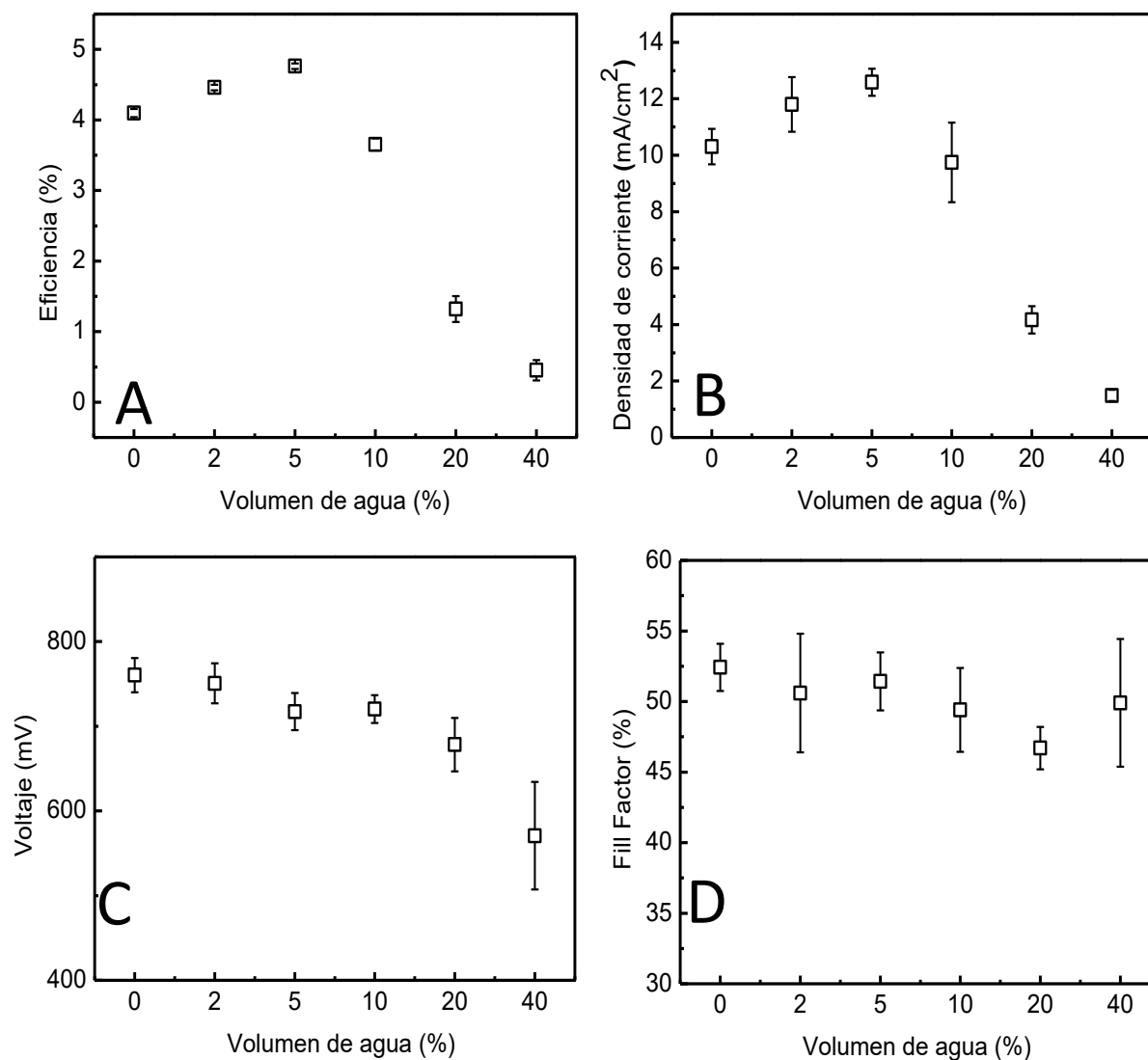


Figura 4.1: Variación en los parámetros fotovoltaicos en dependencia con la concentración de agua presente en la disolución electrolítica. A) Eficiencia, B) densidad de corriente de corto circuito, C) voltaje de circuito abierto, D) fill factor.

Con base a las observaciones anteriores, podemos deducir que la J_{SC} es el principal parámetro fotovoltaico que define a la eficiencia ya que, de acuerdo con las Figuras 4.1A y 4.1B, tanto la eficiencia como la J_{SC} se comportan de la misma forma; primero se observa un aumento gradual en sus valores hasta observar un valor máximo

correspondiente a las DSSCs con 5 % vol. de agua. Posterior a este punto máximo, los valores de eficiencia y de J_{SC} disminuyen contundentemente obteniéndose los valores más bajos para el grupo de celdas con 40 % vol. de agua con respecto a la disolución electrolítica.

El V_{OC} a pesar de seguir una tendencia a la baja, parece ser no tan significativo como la J_{SC} , similarmente, el FF al no cambiar drásticamente, su papel en el aumento o disminución de la eficiencia no es significativo.

Frank y su equipo de trabajo¹⁴ llevaron a cabo un estudio donde el uso de un electrolito base (compuesto por yoduro 1-propil-3-metilimidazol 1 M, yodo 0.15 M, tiocianato de guanidino 0.1 M y N-butilo benzimidazol 0.5M) disuelto en acetonitrilo y valeronitrilo en relación 85/15 %vol./vol. y en combinación con el uso del tinte Z907 para sensibilizar la superficie del TiO_2 , mostró que al agregar agua en 10 % a la disolución electrolítica base, la eficiencia de las DSSCs aumentaba. Los autores observaron un incremento en la eficiencia pasando de 7.01 % (para celdas sin agua) a 7.52 % (celdas con 10 % vol. de agua) sin que la estabilidad se viera afectada. La explicación se basó en el incremento de la concentración de protones en la superficie del TiO_2 , lo que llevó a un aumento en la eficiencia de colección de carga y que a su vez generó un aumento en los valores observados de J_{SC} . Este aumento directo en la densidad de corriente produjo el visible aumento en la eficiencia de las celdas.

Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con aquellos descritos por Frank y colaboradores,¹⁴ encontramos las siguientes similitudes: agregar agua en bajas concentraciones produce un aumento en la J_{SC} , que a su vez produce un incremento en la eficiencia de las celdas. También se observó una disminución gradual en el V_{OC} mientras la cantidad de agua aumentaba. Las diferencias significativas fueron las siguientes: los autores reportaron que la cantidad de agua óptima era 10 % vol. respecto al volumen de la disolución electrolítica, mientras que en este trabajo hemos reportado que ese óptimo se ubica en 5 % vol. de agua. Esta diferencia significativa sobre la concentración ideal de agua puede estar relacionada con la naturaleza química del electrolito. En el trabajo de Frank y colaboradores¹⁴, se emplearon como precursores de los iones I^-/I_3^- los reactivos 1-propil-3-metilimidazol (1 M) e yodo (0.15 M), tiocianato de guanidino (0.1 M) y N-butilo

benzimidazol (0.5 M), mientras que para la realización de esta tesis se optó por el uso de una disolución electrolítica más simple compuesta por iodo (0.3 M) y ioduro de 1-butil-3 metil-imidazol (0.6 M). En ambos trabajos, los reactivos fueron disueltos en una mezcla de acetonitrilo/valeronitrilo ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$) en una relación 85:15 (% vol/vol).

Algunos reportes han demostrado la influencia que tiene el uso de diversas fuentes del par redox en los parámetros fotovoltaicos en DSSCs. Bai y colaboradores⁵³ estudiaron el efecto de los cationes imidazoles sobre el comportamiento electroquímico de las celdas. Su trabajo consistió en la variación de los sustituyentes que acompañaban a los cationes imidazol que tuvieran cadenas de átomos más largas. Sus resultados mostraron que al hacer más larga la cadena de los cationes imidazol la recombinación de los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 con el electrolito, disminuía considerablemente. Una disminución en la recombinación produce una mejora en la eficiencia de colección electrónica que se traduce en un aumento en la J_{SC} y consecuentemente en un aumento en la eficiencia total de la celda. Este estudio muestra como la naturaleza química de los componentes empleados en la disolución electrolítica promueve cambios en los principales parámetros fotovoltaicos, fenómeno que puede explicar la diferencia en el óptimo de concentración de agua obtenido por el equipo de Frank y el de esta tesis. En ambos casos, los reactivos que proporcionaron los iones ioduro/triyoduro para la disolución electrolítica son diferentes, pero se emplearon los mismos disolventes apróticos.

4.2 Caracterización electrodinámica

Como se ha descrito en el Capítulo 2, existen procesos relacionadas con la transferencia de cargas que ocurren dentro de una DSSC, estos procesos son: generación, transporte y colección de cargas eléctricas, procesos directamente relacionados con parámetros medibles experimentalmente. El tiempo de transporte y el tiempo de vida (también llamado de recombinación) pueden o no verse modificados debido a la incorporación de agua en nuestros dispositivos fotovoltaicos, en el caso que se presentase una variación, estas pueden llevar a cambios en la eficiencia de la celda. Para obtener los tiempos de transporte y de recombinación se ha utilizado la caracterización por pequeñas perturbaciones,

descrita en el Capítulo 3. Cabe recordar que todas las celdas fueron caracterizadas por dicha técnica y los resultados se muestran en las Figuras 4.2A y 4.2B en función del voltaje, ambas graficas se han sometido a un ajuste semilogarítmico (X vs. logY). A partir de la Figura 4.2A podemos observar que los conjuntos de datos correspondientes a las concentraciones de 2 % y 5 % vol. de agua mantienen una pendiente similar a la referencia (0 % vol. agua), sin embargo, esta tendencia no se mantiene para celdas con altas concentraciones (10 – 40 % vol. agua), es evidente el cambio en las pendientes en comparación con la referencia. Un caso particular es el conjunto de datos correspondiente al 40 % vol. de agua; los datos varían tanto que no es posible hacer un ajuste lineal apropiado en la gráfica semilogarítmica.

De la Figura 4.2B observamos el tiempo de vida (o de recombinación) dependiente del voltaje, en este caso se observa un comportamiento similar al descrito para el tiempo de transporte; las pendientes de los ajustes lineales para los datos correspondientes a las concentraciones que van desde el 0 % hasta el 5 % de agua, son muy similares a la pendiente del grupo de referencia, sin embargo, se observa un cambio significativo en las pendientes correspondientes a los grupos de celdas con altas cantidades de agua (10 y 20 % vol. de agua). En el caso del grupo perteneciente al 40 % vol. de agua, los tiempos de recombinación varían drásticamente, lo que imposibilita hacer el ajuste lineal.

Después de comparar ambas graficas observamos los siguientes puntos:

- 1.- El tiempo de transporte para el grupo con 2 % vol. de agua, aumenta ligeramente con respecto al grupo de referencia cuando el voltaje es fijo, por ejemplo, a 0.4 V. Posteriormente, este disminuye ligeramente para el grupo con 5 % vol. de agua.
- 2.-Hablando del tiempo de recombinación, éste aumentó para el grupo de 2 % y se mantuvo muy similar para el grupo de 5 % al comparar los datos con los de la referencia, todo esto a un voltaje fijo, por ejemplo, a 0.4 V.

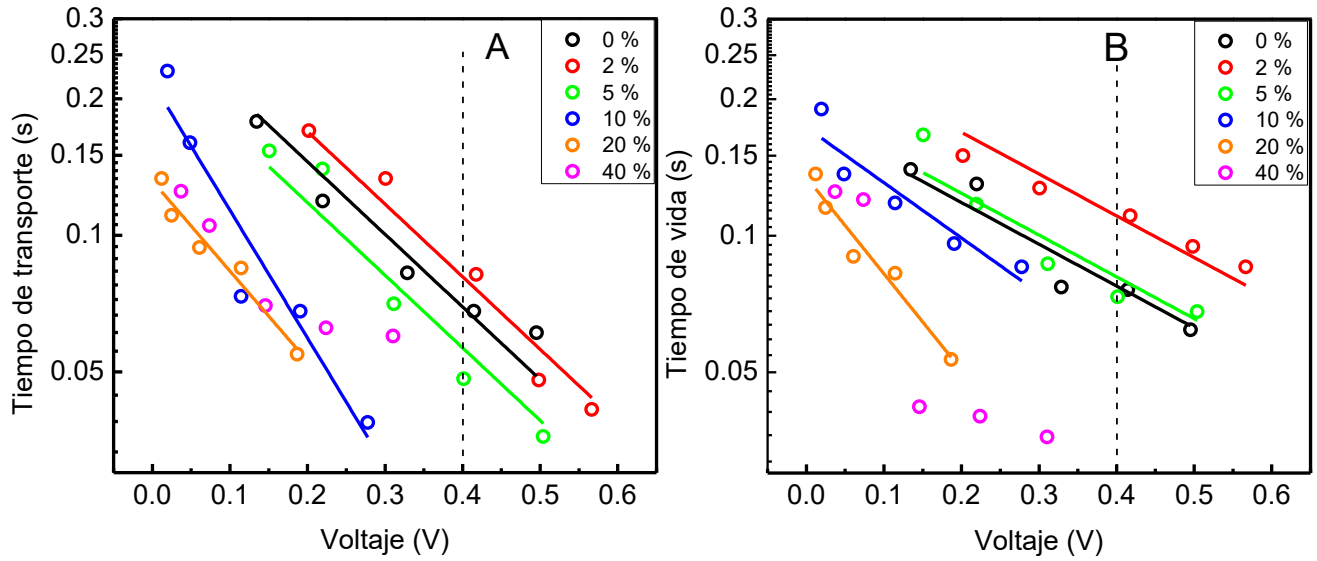
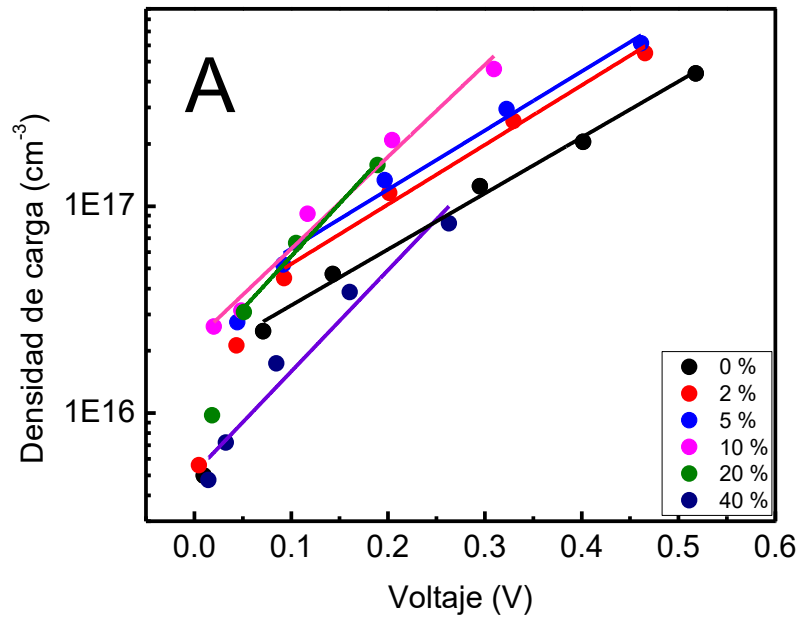


Figura 4.2: Los tiempos de: A) transporte y de B) vida (o de recombinación) se muestran dependientes del voltaje.

Con ayuda de la ecuación 7 y con el uso de los tiempos de recombinación medidos experimentalmente, se calculó la densidad de carga y se construyó la gráfica semilogarítmica mostrada en la Figura 4.3A, en ella se muestra el comportamiento de la densidad de carga (n) en función del voltaje. Los datos fueron ajustados linealmente para su análisis.



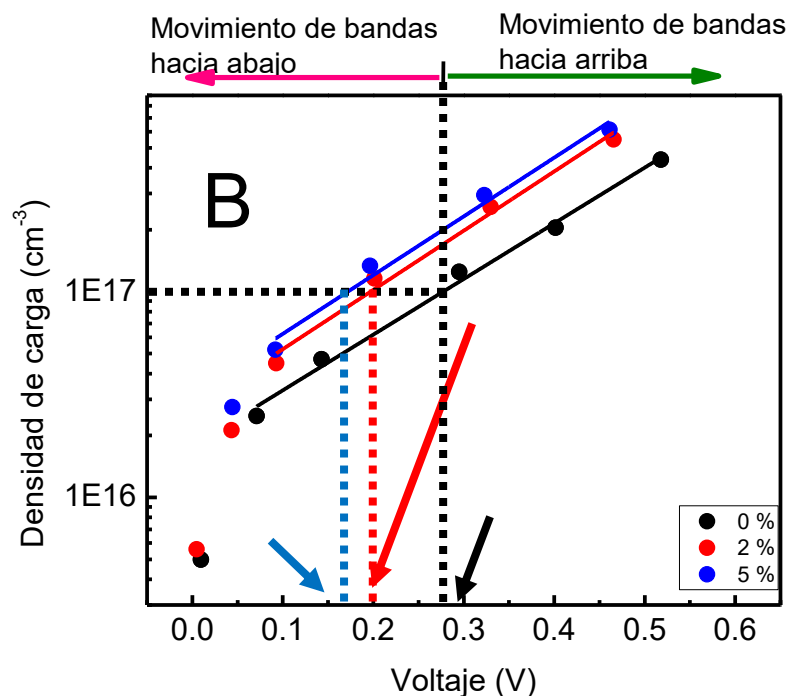


Figura 4.3: A) Gráfica de densidad de carga dependiente del voltaje, B) estimación del movimiento del nivel de Fermi a una densidad de carga fija para celdas con 2 y 5 % vol. de agua. La línea negra hace referencia a la celda sin agua en la disolución electrolítica y es usada como referencia.

Con base a la Figura 4.3A observamos lo siguiente: los ajustes lineales correspondientes a las celdas con 0, 2 y 5 % vol. de agua mantienen una pendiente muy similar entre sí, sin embargo para las celdas con 10, 20 y 40 % vol. de agua, la pendiente no permanece constante.

Hasta ahora hemos hablado sobre los ajustes lineales aplicados sobre los datos experimentales, especialmente nos hemos enfocado sobre el comportamiento de las pendientes. La importancia de ello radica en que si la pendiente no se mantiene constante en todos los casos, entonces podemos sospechar sobre una variación en la distribución de estados energéticos dentro de la banda prohibida del TiO_2 debido a la incorporación de grandes cantidad de agua en la disolución electrolítica.⁵⁴

Con respecto a las celdas con menor concentración de agua (<10 %), las líneas muestran una pendiente muy parecida a la de referencia, por lo que es factible realizar el análisis correspondiente a un posible movimiento de bandas solo para estos grupos de datos. El procedimiento se describe a continuación. Primero, a una densidad de carga fija, se traza una línea horizontal la cual debe pasar sobre todos los ajustes lineales pertenecientes a los datos de interés. Posteriormente, desde cada una de esas intersecciones, se traza otra línea perpendicular hasta que esta

se encuentre con el eje de X. Finalmente, se hace lectura del voltaje encontrado. Todo el procedimiento descrito puede observarse en la Figura 4.3B.

Los voltajes obtenidos para las celdas con 2 y 5 % vol. de agua fueron de 200 y 170 mV, respectivamente, mientras que a la referencia le correspondió un voltaje de 280 mV. Empleando estos valores, se obtuvo la diferencia aritmética para cada uno de ellos restándoles el voltaje de la referencia. Los resultados fueron -80 y -100 mV, correspondientes a los grupos de 2 y 5 % vol. de agua, respectivamente.

Para entender la relación que mantienen los datos electrodinámicos con los obtenidos por medio de la caracterización fotovoltaica, se procedió a realizar un sencillo análisis. En la tabla 4.2 se muestran los valores del V_{OC} extraídos de las curvas JV para cada grupo de celdas. Con base a estos datos, se estimó la diferencia $\Delta V = V_{x\%} - V_{ref.}$ donde $V_{ref.}$ es el voltaje de referencia y $V_{x\%}$ es el voltaje de circuito abierto promedio obtenido para cada grupo de celdas acuosas. Los resultados son mostrados en la tercera columna de la tabla 4.2

Tabla 4.2: Estimación del movimiento del nivel de Fermi para DSSCs con 2 y 5 % vol. de agua, los datos se comparan con los datos extraídos de curvas J-V.

Celda (% agua)	V_{OC} (mV)	$\Delta V = V_{x\%} - V_{ref.}$ (mV)	ΔE_F (mV)
0 % (referencia)	760.4	0	
2 %	750.7	-9.7	-80
5 %	717.3	-43.1	-110
10 %	720.3	40.1	-
20 %	678.3	82.1	-
40 %	570.7	189.7	-

La columna etiquetada como ΔE_F enlista los valores obtenidos mediante el procedimiento aplicado en la Figura 4.3B y descrito anteriormente, estos valores hacen referencia a un posible movimiento del nivel de Fermi.

Con el propósito de identificar si el cambio en el voltaje se debe totalmente a un posible movimiento del nivel de Fermi, hacemos una primera aproximación en la cual consideramos que $\Delta E_F = \Delta V$. Esta aproximación es válida cuando el cambio neto en el voltaje (observado en las curvas JV) se debe solamente a un movimiento de

bandas aunque se sabe que otros parámetros cinéticos como la difusión y la recombinación pueden influenciar el cambio en el voltaje. Tales efectos serán considerados posteriormente y se verificará si tienen un efecto directo sobre el cambio de voltaje.

Al observar la tabla 4.2, claramente los valores correspondientes al ΔV no coinciden con los valores de ΔE_F ($\Delta E_F \neq \Delta V$), entonces podemos decir que los cambios en el voltaje observado experimentalmente (a partir de las curvas JV) no se deben totalmente al movimiento de bandas. Para encontrar el origen de tal diferencia, primero haremos referencia a trabajos previos que abordan un tema similar.

Kopidakis y colaboradores³⁶ investigaron el efecto que tiene la acumulación de cargas, positivas o negativas, sobre el potencial superficial de la película de TiO_2 en DSSCs. El equipo propuso que los cambios en el V_{OC} están relacionados directamente con un movimiento de bandas que se debe a la disminución o incremento de la concentración de cargas negativas o positivas sobre la superficie del óxido metálico; si la cantidad de cargas positivas aumenta, entonces el movimiento de bandas ocurre hacia abajo (ver Figura 2.5), por el contrario, si aumenta la cantidad de cargas negativas, entonces se produce un movimiento de bandas hacia arriba (ver Figura 2.5).

Aplicando el criterio de Kopidakis y colaboradores³⁶ a nuestros resultados observamos que los valores de ΔE_F son negativos, lo que indica que el nivel de Fermi se está dirigiendo hacia abajo, en consecuencia, este movimiento producirá una disminución en el voltaje de circuito abierto que, por definición, el voltaje depende de la posición del nivel de Fermi ($V_{OC} = E_{redox} - E_F$).

De acuerdo con la tabla 4.2 observamos que el V_{OC} disminuye con el aumento en la concentración de agua, este comportamiento coincide con lo observado en el análisis hecho a partir de la Figura 4.3 en la cual identificamos que el voltaje disminuye al aumentar la concentración de agua del 2 % al 5 % vol. Destacamos que no se puede realizar este análisis para el resto de los datos debido a que los ajustes lineales realizados no mantuvieron una pendiente similar a los datos que se están abordando.

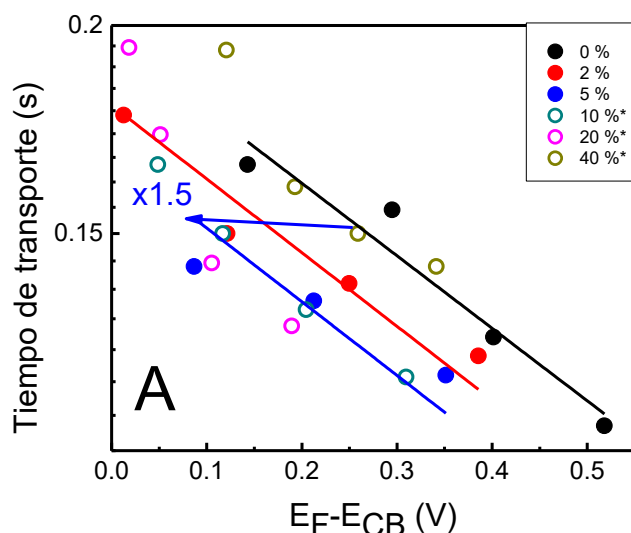
Después de obtener los resultados correspondientes al desplazamiento del nivel de Fermi, se procedió a graficar los datos de la Figura 4.2, es decir, los tiempos de

transporte y de recombinación considerando el movimiento en el nivel de Fermi con respecto a la posición de la banda de conducción (E_F-E_{CB}). Esta gráfica se realiza con la finalidad de poder comparar los tiempos de recombinación y transporte al mismo nivel de Fermi.

Las Figuras 4.4A y 4.4B muestran las gráficas del tiempo de transporte y recombinación en función de E_F-E_{CB} . Los ajustes lineales pertenecientes a los grupos de datos de 10,20 y 40 % de agua no se sometieron a la corrección y se etiquetan con un asterisco para indicar tal situación.

El análisis de la Figura 4.4A muestra que al fijar un valor de E_F-E_{CB} , la presencia de 2 % vol. de agua lleva a una disminución en el tiempo de transporte con respecto a la referencia. Lo mismo ocurre para el grupo de celdas con 5 % vol. de agua, se observa una ligera disminución en el tiempo de transporte con respecto a la referencia.

Al enfocarnos sobre los datos correspondientes a la concentración de agua que llevó a obtener la mayor eficiencia (5 % vol. agua), observamos que el tiempo de transporte disminuye 1.5 veces con respecto a la referencia, el mismo fenómeno ocurre en el caso de la recombinación, el tiempo de recombinación disminuye 1.5 veces. Esta disminución en el tiempo de transporte indica que los electrones tardan menos tiempo en ser colectados en las celdas, lo que eventualmente produciría un aumento en la corriente de corto circuito y en consecuencia un aumento sobre la eficiencia de la celda.



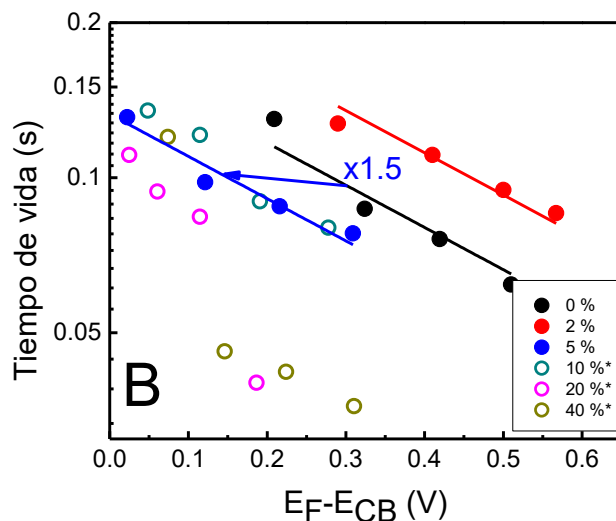


Figura 4.4: A) Gráfica del tiempo de transporte en función del movimiento en el nivel de Fermi. B) Tiempo de recombinación dependiente del movimiento en el nivel de Fermi.

Para entender los fenómenos que están ocurriendo, haremos referencia al trabajo de Frank y colaboradores¹⁴ quienes han reportado los efectos electrodinámicos que el agua produce en DSSCs. El equipo encontró que, al agregar agua en 10 % vol., a los disolventes empleados en la disolución electrolítica, se alteraba fuertemente los niveles de energía de la película de TiO_2 , lo que a su vez favorecía la inhibición de la recombinación en la interfaz electrodo-electrolito y se disminuía la densidad de corriente en el oscuro (parámetro alusivo a la recombinación en una celda solar).

4.3 Caracterización estructural

Los estudios sobre los efectos estructurales tales como el cambio en las distancias interatómicas y el desorden estructural en el fotoánodo debido a la presencia de agua, son de gran interés para entender los efectos fotovoltaicos y electrodinámicos hasta ahora presentados. A partir de los experimentos de absorción de rayos X realizados con la técnica de fluorescencia, se obtuvieron las variaciones estructurales de corto alcance en la red de TiO_2 . Para este propósito, los fotoánodos de las DSSCs que mostraron las eficiencias más altas (5 % vol. agua) y las más bajas (40 % vol. agua), incluido un fotoánodo proveniente de una celda de referencia y una muestra, denotada como muestra base (película de TiO_2 no usada en la construcción de una DSSC) fueron analizadas mediante la fluorescencia de rayos

X. Para el análisis de los datos experimentales, estos se compararon con datos establecidos por un modelo desarrollado por Parker y colaboradores ⁵² ; tal modelo establece las características del TiO₂ en su fase anatasa cuyos parámetros de red son $a = b = 3.73 \text{ \AA}$, $c = 9.37 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

La Figura 4.5 muestra un esquema del modelo descrito en el cual las esferas en color rojo representan a los átomos de oxígeno y las esferas en color gris representan a los átomos de titanio. Los átomos de oxígeno se encuentran rodeados por los átomos de titanio formando una red tetragonal. Si ponemos atención a un átomo de titanio, observaremos que los átomos de oxígeno se agrupan alrededor del átomo de titanio formando octaedros distorsionados. También es claro que los átomos de oxígeno quedan ubicados entre tres átomos de titanio.

Los primeros átomos de oxígeno que están en las proximidades del átomo central de titanio @Ti, son denotados como @O1.1 y @O1.2 y el primer átomo de titanio cercano al átomo central se puede identificar como @Ti1.1. De manera similar, los segundos átomos vecinos de oxígeno son etiquetados como @O2.1 y @O2.2 y el segundo átomo de titanio como @Ti2.1. Conociendo cada una de las posiciones relativas de los átomos con respecto al átomo central de titanio y los parámetros de red de la estructura de TiO₂, podemos obtener las variaciones en la distancia interatómica para todas las muestras analizadas.

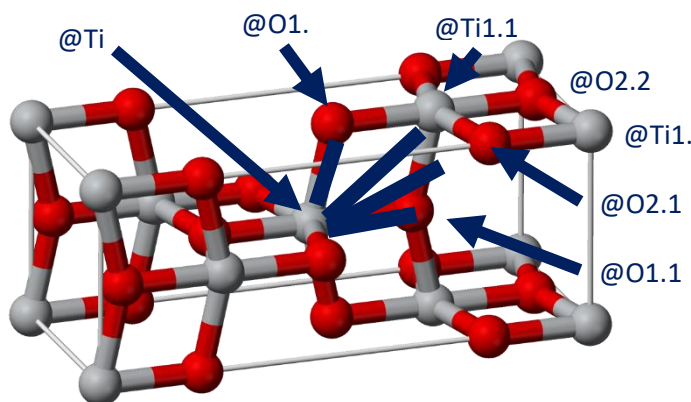


Figura 4.5: Esquema general que muestra la estructura del TiO₂ en su fase anatasa utilizada como referencia en tesis.

Posterior a la obtención de los datos experimentales, los espectros EXAFS fueron refinados empleando las interfaces Athena y Artemis. El primer paso fue la normalización de los espectros, para tal efecto, se extrajo el “background” del borde

de absorción siguiendo el proceso descrito en el Capítulo 3 (“*normalization and background removal*”).

Los espectros normalizados son mostrados en la Figura 4.6. De acuerdo con reportes previos sobre el estudio estructural del TiO₂ en fase anatasa,⁵⁵ se han etiquetado todos aquellos picos de interés que aparecen antes y después del borde de absorción, incluso, se han colocado dos *insets* en la misma Figura los cuales muestran con detalle algunos picos que son difíciles de discernir a simple vista.

Comenzaremos por describir aquellos picos que aparecen antes del borde de absorción; en primer lugar se pueden identificar tres pequeños picos los cuales han sido etiquetados como A₁, A₂ y A₃ (ver *inset A* de la Figura 4.6) que se extienden en un rango de energías que van desde los 4965 eV a los 4975 eV.

También se puede identificar un hombro sobre el borde de absorción, aproximadamente a una energía de 4980 eV el cual se ha etiquetado como B (ver *inset C* en la Figura 4.6).

Al movernos a energías ligeramente más altas que la del borde de absorción, nos encontraremos en la región XANES. En esta zona observamos que se encuentran los picos de mayor intensidad de todo el espectro XAFS. Para su estudio, los picos se han etiquetado como C y D. El pico C es el más intenso, mientras que los picos denotados como D₁, D₂ y D₃ son picos de menor intensidad que se extienden entre los 4990eV y 5010eV de energía y corresponden a características finas del espectro. En conjunto, los picos identificados antes y después del borde de absorción corresponden a estados electrónicos del titanio, indicando que la fase anatasa predomina en las muestras.⁵⁵ Con la finalidad de observar dichas características con claridad, se ha incluido dentro de la Figura 4.6 el *Inset B*.

Todas estas características descritas en los párrafos previos coinciden con aquellas abordadas por los autores Ruiz-Lopez y Munoz-Paez,⁵⁵ quienes identificaron los mismos picos de absorción en sus experimentos y que les permitió concluir de que dichas características eran propias de los estados electrónicos correspondientes a la fase anatasa del TiO₂.

Adicionalmente, los espectros EXAFS fueron trasladados al espacio R[λ(R)] en el cual la dependencia de los valores es con respecto a la distancia radial. La Figura 4.7 muestra las gráficas obtenidas. Fácilmente podemos observar un pico

dominante alrededor de los 1.5 Å (0.15 nm). La intensidad de este primer pico incrementa para la muestra con 0 % de agua comparado con la referencia y después alcanza el valor más alto cuando la cantidad de agua es de 40 %. La intensidad más baja que podemos observar corresponde al fotoelectrodo con 5 % de agua. Para el resto de los picos, la tendencia observada no es la misma, solo la señal obtenida para el fotoelectrodo de 40 % de agua toma su valor más alto para todos los picos. También se observa un pequeño corrimiento en la distancia radial para todas las muestras respecto a la referencia.

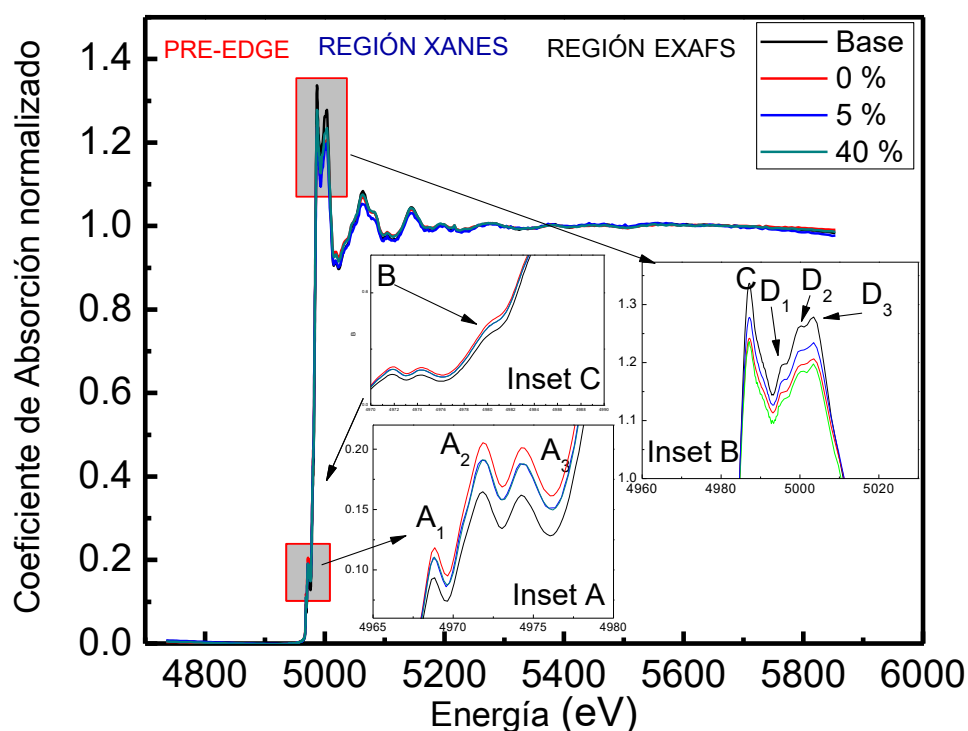


Figura 4.6: Espectros de absorción de los fotoánodos de TiO_2 usados en DSSCs con diferentes concentraciones de agua. Los picos etiquetados en los insets son característicos de la fase anatasa.

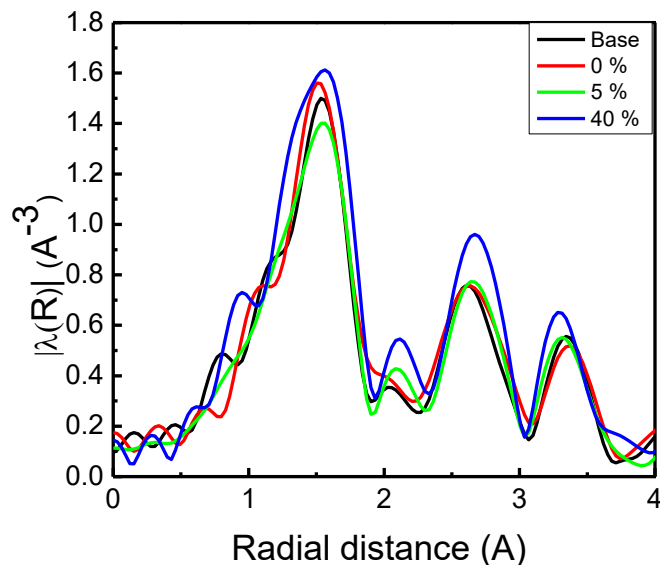


Figura 4.7: Variación de $\lambda(R)$ con respecto a la distancia radial para el TiO_2 . $\lambda(R)$ refiere a los datos del coeficiente de absorción $\mu(E)$ que han sido normalizados y extraídos de los espectros EXAFS.

Los efectos observados pueden estar ligados al incremento en el factor de Debye-Waller (σ^2) y a la variación en la distancia interatómica o a una combinación de ambos efectos lo que lleva a una modificación en la estructura del TiO_2 y consecuentemente a una distorsión de los átomos más cercanos al átomo absorbente.

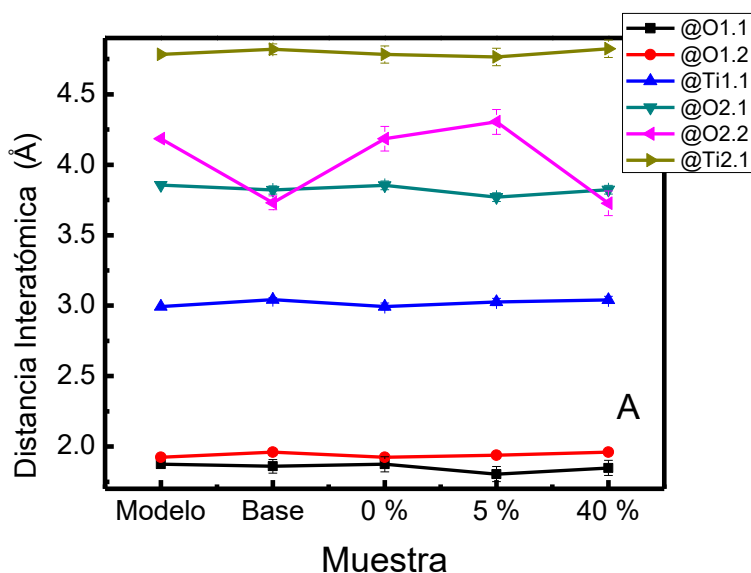
Para entender el efecto que las moléculas de agua ejercen sobre la estructura del TiO_2 , las distancias interatómicas desde el átomo absorbente hasta los seis átomos más cercanos a él son analizados.

Las Figuras 4.8A y 4.8B muestran las variaciones en las distancias interatómicas ocasionadas por la presencia de agua en la superficie de los fotoánodos, dichas variaciones se obtuvieron al ajustar los espectros presentados en la Figura 4.6 con la ecuación XAFS (ecuación 12). En la gráfica se incluyen las distancias interatómicas para los primeros seis átomos vecinos al átomo de titanio central para compáralos entre sí. Las barras de error representan el error estadístico generado por las seis mediciones que se realizaron en el sincrotrón para cada muestra.

La Figura 4.8A muestra que casi todos los átomos en la red presentan una ligera variación en la distancia interatómica con respecto al modelo⁵⁵ (mostrado en la Figura 4.5) a excepción del átomo de oxígeno @O2.2 el cual mostró la mayor

variación en su distancia para todas las muestras. Por ejemplo, para la muestra base la distancia del átomo @O2.2 se reduce de 4.19 Å (valor correspondiente al modelo) a 3.73 Å, esta variación representa una contracción en la distancia interatómica del 10.8 % (ver Tabla 4.3). Dicha contracción puede estar relacionada con la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie de TiO₂ lo que puede producir una notable distorsión de la red. Es bien conocido que las propiedades electrónicas y estructurales de un material pueden variar cuando este pasa de su forma en bulto a una nanoestructurada como el caso del área superficial de un material, esta área puede incrementarse notablemente cuando un material pasa de su forma en bulto a su forma nanoestructurada.^{56,57,58}

Por ejemplo, en el presente trabajo, el área superficial disponible en la nanoestructura de TiO₂ es de aproximadamente 1000 veces más grande que en el bulto (modelo), en consecuencia, se espera encontrar una gran cantidad de defectos en la nanoestructura.



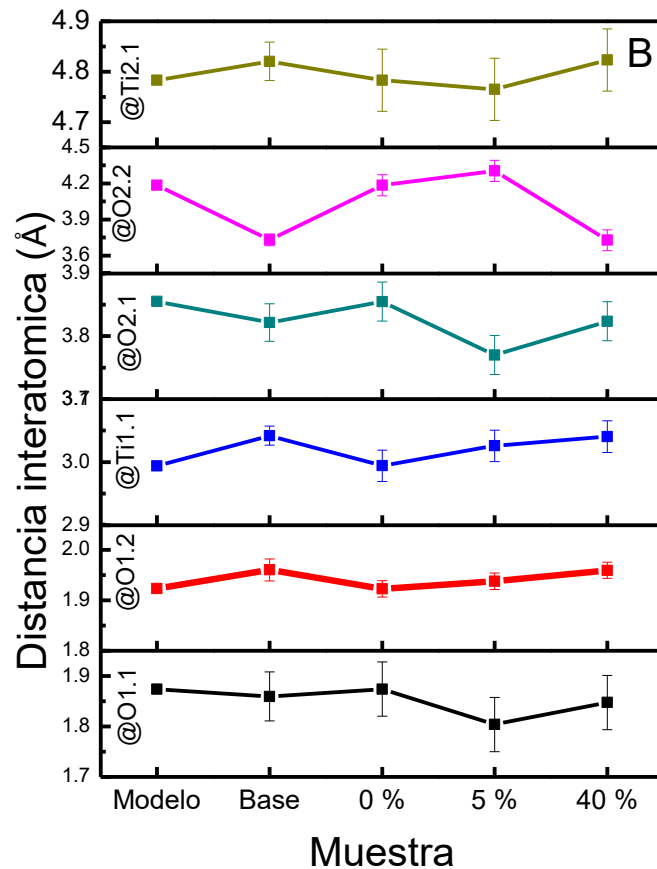


Figura 4.8 Variación de la distancia interatómica para los primeros 6 átomos alrededor del átomo central de titanio para los fotoelectrodos medidos en este estudio. Las distancias interatómicas para el modelo correspondiente a la fase anatasa del TiO_2 . En la Figura 4.8A se incluyen todos los datos para comparar las distancias en todas las muestras y en la Figura 4.9B se muestran los datos agrupados por átomo.

En general, los defectos de superficie en las nanoestructuras de óxidos metálicos como en el caso del TiO_2 son, principalmente, vacancias de oxígeno, también conocidas como estados energéticos dentro de la banda prohibida del semiconductor o trampas energéticas.

Como se ha mencionado, en este trabajo se han empleado nanopartículas de TiO_2 y como es de esperarse, la presencia de vacancias de oxígeno en las películas de TiO_2 es inevitable. Como consecuencia, los átomos de titanio ubicados en la superficie de cada nanopartícula no mantienen la estequiometría ideal (TiO_2), lo que favorece un desequilibrio en la distribución de la carga eléctrica superficial.⁵⁹ Para compensar tal desbalance, los átomos de titanio y los átomos de oxígeno cercanos, se atraen mutuamente con la finalidad de neutralizar la carga superficial neta de la

nanopartícula. Este fenómeno conduce a que los átomos se redistribuyan espacialmente en la red, lo que conduce a una red distorsionada. La distorsión de la red puede ser verificada al analizar y estudiar la variación en las distancias interatómicas entre átomos.

En el caso de la muestra con 0 % vol. de agua, el átomo de oxígeno (@O2.2) toma la misma posición que el mismo átomo de oxígeno, pero correspondiente al modelo como se observa en la Figura 4.8A y en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Resumen de las distancias interatómicas para los fotoelectrodos expuestos a electrolitos acuosos.

Muestra	Distancia interatómica (Å)					
	@O1.1	@O1.2	@T1.1	@O2.1	@O2.2	@Ti2.1
Modelo	1.87	1.92	2.99	3.86	4.19	4.78
Base	1.86	1.96	3.04	3.82	3.73	4.82
0 %	1.87	1.92	2.99	3.85	4.19	4.78
5 %	1.80	1.94	3.03	3.77	4.30	4.77
40 %	1.85	1.96	3.04	3.82	3.73	4.82

Recordemos que este fotoánodo es una película de TiO₂ sensibilizada que fue usada en un dispositivo fotovoltaico. En esta muestra, las moléculas de tinte Z907 están ancladas a la superficie del TiO₂ mediante la interacción electrostática entre los grupos carboxílicos del tinte (los cuales tienen una carga parcialmente negativa) y las vacancias de oxígeno (las cuales tienen una carga parcialmente positiva), por lo tanto, se espera que las moléculas de tinte traten de ocupar las vacancias de oxígeno provocando que la red trate de retomar la estructura de bulto.

Interesantemente, la presencia de 5 % vol. de agua causa un ligero cambio en la posición original del átomo @O2.2; este átomo cambia de 4.19 Å a 4.30 Å representando un incremento de 2.8 % de la distancia interatómica con respecto al modelo (ver Tabla 4.3).

Finalmente, la distancia interatómica para el mismo átomo presente en el fotoánodo en contacto con el electrolito con 40 % vol. de agua fue 3.73 Å, este valor es muy similar a la distancia encontrada en la película de la muestra base. Este cambio puede estar relacionado con la desorción de las moléculas de tinte debido al

incremento sustancial de agua en el electrolito. Las moléculas de agua comienzan a interactuar fuertemente con la superficie del semiconductor, debilitando el anclaje de las moléculas de tinte sobre la superficie.

Algunas investigaciones han reportado que el uso de disolventes próticos, como el agua, añadidos en la disolución electrolítica de las DSSCs, produce una disminución en la J_{SC} en comparación con el uso de electrolitos apróticos como el acetonitrilo. La explicación a esta variación en la densidad de corriente se basó en la disminución de la eficiencia de inyección. Esto significa que los electrones no lograban ser introducidos en la banda de conducción del TiO_2 y ser aprovechados para la generación de corriente, en su lugar, se favorecieron los procesos de recombinación dentro de la DSSC.⁶⁰ La principal causa de la disminución en la eficiencia de inyección se relacionó con la pérdida de los enlaces físicos entre las moléculas de tinte y la superficie del semiconductor. Tal fenómeno causó un incremento en la concentración de vacancias de oxígeno (recordemos que el anclaje de las moléculas de tinte sobre la superficie del semiconductor es mediante la ocupación de vacancias de oxígeno) que a su vez, causó la desensibilización del TiO_2 (en este caso).

El fenómeno descrito, ha sido observado en nuestros experimentos, específicamente en el caso de fotoánodos que estuvieron en contacto con el electrolito con 40 % vol. de agua.

La Figura 4.8B muestra las variaciones en las distancias interatómicas para los primeros seis átomos que se encuentran alrededor del átomo central de titanio.

Esta Figura muestra los mismos resultados que se observan en la Figura 4.8A, sin embargo, esta última tiene el eje Y en una escala distinta para mostrar con mayor claridad las variaciones descritas.

Comparando las posiciones de los átomos en la muestra base con aquellas posiciones de los mismos átomos correspondientes al modelo podemos concluir lo siguiente. Primero, las variaciones en las distancias interatómicas para los átomos @O1.1 y @Ti2.1 en todas las muestras tienen variaciones insignificantes ya que sus valores caen dentro de las barras de error, sin embargo, las variaciones en las distancias interatómicas para los átomos @O1.2, @O2.1, @Ti1.1 y @O2.2 si son significantes, por ejemplo, la distancia entre los átomos de oxígeno @O2.1 y @O2.2

y el átomo central de titanio disminuye mientras que aumenta para los átomos de @O1.2 y @Ti1.1. En el caso del átomo de titanio @Ti2.1, la distancia interatómica no sufre cambio significativo en todas las muestras.

Al analizar los valores obtenidos para el fotoánodo expuesto al electrolito base, es decir, el electrolito con 0 % vol. de agua, las distancias interatómicas para todos los átomos conservan valores muy cercanos a aquellos expresados para el modelo (recuérdese que el modelo tiene la estructura en bulto), indicando que el tinte adsorbido en la superficie del TiO₂ mantiene la estructura relajada. Este resultado confirma el hecho de que las moléculas de tinte ocupan la mayoría de los sitios vacantes de oxígeno como se ha indicado anteriormente.

Los efectos que generan la presencia del electrolito y del tinte sobre la estructura del TiO₂ pueden ser el resultado de elementos electronegativos como el nitrógeno, el cual, se encuentra presente en el disolvente acetonitrilo, usado como parte del electrolito, y/o del oxígeno, que esta disuelto en el electrolito ya que la preparación de éste se realizó en condiciones atmosféricas y no se descarta la idea que el oxígeno presente en el ambiente se haya incorporado al electrolito.

Algunos estudios han discutido la incorporación de átomos de nitrógeno en la superficie del TiO₂ y la interacción con grupos OH⁻. Por ejemplo, Daree y colaboradores⁶¹ han reportado el cambio en el valor de la banda prohibida del TiO₂ al dopar nanopartículas del semiconductor con nitrógeno, indicando que es posible alterar las propiedades electrónicas del TiO₂ al interactuar con este elemento.

Por otra parte, Zhu y colaboradores⁶² colocaron fotoánodos de TiO₂ en contacto directo con diferentes disolventes, empleados en los electrolitos, los cuales tenían variadas concentraciones de grupos OH⁻ para estudiar la estabilidad del semiconductor.

A pesar de no mostrar los mecanismos de la interacción entre los disolventes y el TiO₂, sus resultados mostraron que los disolventes que se emplean en los electrolitos pueden interaccionar fuertemente con la superficie en contacto dependiendo de la naturaleza química de los mismos.

Todos los estudios son base para deducir que los disolventes, especialmente los que contienen átomos fuertemente electronegativos, pueden modificar la superficie del semiconductor como hemos observado en nuestros resultados.

En el caso del fotoánodo expuesto al electrolito con 5 % vol. de agua, las distancias interatómicas correspondientes a los átomos @O1.2, @Ti1.1 y @Ti2.1 no cambian significativamente comparadas con aquellas distancias obtenidas para la muestra de 0 % vol. de agua, de hecho, las variaciones están dentro del límite impuesto por las barras de error.

Por otra parte, las distancias para los átomos @O1.1, @O2.1 y @O2.2 cambian significativamente; mientras que la distancia para los átomos @O2.1 y @O1.1 se reduce, la distancia para el átomo @O2.2 incrementa indicando que la red se comprime en el primer caso y se relaja para el segundo.

Estos resultados claramente indican que las moléculas de agua tienen una fuerte influencia sobre la red del óxido metálico como hemos sugerido desde el inicio.

Finalmente, para el fotoánodo expuesto al electrolito con 40 % vol. de agua, todos los átomos analizados muestran valores de distancias interatómicas muy similares a aquellos obtenidos para la muestra base, por ejemplo, se puede observar en la Figura 4.8A que el átomo @O2.2, el cuál es el átomo que mayor variación presentó en todas las muestras, mantiene casi el mismo valor de distancia interatómica en ambas muestras. De acuerdo con la Figura 4.8B, lo mismo ocurre con los demás átomos, ya que se puede observar que la variación en la posición de los puntos en ambas muestras no es significativa, incluso, caen dentro del error estadístico.

Esto es importante porque la única manera en que la red del fotoánodo expuesto a la alta concentración de agua tome una estructura similar a la de la muestra base, es que su superficie se libere de la presencia de moléculas de tinte, en otras palabras las moléculas de agua compiten por las vacancias de oxígeno presentes en la superficie y en su camino, desorben a las moléculas de tinte ancladas a la superficie, lo que conduce a la disminución de la densidad de corriente de corto circuito de acuerdo con los reportes previos.^{11,12,14}

El factor de Debye-Waller (σ_j^2) es un parámetro estructural que expresa el grado de desorden atómico en materiales cristalinos. En el caso del TiO_2 , el σ_j^2 puede estar influenciado por dos posibles tipos de desorden o una combinación de ambos: el desorden térmico y el desorden estático. El desorden térmico puede ser significativo si las muestras analizadas son medidas en sincrotrón a distintas temperaturas. En este estudio, todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente por lo que

se considera que no hay variación en las vibraciones térmicas dentro de la red, en consecuencia, todas las variaciones encontradas para σ_j^2 pueden ser consideradas como desorden estático. Este tipo de desorden está relacionado con las distintas disposiciones o acomodos de los átomos en un material. Ejemplos de materiales donde este tipo de desorden es común son materiales no cristalinos como vidrios, sólidos amorfos, nanocristales y materiales con defectos estructurales (por ejemplo, con vacancias o límites de grano).⁶³

Hasta ahora y con base a lo argumentado, podemos establecer que el modelo empleado en este trabajo como referencia no presenta desorden alguno en la red cristalina ya que se considera que es una estructura ideal libre de defectos, por lo que σ_j^2 se considera cero para todos los átomos involucrados.

Las Figuras 4.9A y 4.9B presentan los valores de σ_j^2 obtenidos para todos los átomos mostrados en la Figura 3 y la Tabla 4.4 resume dichos valores. Con base a la Figura 4.9A, se observa que los valores del σ_j^2 están dentro del rango de valores permitidos para este parámetro que va desde los 0.002 Å² hasta los 0.03 Å².

Comenzando el análisis de la Figura 4.9A se puede distinguir que el σ_j^2 para el átomo @O2.2 en todas las muestras presenta los valores más altos en comparación con el resto de los átomos. Mientras más alto sea el valor de σ_j^2 , mayor grado de desorden estatico debe considerarse. Siguiendo esta tendencia, los átomos que son afectados por la presencia de agua en menor grado son @O1.1 y @O2.1 ya que tienen los valores más bajos de σ_j^2 .

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 4.4 podemos deducir algunas características generales con respecto a las variaciones de σ_j^2 para los átomos en estudio.

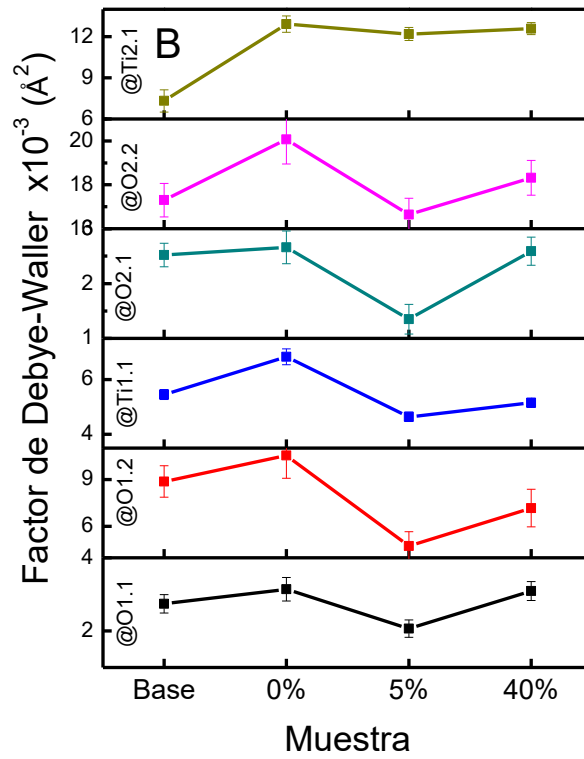
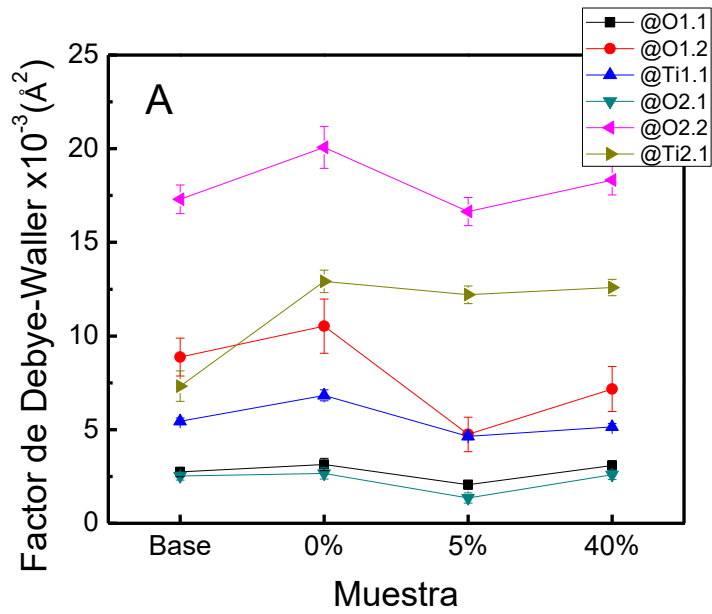


Figura 4.9: Variaciones en el factor de Debye-Waller para los primeros seis átomos vecinos en la red de TiO_2 para los distintos fotoánodos medidos en este estudio. A) Todos los datos se muestran en la misma gráfica, B) Los mismos datos que en A, pero se presentan en forma separada para su análisis individual.

Tabla 4.4. Resumen de los valores para el factor de Debye-Waller para todos los fotoánodos analizados.

Muestra	Factor de Debye Waller ($\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$)					
	@O1.1	@O1.2	@T1.1	@O2.1	@O2.2	@Ti2.1
Base	2.74	8.87	5.45	2.52	17.30	7.32
0%	3.14	10.53	6.83	2.66	20.07	12.92
5%	2.06	4.75	4.64	1.35	16.64	12.2
40%	3.09	7.17	5.15	2.59	18.32	12.59

En primer lugar, podemos observar que el electrolito acuoso que contiene 5% vol. de agua reduce el desorden estructural en la película de TiO_2 , es decir, los átomos que componen la estructura del TiO_2 se mantienen en las posiciones correspondientes al material cristalino como si estuviese en bulto evitando a su vez que la distancia interatómica varíe drásticamente como observamos en la Figura 4.3A a excepción del átomo @Ti2.1.

De acuerdo con la Tabla 4.4, los valores de σ_j^2 , excepto para el átomo @Ti2.1, son más bajos incluso que los valores obtenidos de la muestra base. Estos resultados indican que el agua en los dispositivos fotovoltaicos construidos mantiene a las moléculas de la disolución electrolítica separadas de la superficie del óxido metálico y la interacción entre los átomos de titanio y las moléculas de agua, se hace más fuerte, facilitando la incorporación de átomos de oxígeno en la red cristalina.

Varios estudios han demostrado efectos similares sobre la incorporación de átomos de radio pequeño cuando se ponen en contacto con TiO_2 . Por ejemplo, Qu y Meyer⁶⁵ estudiaron el efecto que tenían pequeños cationes, como el H^+ y el Li^+ , sobre la interfaz TiO_2 /electrolito, los autores observaron una rápida y eficiente transferencia de carga intramolecular a través de la red cristalina.

Shultz y colaboradores⁶² han explorado los mecanismos involucrados al agregar agua en las disoluciones electrolíticas y cómo las moléculas de H_2O interactúan con la superficie del TiO_2 empleando la espectroscopia vibracional conocida como SFG (“*Sum Frequency Generation*”, por sus siglas en inglés). Sus resultados mostraron que las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del TiO_2 producía picos anchos en las señales obtenidas por SFG debido a la fuerte interacción entre los

átomos de hidrógeno con la nanoestructura. También se encontró una variación temporal en los picos SFG, lo que verificó que las moléculas de agua estaban adsorbidas en la superficie del semiconductor.

En otro trabajo, Weng y colaboradores⁶⁴ reportaron el uso de agua en la disolución electrolítica y su efecto sobre la estructura del óxido metálico a través del uso de espectroscopia de absorción de infrarrojo resuelta en el tiempo (*“Time-resolved infrared absorption spectroscopy”*). Los resultados mostraron que los grupos hidroxilos presentes en el agua, interactuaban con la superficie del TiO₂, observando un incremento en la cantidad de estados energéticos superficiales los cuales están relacionados con la presencia de vacancias de oxígeno en la estructura del TiO₂.

La segunda característica significativa que hemos notado corresponde al fotoánodo expuesto al electrolito con 40 % vol. de agua. En este caso, los valores del σ_j^2 para todos los átomos considerados en el estudio aumenta en comparación con la muestra correspondiente al 5 % vol. de agua. Tal resultado indica que la posición de los átomos del TiO₂ en la muestra con 40% vol. de agua, varía en mayor grado que en la muestra con 5% de agua, es decir, el desorden es mayor. Con este resultado, podemos establecer que la incorporación de grandes cantidades de agua (>10% vol. de agua) provoca el debilitamiento de los enlaces establecidos entre las moléculas de tinte y la superficie del TiO₂ lo que conduce al detrimento del funcionamiento de las DSSCs.

Sumita y colaboradores⁶⁶ investigaron de manera teórica las propiedades electrónicas y estructurales de la interfaz acetonitrilo/TiO₂-anatasa incluyendo la presencia de moléculas de agua, la finalidad de su estudio fue analizar el efecto que tenía la contaminación por agua en la disolución electrolítica que se empleaba típicamente en DSSCs y también buscaban estudiar la estabilidad de la DSSC a través de simulaciones de funcional de la densidad dinámico molecular a temperatura ambiente. Los autores describieron como el acetonitrilo estaba fuertemente adsorbido sobre la superficie del TiO₂ debido a un efecto denominado *“back-donating”*, lo que inducía a una disminución en el valor de la banda prohibida del semiconductor.

Un aspecto interesante de su publicación es que los autores llegaron a la conclusión de que es imposible para las moléculas de acetonitrilo cubrir, en su totalidad, la superficie del óxido metálico, dejando una gran cantidad de superficie disponible para que las moléculas de agua se incorporaran en los sitios libre de oxígeno. En el mismo reporte, se explica que las moléculas de agua que logran adsorberse sobre la superficie del óxido antes que las moléculas de acetonitrilo son más difíciles de remover debido a la fuerte interacción entre los átomos de hidrógeno (presentes en el agua) y los átomos de oxígeno (presentes en el TiO_2).

Finalmente, la misma investigación pone en discusión la posibilidad de que el agua se vuelva un radical al capturar huecos que se generan por irradiación, tal radical, sería capaz de atacar a las moléculas de tinte y generar efectos no deseados en el dispositivo fotovoltaico.

Todos estos resultados apoyan nuestra hipótesis sobre la interacción del agua con la superficie del TiO_2 . Establecimos que la interacción física del agua con la superficie del semiconductor es más fuerte que la interacción física entre las moléculas que componen a la disolución electrolítica con el TiO_2 . Aún más importante, esta interacción agua/semiconductor es más fuerte que la existente entre la superficie y las moléculas de tinte.

Nuestros resultados están fuertemente relacionados con los observados por Shultz y Weng, quienes ya han observado mediante otras técnicas espectroscópicas, la evidente adsorción de las moléculas de agua en la superficie del TiO_2 y que producen cambios estructurales pero sin elucidar aún qué parámetros están cambiando ni su cuantificación.

4.4 Correlación entre los parámetros fotovoltaicos, electrodinámicos y estructurales.

El objetivo principal del presente trabajo es correlacionar los parámetros fotovoltaicos, electrodinámicos y estructurales que son originados por la presencia de agua agregada intencionalmente en la disolución electrolítica en DSSCs y así, establecer las causas que conllevan al aumento o disminución de la eficiencia global de las celdas, es por ello que se ha puesto énfasis en el análisis de los resultados correspondientes a las celdas que presentaron la menor (40 % vol. agua) y mayor eficiencia (5 % vol. agua) al ser comparadas con una referencia (0 % vol. agua).

De acuerdo con los resultados ya discutidos se ha encontrado que agregando agua en 5 % vol. de agua en la disolución electrolítica, la eficiencia global aumenta en 14 % respecto a la referencia y, específicamente, mejora la corriente de corto circuito. Por otro lado, es sabido que la presencia de agua en altas cantidades produce un debilitamiento de la interacción entre el grupo carboxilo del tinte con la superficie del TiO₂.

Debido a que el contacto entre las moléculas de tinte y el TiO₂ es esencial para minimizar el tiempo de transferencia electrónica y consecuentemente, alcanzar valores de J_{SC} más altos, es previsible que, de acuerdo con el diseño de nuestro experimento, las celdas con altas cantidades de agua (10-40 % vol.) presenten bajas eficiencias debido a que las moléculas de agua compiten y ocupan eficazmente los sitios que, en principio, deberían ocupar las moléculas de tinte. De acuerdo con nuestros resultados, este efecto se ha corroborado. Se observó que J_{SC} y el V_{OC} para celdas con el 10 % hasta el 40 % de agua, disminuían significativamente respecto a la referencia y de acuerdo con lo señalado en los espectros EXAFS, también ocurre un efecto estructural.

Para obtener altos valores de J_{SC} , es necesario que la transferencia de electrones desde la molécula de tinte excitada hacia la banda de conducción del TiO₂ sea eficiente; esta eficiencia es conocida como eficiencia de inyección (n_{inj}).¹⁸

El segundo parámetro que influye sobre la J_{SC} es la eficiencia de colección electrónica (n_{coll}), es decir, la facilidad con que los electrones llegan hasta el recubrimiento conductor del sustrato para cerrar el circuito de la DSSC. El último factor que influye en el aumento de la J_{SC} es la capacidad de la molécula de tinte para absorber fotones y posteriormente transferir esa energía en forma de electrones hacia el electrodo de trabajo, este factor es llamado eficiencia de cosechado (n_{hav}).

En conjunto, todos los parámetros descritos pueden ser usados para el cálculo de la J_{SC} con la siguiente expresión:

$$J_{SC} = I_0 n_{inj} n_{coll} n_{hav} \quad (13)$$

Donde:

J_{sc} , es la corriente de corto circuito (mA/cm^2).

I_0 , es la corriente teórica generada, considerando que cada fotón (incidente) sobre la celda genera un electrón, a una longitud de onda específica (mA/cm^2).

n_{inj} , es la eficiencia de inyección electrónica (sin unidades).

n_{coll} , es la eficiencia de colección de electrones (sin unidades).

n_{hav} , eficiencia de conversión de fotones en electrones (*harvesting*). (sin unidades).

Para entender, cuáles de los parámetros descritos en el párrafo anterior modifican mayoritariamente la J_{sc} , procederemos a analizar el cambio en el V_{oc} .

Previamente hemos definido al V_{oc} como la diferencia entre la energía del nivel de Fermi y la del potencial del par redox. ($E_{redox} - E_F$). Cuando iluminamos las celdas, el nivel de Fermi comienza a moverse hacia arriba (recordemos que cuando la celda está en el oscuro, el nivel de Fermi está en equilibrio con el potencial del par redox).

A partir de la Figura 4.3 se han extraído solo los datos correspondientes a las celdas con 0,5 y 40 % vol. de agua ya que son los grupos de interés, como se indicó al inicio de esta sección, estos datos se colocaron en una nueva grafica mostrada en la Figura 4.10. Para este grupo de datos se muestra el desplazamiento del nivel de Fermi observado para el grupo con 5 % vol. de agua con respecto a las celdas sin agua; para el caso del grupo con 40 % vol. de agua, el análisis no se realizó debido a que los datos no se ajustan a una línea recta.

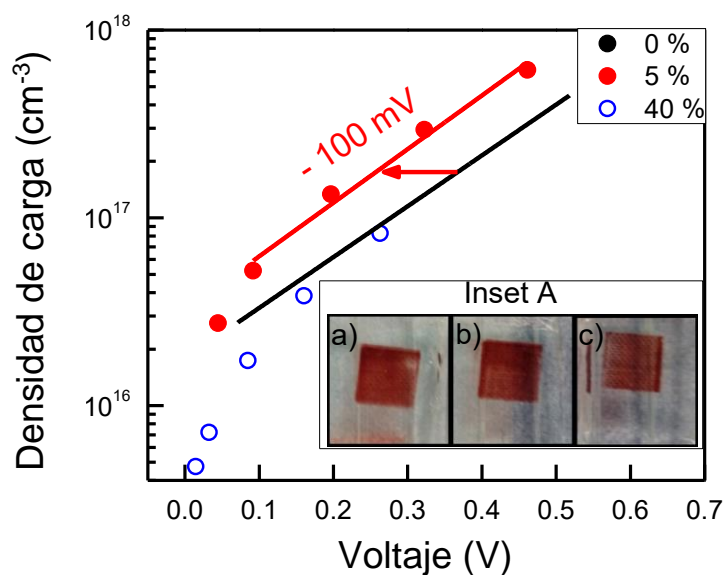


Figura 4.10: Gráficas de densidad de carga electrónica contra voltaje de circuito abierto para DSSC sin agua y con 5 % y 40 % volumen de agua en la disolución electrolítica. Las líneas rectas corresponden a los mejores ajustes lineales realizados sobre los datos experimentales que siguen una distribución exponencial de estados electrónicos dentro de la banda prohibida del TiO_2 . Inset A muestra las imágenes de los fotoánodos después de su uso en DSSCs fabricadas usando a) 0 %, b) 5 % y c) 40 % vol. de agua en el electrolito.

Sobre la Figura 4.10, se ha indicado con una flecha roja el desplazamiento del cuasi-nivel de Fermi el cual es de unos 100 mV hacia abajo, hacia valores positivos de potencial. Cuando ocurre un movimiento de esta naturaleza, la diferencia energética entre el LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”, por sus siglas en inglés) del tinte y el borde de la banda de conducción del TiO_2 aumenta. Esta brecha energética, conocida como “*driving force*” mejora la eficiencia de inyección ya que los electrones pueden “saltar con facilidad” hacia la banda de conducción y consecuentemente aumentar la J_{SC} . En el caso específico de agregar 5 % de agua en el electrolito, la eficiencia de inyección electrónica mejora ya que la brecha energética disminuye en 100 mV.

Con respecto a la eficiencia de colección, que depende de los tiempos de transporte y recombinación, podemos mencionar que esta no cambia drásticamente al agregar agua dado que los cambios observados en las mediciones se cancelan entre sí. Finalmente, la eficiencia de conversión (n_{hav}) no cambia ya que no se cambió el tipo de tinte.

Los cambios en la carga superficial del óxido metálico pueden producir un aumento o disminución sobre la eficiencia de inyección, estas variaciones son recurrentes al agregar agua en las disoluciones electrolíticas. Algunos reportes han encontrado que las moléculas de agua modifican la superficie del TiO_2 al favorecer una acumulación de carga sobre la misma. Qu y Meyer⁶⁵ han reportado los cambios superficiales en la interfaz TiO_2 -electrolito debido a la presencia de pequeños cationes, por ejemplo, H^+ y Li^+ . Los resultados mostraron que existía una transferencia de carga intermolecular muy eficiente y rápida a través de la superficie del nanocrystal. Los autores no han encontrado una explicación a la interacción catión-cargas inducidas en la superficie del TiO_2 , pero es un buen indicativo de que el agua, al contener iones H^+ , esta interaccionando con la superficie del semiconductor modificándola tanto en su carga superficial como en su estructura, cambios que pueden estar relacionados directamente.

Por otra parte, agregar agua en altas concentraciones produce el efecto contrario. Como se ha expuesto, los primeros reportes sobre celdas solares acuosas mostraron que, las moléculas de agua debilitan la interacción de los grupos carboxílicos en su anclaje a la superficie del TiO_2 compitiendo directamente por un lugar cercano a alguno de los átomos de Ti^+ ubicados en la superficie.^{11,12,60} Por supuesto, la desorción de moléculas de tinte inhibe fuertemente la transferencia electrónica vía tinte- TiO_2 , obteniéndose una baja eficiencia de inyección que a su vez favorece la disminución de la corriente de corto circuito. Este proceso ocurrió en celdas con concentraciones de agua mayores al 10 %, en estos casos se obtuvieron bajas eficiencias y bajos valores de corriente. Como evidencia podemos ver el inset de la Figura 4.10 en la cual se observa el cambio gradual del color característico del tinte sobre la superficie del TiO_2 para las muestras que estuvieron en contacto con los electrolitos de 0 %, 5 % y 40 % vol. de agua.

Por otro lado, como se puede observar en la Figura 3.17C, el V_{OC} disminuye con el aumento del contenido de agua. La explicación a este fenómeno es considerando el desplazamiento en el nivel de Fermi. Kopidakis y colaboradores³⁶ han explicado que tal movimiento de bandas se produce cuando suficientes cargas negativas o positivas (o dipolos) se acumulan sobre la superficie del TiO_2 . Una acumulación de cargas negativas puede llevar a un movimiento de la banda de conducción hacia

potenciales electroquímicos negativos, lo que genera un aumento en el V_{OC} . Por el contrario, una acumulación de carga superficial positiva (como ocurre con la acumulación de moléculas de agua sobre la superficie del TiO_2), puede ocasionar que el movimiento de la banda de conducción sea hacia potenciales positivos generando una disminución en el V_{OC} .^{20,23,41} Lo anterior es verdadero si consideramos que la densidad total de estados energéticos dentro la brecha energética del TiO_2 no cambia.⁵⁴

Previamente se definió que el V_{OC} es igual a $E_{redox} - E_F$; considerando que el E_{redox} no está cambiando y el cuasi-nivel de Fermi si lo hace, pero hacia valores positivos, debido a la incorporación de agua, entonces la diferencia será negativa indicando una pérdida en el voltaje. Este punto se ha corroborado con los datos extraídos de las curvas J-V, de las cuales se observó como el voltaje disminuía al aumentar la cantidad de agua.

De acuerdo con los resultados estructurales obtenidos por EXAFS, 5 % vol. de agua es la concentración óptima para conseguir que la posición de los átomos del TiO_2 dentro de la red, se mantengan en las posiciones correspondientes a la muestra en bulto, la cual es una muestra ideal que carece de defectos estructurales.

Este resultado se ajusta a nuestra hipótesis, en la cual, se ha establecido que átomos de oxígeno (provenientes de fuentes como el ambiente y principalmente de la incorporación de agua en el electrolito) se introducen en la estructura del TiO_2 ocupando las vacancias de oxígeno disponibles. No solo este resultado se ajusta a nuestra hipótesis; de acuerdo a la Figura 4.3 observamos cómo hay un cambio en la pendiente de los ajustes lineales cuando la cantidad de agua aumenta, tal variación en la pendiente está relacionado con un cambio en la distribución y densidad de estados energéticas dentro de la banda prohibida. Un efecto colateral de esta ocupación, es que los átomos de oxígeno (presentes en el H_2O), al ser una molécula polar, la parte que está cargada positivamente (es decir, los lugares que ocupan los átomos de hidrógeno) queden expuestos sobre la superficie del TiO_2 , promoviendo que el potencial de la superficie quede cargada positivamente. Esta acumulación de cargas positivas conlleva a que ocurra un movimiento de bandas y cuyo desplazamiento se realiza hacia valores de potencial positivos como nuestros resultados sugieren.

Para determinar si existe una relación entre la disminución de vacancias de oxígeno con el aumento en la concentración de agua hasta en un 5 % y posteriormente con un desplazamiento de bandas hacia valores positivos de potencial, se calculó el cociente entre la densidad de estados energéticos para las películas de TiO₂ correspondientes a la referencia (0 % vol. de agua) y al electrodo que estuvo en contacto con 5 % vol. de agua con ayuda de la ecuación 14,⁵⁴

$$\frac{N_{ref}}{N} = \left(\frac{D}{D_{ref}} \right)^{\alpha} \quad (14)$$

Donde:

N_{ref} es la densidad de trampas totales para el electrodo de referencia.

N , es la densidad total de trampas para el electrodo con 5 % vol. de agua.

D , es el coeficiente de difusión para la celda con 5 % vol. de agua.

D_{ref} , es el coeficiente de difusión de la referencia.

α , es un parámetro que determina la profundidad promedio de estados energéticos dentro de la banda prohibida y está relacionado con la pendiente en las curvas de $\ln D$ vs. $\ln n$.²¹⁻²³

Para conocer los valores correspondientes a los coeficientes de difusión se empleó la ecuación 9 y se procedió a construir una gráfica de coeficiente de difusión en función de la densidad de carga solo para los grupos de interés (0 %, 5 %, y 40 % de agua) como se observa en la Figura 4.11.

Se encontró que, a una densidad de carga fija, el coeficiente de difusión aumentó 1.57 veces después de agregar 5 % de agua en el electrolito.

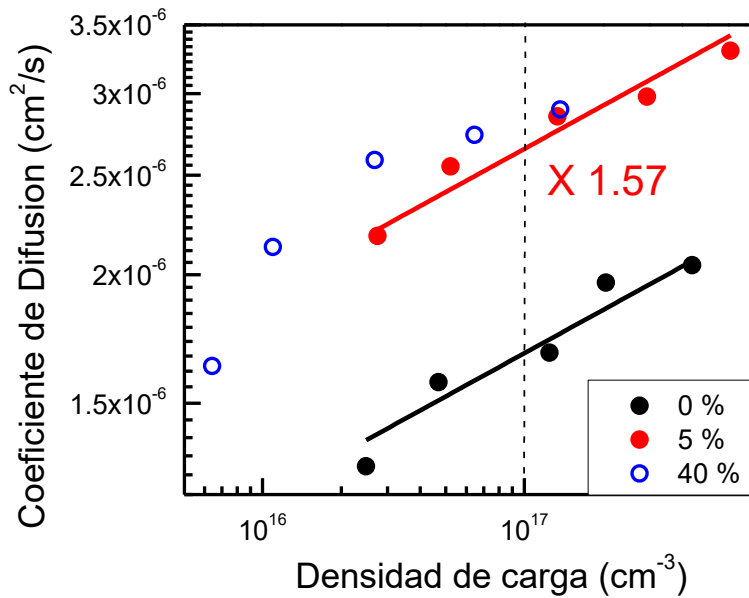


Figura 4.11: Gráfica del coeficiente de difusión contra densidad de carga. Las líneas corresponden al mejor ajuste lineal para cada grupo de datos.

Con la ayuda de la Figura 4.11, se obtuvieron los valores de las pendientes (m) de cada uno de los ajustes lineales y se obtuvieron valores similares (0.14). Con la ayuda de la ecuación 15, se realizó el cálculo del parámetro α , el cual fue estimado en 0.1228

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = m \quad (15)$$

A partir de la Figura 4.11, se extrajeron los valores del coeficiente de difusión D , correspondiente a las celdas con 5 % vol. de agua y para la referencia D_{ref} a un valor de densidad de carga fijo (la densidad de carga se fijó en 10^{17} cm^{-3} como se denota con la línea punteada en la Figura 4.11). Con la lectura de los coeficientes de difusión se calculó la relación $\frac{D}{D_{ref}}$.

Posterior a este cálculo y con ayuda del valor obtenido para α , se procedió a calcular la relación $\frac{N_{ref}}{N}$ mediante el uso de la ecuación 14 resultando que $\frac{N_{ref}}{N} = 1.056$

Estos cálculos nos llevan a establecer las siguientes relaciones:

1) La densidad de trampas totales para el electrodo de referencia es 1.056 veces la densidad de trampas en el electrodo con 5 % vol. de agua ya que $N_{ref} = 1.056N$.

2) A partir del punto 1 deducimos que la densidad de trampas energéticas en el electrodo expuesto al electrolito con 5 % vol. de agua es 0.94 veces la densidad de trampas totales en el electrodo de referencia $N = 0.94 N_{ref}$, en otras palabras, la densidad total de estados energéticos dentro de la banda prohibida del TiO_2 disminuye alrededor del 6 % con respecto a la referencia cuando la cantidad de agua es 5 % vol.

Como las mediciones EXAFS fueron llevados a cabo bajo las mismas condiciones de temperatura y presión para todas las muestras, el desorden térmico no juega un papel preponderante para entender los cambios observados en el factor de Debye-Waller, por lo tanto, los cambios observados son ocasionados por el aumento o disminución del desorden estático, es decir, solo por variaciones en las posiciones atómicas, como se ha descrito en la sección 4.3. La disminución en los valores de σ^2 , específicamente en la muestra correspondiente al 5 % vol. de agua, sugiere que la red tiende a ser más ordenada, lo que concuerda con nuestra observación, en la cual, los estados energéticos dentro de la banda prohibida disminuyen.

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo se ha enfocado en el análisis y estudio de los cambios estructurales, fotovoltaicos y electrodinámicos producidos por la presencia de moléculas de agua sobre la superficie de TiO_2 nanoestructurado empleado como fotoelectrodo en DSSCs.

Nuestros resultados nos han llevado a las siguientes conclusiones:

1.- Añadir 5 % vol. de agua en la disolución electrolítica estándar produce un incremento del 14 % en la eficiencia global de las celdas solares sensibilizadas por colorantes, relativo a las celdas que no contenían agua. El parámetro responsable de este aumento fue la corriente de corto circuito J_{SC} , ya que ésta aumentó en 18.6 % respecto a la corriente obtenida en celdas que no contenían agua.

2.- Añadir agua gradualmente en el electrolito produce una disminución en el V_{OC} . La pérdida más significativa ocurrió al aumentar la cantidad de agua en 20 y 40 %. Tal caída en el voltaje se estimó en 12 % y 33 %, respectivamente, en comparación con el grupo de referencia.

Las alteraciones en el voltaje fueron relacionadas con un movimiento de bandas hacia potenciales positivos. Se encontró que este movimiento favorecía la disminución en el V_{OC} , a la par que la concentración de agua aumentaba. Como consecuencia de este movimiento de bandas, ocurre un aumento en la eficiencia de inyección electrónica que, consecuentemente, llevó al aumento observado en la J_{SC} cuando se agrega agua en 5 % vol.

3.- La conexión entre estos hallazgos y las variaciones estructurales se basa en la incorporación de átomos de oxígeno, presentes en el agua, en las vacancias de oxígeno del TiO_2 , lo que deja átomos de hidrógeno expuestos sobre su superficie favoreciendo el movimiento de bandas hacia abajo.

4.- Como resultado de la incorporación de agua (en 5 % vol.) en las vacantes de oxígeno, la densidad total de trampas energéticas disminuye ocasionando que aumente el coeficiente de difusión en los fotoánodos expuestos al agua.

5.- Finalmente, agregar 5 % vol. de agua en la disolución electrolítica produce el mejor desempeño fotovoltaico de las celdas y a su vez, una red de TiO_2 más relajada ya que se observaron que las distancias interatómicas eran muy similares a las distancias relacionadas con la muestra ideal (muestra que no tiene defectos) y con menor grado de desorden (de acuerdo con los bajos valores observados en el factor de Debye-Waller).

6.- La incorporación de agua en las vacancias de oxígeno también produce una disminución en la densidad total de trampas. En el caso de las celdas con 5 % vol. de agua, esta disminución fue estimada en un 6 %, en comparación con el grupo de celdas que no tenían agua en la disolución electrolítica. Esta disminución está ligada al incremento en el coeficiente de difusión y a la eficiencia de inyección electrónica, favoreciendo el aumento en la corriente de corto circuito, para que, finalmente, se produzca un aumento en la eficiencia de las DSSCs.

Bibliografía

- [1] Smalley, R. E. (2005). Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge. *MRS Bulletin*, 30(6), 412-417. <https://doi.org/10.1557/mrs2005.124>
- [2] Kalyanasundaram, K. (2010). *Dye-Sensitized Solar Cells*. EPFL Press.
- [3] Forssmann, A. (2018, 8 mayo). National Geographic. www.nationalgeographic.com.es.
https://www.nationalgeographic.com.es/ciencia/actualidad/en-que-se-convertira-sol-cuando-muera_12664
- [4] Arvizu, D., Balaya, P., Cabeza, L. F., Hollands, K. G. T., Jäger-Waldau, A., Kondo, M., Konseibo, C., Meleshko, V., Stein, W., Tamaura, Y., Xu, H., Zilles, R., Aberle, A., Athienitis, A., Cowlin, S., Gwinner, D., Heath, G., Huld, T., James, T., Schmid, J. (2011). *Direct Solar Energy. Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, 333-400. <https://doi.org/10.1017/cbo9781139151153.007>
- [5] Best R. (2006), Potencial de la Energía Solar Térmica de Baja y Media Temperatura, Centro de Investigación en Energía de la UNAM.
- [6] Green, M. A. (2020). Third Generation Photovoltaics: Solar Cells for 2020 and Beyond. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1–2), 65–70. [https://doi.org/10.1016/s1386-9477\(02\)00361-2](https://doi.org/10.1016/s1386-9477(02)00361-2)
- [7] Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1–46. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
- [8] Yun, S., Lund, P. D., & Hinsch, A. (2015). Stability Assessment of Alternative Platinum Free Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 8(12), 3495–3514. <https://doi.org/10.1039/c5ee02446c>
- [9] Gossen, K., & Ehrmann, A. (2020). Glycerin-based Electrolyte for Reduced Drying of Dye-Sensitized Solar Cells. *Optik*, 207, 163772. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163772>
- [10] Tropsha, Y. G., & Harvey, N. G. (1997). Activated Rate Theory Treatment of Oxygen and Water Transport through Silicon Oxide/Poly(ethylene terephthalate) Composite Barrier Structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(13), 2259-2266. <https://doi.org/10.1021/jp9629856>
- [11] Law, C. H., Pathirana, S. C., Li, X., Anderson, A. Y., Barnes, P. R. F., Listorti, A., Ghaddar, T. H., & O'Regan, B. C. (2010). Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 22(40), 4505-4509. <https://doi.org/10.1002/adma.201001703>

- [12] Liu, Y., Hagfeldt, A., Xiao, X.-R., & Lindquist, S.-E. (1998). Investigation of Influence of Redox Species on the Interfacial Energetics of a Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 55(3), 267-281. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(98\)00111-1](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(98)00111-1)
- [13] Hui, Z., Xiong, Y., Heng, L., Yuan, L., & Yu-Xiang, W. (2007). Explanation of Effect of Added Water on Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell: Correlation between Performance and Carrier Relaxation Kinetics. *Chinese Physics Letters*, 24(11), 3272-3275. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/24/11/068>
- [14] Zhu, K., Jang, S.-R., & Frank, A. J. (2012). Effects of Water Intrusion on the Charge-Carrier Dynamics, Performance, and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9492. <https://doi.org/10.1039/c2ee22178k>
- [15] University of Calgary (septiembre, 2019). Photovoltaic Effect [En línea]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photovoltaic_effect
- [16] Asim, N., Sopian, K., Ahmadi, S., Saeedfar, K., Alghoul, M. A., Saadatian, O., & Zaidi, S. H. (2012). A Review on the Role of Materials Science in Solar Cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5834-5847. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.004>
- [17] Alan Chodos, "April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell", Mayo 2020. [En línea]. Disponible: <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>
- [18] National Renewable Energy Laboratory. (1976–2021). *Best Research-Cell Efficiency Chart* [Grafico]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [19] Corkish, R. (2013). Solar Cells. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.01481-0>
- [20] Shockley, W., & Queisser, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510-519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>
- [21] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353(6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- [22] Tan, B., & Wu, Y. (2006). Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle/Nanowire Composites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), 15932-15938. <https://doi.org/10.1021/jp063972n>
- [23] Wu, J.-J., Chen, G.-R., Yang, H.-H., Ku, C.-H., & Lai, J.-Y. (2007). Effects of Dye Adsorption on The Electron Transport Properties in ZnO-Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 90(21), 213109. <https://doi.org/10.1063/1.2742639>

- [24] Lee, J.-H., Park, N.-G., & Shin, Y.-J. (2011). Nano-grain SnO₂ Electrodes for High Conversion Efficiency SnO₂-DSSC. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1), 179-183. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.027>
- [25] Jeong, B. Y., & Jung, E. H. (2013). Micro-Mountain and Nano-Forest Pancake Structure of Nb₂O₅ with Surface Nanowires for Dye-Sensitized Solar Cells. *Metals and Materials International*, 19(3), 617-622. <https://doi.org/10.1007/s12540-013-3035-5>
- [26] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338-344. <https://doi.org/10.1038/35104607>
- [27] Zhang, L., & Cole, J. M. (2017). Dye Aggregation in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37), 19541-19559. <https://doi.org/10.1039/c7ta05632j>
- [28] Li, Y.-Y., Li, C.-T., Yeh, M.-H., Huang, K.-C., Chen, P.-W., Vittal, R., & Ho, K.-C. (2015). Graphite with Different Structures as Catalysts for Counter Electrodes in Dye-sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 179, 211-219. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.007>
- [29] Ma, J., Qingfeng, S., Fengbao, Z., & Mingxing, W. (2018). Improvement on the Catalytic Activity of the Flexible PEDOT Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Materials Research Bulletin*, 100, 213-219. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.031>
- [30] Yang, J., Bao, C., Zhu, K., Yu, T., Li, F., Liu, J., Li, Z., & Zou, Z. (2014). High Catalytic Activity and Stability of Nickel Sulfide and Cobalt Sulfide Hierarchical Nanospheres on the Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.*, 50(37), 4824-4826. <https://doi.org/10.1039/c4cc00001c>
- [31] Mosconi, E., Yum, J.-H., Kessler, F., Gómez García, C. J., Zuccaccia, C., Cinti, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., & De Angelis, F. (2012). Cobalt Electrolyte/Dye Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Computational and Experimental Study. *Journal of the American Chemical Society*, 134(47), 19438-19453. <https://doi.org/10.1021/ja3079016>
- [32] Decoppet, J.-D., Khan, S. B., Al-Ghamdi, M. S. A., Alhogbi, B. G., Asiri, A. M., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2016). Influence of Ionic Liquid Electrolytes on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Technology*, 5(2), 321-326. <https://doi.org/10.1002/ente.201600308>
- [33] Bailes, M., Cameron, P. J., Lobato, K., & Peter, L. M. (2005). Determination of the Density and Energetic Distribution of Electron Traps in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(32), 15429-15435. <https://doi.org/10.1021/jp050822o>

- [34] Schwarzburg, K., & Willig, F. (1991). Influence of Trap Filling on Photocurrent Transients in Polycrystalline TiO₂. *Applied Physics Letters*, 58(22), 2520-2522. <https://doi.org/10.1063/1.104839>
- [35] Barnes, P. R. F., Miettunen, K., Li, X., Anderson, A. Y., Bessho, T., Gratzel, M., & O'Regan, B. C. (2013). Interpretation of Optoelectronic Transient and Charge Extraction Measurements in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 25(13), 1881-1922. <https://doi.org/10.1002/adma.201201372>
- [36] Kopidakis, N., Neale, N. R., & Frank, A. J. (2006). Effect of an Adsorbent on Recombination and Band-Edge Movement in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Evidence for Surface Passivation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(25), 12485–12489. <https://doi.org/10.1021/jp0607364>.
- [37] Huang, S. Y., Schlichthörl, G., Nozik, A. J., Grätzel, M., & Frank, A. J. (1997). Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(14), 2576–2582. <https://doi.org/10.1021/jp962377q>
- [38] Ismail, M., Ahmad Ludin, N., Hisham Hamid, N., Adib Ibrahim, M., & Sopian, K. (2018). The Effect of Chenodeoxycholic Acid (CDCA) in Mangosteen (*Garcinia mangostana*) Pericarps Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC). *Journal of Physics: Conference Series*, 1083, 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1083/1/012018>
- [39] Villanueva-Cab, J., Olalde-Velasco, P., Romero-Contreras, A., Zhuo, Z., Pan, F., Rodil, S. E., Yang, W., & Pal, U. (2018). Photocharging and Band Gap Narrowing Effects on the Performance of Plasmonic Photoelectrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(37), 31374–31383. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10063>
- [40] Teo, B. K. (2014). *Exafs: Basic Principles and Data Analysis*: 9 (1986 ed.). Springer.
- [41] Bunker, G. (2010). *Introduction to XAFS*. Cambridge University Press.
- [42] M. Soltis, “Macromolecular Crystallography at SSRL”, February 2017. [En línea]. Available: <http://smb.slac.stanford.edu/~ellis/Thesis/Chapter1.pdf>. [Último acceso: Abril 2020].
- [43] A. Gaur, B. D. Shrivastava and H. L. Nigam, (2013). “X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy, A Review”, *Indian Natural Science Academy*, vol. 79, pp. 921-966, <https://doi.org/10.5281/zenodo.812304>
- [44] J. Yano and K. Yachandra “X-Ray Absorption Spectroscopy”, *Photosynthesis Research*, vol. 102, p. 241–254, 2009.

[45] B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537–541 (2005) doi:10.1107/S0909049505012719

[46] Sevallano, E., Meuth, H., & Rehr, J. J. (1979). Extended x-ray absorption fine structure Debye-Waller factors. I. Monatomic crystals. *Physical Review B*, 20(12), 4908–4911. <https://doi.org/10.1103/physrevb.20.4908>

[47] Hardeli, Zainul, R., & Isara, L. P. (2019). Preparation of Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Using Anthocyanin Color Dyes from Jengkol Shell (Pithecellobium Lobatum Benth.) by the Gallate Acid Copigmentation. *Journal of Physics: Conference Series*, 1185, 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1185/1/012021>

[48] Ito, S., Chen, P., Comte, P., Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Péchy, P., & Grätzel, M. (2007). Fabrication of Screen-Printing Pastes from TiO₂ Powders for Dye-Sensitized Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(7), 603–612. <https://doi.org/10.1002/pp.768>

[49] More, V., Shivade, V. & Bhargava, P. (2016). Effect of Cleaning Process of Substrate on the Efficiency of the DSSC. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 75(1), 59-62. <https://doi.org/10.1080/0371750x.2016.1149100>

[50] Software. (2019). Michael Kelzenberg. <http://mkelzenb.caltech.edu/software.html>

[51] Zhu, K., Neale, N. R., Halverson, A. F., Kim, J. Y., & Frank, A. J. (2010). Effects of Annealing Temperature on the Charge-Collection and Light-Harvesting Properties of TiO₂ Nanotube-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(32), 13433–13441. <https://doi.org/10.1021/jp102137x>

[52] Parker, B. L. (1923). I. Zur Kristallographie von Anatas und Rutil. *Zeitschrift für Kristallographie. Crystalline Materials*, 59(1-6), 1-54. <https://doi.org/10.1524/zkri.1923.59.1.1>

[53] Bai, S., Bu, C., Tai, Q., Liang, L., Liu, Y., You, S., Yu, Z., Guo, S., & Zhao, X. (2013). Effects of Bis(imidazolium) Molten Salts with Different Substituents of Imidazolium Cations on the Performance of Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(8), 3356–3361. <https://doi.org/10.1021/am400337d>

[54] Rodríguez-Perez, M., Noh-Pat, F., Romero-Contreras, A., Reyes-Ramírez, E. J., Krishnan, S. K., Ortíz-Quiñonez, J. L., Alvarado, J., Pal, U., Olalde-Velasco, P., & Villanueva-Cab, J. (2020). Re-evaluating the Role of Phosphinic Acid (DINHOP) Adsorption at The Photoanode Surface in the Performance of Dye-Sensitized Solar

Cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(3), 1756–1766.
<https://doi.org/10.1039/c9cp05063a>

[55] Ruiz-Lopez, M. F., & Munoz-Paez, A. (1991). A Theoretical Study of the XANES Spectra of Rutile and Anatase. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3(45), 8981-8990. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/45/019>

[56] Xiong, D., Fang, T., Yu, L., Sima, X., & Zhu, W. (2011). Effects of Nano-Scale TiO₂, ZnO and Their Bulk Counterparts on Zebrafish: Acute Toxicity, Oxidative Stress and Oxidative Damage. *Science of The Total Environment*, 409(8), 1444-1452. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.015>

[57] Schliesser, J. M., Smith, S. J., Li, G., Li, L., Walker, T. F., Parry, T., Boerio-Goates, J., & Woodfield, B. F. (2015). Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Nano-TiO₂ Anatase in Relation to Bulk-TiO₂ Anatase. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 81, 298-310. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.07.025>

[58] Wunderlich, Wilfried & Oekermann, Torsten & Miao, Lei & Hue, Nguyen & Tanemura, Sakae & Tanemura, Masaki. (2004). Electronic Properties of Nanoporous TiO₂ and ZnO Thin Films: Comparison of Simulations and Experiments. *Journal of Ceramic Processing Research*. 5. 343-354. J-GLOBAL ID : 201102291592834426

[59] Yan, W., Huo, M.-M., Hu, R., & Wang, Y. (2019). Working area effects on the energetic distribution of trap states and charge dynamics of dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 9(3), 1734-1740. <https://doi.org/10.1039/c8ra09330j>

[60] Zhang, X. T., Taguchi, T., Wang, H. B., Meng, Q. B., Sato, O., & Fujishima, A. (2007). Investigation of the stability of solid-state dye-sensitized solar cells. *Research on Chemical Intermediates*, 33(1–2), 5–11. <https://doi.org/10.1163/156856707779160799>

[61] Daraee, M., Ghasemy, E., & Rashidi, A. (2020). Effective adsorption of hydrogen sulfide by intercalation of TiO₂ and N-doped TiO₂ in graphene oxide. *J. of Environmental Chem. Engineering*, 8(4), 103836. <https://doi.org/10.1016/j.iece.2020.103836>

[62] Wang, C.-, Groenzin, H., & Shultz, M. J. (2005). Comparative Study of Acetic Acid, Methanol, and Water Adsorbed on Anatase TiO₂ Probed by Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 127(27), 9736-9744. <https://doi.org/10.1021/ja051996m>

[63] Kuzmin, A., Timoshenko, J., Kalinko, A., Jonane, I. & Anspoks, A. (2020). Treatment of disorder effects in X-ray absorption spectra beyond the conventional approach. *Radiation Physics and Chemistry*, 175. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.032>

[64] Du, Y., Wang, Z., Chen, H., Wang, H.-Y., Liu, G., & Weng, Y. (2019). Effect of Trap States on Photocatalytic Properties of Boron-Doped Anatase TiO₂

Microspheres Studied by Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(8), 4349-4358. <https://doi.org/10.1039/c8cp06109b>

[65] Qu, P., & Meyer, G. J. (2001). Proton-Controlled Electron Injection from Molecular Excited States to the Empty States in Nanocrystalline TiO₂. *Langmuir*, 17(21), 6720-6728. <https://doi.org/10.1021/la010939d>

[66] Sumita, M., Sodeyama, K., Han, L., & Tateyama, Y. (2011). Water Contamination Effect on Liquid Acetonitrile/TiO₂ Anatase (101) Interface for Durable Dye-Sensitized Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(40), 19849–19855. <https://doi.org/10.1021/jp206910f>



“HUP, 50 años de enseñanza y salud”

Oficio No. IF-SACAD203/2022

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ

Director de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Presente

El que suscribe, Director del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, le informo que **M.C ALFREDO ROMERO CONTRERAS**, matrícula: 217570147, presentó y defendió su examen de grado de **DOCTORADO EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)** en la **MODALIDAD DE PRESENTACION DE TESIS**, cuyo título es: **“ESTUDIO DE LOS EFECTOS ESTRUCTURALES Y ELECTRODINÁMICOS POR LA PRESENCIA DE AGUA (HUMEDAD) EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR TINTE”**, que se llevó a cabo el día **jueves 01 de diciembre de 2022 a las 10:00 horas**. Se informa que dicho **EXAMEN DE GRADO SE REALIZÓ EN LÍNEA** debido a la emergencia sanitaria por el virus SARS CoV-2 a través de la plataforma de la VIEP. El Jurado Examinador estuvo integrado por:

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes	Presidente
Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez	Secretario
Dr. Antonio Flores Riveros	Vocal
Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriot	Vocal
Dr. Julio Villanueva Cab	Vocal

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”

Puebla, Pue., a 02 de diciembre de 2022

DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ
DIRECTOR



DR*FPR/DRA*MECR/LAE*mhr

Instituto de Física
“Luis Rivera Terrazas”

Av. San Claudio esq. 18 Sur, Edif. IF1.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00 Ext. 5610, 5611, 2008