



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN
TECNOLÓGICA



SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INNOVACIÓN

SÍNTESIS DE FOTOELECTRODOS
SENSIBILIZADOS DE ALTO ESPESOR
DE TiO_2 POR EL MÉTODO SOL-GEL.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

Ing. JOAN REYES MIRANDA

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. FELIPE DE JESÚS CARRILLO ROMO
Dr. ÁNGEL DE JESÚS MORALES RAMÍREZ

MÉXICO D.F.

DICIEMBRE DE 2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 04 del mes de diciembre del año 2013, el que suscribe Joan Reyes Miranda alumno del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada, con número de registro A120057, adscrito al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC), manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Doctores Felipe de Jesús Carrillo Romo y Ángel de Jesús Morales Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado "Síntesis de fotoelectrodos sensibilizados de alto espesor de TiO₂ por el método sol-gel", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones joremi@live.com.mx, fcarrillo@ipn.mx, angel_ipn77@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Joan Reyes Miranda



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 13 horas del día 02 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del CIITEC para examinar la tesis titulada:
"SÍNTESIS DE FOTOELECTRODOS SENSIBILIZADOS DE ALTO ESPESOR DE TiO₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL"

Presentada por el alumno:

Reyes	Miranda	Joan
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
Con registro:		
A	1	2 0 0 5 7

aspirante de:

"Maestría en Tecnología Avanzada"

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez

Dra. Antonieta García Murillo

Dr. Ricardo Sánchez Alvarado

Dr. Sebastián Díaz de la Torre

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES



Dr. David Jaramillo Vigueras



AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional:

Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC) por abrirme sus puertas y permitirme formar académica y profesionalmente.

A la SIP por el financiamiento otorgado a través de los proyectos 20130664 y 20130665.

A la SEP-CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 100764 y por el apoyo económico durante la estancia de investigación en la universidad de Maine en Le Mans, Francia.

Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del IPN por el apoyo en los análisis realizados en MEB y DRX.

A la Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por el apoyo en las caracterizaciones UV-VIS.

Al Dr. Elder de la Rosa Cruz del Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por las caracterizaciones de eficiencia de conversión fotovoltaica y por compartir su gran conocimiento en el análisis de resultados.

Al jurado, por sus acertados comentarios y disponibilidad en la revisión de la tesis:

Dr. Sebastián Díaz de la Torre	Presidente
Dra. Antonieta García Murillo	Secretaria
Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo	1 ^{er} Vocal
Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez	2 ^{do} Vocal
Dr. Ricardo Sánchez Alvarado	3 ^{er} Vocal
Dr. José Alfredo Álvarez Chávez	Suplente

Muy especialmente agradezco a mis asesores: Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez y Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo por su dirección, enseñanza, disponibilidad, confianza y paciencia que en todo momento me brindaron.



DEDICATORIA

A DIOS

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.

A mis padres:

M. Guadalupe Miranda y Javier Reyes por todo su apoyo, confianza y cariño. Gracias por enseñarme la importancia de la constancia y la perseverancia. Son mi mejor ejemplo a seguir, todo se los debo a ustedes, gracias.

A mi hermano:

Beto por escucharme y orientarme. Siempre que te necesito estas para ayudarme de manera incondicional.

A mis familiares.

Que en algún momento de su vida me han guiado y orientado por el buen camino.
Especialmente a Rafa, Agustina, Adrián y a la chatita.

A Mariana:

Por tu apoyo incondicional, confianza y sobre todo por tu paciencia y amor. Gracias por compartir tu vida conmigo.

A mis amig@s:

Marco, Víctor, Héctor, Teo, Chucho, Brenely, Azucena y Erika por brindarme su amistad incondicional.

Ustedes son una parte muy importante de mí.

RESUMEN

Se realizaron fotoelectrodos de titania (TiO_2) depositados en vidrio e ITO sensibilizados con el tinte rutenio N-719 usando el método sol-gel y la técnica dip-coating para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas con tinte. El proyecto se dividió en 4 etapas:

- La primera etapa consistió en la optimización de la síntesis del sol de TiO_2 , así como en las condiciones de deposición, de modo que los fotoelectrodos sintetizados sean transparentes, homogéneos y libres de fracturas.
- La segunda etapa consistió en la adición de 3 agentes reológicos (Tritón X-100, PVP_{10.000} y Pluronic F-127) en el sol de TiO_2 , con el fin de obtener microestructuras porosas e incrementar el espesor de las películas de TiO_2 .
- La tercera etapa consistió en el dopaje con N, Ag, Eu, Bi, Co, Ni, Li y Pd del TiO_2 con el objeto de mejorar la respuesta óptica en la región visible.
- Finalmente, en la cuarta etapa se combinó la adición de agentes reológicos y dopantes en la fabricación de fotoelectrodos de TiO_2 .

Se llevaron a cabo análisis químicos, estructurales, morfológicos y ópticos de las películas antes de la sensibilización mediante FT-IR, DRX, MEB, UV-VIS y m-lines. Con FT-IR se observaron las vibraciones Ti-O-Ti asociadas con el TiO_6 octaédrico alrededor de los 520 cm^{-1} . El agregar agentes reológicos y dopantes en la síntesis, no influyó en un cambio de los espectrogramas obtenidos con TiO_2 puro. Con DRX se corroboró la fase anatasa con tamaños de cristalita de $\sim 30 \text{ nm}$ a 500 °C por 1 hr. Al agregar agentes reológicos el tamaño de cristalita disminuyó a $\sim 3-8 \text{ nm}$, con una orientación preferencial al plano (101). El dopaje al 5% mol no afectó la estructura cristalina del TiO_2 . Se observó mediante MEB una mayor cantidad de poros en las películas de TiO_2 con Tritón en comparación con las obtenidas cuando se usó PVP y Pluronic F-127. Con espectroscopia UV-VIS se calculó el band gap, el Pd y el Li redujeron el band gap de 3.2 eV a 3.02 eV y 3.01 eV respectivamente. Con los fotoelectrodos sensibilizados se realizó el armado de las celdas solares y se evaluaron las propiedades fotovoltaicas. Al adicionar tritón, PVP y Pluronic F-127 hubo un mejoramiento en la eficiencia del 197, 44 y 100% respectivamente. El Li mejoró el fotovoltaje mientras que el Pd redujo el rendimiento de la celda en un 86%.

ABSTRACT

TiO₂ photoelectrodes deposited on glass and ITO substrates sensitized with N-719 ruthenium dye were synthesized by sol-gel method and dip-coating technique for applications in dye-sensitized solar cells. The project was divided into 4 stages:

- The first stage was to optimize the synthesis of TiO₂ as well as the deposition conditions in order to obtain transparent, homogeneous and crack-free photoelectrodes
- The second stage consisted in the dissolution of 3 rheological agents (Triton X-100, PVP_{10,000} and Pluronic F- 127) into the TiO₂ sol with the aim to obtain porous microstructure and thicker TiO₂ film.
- The third stage involved doping the TiO₂ with N, Ag, Eu, Bi, Co, Ni, Li and Pd, in order to extend the light absorption to the visible region.
- Finally, in the fourth stage was combined the addition of rheological agents and dopants in the synthesis of TiO₂ photoelectrodes.

Chemical composition, structural, morphological and optical analyses were carried out by FT-IR, XRD, SEM, UV-VIS and m-lines. With FT-IR were observed the Ti-O-Ti vibrations associated with the TiO₆ octahedral around 520 cm⁻¹. Adding rheological agents and dopants into the TiO₂ sol did not produced a change in the spectra in comparison with TiO₂ pure. With XRD was determined an anatase phase structure TiO₂ with crystallite size of about 30 nm at the heat treatment of 500 ° C for 1 hr. By adding rheological agents crystallite size was about 3-8 nm, with a preferential orientation to the plane (101). The 5% mol doping did not affect the TiO₂ crystal structure. With SEM was observed a bigger porosity in the TiO₂ films with the dissolution of Triton compared with the addition of PVP and Pluronic F-127. With UV-VIS spectroscopy was calculated the optical band gap; Pd and Li doping reduced the band gap from 3.2 eV to 3.02 eV and 3.01 eV respectively. With the sensitized photoelectrodes were assembled the dye sensitized solar cells and their photovoltaic properties were evaluated. By adding Triton, PVP, and Pluronic F-127 was an improvement in efficiency of 197, 44 and 100% respectively. Li dopant improved the photovoltage while Pd dopant decreased the cell performance 86%.



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vi
I. INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	5
HIPÓTESIS	5
OBJETIVO	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
2. 1. NANOTECNOLOGÍA	6
2. 2. CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON TINTE (DSSC)	9
2.2. 1. ANTECEDENTES	9
2.2. 2. COMPONENTES Y PRINCIPIO DE OPERACIÓN EN UNA DSSC	13
2.2.2. 1. EFICIENCIA DE CONVERSIÓN	15
2. 3. MATRIZ DE ESTUDIO (TiO ₂)	17
2. 4. METODO SOL-GEL	18
2.4. 1. PRINCIPIO DE OPERACIÓN DEL PROCESO SOL-GEL	20
2. 5. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂	25
2.5. 1. PELÍCULAS DE TiO ₂ POR SOL-GEL EN PRESENCIA DE AGENTES REOLÓGICOS	28
2.5. 2. DOPAJE DEL TiO ₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL	33
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
3. 1. PREPARACIÓN DEL SOL DE TiO ₂	37
3.1. 1. DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS	39
3. 2. ADICIÓN DE AGENTES REOLÓGICOS EN EL SOL DE TiO ₂ Y DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS	40
3. 3. INCORPORACIÓN DE DOPANTES EN EL SOL DE TiO ₂ Y DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS	42
3. 4. INCORPORACIÓN DE REOLÓGICOS Y DOPANTES EN EL SOL DE TiO ₂ .	44
3. 5. SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂	45



3. 6. ENSAMBLAJE DE LAS CELDAS SOLARES	45
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4. 1. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FT-IR	47
4.1. 1. EVOLUCIÓN QUÍMICA DEL TiO ₂	48
4.1. 2. TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS.	50
4.1. 3. TiO ₂ DOPADO	53
4. 2. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	54
4.2. 1. PELÍCULAS DE TiO ₂	54
4.2. 2. PELÍCULAS DE TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS	55
4.2. 3 PELÍCULAS DE TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES	58
4. 3. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	59
4.3. 1. PELÍCULAS DE TiO ₂	59
4.3. 2. PELÍCULAS DE TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS	61
4.3. 3. PELÍCULAS DE TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES	64
4. 4. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA UV-VIS	69
4.4. 1. PELÍCULAS DE TiO ₂	69
4.4. 2. PELÍCULAS DE TiO ₂ DOPADAS	72
4.4. 3. PELÍCULAS DE TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES	75
4. 5. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR POR ESPECTROSCOPIA M-LINES	77
4. 6. ANÁLISIS DE EFICIENCIA DE CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA	81
4.6. 1. FOTOELECTRODOS DE TiO ₂	81
4.6. 2. FOTOELECTRODOS DE TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS	82
4.6. 3. FOTOELECTRODOS DE TiO ₂ CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES	87
CONCLUSIONES	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APENDICE	98
A. 1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	98
A. 2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	98
A. 3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	99
A. 4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	100
A. 5. M-LINES	100
A. 6. SIMULACIÓN SOLAR	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Comparación de nanoestructuras con bacterias, células y cabello -----	6
Figura 2. 2. Disminución del punto de fusión del oro con el tamaño de partícula-----	7
Figura 2. 3. Cambio en el porcentaje de átomos en la superficie con el diámetro de partícula del paladio -----	7
Figura 2. 4. Variación de la energía superficial con el área superficial. -----	8
Figura 2. 5. Sensibilización con tinte en semiconductores con band gap grande -----	10
Figura 2. 6. Eficiencia de los diversos tipos de celdas solares .-----	12
Figura 2. 7. Representación esquemática de una celda Grätzel -----	13
Figura 2. 8. Procesos de recombinación de una celda Grätzel -----	15
Figura 2. 9. Curva densidad de corriente-voltaje (J-V) característica de las DSSC -----	16
Figura 2. 10. Estructuras cristalinas del TiO ₂ (a) rutilo, (b) anatasa, (c) broquita. -----	17
Figura 2. 11. Esquema del tipo de productos obtenidos mediante el proceso Sol-Gel -----	24
Figura 2. 12. Formula estructural de las moléculas de los surfactantes no-iónicos. (a) Tritón X-100, (b) PVP, (c) Pluronic F-127 -----	29
Figura 2. 13. (a) Micelas esféricas formadas arriba de la CMC, (b) Micelas cilíndricas, (c) Micelas cilíndricas con empaquetamiento hexagonal. (d) Micelas laminares -----	30
Figura 3. 1. Diagrama general del procedimiento experimental en la obtención de fotoelectrodos de TiO ₂ -----	38
Figura 3. 2. Equipo utilizado en la elaboración de películas. (a) Dip-Coating, (b) estufa, (c) autoclave. -----	39
Figura 3. 3. a) Molécula del tinte N-719, b) Apariencia de los fotoelectrodos sensibilizados. -----	45
Figura 3. 4. Esquema del ensamblaje de las celdas solares sensibilizadas. -----	46
Figura 4. 1. Espectros IR en función de la temperatura de polvos de TiO ₂ sintetizados por el método sol-gel.-----	49
Figura 4. 2. Espectros IR de los polvos de TiO ₂ a diferentes relaciones molaresTiO ₂ :Tritón, tratados térmicamente a 500 °C por 60 minutos.-----	50
Figura 4. 3. Espectros IR de los polvos de TiO ₂ a diferentes relaciones molaresTiO ₂ :PVP, tratados térmicamente a 500 °C por 60 minutos.-----	51

Figura 4. 4. Espectros IR de los polvos de TiO ₂ a diferentes relaciones molares TiO ₂ :F-127, tratados térmicamente a 500 °C por 60 minutos.-----	52
Figura 4. 5. Espectros IR de los polvos de TiO ₂ dopados con N, Pd, Bi, Eu, Co, Li, Ag y Ni, tratados térmicamente a 500 °C por 60 minutos.-----	53
Figura 4. 6. Difractograma que revela la fase tetragonal de películas de TiO ₂ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C por 60 minutos. --	54
Figura 4. 7. Difractogramas que revelan la fase tetragonal de películas de TiO ₂ con tritón a una temperatura de 500 °C por 60 minutos.-----	56
Figura 4. 8. Difractogramas que revelan la fase tetragonal de películas de TiO ₂ con PVP a una temperatura de 500 °C por 60 minutos.-----	56
Figura 4. 9. Difractogramas que revelan la fase tetragonal de películas de TiO ₂ con Pluronic F-127 a una temperatura de 500 °C por 60 minutos. -----	57
Figura 4. 10. Difractograma que revela la fase tetragonal de películas de TiO ₂ con surfactantes y dopantes a una temperatura de 500 °C por 60 minutos. -----	58
Figura 4. 11. Imágenes MEB de películas de TiO ₂ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos. -----	60
Figura 4. 12. Imágenes MEB de películas de TiO ₂ con tritón obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos. -----	61
Figura 4. 13. Imágenes MEB de películas de TiO ₂ con PVP obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos. -----	62
Figura 4. 14. Imágenes MEB de películas de TiO ₂ con F-127 obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos. -----	63
Figura 4. 15. Imágenes MEB de películas de TiO ₂ :1Tritón:0.053Pd obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos. -	64
Figura 4. 16. Espectro EDS de la película: 1TiO ₂ :1Tritón:0.053Pd obtenida mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating, tratadas térmicamente a 500 °C por 60 minutos. -	65
Figura 4. 17. Imágenes MEB de películas de TiO ₂ :1Tritón:0.53Li obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos. -	66
Figura 4. 18. Imágenes MEB de películas de TiO ₂ :0.4PVP:0.53Li obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos. -	67

Figura 4. 19. Imágenes MEB de películas de $\text{TiO}_2:0.1\text{F-127}:0.53\text{Li}$ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 60 minutos. -	68
Figura 4. 20. Espectros UV-VIS de películas de TiO_2 en función de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. a). $400\text{ }^\circ\text{C}$, b) $450\text{ }^\circ\text{C}$, c) $500\text{ }^\circ\text{C}$.-----	69
Figura 4. 21. Ampliación de los espectros de transmitancia en la región de 320 a 350 nm. 70	
Figura 4. 22. Determinación del band gap a partir del modelo de Tauc. -----	71
Figura 4. 23. Reducción del band gap en función del tratamiento térmico.-----	71
Figura 4. 24. Espectros UV-VIS y cálculo del band gap para las películas de TiO_2 dopadas al 5 % mol. (a) N, (b) Ag, (c) Eu, (d) Bi. -----	73
Figura 4. 25. Espectros UV-VIS y cálculo del band gap para las películas de TiO_2 dopadas al 5 % mol. (a) Co, (b) Ni, (c) Li, (d) Pd. -----	74
Figura 4. 26. Espectros UV-VIS y cálculo del band gap para las películas de TiO_2 dopadas al 5 % mol con (a) Co, (b) Ni, (c) Li, (d) Pd. -----	76
Figura 4. 27. Parámetros optogeométricos las película de TiO_2 con agentes reológicos. ---	78
Figura 4. 28. Densidad y porosidad de las películas de TiO_2 con (a) Tritón, (b) PVP, (c) Pluronic F-127. -----	80
Figura 4. 29. Curva J-V de la celda con TiO_2 puro bajo luz solar simulada ($100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). -----	82
Figura 4. 30. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones tritón/ TiO_2 . a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75, d) 1.0, e) 1.25, f) eficiencia de la celda en función de la concentración de tritón. -	83
Figura 4. 31. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones PVP/ TiO_2 . a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4, e) 0.5, f) eficiencia de la celda en función de la concentración de PVP. -----	84
Figura 4. 32. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones F-127/ TiO_2 . a) 0.025, b) 0.05, c) 0.075, d) 0.1, e) 0.125, f) eficiencia de la celda en función de la concentración de F-127. -----	85
Figura 4. 33. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones. a) $1\text{TiO}_2:1\text{Tritón}:0.053\text{Pd}$, b) $1\text{TiO}_2:1\text{Tritón}:0.053\text{Li}$, c) $1\text{TiO}_2:0.4\text{PVP}:0.053\text{Li}$ -----	88
Figura A. 1. Representación de Bragg de una difracción de rayos-X. -----	99
Figura A. 2. Espectroscopia m-lines. -----	100
Figura A. 3. Simulador solar empleado en las mediciones de eficiencia fotovoltaica. ----	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2. 1. Propiedades físicas y estructurales de la anatasa y rutilo del TiO_2 -----	17
Tabla 2. 2. Ventajas y desventajas involucradas en el proceso sol-gel.-----	20
Tabla 3. 1. Relaciones molares en el sistema $Ti(OBu)_4$:Triton.-----	41
Tabla 3. 2. Relaciones molares en el sistema $Ti(OBu)_4$:PVP.-----	41
Tabla 3. 3. Relaciones molares en el sistema $Ti(OBu)_4$:Pluronic F-127.-----	41
Tabla 3. 4. Precursores de dopantes utilizados.-----	42
Tabla 3. 5. Relaciones molares de los sistemas de TiO_2 con dopantes.-----	43
Tabla 3. 6. Relaciones molares de los sistemas de TiO_2 con dopantes y surfactantes. -----	44
Tabla 4. 1. Tamaño de cristalito para los sistemas con surfactantes.-----	57
Tabla 4. 2. Tamaño de cristalito para los sistemas con surfactantes y dopantes. -----	59
Tabla 4. 3. Variación del band gap en función del dopante al 5 % mol. -----	75
Tabla 4. 4. Parámetros optogeométricos las película de TiO_2 con agentes reológicos.-----	77
Tabla 4. 5. Densidad y porosidad de las películas de TiO_2 con agentes reológicos. -----	79
Tabla 4. 6. Parámetros fotovoltaicos de las celdas armadas con fotoelectrodos que contienen Tritón, PVP y F-127 bajo luz solar $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ -----	86
Tabla 4. 7. Relación de las propiedades fotovoltaicas con las propiedades estructurales, morfológicas y de espesor. -----	86
Tabla 4. 8. Comparación de los parámetros fotovoltaicos de las celdas con bajo luz solar $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.-----	89

I. INTRODUCCIÓN

La energía juega un papel esencial en la vida social y económica de la humanidad. El funcionamiento de las sociedades depende por completo de su disponibilidad, ya que las actividades productivas y cotidianas (tales como la educación, esparcimiento, comodidad o transporte) requieren de una adecuada provisión y acceso a diversos tipos de energía. La energía en su mayoría proviene del uso de combustibles fósiles, los cuales cubren en promedio el 80% de las necesidades energéticas mundiales: cerca del 36% corresponde al petróleo, el 24% al carbón y el 20% al gas natural [1].

Sin embargo, los efectos de la producción y consumo de energía a partir de combustibles fósiles sobre el cambio climático impone la necesidad de ajustes urgentes en las formas de generación y de consumo energético. Según lo planteado por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés) [2], las actividades humanas son las principales responsables del calentamiento del planeta, hasta en un 90 por ciento, ya que al quemar combustibles fósiles se emite a la atmósfera mayoritariamente CO_2 y otros gases que atrapan el calor más rápido de lo que las plantas y los océanos pueden absorber, esto provocó que en el siglo XX la temperatura media del planeta incrementará aproximadamente $0.6\text{ }^\circ\text{C}$ y se pronostica un aumento en la temperatura de $1.5\text{ }^\circ\text{C}$ para el 2050 y de alrededor de 3 a $5.8\text{ }^\circ\text{C}$ para el año 2100.

Aunado a lo anterior, el calentamiento global ha provocado sequías prolongadas, incremento en la intensidad y frecuencia de los huracanes, cambios en los patrones de precipitación pluvial, erosión de las costas, florecimiento prematuro de plantas, enfermedades y disminución y extinción en varias especies animales.

Además, la disponibilidad limitada de los combustibles fósiles, así como también el previsible agotamiento de los yacimientos más rentables ha dado lugar al aumento de precio en especial en el caso del petróleo; por ejemplo, a principios del 2008 el precio del petróleo fue cinco veces mayor con respecto al que tenía cinco años antes [1].

Por si fuera poco, el consumo energético crece de manera continua, especialmente en los países industrializados, cuyo avance depende especialmente de la generación de energía.

En consecuencia, es evidente la necesidad de reducir el uso de combustibles fósiles y a su vez la emisión de gases efecto invernadero, para ello cubrir esa demanda con energías sostenibles debe ser una opción energética prioritaria, entendiéndose como tal a aquella que satisface las demandas actuales sin comprometer las necesidades de generaciones futuras.

Para que la energía sea sostenible se requiere que los sistemas energéticos sean confiables, seguros y resistentes ante eventos climáticos extremos, que las fuentes de energías sean limpias y de bajo impacto ambiental, que el abastecimiento de energía sea socialmente inclusivo e incorpore accesibilidad tanto física como financiera [3].

Bajo éste contexto, fuentes alternas para la producción de energía como la hidroeléctrica, eólica, biomasa, solar, geotérmica, mareomotriz, hidrogeno, si bien son energías renovables, tienen desventajas tales como altos costos de implementación, contaminación visual y problemas con aves migratorias para campos eólicos, olor para la plantas de biomasa, salmuera residual para campos geotérmicos, entre otros. Sin embargo, a pesar de estas limitaciones se están realizando grandes esfuerzos para lograr la transición de energías renovables a energía sostenibles.

La energía solar es la fuente de energía más abundante sobre la tierra. La energía solar que alcanza la superficie de la tierra en una hora es la misma cantidad de energía consumida en todas las actividades humanas durante un año. Actualmente la energía eléctrica obtenida a partir de celdas fotovoltaicas provee solo el 0.1% de la generación total de electricidad, no obstante, se estima que para el año 2050 la energía fotovoltaica contribuirá aproximadamente con el 11% de la producción total de electricidad, evitando con esto enviar a la atmosfera 2.3 gigatoneladas de emisiones de CO₂ por año [4].

De acuerdo con datos de la Asociación Europea de la Industria Fotovoltaica (EPIA por sus siglas en inglés), México es un país privilegiado en materia de energía solar al recibir promedios de radiación de 5-6 kwh·m⁻²·día⁻¹ mientras que Alemania recibe en promedio 3 y 4 kwh/m⁻²·día⁻¹, lo que permite un mayor desempeño de los equipos e instalaciones y por

tanto costos más bajos por Kwh en la generación de electricidad [5]. Además, México es el cuarto país más atractivo a nivel mundial y el primero en Latinoamérica para el desarrollo de proyectos fotovoltaicos, sin embargo, no se han desarrollado dispositivos que permitan explotar la radiación solar de manera eficiente y los costos de la energía producida a partir de la radiación solar aún son altos.

Uno de los inconvenientes que presenta la energía solar radica en el hecho de que no es explotable durante la noche y la energía eléctrica generada con celdas solares depende de variables climáticas. Por su parte, uno de los beneficios más sobresalientes que ofrecen las celdas solares es que pueden adaptarse a una determinada necesidad, es decir, pueden construirse grandes plantas para proveer energía eléctrica a ciudades, o pequeños dispositivos para abastecer automóviles y/o aparatos electrónicos diminutos. Otra ventaja, es que zonas rurales que no cuentan con red de energía eléctrica podrían auto-abastecerse directamente a partir de la energía fotovoltaica.

Existe una gran variedad de celdas solares, la elección de un determinado tipo de celda, depende principalmente de su rendimiento, tiempo de vida y costo. Otros factores fundamentales son la disponibilidad y la no toxicidad de los materiales, su fácil fabricación y lo más importante es que depende de la aplicación final a la cual estará instalada la celda.

Bajo este contexto, las celdas solares de primera generación a base de silicio cristalino dominan el mercado fotovoltaico con un 85 % [6]. La eficiencia de las celdas usando silicio monocristalino y policristalino es del 27.6% y del 20.4% respectivamente [7], el problema es que este tipo de celdas requiere una pureza elevada del silicio (~99.999%), por lo que su costo de fabricación es elevado y el costo por watt generado es alrededor de 6 dólares.

El otro 15% del mercado fotovoltaico lo ocupan las celdas solares de segunda generación a base de películas delgadas principalmente de silicio amorfo, telurio de cadmio (CdTe) y seleniuro de cobre indio galio (Cu(In,Ga)Se_2) con eficiencias del 13.4%, 19.6% y 20.4% respectivamente [7], el problema de este tipo de celdas es la escasez del indio, cadmio y telurio. El costo de producción es más bajo que el de las celdas de primera generación, de modo que el costo por watt generado es de aproximadamente 70 centavos de dólar.

La tercera generación de celdas solares consta de celdas solares multi-unión, celdas solares orgánicas y celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC por sus siglas en inglés). Las celdas solares multi-unión alcanzan una eficiencia máxima del 43.5%, no obstante su precio es el más elevado que de cualquier otro tipo de celda solar. Las celdas solares orgánicas y sensibilizadas han registrado una eficiencia máxima del 11.1% y 14.1 respectivamente [7]. Las DSSC son fabricadas a partir de materiales de bajo costo y no tóxicos: TiO_2 (muy abundante en la corteza terrestre) y tintes orgánicos, por lo que el costo por watt generado es alrededor de 50 centavos de dólar.

Las DSSC pueden ser fabricadas con una gran variedad de diseños y colores dependiendo del tinte empleado, pueden lograr altos rendimientos aunque la intensidad de la luz solar sea baja, los cambios en el ángulo de incidencia de la luz sobre la superficie de la celda tienen un mínimo efecto sobre el rendimiento y es posible usar sustratos flexibles. Estas características han llevado a las DSSC a ser usadas en aplicaciones tales como tabletas iPad [8], mochilas [9], automóviles [10], lámparas [11], entre otras.

Así entonces, en el presente trabajo se desarrolla una metodología para la obtención de fotoelectrodos de TiO_2 aplicados a celdas solares sensibilizadas empleando el método sol-gel y la técnica dip-coating controlando tamaño de partícula, morfología y fase cristalina.

La novedad del presente radica en la modificación del fotoelectrodo; en primer lugar mediante la adición de agentes reológicos los cuales modifican la viscosidad de la solución que contiene partículas de TiO_2 de la cual se parte para la obtención del fotoelectrodo y de ese modo alcanzar por lo menos 2 μm de espesor del TiO_2 . Además de aumentar el área superficial ya que estos agentes reológicos provocan la disminución del tamaño de cristalita y favorecen la generación de poros, un factor muy importante para la adsorción del tinte.

En segundo lugar la modificación del fotoelectrodo se realiza a través de la incorporación de elementos dopantes en la estructura cristalina del TiO_2 con el objeto de disminuir su ancho de banda (*band gap*), permitiendo una mayor absorción de luz en la región visible.

Los dos aspectos en conjunto se espera que permitan una mayor eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica en celdas solares sensibilizadas con tinte.

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad la creciente demanda energética así como el interés mundial en frenar el calentamiento global ha llevado a la necesidad de optimizar el uso de fuentes renovables de energía. En materia de energía solar, el uso de celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC) es una alternativa potencial ya que es posible la obtención de energía eléctrica “barata”. Es por lo que la fabricación de fotoelectrodos de TiO_2 modificados con agentes reológicos e iones dopantes instalados en celdas solares sensibilizadas y obtenidos con métodos de síntesis sencillos tal como lo es el método sol-gel junto con la técnica dip-coating es de gran importancia para el mejoramiento y la aplicación comercial de celdas solares sensibilizadas.

HIPÓTESIS

El aumento en el espesor, cambios en la morfología y aumento en la absorción de luz en la región visible de los fotoelectrodos de TiO_2 sensibilizados con un tinte (N-719) a partir de la adición de agentes reológicos (Tritón, PVP, Pluronic F-127) y iones dopantes (Nitrógeno, Plata, Europio, Bismuto, Cobalto, Níquel, Litio y Paladio) instalados en celdas solares sensibilizadas aumentarán la eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica.

OBJETIVO

Aumento de la eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica con fotoelectrodos modificados de TiO_2 en celdas solares sensibilizadas con tinte.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecimiento de un protocolo de síntesis y depósito para la elaboración de películas de TiO_2 modificadas por el método sol-gel y depositadas en sustratos de vidrio e ITO por la técnica dip-coating.
- Estudios estructurales, morfológicos, ópticos y optogeométricos de las películas de TiO_2 con y sin agentes reológicos y iones dopantes.
- Sensibilización de las películas con el tinte N-719.
- Estudio de fotoconductividad de los electrodos de TiO_2 , relacionando la eficiencia de cada uno de ellos con la estructura cristalina, morfología y respuesta óptica.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. 1. NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología es el diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, así como el entendimiento de la relación entre las propiedades físicas y la dimensión de los materiales. La nanotecnología trata con materiales o estructuras en un intervalo de 1 nm a 100 nm [12]. Un nanómetro (~10 átomos de hidrogeno o 5 átomos de silicio) es la milmillonésima parte de un metro. En la Figura 2. 1 se compara el tamaño de nanoestructuras (nanotubos de carbono, nanopartículas de plata, ADN, proteínas) con algunas cosas “pequeñas”.

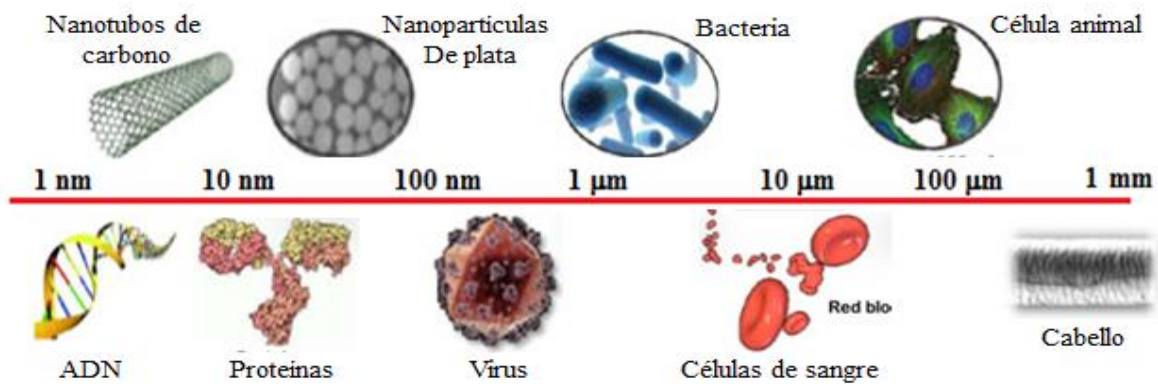


Figura 2. 1. Comparación de nanoestructuras con bacterias, células y cabello [13].

La importancia de llegar a tamaños nanométricos es que en esa escala los materiales presentan propiedades físicas diferentes a las que presentan en tamaño micro/macrocópicos. Por ejemplo, se ha demostrado que algunos cristales tienen punto de fusión bajo y un parámetro de red reducido, tal como el caso del oro que a tamaño macroscópico su punto de fusión es de ~1064 °C, mientras que a tamaños nanométricos disminuye drásticamente (Figura 2. 2) [14]. Esto se debe en principio a que el número de átomos en la superficie llega a ser una fracción grande del número total de átomos, además, la energía superficial juega un papel importante en la estabilidad térmica del material, así entonces que estructuras estables a temperatura elevada lo son a mucho más baja temperatura en tamaños nanométricos [15].

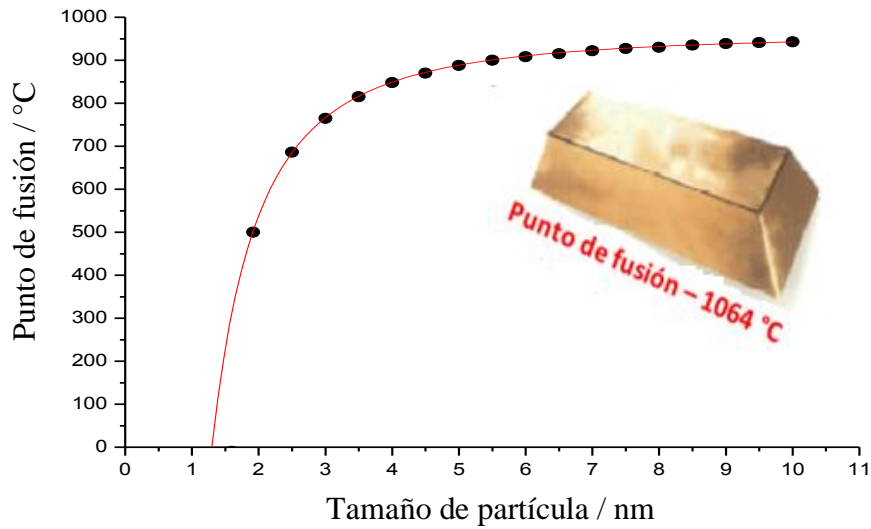


Figura 2.2. Disminución del punto de fusión del oro con el tamaño de partícula [14].

Como se mencionó anteriormente, los nanomateriales poseen una fracción grande de átomos superficiales por unidad de volumen. La relación de átomos en la superficie con respecto a los átomos interiores cambia dramáticamente si sucesivamente se divide un material macroscópico en partes pequeñas. En la Figura 2.3 se muestra que el porcentaje de átomos en la superficie cambia con el diámetro de la partícula de paladio.

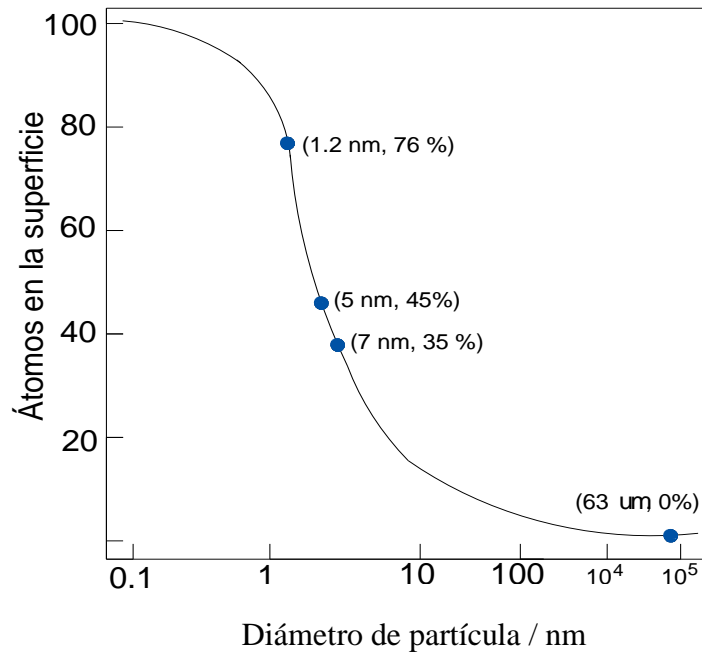


Figura 2.3. Cambio en el porcentaje de átomos en la superficie con el diámetro de partícula del paladio [15].

A su vez, la energía superficial incrementa a medida que el área superficial lo hace en materiales nanoestructurados. Este cambio de energía superficial se ejemplifica en la Figura 2.4, donde se considera que un cubo de 1 gramo de cloruro de sodio con una energía superficial de $2 \times 10^{-5} \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ es dividido en cubos cada vez más pequeños [15].

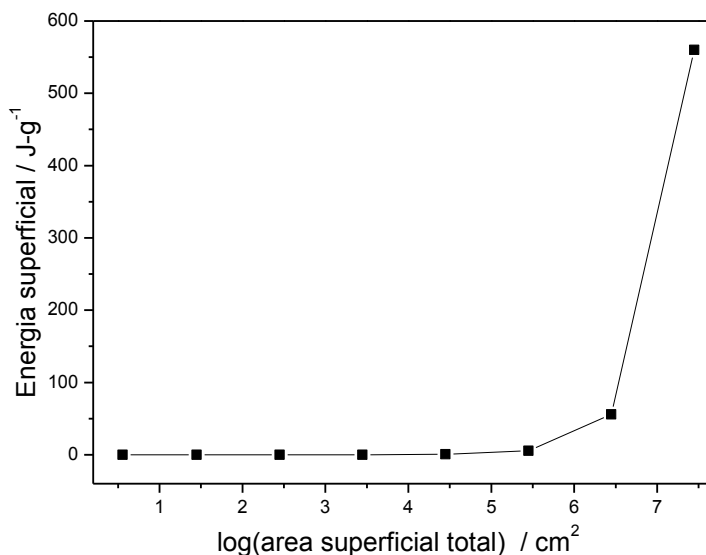


Figura 2.4. Variación de la energía superficial con el área superficial.

La síntesis y procesamiento de nanomateriales son el aspecto esencial de la nanotecnología, ya que el estudio sobre propiedades físicas nuevas y aplicación de nanomateriales son posibles únicamente cuando se obtienen materiales nanoestructurados con tamaños, morfología, estructura cristalina y composición química controlada.

Para la síntesis de nanomateriales existen dos procesos principales; el proceso *top-down* y el proceso *bottom-up*. Un ejemplo del proceso *top-down* es la molienda, mientras que la dispersión coloidal es un proceso *bottom-up* para la síntesis de nanopartículas.

El problema más grande con el proceso *top-down* son los defectos estructurales sobre la superficie, lo cual disminuye las propiedades físicas del material sintetizado. Por su parte, el proceso *bottom-up* se refiere a la síntesis de materiales desde un nivel fundamental: átomo por átomo o molécula por molécula, por lo que es posible obtener nanoestructuras con menos defectos superficiales, composiciones químicas más homogéneas y mejores ordenamientos cristalinos en comparación con el proceso *top-down* [15].

2. 2. CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON TINTE (DSSC)

2.2. 1. ANTECEDENTES

Las celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC por sus siglas en inglés: Dye Sensitized Solar Cells) son dispositivos fotoelectroquímicos que absorben la luz mediante un tinte adsorbido en la superficie de un semiconductor estable con *band gap*¹ grande resistente a la fotocorrosión [16]. La energía solar es transformada en electricidad a través de la inyección fotoinducida de un electrón desde la molécula de tinte en estado excitado hacia la banda de conducción del semiconductor. Los electrones se mueven a través del semiconductor hacia un material conductor y después hacia un contraelectrodo a través de un circuito externo. Un mediador redox contenido en un electrolito asegura la regeneración de la molécula de tinte oxidada; mientras que los electrones en el contraelectrodo se encargan de reducir los componentes oxidados del mediador redox; el proceso es cíclico [16], [17], [18], [19].

El desarrollo de celdas fotoelectroquímicas tiene sus inicios a partir del descubrimiento del efecto fotovoltaico por Edmond Becquerel en 1839, cuando se encontraba experimentando con electrodos metálicos bajo iluminación en un electrolito [20]. Pero no fue sino hasta el año de 1905 cuando Albert Einstein sentó las bases para el entendimiento del efecto fotovoltaico, al asegurar que un sólido emite electrones debido a la absorción de luz [21].

La sensibilización con tinte en semiconductores con *band gap* grande comenzó en 1873, cuando H. Vogel se dio cuenta que era posible aumentar la fotosensibilidad de emulsiones de haluros de plata de la región espectral UV y azul hasta la región verde mediante la adición de anilina como tinte usadas en fotografías [22]. En 1887 J. Moser reportó un mejoramiento de la respuesta fotoelectroquímica de un fotoelectrodo de haluro de plata sensibilizado con eritrosina [16]. Namba y Hishilke en 1964 demostraron que la fotoconductividad del óxido de zinc podía ser sensibilizada al usar tintes que habían sido usados en aplicaciones fotográficas [23]. No fue hasta 1970 cuando Hauffe y col. propusieron que el mecanismo dominante en el proceso de sensibilización era una transferencia de electrones desde un estado excitado de la molécula de tinte a la banda de conducción del semiconductor [24].

¹. Energía necesaria para que un electrón pase de un estado fundamental a un estado excitado.

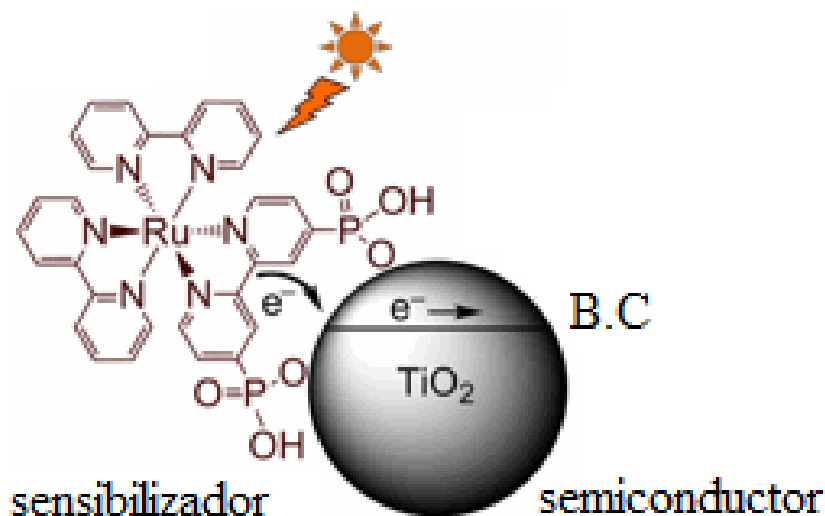


Figura 2.5. Sensibilización con tinte en semiconductores con band gap grande [25].

Por otro lado, los primeros estudios fotoelectroquímicos realizados en interfases semiconductor-electrolito, fueron reportados en 1955 por W. Brattain y C. Garrett con la medición de potenciales de electrodo en electrodos de germanio en contacto con hidróxido de potasio, cloruro de potasio y ácido clorhídrico como electrolitos bajo iluminación [26]

Más adelante, en 1966 Gerischer propuso una teoría acerca de un equilibrio entre el potencial de Fermi de los electrones en el semiconductor y el potencial redox cuando la interfase semiconductor-electrolito permanece sin iluminación; sin embargo cuando la interfase semiconductor-electrolito está bajo iluminación se genera una diferencia de potenciales electroquímicos, lo cual define el fotovoltaje generado por una celda [27].

Por su parte, uno de los principales problemas que se presentó en el desarrollo de celdas fotoelectroquímicas para la generación de electricidad fue la elección del semiconductor; ya que si bien los semiconductores con band gap pequeño son muy eficientes para la absorción de luz visible son inestables contra la fotocorrosión. El ancho del band gap es una medida de la fuerza del enlace químico [16], por lo que semiconductores estables bajo iluminación normalmente tienen un band gap grande, un borde de absorción hacia la región ultravioleta y por consecuencia son insensibles a la región visible del espectro; de allí la necesidad de usar tintes que absorban en la región visible.

Adicionalmente, los primeros estudios sobre celdas fotoelectroquímicas estuvieron basados en electrodos lisos, el problema era que la inyección de electrones era muy baja ya que sólo la primera capa del tinte adsorbido conducía a una inyección efectiva de electrones dentro del semiconductor. El mayor progreso fue en 1991 cuando O'Regan y M. Grätzel, al usar un electrodo nanoporoso de óxido de titanio en lugar de un electrodo liso, el rendimiento fotovoltaico fue mejorado obteniendo una eficiencia de conversión del 7.1% [17].

Desde entonces, las celdas Grätzel como también son llamadas, han atraído una atención considerable por presentar ventajas importantes sobre las celdas solares comerciales; por ejemplo: costo bajo de generación de electricidad, no es necesaria una pureza elevada de los materiales, proceso de fabricación simple, ligera pérdida en el rendimiento bajo luz artificial, además de que es posible usar sustratos flexibles. Estas características han llevado a las DSSC a ser usadas en variadas aplicaciones [8], [9], [10], [11].

Además, este tipo de celdas no solo tiene eficiencias altas; sino que también presentan una estabilidad alta de aproximadamente 1000 horas a 60 °C bajo iluminación continua de luz visible a $1000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ con pérdida mínima de rendimiento [28].

La eficiencia de las celdas Grätzel va en aumento, según datos del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) la eficiencia máxima registrada es del 14.1%; eficiencia que supera a la que presentan las celdas solares a base de silicio amorfo (Figura 2.6).

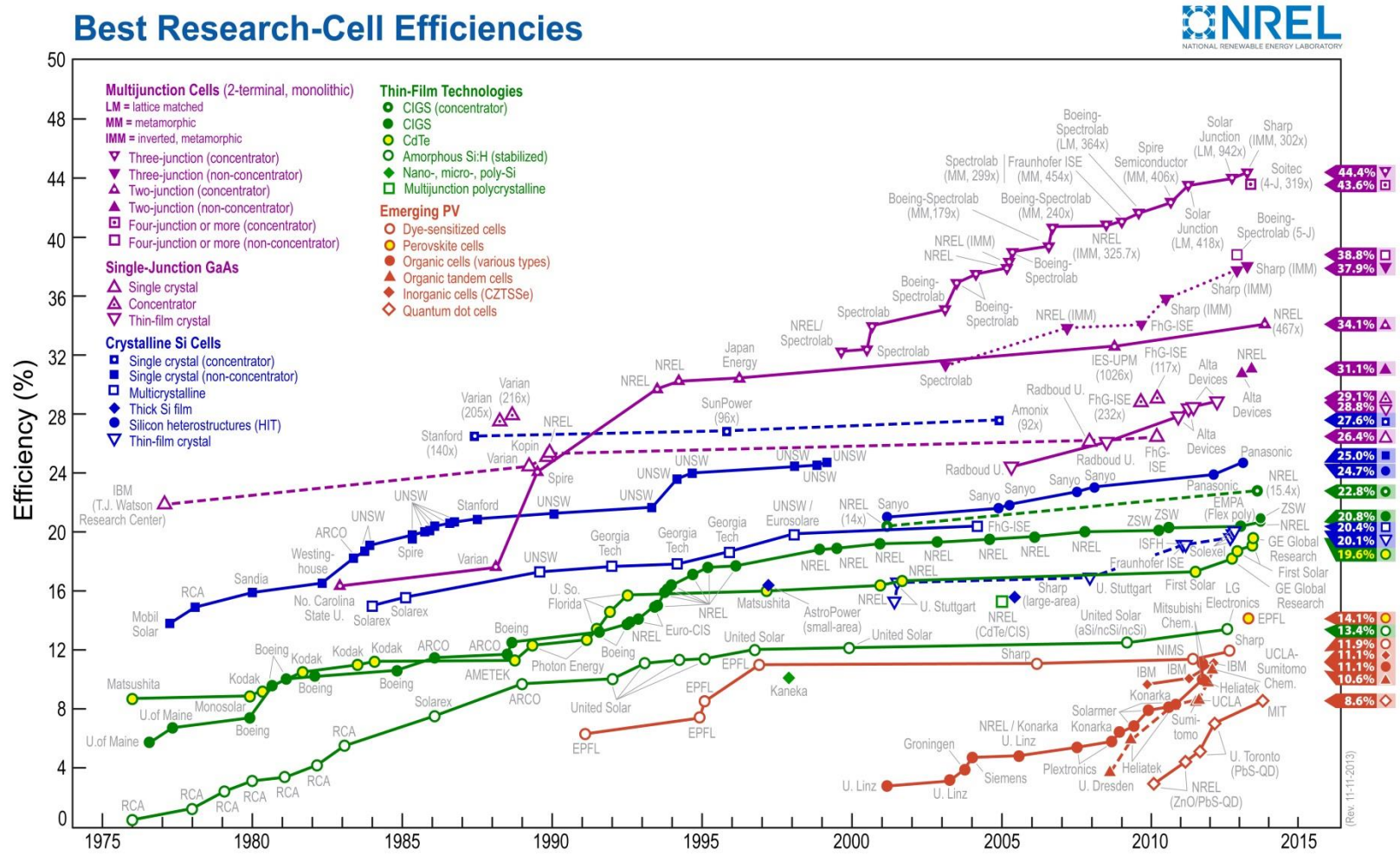


Figura 2. 6. Eficiencia de los diversos tipos de celdas solares [7].

2.2. 2. COMPONENTES Y PRINCIPIO DE OPERACIÓN EN UNA DSSC

Las celdas solares sensibilizadas con tinte se conforman de tres partes principales: un fotoelectrodo, un electrolito y un contraelectrodo.

El fotoelectrodo consta de una película nanoporosa de un semiconductor comúnmente TiO_2 sensibilizado en su superficie con una capa de tinte orgánico; en su mayoría complejos de rutenio, depositado sobre un cerámico conductor transparente; los más comunes son: óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y óxido de indio dopado con estaño (ITO). El electrolito normalmente en estado líquido, contiene un par redox yoduro/triyoduro disuelto en un solvente orgánico. El contraelectrodo normalmente está compuesto de una película de platino depositado en un vidrio conductor transparente.

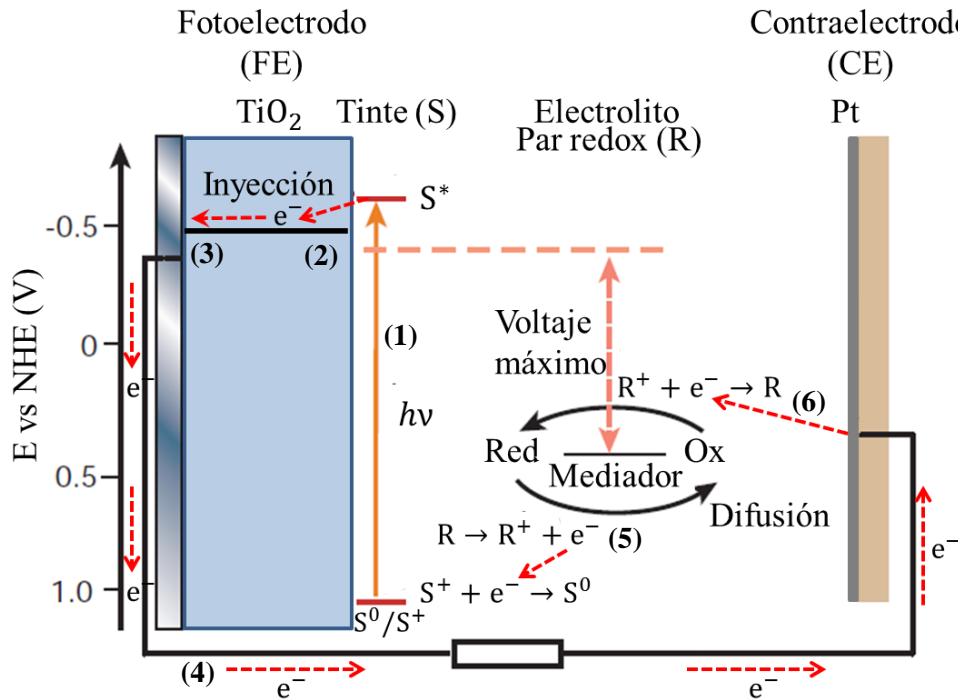


Figura 2. 7. Representación esquemática de una celda Grätzel [16].

Una celda solar sensibilizada opera de la siguiente manera (Figura 2. 7): cuando una molécula de tinte (S^0) absorbe luz incidente (ecuación 1), un electrón es promovido desde un estado fundamental hasta un estado molecular excitado. El electrón excitado (S^*) es inyectado en la banda de conducción del TiO_2 (ecuación 2), dejando a la molécula de tinte en un estado oxidado (S^+). Posteriormente, el electrón inyectado viaja por difusión a través

de la película nanoporosa hacia el sustrato conductor transparente (ecuación 3) y después es enviado por un circuito externo hacia el contraelectrodo (ecuación 4). La molécula de tinte oxidada (S^+) es reducida por la donación de un electrón del par redox que contiene el electrolito en la interfase TiO_2 -electrolito (ecuación 5). Las especies redox oxidadas son entonces regeneradas por los electrones que llegan al contraelectrodo (ecuación 6); con lo cual se completa el circuito [17], [18], [19], [16].



Sin embargo, los procesos de inyección de electrones hacia el semiconductor, así como la regeneración del tinte y del par redox compiten con reacciones de recombinación, tal y como se muestra en la Figura 2. 8. Existen principalmente dos procesos de recombinación; ambos procesos se llevan a cabo cuando un electrón inyectado en la banda de conducción del TiO_2 en lugar de difundir hacia la superficie del vidrio conductor se recombina con una molécula de tinte oxidada para regenerarla (ecuación 7) o cuando un electrón reduce a las especies redox oxidadas contenidas en el electrolito; proceso que es llevado a cabo en el fotoelectrodo (ecuación 8). Otro mecanismo no deseado es la relajación del tinte; es decir, no hay inyección de un electrón, ya que la molécula de tinte en estado excitado regresa a su estado fundamental (ecuación 9).

Estos procesos evidentemente disminuyen la eficiencia de conversión, por lo que una inyección rápida de electrones y una regeneración eficiente del tinte y del par redox son requeridas para optimizar el rendimiento de una celda solar sensibilizada.

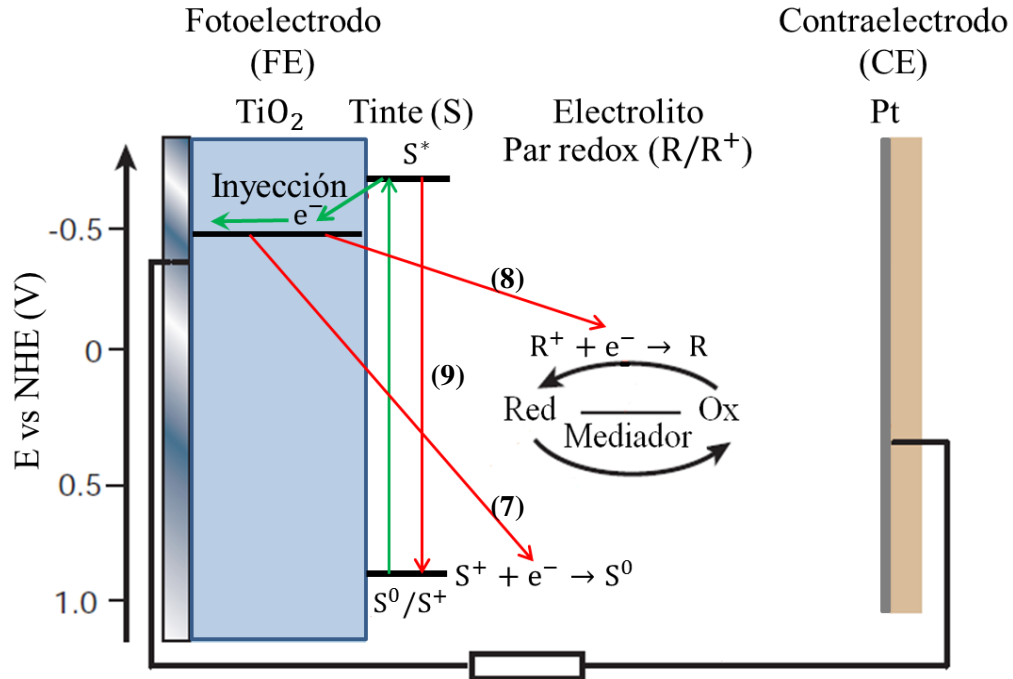


Figura 2.8. Procesos de recombinación de una celda Grätzel [16].

2.2.2. 1. EFICIENCIA DE CONVERSIÓN

La eficiencia de conversión (η) de las celdas solares sensibilizadas está determinada por la densidad de fotocorriente medida en corto circuito (J_{sc}), el fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado de la celda (FF) y la intensidad de la luz incidente (I_s)= 100 mW-cm² bajo condiciones estándar 1.5 AM [29], [30] .

$$\eta = J_{sc} \times V_{oc} \times \frac{FF}{I_s} \tag{10}$$

En la Figura 2.9 se muestra una curva voltaje-corriente característica de las celdas solares DSSC. El punto etiquetado como J_{sc} representa el caso extremo donde no hay voltaje producido entre el ánodo y el cátodo (la celda solar iluminada está en corto-circuito), mientras que el punto V_{oc} representa el caso en que no hay flujo de corriente entre el ánodo y el cátodo (la celda solar iluminada está en circuito abierto).

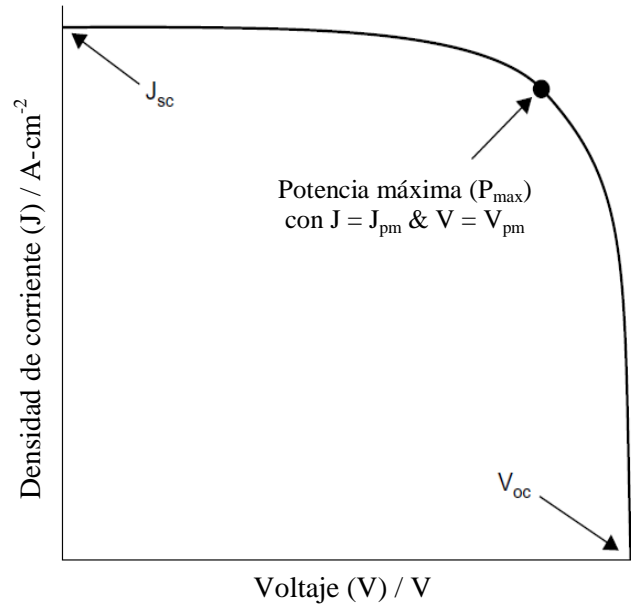


Figura 2.9. Curva densidad de corriente-voltaje (J-V) característica de las DSSC [29].

El fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}) está determinado por la diferencia de energía entre el nivel de Fermi del semiconductor bajo iluminación y el potencial de Nernts del par redox en el electrolito (Figura 2.7) [19], [16].

El factor de llenado (FF), se define como la relación de la potencia máxima (P_{max}) obtenida con el dispositivo y la potencia máxima teórica P_{th} :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{th}} = \frac{J_{pm} \times V_{pm}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (11)$$

Por definición el factor de llenado tiene valores de entre 0 y 1 y representa una medida de que tan rectangular es una curva J-V, reflejando las pérdidas eléctricas y electroquímicas que ocurren durante la operación de las DSSC.

2. 3. MATRIZ DE ESTUDIO (TiO₂)

El óxido de titanio o titania, se presenta en tres estructuras cristalinas diferentes: anatasa, rutilo y broquita. En estas estructuras los átomos de titanio (Ti⁴⁺) están coordinados con 6 átomos de oxígeno (O²⁻) formando un octaedro de TiO₆ (Figura 2. 10) [31]. Tanto la anatasa como el rutilo son estructuras cristalinas tetragonales mientras que la fase broquita presenta una estructura cristalina ortorrómbica. Las fases anatasa y broquita son estables a temperaturas de entre 300-600 °C y la transición a la fase rutilo se da a partir de los 600 °C [32]. La anatasa y rutilo tienen un band gap de 3.2 eV y 3.0 respectivamente que corresponde a la región de 390-415 nm [33]. Las principales propiedades físicas de la fase anatasa y rutilo son presentadas en la Tabla 2. 1, ya que estas fases son más fácil de sintetizar y su estudio ha sido mayor en comparación con la fase broquita [34], [35].

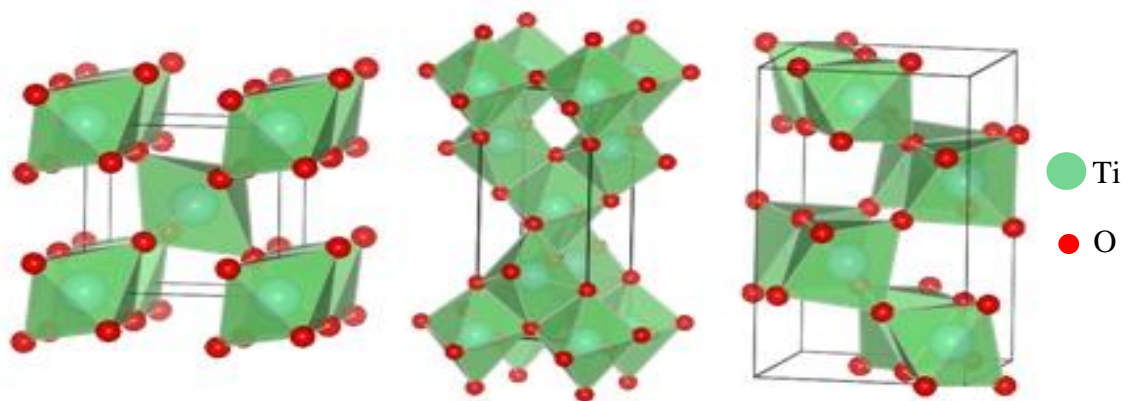


Figura 2. 10. Estructuras cristalinas del TiO₂ (a) rutilo, (b) anatasa, (c) broquita.

Tabla 2. 1. Propiedades físicas y estructurales de la anatasa y rutilo del TiO₂ [31].

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	79.88	79.88
Punto de fusión (°C)	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2500-3000	2500-3000
Absorción de luz (nm)	<390	<415
Band gap	3.2 eV	3.0 eV
Índice de refracción	2.55	2.75
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Parámetro de red (Å)	a = b = 3.78 c = 9.52	a = b = 4.59 c = 2.96
Longitud del enlace Ti-O (Å)	1.94 (4) 1.97 (2)	1.95 (4) 1.98

La titania es un material usado como pigmento blanco en la industria de la pintura, eliminación de bacterias [36], [37], detectores UV [38], celdas de combustible [39], así como en vidrios y en construcciones debido a sus propiedades súper hidrofílicas [40]. Sin embargo, las principales aplicaciones del TiO_2 son en el área de fotocatalisis por su fotoactividad alta y en conversión fotovoltaica, al ser usado como principal semiconductor en celdas solares sensibilizadas debido a su bajo costo de producción, baja toxicidad, resistencia a la fotocorrosión y buena estabilidad química y térmica, lo cual ha dado como resultado clasificar las aplicaciones del TiO_2 en dos categorías principales: ambiental y energía; siendo la fase anatasa la estructura principal usada en dichas aplicaciones ya que muestra una mayor actividad fotocatalítica y fotovoltaica [41].

Las propiedades del TiO_2 tales como su fase cristalina, cristalinidad, área superficial, porosidad, y morfología varían dependiendo del método empleado para su síntesis. La titania ha sido sintetizada por los métodos: hidrotérmal [42], solvotérmal [43], reacciones en estado sólido [44] [45], sol gel [40], [46], [47], [48], entre otros. Entre los diferentes métodos de síntesis de TiO_2 , el método sol-gel ha atraído mucha atención, debido a que se obtienen purzas altas y homogeneidad de los materiales sintetizados, es posible realizar dopajes homogéneos y se emplean temperaturas bajas de procesamiento en comparación con los métodos convencionales. En la siguiente sección se presenta el estado del arte, ventajas y desventajas, así como todas las etapas involucradas en la síntesis de materiales por el proceso sol gel.

2. 4. METODO SOL-GEL

El interés en el proceso sol-gel para la síntesis de materiales inorgánicos cerámicos y vidrios comenzó a mediados del siglo XIX con el estudio de geles de sílice elaborados por Ebelman y Graham [49]. Estos investigadores observaron que la hidrólisis del tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, bajo condiciones acidas producían geles de SiO_2 .

Roy y colaboradores se dieron cuenta del potencial del método sol-gel para lograr niveles altos de homogeneidad química en geles coloidales y a mediados del siglo XX sintetizaron un gran número de óxidos de Al, Si, Ti, Zr, etc, mismos que no era posible obtener mediante métodos tradicionales [49].

Stober y col. encontraron que al usar amoníaco como catalizador en la hidrólisis del TEOS era posible controlar tanto la morfología (esférica) y el tamaño de las partículas de sílice [49]. El tamaño final de las partículas de sílice esféricas estuvo en función de la concentración inicial de agua y amoníaco, el tipo de alcóxido de silicio y la temperatura de reacción [49].

Overbeek y Sugimoto mostraron que la nucleación de partículas en un periodo corto de tiempo, seguido por el crecimiento sin pasar por el punto de supersaturación era posible obtener partículas de óxidos monodispersas [49].

H. Dislich preparó lentes de borosilicatos a partir del calentamiento de un alcóxido metálico derivado de polvos a temperaturas tan bajas como 650 °C. Mazdiyasni y col. mostraron que algunos cerámicos ferroeléctricos pueden obtenerse a temperaturas tan bajas como 900 °C cuando se utilizan soluciones de alcóxidos metálicos.

S. Klister obtuvo aerogeles a través del método sol-gel al remplazar el líquido de un gel por aire mediante un secado supercrítico en geles de sílice; lo cual despertó un gran interés práctico tecnológico, debido a que las propiedades de estos materiales son transparentes, de baja densidad y muy porosos, los cuales podían ser usados como substratos catalíticos y filtros [50].

El método sol-gel ha sido empleado para sintetizar óxidos, así como no-óxidos. Bajo éste concepto, Matijevic y col. [49], produjeron una gran cantidad de polvos con tamaño de partícula y morfología controlada por ejemplo óxidos (TiO_2 , $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , BaTiO_3 , CeO_2), hidróxidos (AlOOH , FeOOH , Cr(OH)_3), carbonatos (Cd(OH)CO_3 , $\text{Ce}_2\text{O(CO}_3)_2$), sulfuros (CdS , ZnS), metales (Fe (III) , Ni , Co), varias mezclas de fases o compósitos (ferritas de Ni , Co , Sr), sulfuros (Zn , CdS), (Pb , CdS) y partículas cubiertas (Fe_3O_4 con Al(OH)_3 o Cr(OH)_3) Además existe un gran interés por sintetizar materiales macroporosos y mesoporosos con tamaños de poro bien controlado.

Desde entonces el método sol-gel ha atraído mucha atención para la preparación de materiales inorgánicos, debido a purzas alta, homogeneidad, y temperaturas bajas de procesamiento en comparación con los métodos convencionales (fundición y calcinación);

los cuales presentan limitaciones en tamaño de partícula y homogeneidad ya que al usar temperaturas altas se favorece la aglomeración [49]. También, se tiene interés en controlar la superficie y la interfase de los materiales durante las primeras etapas de producción.

Adicionalmente, la posibilidad de obtener materiales con forma específica directamente de una solución es otra de las tantas motivaciones que se tienen para el uso del método sol-gel. El ejemplo principal son películas delgadas o recubrimientos, tales como recubrimientos antireflectantes de óxido de indio y estaño (ITO) aplicadas en ventanas de vidrio para mejorar las características de aislamiento [49], así como películas de TiO_2 para aplicaciones en fotocatalisis y fotovoltaicas. En Tabla 2. 2 se presentan las ventajas y desventajas del método sol-gel.

Tabla 2. 2. Ventajas y desventajas involucradas en el proceso sol-gel.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Mejor homogeneidad de los productos en comparación con los métodos tradicionales	Alto costo de los precursores
Pureza alta de los productos obtenidos	Procesos largos de síntesis
Temperaturas bajas de preparación	Presencia de poros residuales
Formas deseadas	Presencia de grupos hidroxilo
Posibilidad de dopaje controlado y homogéneo	

2.4. 1. PRINCIPIO DE OPERACIÓN DEL PROCESO SOL-GEL

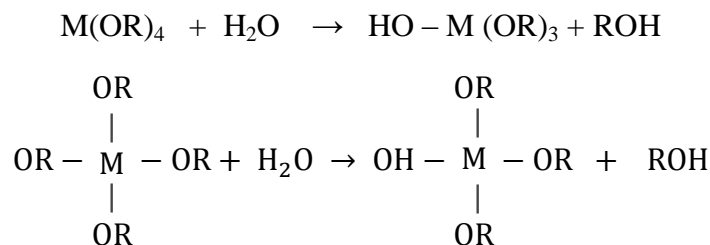
En términos generales, el método sol-gel es usado para la preparación de materiales cerámicos y vidrios a partir de las etapas de preparación de un sol, gelación del sol y eliminación de solventes. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Un coloide es una partícula sólida con diámetro de 1-100 nm; en esta escala la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones entre coloides son dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales [51].

Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es más grande que un micrómetro. El gel es muy diferente del óxido a obtener, debido a la abundancia de grupos hidroxilo y orgánicos en y sobre la superficie sólida. De acuerdo a Flory [51], el término gel abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden clasificarse en cuatro categorías:

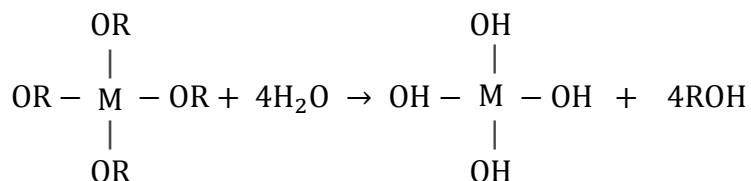
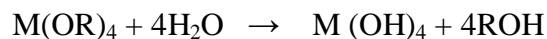
1. Estructuras laminares bien ordenadas.
2. Redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas.
3. Redes poliméricas desordenadas formadas a través de agregaciones físicas.
4. Estructuras desordenadas particulares.

En el método sol-gel existen etapas principales: hidrólisis del precursor, condensación, gelación, envejecimiento, secado, y densificación (Figura 2. 11) [52]. Mayoritariamente, los precursores pueden ser alcóxidos metálicos o sales metálicas [52]. Los alcóxidos metálicos ($M(OR)_4$) son compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligando orgánico anclado al átomo metálico. Los precursores alcóxidos tienen un grupo alcoxi, es decir un ligando formado a partir de la remoción del protón en el ion OH de un alcohol; por ejemplo: metoxi (OCH_3), etoxi (OCH_2CH_3), butoxi ($O(CH_2)_3CH_3$).

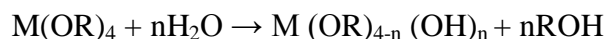
HIDRÓLISIS. El mayor uso de precursores alcóxidos tiene que ver con su fácil reacción con el agua. A dicha reacción se le conoce como hidrólisis, ya que un ion hidroxilo es anclado al átomo metálico:



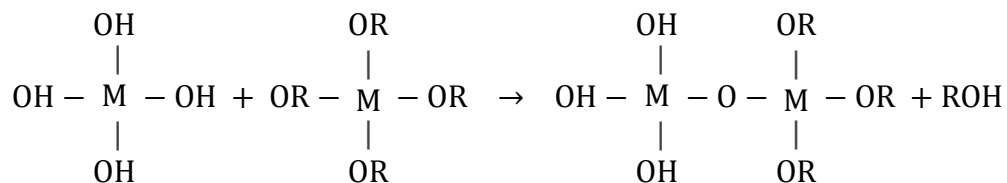
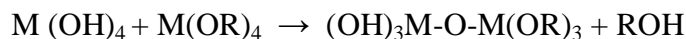
Donde M es el átomo metálico, R representa un ligando (metil, CH_3 ; etil, C_2H_5 , propil, C_3H_7 , etc), OR significa que es un grupo alcoxi y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua agregada, la hidrólisis puede ser completa mediante el remplazo de todos los grupos OR por grupos OH:



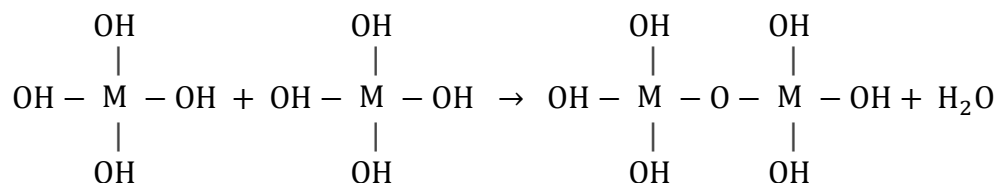
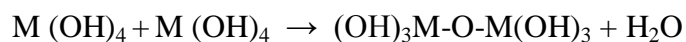
Muy a menudo esto nunca ocurre, es más común que el precursor sólo sea parcialmente hidrolizado:



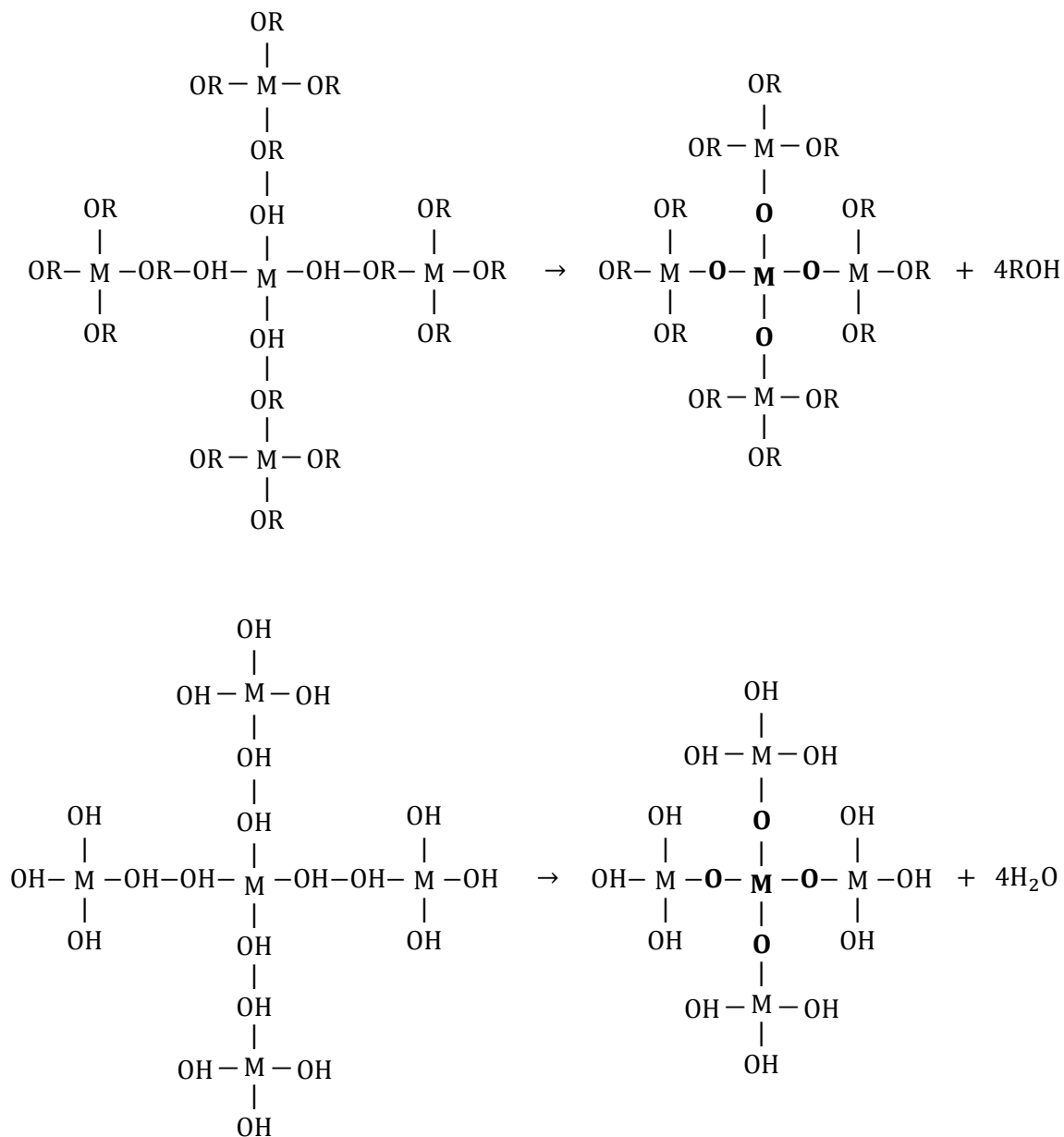
CONDENSACIÓN. Una vez que comienzan a aparecer los ligandos hidroxilo, se inician las reacciones de condensación. Prioritariamente pueden llevarse a cabo dos tipos de reacciones para la formación de enlaces M-O-M. La primera es cuando ligandos hidroxilo reaccionan con el precursor, promoviéndose la eliminación de moléculas de alcohol; la reacción recibe el nombre de alcoxolación:



La segunda reacción de condensación se presenta cuando dos ligandos hidroxilo reaccionan para formar una molécula de agua:



GELIFICACIÓN. Con el tiempo, las partículas coloidales forman una red tridimensional, llevando a cabo la formación de moléculas cada vez más grandes mediante procesos de polimerización:



En la etapa de gelificación, además de que continúan las reacciones de policondensación, la viscosidad incrementa en gran medida, obteniéndose un material que adopta la forma del recipiente o molde que lo contiene.

ENVEJECIMIENTO. A esta etapa también se le conoce como sinéresis, e involucra mantener el gel por un periodo de tiempo; de horas a días, completamente inmerso en líquido. Durante el envejecimiento, la policondensación continúa, se ve una disminución de la porosidad y se ve un incremento en la resistencia del gel. Mientras más tiempo esté el gel en esta etapa habrá una mayor resistencia a la fractura durante el secado.

SECADO. Durante el secado, la fase líquida fisisorbida es removida de la red tridimensional interconectada. Si el líquido es principalmente agua entonces el producto seco se conoce como xerogel, si el líquido es a base de alcohol, el producto se denomina alcogel, Un gel seco se obtiene a temperaturas de entre 100 y 180 °C.

DENSIFICACIÓN. Un gel seco todavía contiene una gran concentración de grupos hidroxilos quimisorbidos en la superficie de los poros. Un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura entre 500-800 °C desorbe los grupos hidroxilo. No obstante, la temperatura para la obtención de la fase cristalina es diferente en la mayoría de materiales cristalinos. El tratamiento térmico de un gel a elevada temperatura reduce substancialmente el número de poros y su conectividad debido a la sinterización de la fase viscosa. La densidad de las partículas incrementa y la fracción de volumen de poros disminuye.

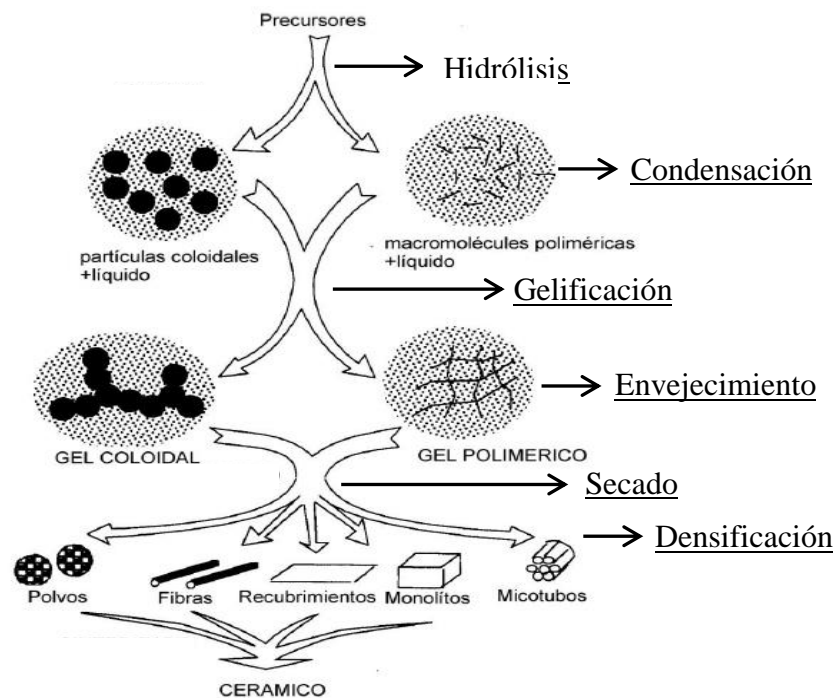


Figura 2. 11. Esquema del tipo de productos obtenidos mediante el proceso Sol-Gel [62].

2. 5. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE TiO_2

Para aplicaciones ambientales y de energía se tiene un mejor manejo del TiO_2 en forma de películas que con polvos de TiO_2 y ya que este proyecto se enfoca en la elaboración de fotoelectrodos de TiO_2 para su aplicación en celdas solares sensibilizadas, a continuación se enlistan algunas de las características importantes que deben cumplir [53]:

- Interconexión y continuidad entre las partículas de titania a fin de evitar acumulación de portadores de carga, logrando un eficiente flujo de electrones y finalmente asegurando una generación de corriente hacia el contraelectrodo.
- Estructura sólida de la película (sin grietas, u otros defectos superficiales) resultando en una rápida y alta eficiencia de transferencia de carga interfacial.
- Estructura porosa, permitiendo extender la interacción del electrolito con las moléculas del tinte usado para la sensibilización del fotoelectrodo de titania.

El método de preparación de películas tiene un gran efecto sobre las propiedades físicas y estructurales de la titania y por supuesto en su aplicación final. El método más usado para la elaboración de películas de TiO_2 es a través de la preparación de una pasta de polvo de TiO_2 comercial (Degusa P25) con aditivos orgánicos para fomentar la porosidad, seguido de la deposición de la pasta por la técnica doctor-blade sobre un vidrio conductor transparente; una temperatura de sinterización de $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ - $500\text{ }^\circ\text{C}$ es requerida para remover las especies orgánicas. El espesor que se obtiene de las películas de TiO_2 mesoporosas usando este método va de los $2\text{ }\mu\text{m}$ a los $20\text{ }\mu\text{m}$.

N.N. Dinh y col. [54], realizaron películas delgadas de TiO_2 con la técnica de doctor-blade. Prepararon una solución coloidal con 5% en peso de nanopartículas de TiO_2 de $\sim 15\text{ nm}$ de tamaño en agua junto con un surfactante, la solución fue depositada en un vidrio de FTO y finalmente realizaron un tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. El espesor de la película fue de $\sim 500\text{ nm}$ a 700 nm .

Otras técnicas de deposición de películas de TiO_2 son: sputtering, deposición en vapor químico, spin coating, entre otras. El problema de estas técnicas radica en que el espesor de la película difícilmente supera $1\text{ }\mu\text{m}$, además que resulta difícil obtener películas porosas.

W.J. Yang y col. [55], elaboraron películas de TiO_2 en sustratos de vidrio por sputtering magnetrón dc en una atmósfera de Ar, utilizando un target de TiO_2 a una presión base de 6.0×10^{-4} Pa. La metodología empleada se basó en la variación de la potencia: 90 W, 120 W y 150 W, la temperatura del sustrato: 300 °C, 400 °C y 500 °C y el tiempo de deposición: 60, 120 y 180 min. Una temperatura alta resulta en una buena cristalinidad, mientras que una baja temperatura conduce a una estructura de TiO_2 amorfa. A 90 W, 500 °C y 180 minutos de deposición se encontraron las mejores condiciones para obtener películas altamente cristalinas con una combinación de fases anatasa y rutilo, bajo esas mismas condiciones el tamaño de cristalita fue de ~60-80 nm y un espesor de 437.4 nm

M. Kitano y col. [56], prepararon películas de TiO_2 por sputtering magnetrón de radio frecuencia (RF-MS). El target empleado fue de TiO_2 , el gas de la cámara fue Ar y la presión base de 6.0×10^{-4} Pa. Las películas fueron depositadas en sustratos de Ti a una temperatura de 200 °C y 600 °C y una potencia de 300 W. Con el objeto de aumentar el área superficial de las películas, fueron introducidas en una solución de HF. Reportan un área superficial de $379 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ y $559 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ antes y después del tratamiento en HF respectivamente. La rugosidad incremento debido al ataque sobre la superficie del TiO_2 .

P. Piszczek y col. [57], realizaron películas delgadas de TiO_2 por la técnica de deposición en vapor químico (CVD). Como precursor usaron hexanuclear μ -oxo de titanio, la temperatura de deposición se situó entre 420 °C y 580 °C. Observaron que arriba de 440 °C hay una transición de la fase anatasa a la fase rutilo, teniendo a esta temperatura una combinación de las dos fases y un incremento en la densidad.

B.H. Kim y col. [58], sintetizaron películas delgadas densas de TiO_2 por la técnica de deposición en vapor químico (CVD) sobre sustratos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001). El precursor fue tetraetil ortotitanato y la temperatura de deposición fue a 300, 400, 500 y 600 °C. La presión en la cámara se mantuvo a 1 atm con flujo de N_2 y O_2 . Encontraron que a partir de 400 °C se obtiene la fase cristalina anatasa con una orientación preferencial en el plano (112), para las películas a 500 y 600 °C la orientación del plano incrementó. El tamaño de grano se situó en 80-90 nm y el espesor de las películas fue menor de 500 nm.

H. Lee y col. [59], realizaron películas de TiO_2 a través del proceso CVD usando como precursor tetra isopropóxido de titanio. La temperatura empleada para los depósitos fue de $900\text{ }^\circ\text{C}$ con una mezcla de Ar y N_2 . Los depósitos se realizaron en vidrio y el tiempo de deposición fue variado de 10, 30, 60 y 120 minutos. El tamaño de cristalita se situó entre 20-30 nm y el área superficial de la película depositada por 60 minutos fue de $2.7\text{ m}^2\text{g}^{-1}$

Una alternativa es la elaboración de películas de TiO_2 a través del método sol-gel y la técnica dip-coating ya que la formación de la fase cristalina y su adhesión en un sustrato se lleva a cabo en un solo paso, se requieren temperaturas bajas de procesamiento, es posible hacer depósitos en sustratos de cualquier forma y a bajo costo (ver sección 2. 4).

A. Eshaghi y col. [40], realizaron películas delgadas de TiO_2 por el método sol-gel y la técnica dip-coating. El sol fue obtenido a partir de la hidrólisis y condensación del precursor tetrabutil ortotitanato. Posteriormente, sustratos de vidrio fueron inmersos y extraídos del sol para la obtención de películas, mismas que fueron secadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Por último, se realizaron tratamientos térmicos a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas para inducir la cristalización del TiO_2 ; el proceso de inmersión-extracción fue repetido 2 veces. De acuerdo a estudios por espectroscopia de infrarrojo, se observaron los enlaces vibracionales Ti-O característicos de la presencia de la matriz de TiO_2 , así como también la presencia de enlaces OH fisisorbidos y quimisorbidos. Por DRX se determinó una fase cristalina anatasa con tamaños de cristalita de $\sim 17\text{ nm}$.

E. Haimi y col. [46], realizaron películas de TiO_2 con estructura anatasa por el método sol gel. El sol fue obtenido a partir de la hidrólisis de butóxido de titanio en 1-butanol como solvente. Debido a que la estabilidad de los soles usando alcóxidos de titanio es muy difícil, ellos no usaron agua. La película fue depositada en un sustrato de silicio por la técnica dip coating. La formación del xerogel se llevó a cabo a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas; un tratamiento posterior se realizó a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas y finalmente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. Reportan un tamaño de cristalita de $\sim 30\text{ nm}$ y un espesor de película de $\sim 100\text{ nm}$.

A. Ranjitha y col. [47], elaboraron películas de TiO_2 por el método sol gel y la técnica dip-coating. Para la formación del sol usaron como precursor tetra isopropóxido de titanio. Las películas fueron depositadas en sustratos de vidrio y después secadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 30

minutos, posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 300 °C, 400 °C y 500 °C por una hora. A 300 °C obtuvieron películas amorfas, mientras que a 500 °C las películas fueron cristalinas en la fase anatasa con un tamaño de cristalita de ~18-26 nm.

M. S. Ghamsari y col. [48] sintetizaron películas de TiO₂ por sol gel y dip coating. La hidrólisis del precursor isopropóxido de titanio se llevó a cabo en etanol. Las películas fueron depositadas en sustratos de vidrio. Para la formación de la estructura cristalina anatasa, se realizó un tratamiento térmico a 500 °C con una rampa de 2 °Cmin⁻¹. Reportan un espesor de película de ~250 nm con un tamaño de cristalita de ~35 nm.

2.5. 1. PELÍCULAS DE TIO₂ POR SOL-GEL EN PRESENCIA DE AGENTES REOLÓGICOS

En el método sol-gel para incrementar el espesor, la porosidad y obtener tamaños aún más pequeños de partícula en la deposición de películas, lo que se hace es agregar agentes reológicos que influyen en las reacciones de hidrólisis y condensación. Una gran área superficial puede ser el factor determinante para aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica.

Los agentes reológicos son surfactantes, es decir moléculas orgánicas compuestas por 2 partes con diferente polaridad. Una parte es una cadena de hidrocarburos, no polar y por lo tanto hidrofóbica, mientras que la otra parte es polar e hidrofílica. Los surfactantes que se estudian en este trabajo: Tritón X-100, PVP y Pluronic F-127 son surfactantes no-iónicos y por lo tanto cuando son disueltos en un solvente no presentan carga eléctrica. En la Figura 2. 12 (a) se presenta la fórmula estructural de la molécula del surfactante tritón X-100 (C₃₃H₆₀O_{10.5}), en donde n, es el número de unidades oxietileno igual a 9.5. La parte hidrofílica corresponde al grupo polar oxietileno, mientras que la parte hidrofóbica corresponde a la cadena de hidrocarburos. En la Figura 2. 12 (b) se muestra la fórmula molecular de la PVP. En la Figura 2. 12 (c) se muestra la formula molecular del surfactante pluronic F-127, el cual consiste de dos partes: un grupo oxietileno (parte hidrofílica) y un grupo oxipropileno (parte hidrofóbica), es por eso que también recibe el nombre de surfactante co-polimérico.

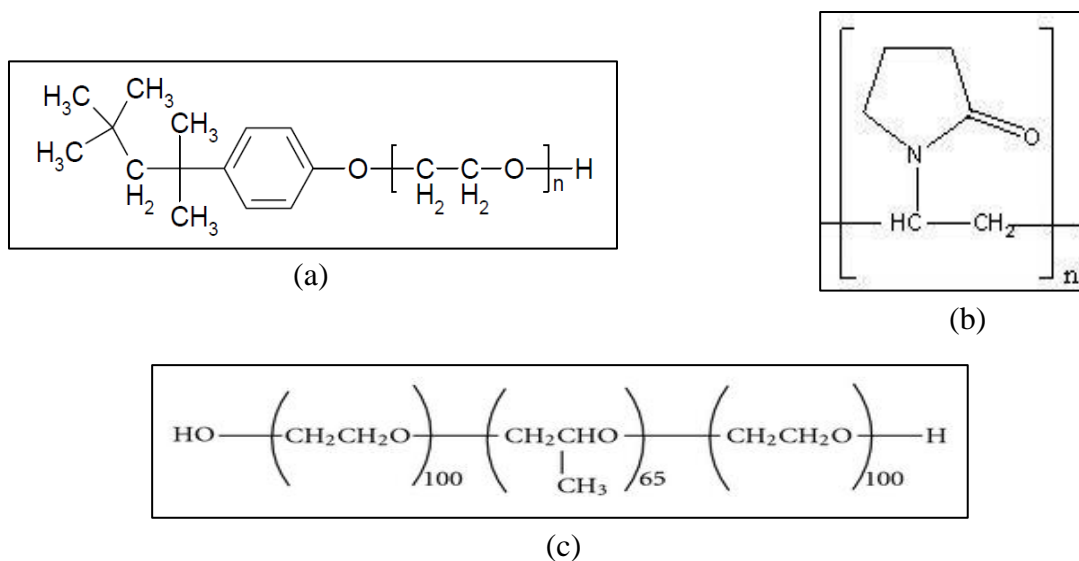


Figura 2. 12. Formula estructural de las moléculas de los surfactantes no-iónicos. (a) Tritón X-100, (b) PVP, (c) Pluronic F-127 [60].

Cuando los agentes reológicos son disueltos en un solvente hay un ordenamiento de sus moléculas en la superficie de la solución (parte hidrofóbica) y dentro de la solución acuosa (parte hidrofílica), considerando que es un solvente polar. Sin embargo, si se incrementa la concentración del reológico se llega a un punto de concentración crítica llamado concentración micelar crítica (CMC), arriba de esta concentración crítica hay una segregación de fase en forma de agregados coloidales (micelas). Las micelas iniciales son esféricas e individualmente dispersadas en la solución, pero a medida que incrementa la concentración del reológico hay transformaciones a formas cilíndricas, cilíndricas con empaquetamiento hexagonal, laminares y finalmente micelas inversas (Figura 2. 13).

Normalmente, las micelas se usan como “plantillas” en la síntesis de materiales mesoporosos a través del proceso sol-gel. El método consiste en llevar a cabo la hidrólisis del precursor en solventes polares e inmediatamente disolver algún agente reológico con una concentración que exceda la concentración micelar crítica. Por lo tanto las reacciones de hidrólisis y condensación continuarán alrededor de las micelas formadas. Finalmente, en la etapa de calcinación los agentes reológicos son removidos dejando mesoporos en el material sintetizado.

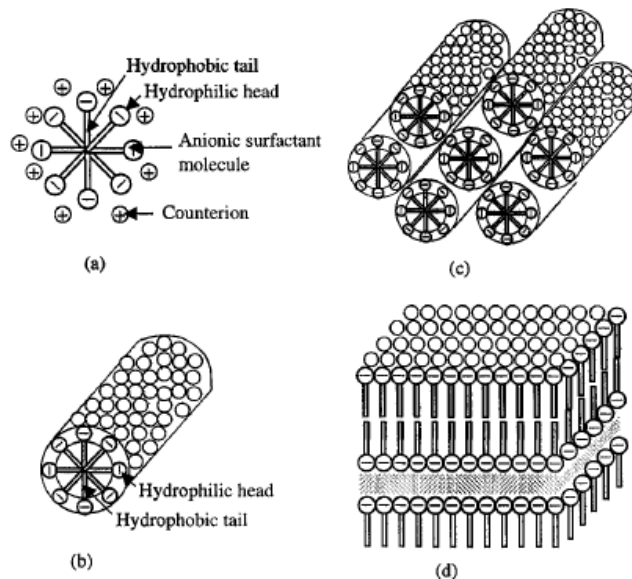


Figura 2. 13. (a) Micelas esféricas formadas arriba de la CMC, (b) Micelas cilíndricas, (c) Micelas cilíndricas con empaquetamiento hexagonal. (d) Micelas laminares [15].

Adicionalmente, los agentes reológicos incrementan la viscosidad de la solución a la cual son agregados, por lo tanto al realizar películas por la técnica dip-coating es posible obtener espesores más grandes en comparación con las películas en las cuales no son agregados. Sin embargo, la presencia de agentes reológicos en el proceso sol-gel podría complicar la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, por lo que su influencia en la formación de materiales mesoporosos debe ser considerada cuidadosamente.

B. Guo y col. [61], realizaron películas porosas de TiO_2 con estructura anatasa a partir del método sol-gel. El precursor usado para la formación del sol fue tetra isopropóxido de titanio y el agente generador de poros fue PEG con diferentes pesos moleculares; 200, 600, 1000, 2000 y 6000. Las películas fueron depositadas por la técnica de spin-coating, posterior al depósito fueron secadas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y después calcinadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. Observaron que a medida que incrementa el peso molecular del surfactante PEG la superficie de la película es más rugosa y menos densa, además de que el tamaño de los poros incrementa y el tamaño de cristalita disminuye; $\sim 14\text{ nm}$ para las películas sin surfactante, 12.1 nm y 11.7 nm al usar PEG con un peso molecular de 600 y 6000 respectivamente. El área superficial fue de $7.5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ sin PEG y de $19.24\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con PEG de peso molecular 6000.

Urh Cernigoj y col [62], realizaron películas de TiO_2 a partir del precursor isopropóxido de titanio por el método sol-gel y la técnica dip-coating, con y sin surfactantes no-iónicos (Brij 56, Tritón X-100 y Pluronic F-127). A partir de los soles de titania/pluronic se obtuvieron películas libres de fracturas y transparentes de TiO_2 en la fase anatasa con espesores de hasta 300 nm por cada depósito después de tratarlas térmicamente a 500 °C. Proponen que la presencia de un surfactante en el sol retarda la cristalización de las películas de la fase anatasa de TiO_2 , provocando que el tamaño de cristalita sea más pequeño; (~10 nm con pluronic, 11 nm con Brij y 18 nm sin surfactante) y por lo tanto una mayor área superficial.

E.C. Muniz y col [63], realizaron películas mesoporosas de TiO_2 mediante el empleo de una combinación de los métodos sol-gel e hidrotermal. La hidrólisis y condensación del precursor isopropóxido de titanio se realizó en presencia del surfactante Tritón X-100. Después de la etapa de condensación, el gel obtenido fue transferido a una autoclave para darle un tratamiento hidrotermal a 200 °C por 15 horas, con lo cual obtuvieron partículas de TiO_2 en la fase anatasa y con tamaños de entre 15-20 nm. Reportan un área específica alta de $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, atribuido al uso de tritón X-100. Las partículas obtenidas fueron depositadas en FTO por la técnica de screen-printing, a una temperatura de 450 °C por 20 min. El espesor de la película fue de 10 μm , libre de fracturas y de aglomeración.

O. Solcová y col [60], realizaron películas delgadas de TiO_2 a través de los métodos sol-gel y la técnica dip-coating. La hidrólisis del precursor isopropóxido se llevó a cabo en presencia de un surfactante con unidades oxietileno diferentes (tritón X-15, X-45, X-100, X-102 y X-114). Con los soles obtenidos se realizaron los depósitos en sustratos de vidrio, los compuestos orgánicos fueron removidos mediante calcinación, extracción supercrítica con CO_2 y extracción subcrítica con H_2O y CH_3OH . Posterior a la extracción de solventes se realizaron tratamientos térmicos a 400 °C por 4 horas, obteniendo la fase cristalina anatasa; el proceso se repitió 3 veces. El tamaño de cristalita con tritón X-114, X-102 y X-100 fue de 6-10 nm, mientras que con tritón X-15 y X-45 no se obtuvo la fase cristalina. Observaron que mientras más unidades oxietileno estén presentes en el tritón X el área superficial es mayor ($80.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para tritón X-114). Además, bajo las condiciones de extracción supercríticas y subcríticas de las especies orgánicas el área superficial se incrementó en un factor de 4, en comparación con las que sólo fueron calcinadas.

H. Segawa y col. [64], estudiaron el efecto de la incorporación del surfactante PVP con pesos moleculares: 10,000, 40,000 y 360,000 en el sol de TiO_2 obtenido a partir de la hidrólisis del precursor butóxido de titanio. Reportan que a mayor peso molecular tenga el surfactante mayor es la viscosidad. Además, a partir del sol con peso molecular 360,000 y 40,000 realizaron películas por dip coating depositadas en sustratos de vidrio y tratadas térmicamente a 600, 650, 700 y 800 °C por una hora. Con PVP 360,000 la película a 350 °C presenta fracturas mientras que con un peso molecular de 40,000 la película no presenta fracturas y el espesor es de 400 nm en un solo depósito.

S. Suárez y col. [65], elaboraron películas porosas de TiO_2 a partir del método sol-gel. El sol fue preparado a partir del precursor isopropóxido de titanio, agentes generadores de poros fueron incorporados al sol tales como PEG, Pluronic F-127 y Brij 58. Las películas fueron depositadas en vidrio por la técnica dip-coating. Para el caso de las películas sin surfactantes, después de cada depósito las películas fueron tratadas a 250 °C por 30 minutos y después a 450 °C por una hora; mientras que las películas con surfactantes fueron tratadas a 350 °C por 1 hora y después a 450 °C por una hora. Encontraron que la adición de surfactantes, inhibe el crecimiento de cristalitas y evitan la aglomeración, el tamaño de cristalita sin surfactante, PEG, Pluronic F-127 y Brij 58 fue 45, 42, 25 y 35 nm respectivamente. El área superficial con PEG, Pluronic F-127 y Brij 58 fue $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente.

S.J. Darzi y col. [66], elaboraron películas de TiO_2 en la fase anatasa, a partir del método sol gel usando como precursor tetracloruro de titanio para la formación del sol, el surfactante generador de poros que ellos emplearon fue pluronic P-123. Los depósitos fueron realizados en vidrio por la técnica dip-coating, después de la deposición, secaron la película a 40 °C por 48 horas y después repitieron el proceso, para finalmente realizar un tratamiento térmico a 400 °C por 4 horas. Reportan un tamaño de cristalita de 7.4 nm y un área superficial específica de $124.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

S.R. Patil y col. [67], realizaron películas de TiO_2 por el método sol gel. El precursor para la formación del sol fue isopropóxido de titanio y el agente generador de poros fue Pluronic F-127. Las películas fueron depositadas sobre vidrio por la técnica dip coating, variando el

número de depósitos de 1 a 6, después de cada depósito se realizó un tratamiento térmico a 500 °C por 30 minutos. Observaron una disminución del tamaño de cristalita; 24 nm para la película sin Pluronic F-127 de y 11 nm para la película con Pluronic F-127. Con el sol remanente de TiO₂ sin y con Pluronic F-127, obtuvieron polvos de TiO₂ con el cual realizaron análisis de área superficial, 48 m²g⁻¹ y 127 m²g⁻¹ para los polvos sin y con pluronic F-127 respectivamente.

Z. Lan y col. [68], realizaron películas porosas de TiO₂, usando pluronic F-127 y polietilen glicol como generadores de poros. En primer lugar, partieron del método sol-gel y la técnica dip-coatin para depositar una película delgada de TiO₂ sobre un sustrato de FTO, posteriormente, con nanopartículas de TiO₂ en la fase anatasa de 10-20 nm obtenidas por el método hidrotermal, Pluronic F-127, propilen glicol y agua desionizada realizaron una pasta; misma que depositaron sobre la primera película delgada de TiO₂ por el método del doctor blade, finalmente, la película fue sinterizada a 450 °C por 30 minutos. Siguiendo el mismo procedimiento, pero en lugar de pluronic F-127 usaron polietilen glicol 20,000 en la elaboración de películas de TiO₂. Reportan películas libres de fracturas y homogéneas. Con el uso de Pluronic F-127, se encontraron poros con diámetros grandes dispersos en las películas con un área superficial de 56 m²g⁻¹; mientras que con el uso de polietilen glicol 20,000, el diámetro de poro fue menor con un área superficial de 41 m²g⁻¹.

2.5. 2. DOPAJE DEL TiO₂ POR EL MÉTODO SOL-GEL

La anatasa tiene un band gap de 3.2 eV que corresponde a la región de 388 nm, mientras que para el rutilo su band gap es de 3.0 eV, correspondiendo a la región de 413 nm [33]. Este band gap permite actividad solamente bajo luz ultravioleta, lo que corresponde únicamente al 5% del espectro de luz solar.

Una alternativa para extender la respuesta espectral de este material en la región de luz visible es mediante el dopaje del TiO₂ debido a una reducción en el band gap. No obstante, la introducción de impurezas tales como Co, Ni, Pd, N, Eu, Bi, Ag, Li, entre otros, puede modificar el band gap; en algunos casos puede ser mayor o menor, dependiendo de las condiciones de síntesis y de cómo afecten directamente a la estructura cristalina del TiO₂. Otra ventaja importante con el dopaje, se relaciona con la introducción de nuevos niveles

de energía (nivel de impurezas del dopante), los cuales actúan como trampas de electrones, inhibiendo las recombinaciones electrón-hueco durante la irradiación de luz, e incrementan el tiempo de vida de los portadores de carga en celdas fotovoltaicas [69].

A continuación se presentan algunos trabajos en los cuales se estudia el efecto de iones dopantes sobre las propiedades ópticas del TiO₂ sintetizado por el método sol gel. Cabe destacar que el interés en reducir el band gap mediante adición de impurezas está más ligado al área de fotocatalisis que al área fotovoltaica.

J. Tian y col. [70], realizaron películas de TiO₂ sin dopar y dopadas con Co, a través del método sol gel y la técnica spin coating sobre sustratos de cuarzo. El precursor de Ti fue butóxido de titanio y el precursor de Co fue acetato de cobalto; mismo que fue incorporado a concentraciones de 1, 3, 5, 7 y 10 % molar en el sol de TiO₂. El secado de las películas después de cada depósito se llevó a cabo a 200 °C, seguido de un tratamiento a 380 °C y finalmente calcinadas a 850 °C. El tiempo de tratamiento en cada una de las temperaturas fue de 4 minutos con 6 depósitos para cada película. A medida que incrementó la concentración de Co, el tamaño de cristalita es menor, sin embargo la transición de la fase anatasa a rutilo fue más rápida. El band gap de las películas sin Co fue de 3.19 eV, mientras que para un contenido de 10 % mol de Co el band gap fue de 3.10 eV.

L. Samet y col. [71], sintetizaron polvos de TiO₂ sin dopar y dopados con Co a través del método sol gel. El sol se obtuvo a partir de la hidrólisis de isopropóxido de titanio, para el dopaje se utilizó nitrato de cobalto, mismo que fue incorporado en el sol en una concentración 6% at., posteriormente el sol fue sometido a tratamientos térmicos desde 400 °C hasta 1000 °C, con una rampa de 20 °Cmin⁻¹, tomando muestras una vez alcanzada la temperatura de 600 °C y 800 °C. Encontraron que la concentración de Co provoca una reducción del tamaño de cristalita (~33 nm sin dopar y ~28 con dopaje a 600 °C). A la temperatura de 400 °C se obtuvo la fase anatasa y una transición a la fase rutilo se dio a partir de 800 °C. Adicionalmente, el band gap de las partículas de TiO₂ sin dopar fue de 3.2 eV; mientras que dopado fue de 2.6 eV, a una temperatura de 600 °C

M. Chekini y col. [72], prepararon películas de TiO_2 sin dopar y dopadas con N mediante el método sol-gel y depositadas en vidrio por la técnica de spin coating. El precursor de Ti y N fueron tetrahidrocloruro de titanio y urea respectivamente con una relación molar $4\text{Urea}/1\text{TiCl}_4$. Una vez realizados los depósitos, las películas fueron secadas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, después calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora y por último a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. El espesor de película se encontró entre 110-120 nm para las películas dopadas y sin dopar. El tamaño de cristalita fue de ~ 16 y ~ 13 nm para la película sin dopar y dopada respectivamente y el band gap fue de 3.67 eV para la película sin dopar y 3.49 eV para la película dopada.

J. Yang y col. [73], realizaron películas de TiO_2 dopadas con nitrógeno por el método sol gel, usando como precursor isopropóxido de titanio para la obtención del sol. Las películas fueron depositadas mediante la técnica dip coating sobre sustratos de vidrio. Después de cada depósito, las películas fueron secadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos, el proceso fue repetido 5 veces y por último fueron introducidas en una cámara con un flujo de nitrógeno a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Reportan un espesor de la película de $1\text{ }\mu\text{m}$, una estructura anatasa y un band gap de 3.27 y 3.21 eV para las películas sin dopar y dopadas respectivamente.

S.D. Sharma y col. [74], realizaron películas de TiO_2 sin dopar y dopadas con Ni empleando el método sol-gel y la técnica dip coating sobre sustratos de vidrio. El precursor que usaron para la formación del sol fue tetra butóxido de titanio, y el precursor de níquel fue acetilacetonato de níquel, variando la concentración de níquel del 2 al 10 % molar. Después de la deposición, las películas fueron secadas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos y por último tratadas térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. El níquel no generó cambios en la estructura cristalina anatasa ni siquiera a la concentración del 10 % molar. El tamaño de cristalita sin dopar fue de 40-50 nm mientras que dopado al 10 % mol, fue de 20-30 nm. De acuerdo con estudios de transmitancia, a medida que la concentración de Ni aumentaba, hubo un ligero corrimiento hacia la región visible.

J. Tian y col. [75], realizaron películas de TiO_2 sin dopar y dopadas con Ni por el método sol gel y la técnica spin coating depositadas en sustratos de silicio. El precursor empleado

para la formación del sol fue butóxido de titanio, mientras que acetato de níquel fue el precursor de Ni, mismo que fue incorporado al sol en concentraciones de 0, 1, 3, 5, 7 y 10 % mol Ni. Después de cada depósito la película se introdujo en un horno a una temperatura de 200 °C por 4 minutos, después a 380 °C por 4 minutos y finalmente a 700 °C por 4 minutos. Reportan una estructura anatasa para las películas sin dopar, mientras que para las películas dopadas a partir de una concentración 1 % mol comienza a aparecer la fase rutilo. El espesor de la película fue de 375 y 177 nm para las películas sin dopar y dopadas respectivamente. El band gap se redujo de 3.56 para las películas sin dopar y 3.34 para las películas dopadas al 10 % mol Ni.

T. Ivanova y col. [76], sintetizaron películas de TiO_2 sin dopar y dopadas con Ag por sol gel y spin coating en sustratos de silicio y cuarzo. El precursor para la formación del sol fue etóxido de titanio y como precursor de plata se usó nitrato de plata (1 % peso de AgNO_3). Posterior a la deposición, las películas fueron secadas a 150 °C por 30 minutos; el proceso se repitió 5 veces. Por último las películas fueron tratadas a 300, 400, 500 y 600 °C por una hora. La estructura cristalina a 500 °C fue anatasa, sin embargo a partir de 600 °C comenzó la transición a la fase rutilo. A 600 °C, el tamaño de cristalita fue de 10.9 nm y 18.9 nm para la fase anatasa y rutilo respectivamente. El espesor de las películas sin dopar y dopadas se mantuvo en un intervalo de 250-300 nm. El band gap a una temperatura de 500 °C fue de 3.75 y 3.72 eV para las películas sin dopar y dopadas respectivamente.

X. Wang y col. [77], sintetizaron películas de TiO_2 sin dopar y dopadas con Ag, por el método sol gel y la técnica spin-coating sobre sustratos de vidrio. El sol se obtuvo a partir de la hidrólisis de butóxido de titanio; nitrato de plata fue empleado como precursor de Ag. Las concentraciones de Ag fueron: 0.1, 1, 5 y 10 % mol. Para la obtención de la fase cristalina, la película fue secada a 60 °C por 10 minutos, el proceso fue repetido y por último calcinadas a 450 °C por 3 horas. Reportan una estructura anatasa del TiO_2 y a medida que aumenta la concentración de Ag la cristalinidad del TiO_2 disminuye. Por UV-VIS se observó un ligero corrimiento hacia la región visible a medida que incrementa la concentración de Ag; no obstante a una concentración de 10% mol, el corrimiento ocurrió hacia longitudes de onda de mayor energía.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

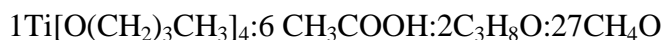
En ésta sección se detalla la metodología empleada en la elaboración de fotoelectrodos de TiO_2 para su aplicación en celdas solares sensibilizadas, a partir del método sol-gel y la técnica dip-coating.

En principio, se partió con la optimización del sol de TiO_2 ; estabilidad del sol por más de 3 meses y obtención de películas cristalinas, homogéneas y libres de fracturas. Una vez establecidas las condiciones de síntesis, se procedió a agregar agentes reológicos para incrementar la porosidad del TiO_2 y elementos dopantes en la estructura del TiO_2 . En la Figura 3.1 se muestra el diagrama para la fabricación de fotoelectrodos.

3. 1. PREPARACIÓN DEL SOL DE TiO_2

Para la elaboración del sol de TiO_2 , el precursor empleado fue butóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$; 97%, Fluka), la hidrólisis y condensación del precursor se realizó en presencia de ácido acético glacial (CH_3COOH , Sigma-Aldrich), isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Sigma-Aldrich) y metanol anhidro (CH_4O , 99.8%, Sigma Aldrich).

Inicialmente se agregó 38.78 mg-mol de ácido acético en 6.46 mg-mol de butóxido de titanio bajo agitación magnética vigorosa produciéndose una reacción exotérmica y una solución transparente; el tiempo de agitación fueron 10 minutos, posteriormente, 12.92 mg-mol de isopropanol fueron incorporados a la solución manteniendo la agitación y finalmente, 10 minutos después se agregó 174.54 mg-mol de metanol; la solución permaneció 30 minutos bajo agitación para promover una adecuada hidrólisis del precursor. Las relaciones molares de los solventes con respecto al butóxido de titanio fueron:



Cuando se usan precursores con reactividad fuerte con el agua (alcóxidos de titanio), es difícil formar soles estables, así que usar soluciones no acuosas es una alternativa que permite que los soles de TiO_2 sean menos reactivos y más estables [46], [71]. Además, el ácido acético modifica al precursor butóxido de titanio para formar un precursor de acetato de titanio menos reactivo y por lo tanto existe una mayor estabilidad del sol [78].

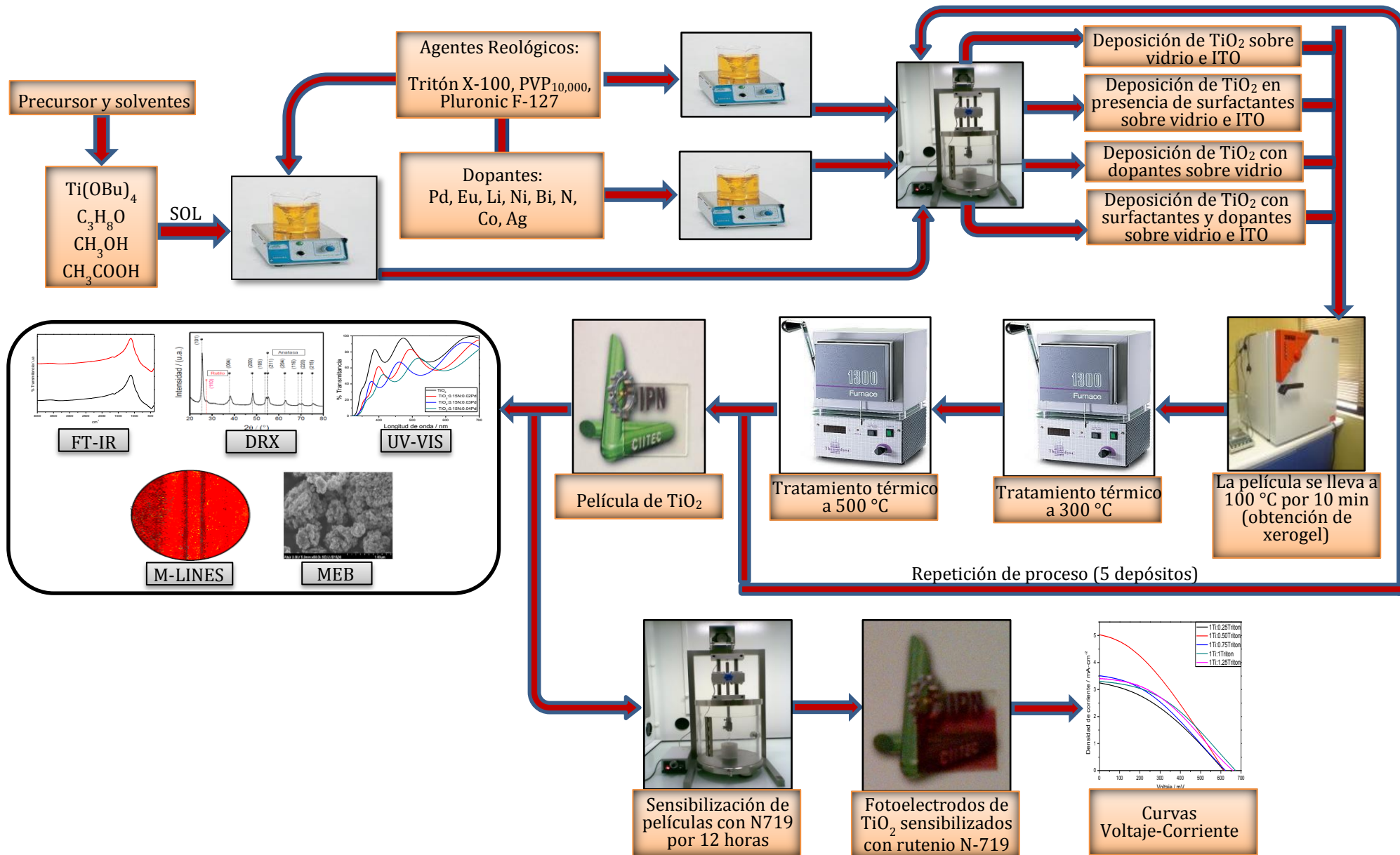


Figura 3. 1. Diagrama general del procedimiento experimental en la obtención de fotoelectrodos de TiO_2

3.1. 1. DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS

El sol de TiO_2 se utilizó para realizar depósitos en sustratos de vidrio y óxido de estaño dopado con indio (ITO, por sus siglas en inglés: Indium Tin Oxide) a través de la técnica dip coating, la técnica consiste en introducir el sustrato dentro del sol y retirarlo a velocidades controladas; la velocidad a la cual se introdujeron y extrajeron los sustratos fue $0.3557 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. El equipo que se utilizó se muestra en la Figura 3.2 (a).

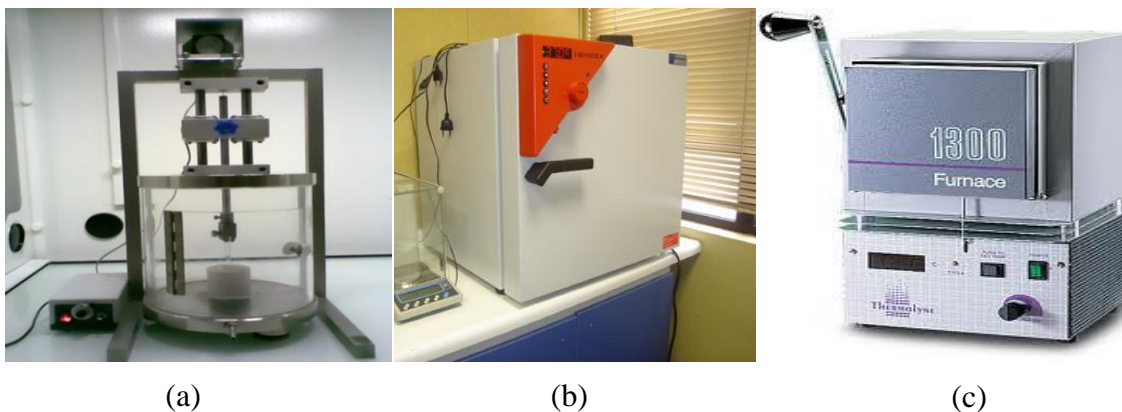


Figura 3.2. Equipo utilizado en la elaboración de películas. (a) Dip-Coating, (b) estufa, (c) autoclave.

Cabe destacar que antes de realizar los depósitos, los sustratos son sometidos a una serie de lavados en un baño por ultrasonido para asegurar una adecuada limpieza de los mismos: primero en agua destilada con jabón durante 10 minutos, después en agua destilada caliente por 10 minutos y finalmente en metanol por 10 minutos.

Una vez realizado cada depósito sobre el sustrato, este se introduce a una estufa (Figura 3.2 (b)) a una temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos para la generación del xerogel; en esta etapa se elimina la mayor cantidad de solventes, después se colocó en un horno (Figura 3.2 (c)) a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos y después a una temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos para la obtención de la fase cristalina. La rampa de temperatura se eligió en función de la calidad óptica de la película; ya que si el tratamiento térmico se realiza directamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ se generan fracturas. El ciclo se repitió 5 veces con la finalidad de incrementar el espesor de la película de TiO_2 , por último, la película permaneció a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos para asegurar la eliminación de residuos orgánicos y por tanto incrementar la pureza del TiO_2 .

La temperatura y tiempo de tratamiento térmico se eligieron debido a que bajo esas condiciones se obtiene un band gap de 3.2 eV (ver sección 4.4. 2), mismo que corresponde al que se reporta en la literatura para la fase anatasa [74], [73]. Además, el tamaño de cristalita se encuentra entre los 30 nm; según análisis realizados con microscopía electrónica de barrido (ver sección 4.3. 1), asegurando un área superficial elevada.

3. 2. ADICIÓN DE AGENTES REOLÓGICOS EN EL SOL DE TiO₂ Y DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS

Con el objetivo de obtener estructuras mesoporosas y de ese modo permitir una mayor adsorción del tinte N-719 en la superficie de las partículas de TiO₂ se emplearon diferentes agentes reológicos (Tritón X-100, PVP₁₀₀₀₀, y Pluronic F-127). Uno de los problemas principales del método sol-gel y la técnica dip-coating es que se obtienen películas delgadas de entre 200-500 nm y el número de depósitos es elevado [48], [46]; el uso de agentes reológicos, permite incrementar la viscosidad del sol y por lo tanto obtener espesores mayores por cada depósito realizado y alcanzar espesores de hasta 3 µm utilizando Triton-X-100 (ver sección 4. 5).

La metodología empleada fue la misma que en la preparación del sol de TiO₂ con la diferencia que al final se agregaron los agentes reológicos:

Se agregó 38.78 mg-mol de ácido acético en 6.46 mg-mol de butóxido de titanio bajo agitación magnética vigorosa durante 10 minutos, después se agregó 12.92 mg-mol de isopropanol a la solución manteniendo la agitación, 10 minutos después se agregó 174.54 mg-mol de metanol; la solución permaneció 30 minutos bajo agitación y finalmente se agregaron los agentes reológicos. Se propuso la elaboración de 5 síntesis diferentes por sistema para la elaboración de películas, variando la concentración del agente reológico en cada una de ellas. En la Tabla 3. 1 (Tritón), Tabla 3. 2 (PVP) y Tabla 3. 3 (Pluronic F-127), se muestran las relaciones molares entre el agente reológico y el butóxido de titanio (Ti(OBu)₄).

Tabla 3. 1. Relaciones molares en el sistema $Ti(OBu)_4$:Triton.

mg-mol $Ti(OBu)_4$	mg-mol Tritón	Relación molar $Ti(OBu)_4$:Triton
6.46	1.62	1:0.25
6.46	3.23	1:0.5
6.46	4.85	1:0.75
6.46	6.46	1:1
6.46	8.08	1:1.25

 Tabla 3. 2. Relaciones molares en el sistema $Ti(OBu)_4$:PVP.

mg-mol $Ti(OBu)_4$	mg-mol PVP	Relación molar $Ti(OBu)_4$:PVP
6.46	0.65	1:0.1
6.46	1.30	1:0.2
6.46	1.94	1:0.3
6.46	2.58	1:0.4
6.46	3.23	1:0.5

 Tabla 3. 3. Relaciones molares en el sistema $Ti(OBu)_4$:Pluronic F-127.

mg-mol $Ti(OBu)_4$	mg-mol Pluronic	Relación molar $Ti(OBu)_4$:Pluronic
6.46	0.16	1:0.025
6.46	0.32	1:0.050
6.46	0.48	1:0.075
6.46	0.64	1:0.10
6.46	0.80	1:0.125

La máxima concentración: 1:1.25, 1:0.5 y 1:0.125 para los sistemas Tritón, PVP y Pluronic F-127 respectivamente fue la concentración límite con la que se obtuvieron películas de TiO_2 homogéneas, transparentes y libres de fracturas.

3. 3. INCORPORACIÓN DE DOPANTES EN EL SOL DE TiO₂ Y DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS

Con la finalidad de incrementar la respuesta óptica del TiO₂ en la región visible del espectro electromagnético se incorporaron elementos dopantes en su estructura los cuales crean niveles de impurezas de energía ya sea cerca de la banda de valencia o cerca de la banda de conducción del TiO₂ y por lo tanto hay una reducción del band gap; de modo que esta reducción pueda favorecer en el caso de celdas solares, la eficiencia de conversión fotovoltaica. Una de las grandes ventajas del método sol-gel es que ofrece dopajes homogéneos en la estructura de los materiales sintetizados. En el presente, se trabajó con la incorporación de: paladio, nitrógeno, plata, europio, bismuto, litio, cobalto y níquel.

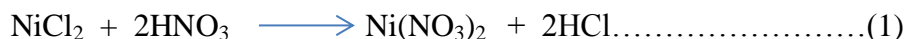
La metodología fue la misma que en la preparación del sol de TiO₂, se agregó 38.78 mg-mol de ácido acético en 6.46 mg-mol de butóxido de titanio bajo agitación vigorosa durante 10 minutos, posteriormente 12.92 mg-mol de isopropanol fueron incorporados a la solución manteniendo la agitación, transcurridos 10 minutos se agregó 174.54 mg-mol de metanol; la solución permaneció 30 minutos bajo agitación y finalmente se agregaron los precursores de los dopantes de acuerdo al sistema realizado. En la Tabla 3. 4 se muestran los precursores usados para el dopaje

Tabla 3. 4. Precursores de dopantes utilizados.

Dopante	Precursor	Proveedor
Pd	PdCl ₂	Sigma-Aldrich
Ag	AgNO ₃	J.T. Baker
Eu	Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	- Sigma-Aldrich
Bi	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	- Sigma-Aldrich
Li	Li ₂ CO ₃	-
Co	Co(NO ₃)	Mayer
Ni	NiCl ₂	Química Monterrey
N	CH ₄ N ₂ S	-

En el dopaje con Pd, Ag, Bi, Co y N el precursor se agregó directamente en el sol de TiO₂, sin embargo, el dopaje con Li y Ni se realizó a través de la formación de nitratos de ambos precursores.

La formación de Ni(NO₃)₂ se llevó a cabo mediante la reacción de cloruro de níquel y ácido nítrico (Fermont) a una temperatura de 80 °C, bajo agitación magnética vigorosa durante 30 minutos según la reacción:



La formación de LiNO₃ se llevó a cabo bajo las mismas condiciones; a partir de la reacción entre carbonato de litio y ácido nítrico a una temperatura de 80 °C con agitación magnética por 30 minutos de acuerdo a la reacción:



El dopaje con nitrógeno ha mostrado ser una de las mejores alternativas para la reducción del band gap [79]; por lo tanto se decidió dopar la estructura de TiO₂ a diferentes concentraciones (5, 10 y 15% molar); sin embargo estudios con espectroscopia UV-VIS y EDS mostraron, como se discutirá posteriormente, que en la síntesis no fue posible la incorporación del mismo en la estructura cristalina del TiO₂. Por otro lado, la concentración de los demás dopantes fue al 5% molar. En la Tabla 3.5, se resumen los sistemas dopados del TiO₂.

Tabla 3.5. Relaciones molares de los sistemas de TiO₂ con dopantes.

mg-mol Ti(OBu)₄	mg-mol dopante	% mol dopaje en TiO₂	Relación Molar TiO₂:Dopante
6.46	Pd = 0.342	TiO ₂ :5% mol Pd	1TiO ₂ :0.053Pd
6.46	Ag = 0.342	TiO ₂ :5% mol Ag	1TiO ₂ :0.053Ag
6.46	Eu = 0.342	TiO ₂ :5% mol Eu	1TiO ₂ :0.053Eu
6.46	Bi = 0.342	TiO ₂ :5% mol Bi	1TiO ₂ :0.053Bi
6.46	Li = 0.342	TiO ₂ :5% mol Li	1TiO ₂ :0.053Li

6.46	Co = 0.342	TiO ₂ :5% mol Co	1TiO ₂ :0.053Co
6.46	Ni = 0.342	TiO ₂ :5% mol Ni	1TiO ₂ :0.053Ni
6.46	N = 0.342	TiO ₂ :5% mol N	1TiO ₂ :0.053Ni
	N = 0.724	TiO ₂ :10% mol N	1TiO ₂ :0.112Ni
	N = 1.14	TiO ₂ :15% mol N	1TiO ₂ :0.177Ni

3. 4. INCORPORACIÓN DE REOLÓGICOS Y DOPANTES EN EL SOL DE TiO₂

Como se ha discutido en secciones anteriores, es necesario que las películas de TiO₂ sean mesoporosas, con el objeto de anclar una mayor concentración de tinte adsorbido en su superficie, aunado a esto, la contribución del dopaje en la reducción del band gap posibilita un incremento en la eficiencia de celdas solares sensibilizadas. Por lo anterior, se propuso elegir de los 3 sistemas con agentes reológicos (Tritón, PVP y Pluronic F-127), las películas que de acuerdo a MEB se obtuvieron estructuras mesoporosas, y, por el lado de dopantes aquellos que redujeron el band gap de la titania (paladio y litio, ver sección 4.4. 2). Sin embargo, los soles que contenían PVP y F-127 al agregar el precursor de Pd se obtuvieron soles inestables; por lo que no fue posible realizar los fotoelectrodos, mientras que al agregar el precursor de Li fue posible mantener soles estables. En la Tabla 3. 6, se muestran los sistemas elaborados, así como las relaciones molares empleadas en la combinación de agentes reológicos con elementos dopantes.

Tabla 3. 6. Relaciones molares de los sistemas de TiO₂ con dopantes y surfactantes.

Agente reológico	Elemento Dopante	SISTEMAS (relaciones molares)
Tritón X-100	Pd	TiO ₂ :1Tritón:0.053Pd
	Li	TiO ₂ :1Tritón:0.053Li
PVP	Li	TiO ₂ :0.4PVP:0.053Li
Pluronic F-127	Li	TiO ₂ :0.1F-127:0.053Li

3. 5. SENSIBILIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

La sensibilización de las películas se realizó con el tinte Di-tetrabutilamonio cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) de rutenio (II), (C₅₈H₈₆N₈O₈RuS₂, Sigma-Aldrich), conocido comercialmente como N-719 (Figura 3. 3 (a)). Se preparó una solución 0.3 mM en etanol, misma que permaneció en agitación magnética constante por 30 minutos.

Antes de la sensibilización, las películas se introdujeron en una estufa a una temperatura de 80 °C por 1 hora para eliminar el agua adsorbida sobre la superficie del TiO₂, posteriormente fueron inmersas en la solución del tinte por 24 horas a temperatura ambiente dentro de un desecador con el fin de evitar la hidratación de las películas y favorecer la adsorción del tinte. Por último, los fotoelectrodos se sometieron a una serie de lavados con etanol para remover el exceso del tinte no adsorbido sobre la superficie del TiO₂. En la Figura 3. 3 (b) se muestra la apariencia de uno de los fotoelectrodos después de la sensibilización.

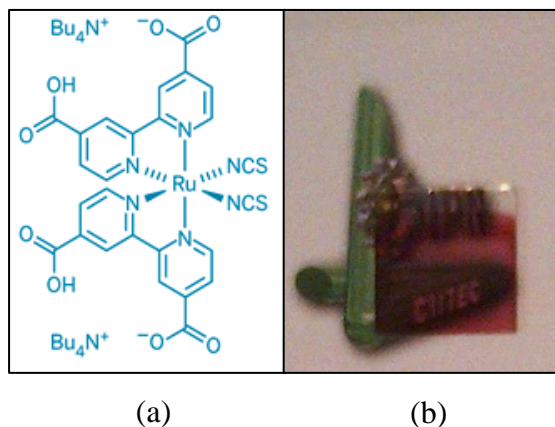


Figura 3. 3. a) Molécula del tinte N-719, b) Apariencia de los fotoelectrodos sensibilizados.

3. 6. ENSAMBLAJE DE LAS CELDAS SOLARES

Para el ensamblado de las celdas solares sensibilizadas se usaron sustratos de vidrio con una película de un óxido conductor transparente. Para todos los experimentos se usó óxido de indio-estaño (ITO-Aldrich) con dimensiones de 25 mm de largo x 25 mm de ancho x 1.1

mm de altura y una resistividad de $30\text{-}60 \Omega\text{-}\square^{-1}$. La metodología para la elaboración de los fotoelectrodos de TiO_2 sensibilizados se describe en las secciones: 3.1. 1, 3. 2, 3. 3, 3. 4 y

3. 5. El electrolito consistió en una mezcla de yoduro de litio (LiI ; Aldrich, 99 %) y yodo (I_2 ; Aldrich, 99 %), en carbonato de propileno ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$; 99.7 %, Aldrich) para la formación del par redox I^-/I_3^- . El contraelectrodo consistió de una película delgada de platino depositada sobre sustratos de ITO usando como precursor ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$) por la técnica de sreen-coating; un tratamiento térmico posterior a 450°C por 30 minutos indujo la formación de la película de Pt.

El ensamblado de las celdas solares se efectuó colocando los fotoelectrodos sensibilizados en posición de sándwich contra los contraelectrodos de ITO platinizados (Figura 3. 4). Entre los dos electrodos, se colocó un espaciador de cinta adhesiva que permitió la introducción del electrolito con el par redox I^-/I_3^- . Finalmente, en los extremos de las celdas se colocaron clips de carpeta con el fin de evitar fugas del electrolito durante la medición de las pruebas corriente-voltaje.

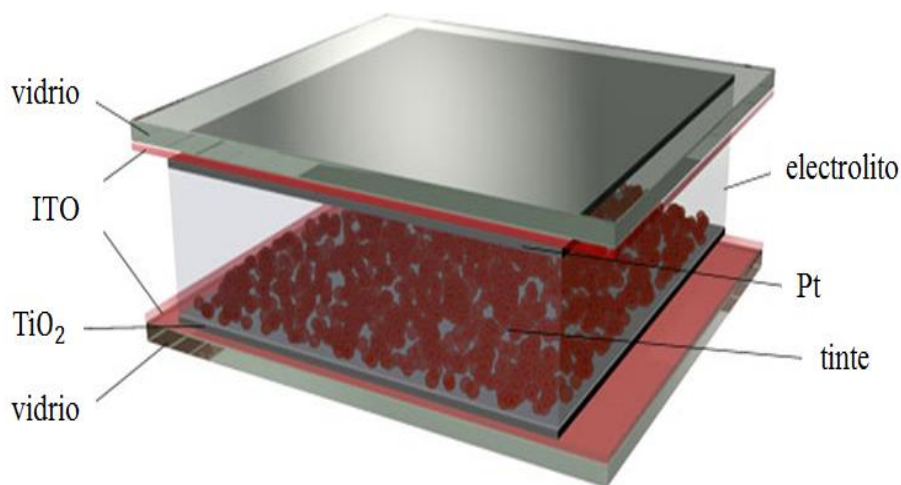


Figura 3. 4. Esquema del ensamblaje de las celdas solares sensibilizadas.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presenta los resultados de la elaboración de fotoelectrodos de TiO_2 puro, con agentes reológicos (Tritón, PVP y Pluronic F-127) y con la combinación de agentes reológicos y dopantes, esto a través del método sol-gel y la técnica dip-coating.

La caracterización se realizó en cuatro etapas: en primer lugar se estudiaron las películas de TiO_2 con el fin de determinar análisis químico, estructura cristalina, morfología, propiedades ópticas y espesor mediante las técnicas de FT-IR, DRX, MEB, UV-VIS y M-lines una vez verificado que con el método de síntesis empleado se obtienen partículas cristalinas, se procedió a la adición de tritón, PVP y Pluronic F-127 en la síntesis de TiO_2 , realizando la caracterización de los mismos mediante FT-IR, DRX, MEB y m-lines. En la tercera etapa se realizaron análisis químicos, estructurales y ópticos cuando se dopa la estructura del TiO_2 con Pd, Ni, Bi, Ag, Eu, Li, N y Co. Finalmente se realizaron análisis químicos, estructurales, morfológicos y ópticos de las películas de TiO_2 con agentes reológicos y dopantes. Las caracterizaciones antes mencionadas se realizaron en películas depositadas sobre vidrio.

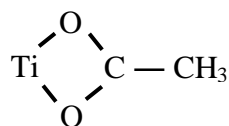
Las pruebas de eficiencia de conversión eléctrica se realizaron en las películas de TiO_2 depositadas en ITO después de la sensibilización con el tinte de rutenio N-719.

4. 1. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FT-IR

La evolución de los enlaces de los cerámicos sintetizados fue analizada con espectroscopia de infrarrojo (Perkin Elmer 2000 FTIR) usando la técnica del empastillado con KBr; la cual consiste en obtener una pastilla translúcida mediante el empleo de una prensa, aplicando una presión aproximada entre 9 y 10 toneladas. La elección de bromuro de potasio está relacionada con su amplia gama de transmisión (43500 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). Todas las bandas observadas en el espectro infrarrojo, permiten la identificación de compuestos a partir de tablas de referencia [80]. La medición se efectuó a frecuencias en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , en este intervalo se observan bandas de absorción que están presentes en el material sintetizado.

4.1. 1. EVOLUCIÓN QUÍMICA DEL TiO₂

En la Figura 4. 1, se muestra la evolución química en la formación del TiO₂, desde la etapa de xerogel (100 °C) hasta la formación de enlaces Ti-O de polvos de TiO₂ puro, obtenidos en el proceso de calcinación mediante el proceso sol-gel. Estos espectrogramas se caracterizan por presentar las bandas fundamentales de vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos enlazados νOH [80], [81], presentes en el intervalo de 3600 a 3000 cm⁻¹, provenientes del agua molecular y del agua que se encuentra presente en los polvos a causa de la absorción de humedad del material cuando están expuestos al medio ambiente. La banda centrada en 1718 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O, ν(COO) [78], lo que indica la presencia de ácido acético libre; esta banda aparece hasta los 300 °C. Las 2 bandas centradas en 1550 y 1440 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones asimétricas (ν_{asim}COO) y vibraciones simétricas (ν_{sim}COO) respectivamente [78]. El modo de coordinación entre el Ti⁴⁺ y el ligando acetato CH₃COO⁻ de acuerdo a la diferencia de frecuencia (Δν = 110) entre las vibraciones asimétricas y simétricas del COO⁻ indica que el acetato actúa como un ligando bidentado quelato; es decir el Ti⁴⁺ se liga con los dos átomos de O²⁻ del CH₃COO⁻, lo cual se relaciona con una modificación del precursor de butóxido de titanio a un acetato de titanio Ti(OR)_x(Ac)_y [78], [81]:



La hidrólisis de estos acetatos quelatos es más lenta que la de los grupos OR, por lo tanto hay un incremento en el tiempo de gelación y un favorecimiento en los procesos de policondensación. La intensidad de estas bandas disminuye a medida que incrementa la temperatura; no obstante, no desaparecen completamente.

Por otro lado, la banda a 1029 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de los grupos butoxi directamente enlazados al titanio Ti-O-C [78]. Estas bandas aparecen aún a 300 °C, pero a 400 °C ya han desaparecido completamente. La principal característica de los espectros a 400 y 500 °C es la banda intensa centrada en 520 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de estiramiento νTi-O-Ti, relacionada con el TiO₆ octaédrico característico del TiO₂.

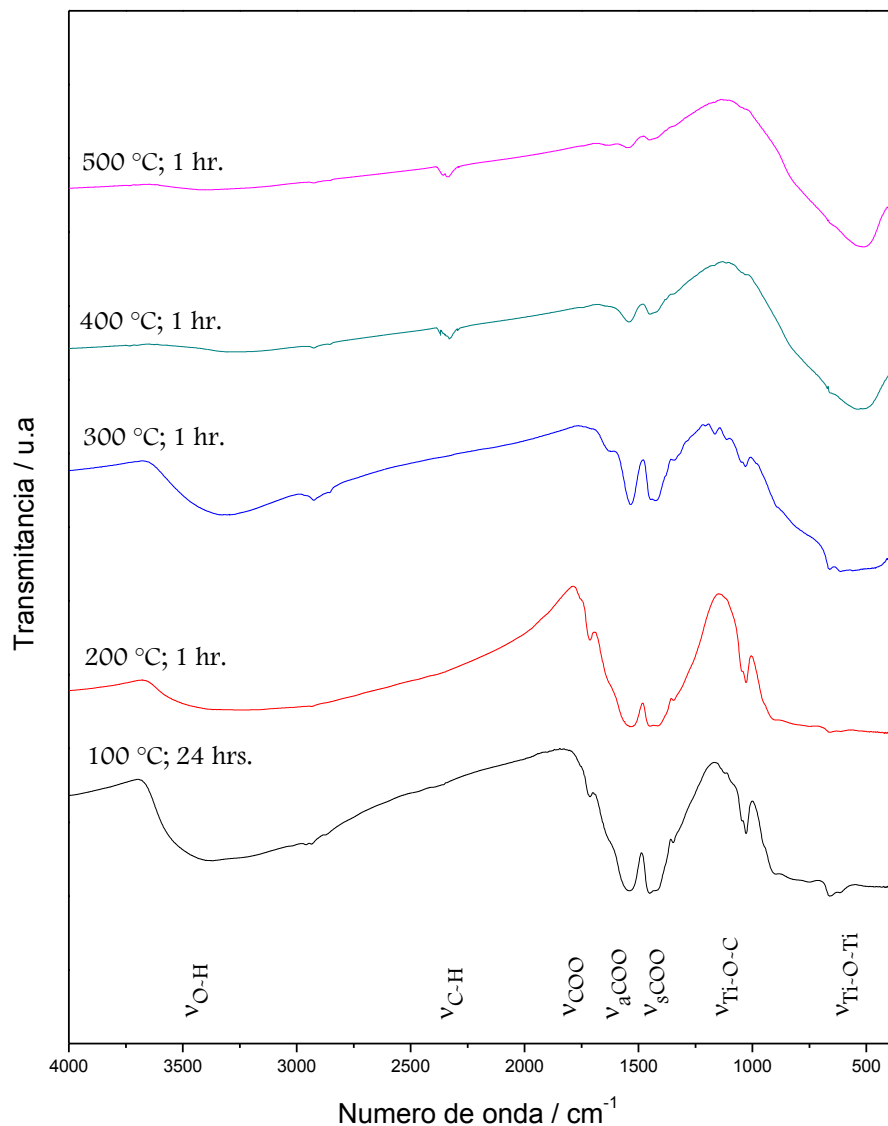


Figura 4. 1. Espectros IR en función de la temperatura de polvos de TiO_2 sintetizados por el método sol-gel.

En general, con un tratamiento térmico a 500 °C por 60 minutos, se obtienen los enlaces Ti-O-Ti, característicos del material sintetizado. Un mayor tiempo o temperatura de tratamiento térmico, eliminaría por completo las bandas relacionadas con las vibraciones asimétricas y simétricas de los grupos acetato libres (COO). Sin embargo un incremento en la temperatura favorece el crecimiento de cristalitas, así como una posible transición de fase, lo cual afecta el rendimiento de las celdas solares sensibilizadas.

4.1. 2. TiO₂ CON AGENTES REOLÓGICOS.

En la Figura 4. 2, se muestran los espectros de TiO₂ cuando en el sol de TiO₂ se agrega Tritón como agente reológico a diferentes relaciones molares TiO₂:Tritón. Estos espectros fueron obtenidos después del tratamiento térmico de polvos a 500 °C por 60 minutos. Los espectros se caracterizan por presentar las bandas vibracionales de estiramiento Ti-O-Ti centradas en 480 cm⁻¹. A diferencia de los espectros sin tritón (Figura 4. 1), se observa un corrimiento de la banda de 520 cm⁻¹ a 480 cm⁻¹, además de una eliminación completa de los grupos orgánicos y una disminución en la intensidad de las bandas Ti-O-Ti a medida que incrementa la concentración de tritón, lo cual se relaciona con una disminución en la cristalinidad como se comprobó con DRX (ver sección 4.2. 2).

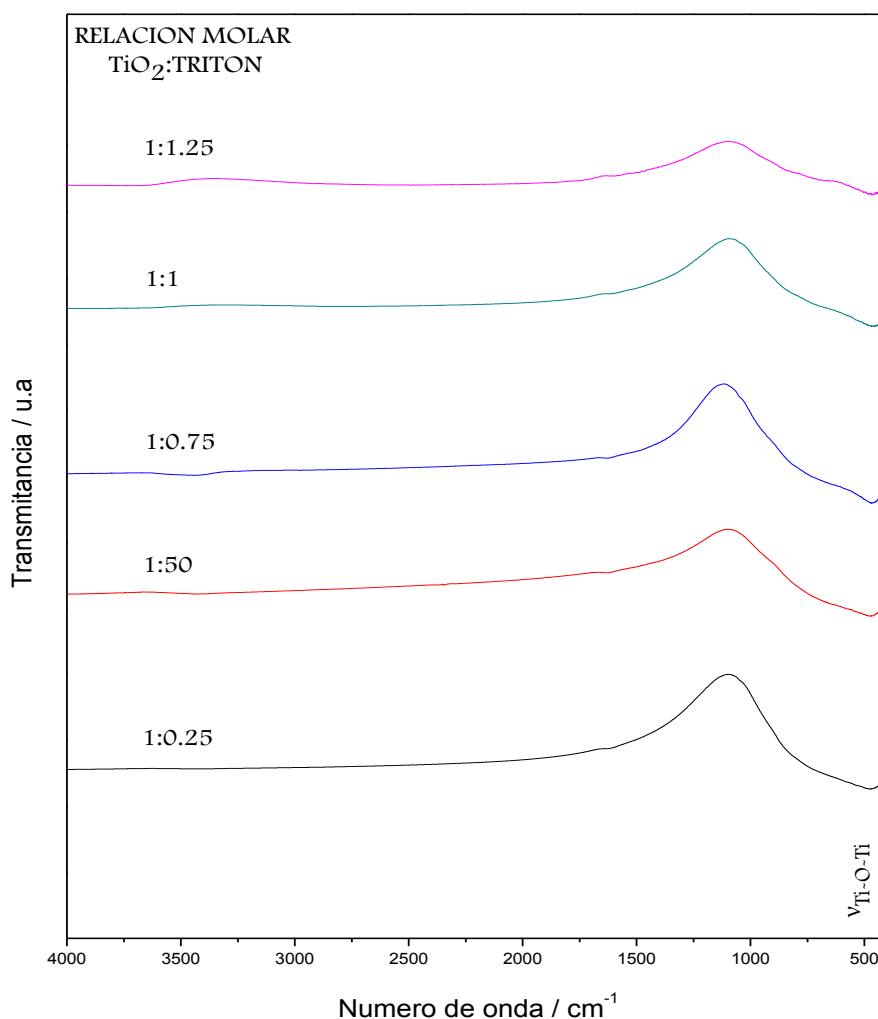


Figura 4. 2. Espectros IR de los polvos de TiO₂ a diferentes relaciones molares TiO₂:Tritón, tratados térmicamente a 500 °C por 60 minutos.

En la Figura 4.3, se presentan los espectrogramas IR de los polvos de TiO_2 al agregar PVP en el sol de TiO_2 a diferentes relaciones molares TiO_2 :PVP. Los espectros se caracterizan por presentar bandas que corresponden a vibraciones de estiramiento Ti-O-Ti. Con una relación 1 TiO_2 :0.1PVP la frecuencia es de 520 cm^{-1} ; sin embargo, a medida que incrementa la concentración de PVP hay un corrimiento de las bandas hacia frecuencias mayores $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. En la mayoría de los espectrogramas a excepción de la relación 1 TiO_2 :0.5PVP aparece una pequeña banda relacionada con vibraciones C-H. No se observa la presencia de grupos acetatos libres (COO), ni una disminución en la intensidad de las bandas de los enlaces Ti-O-Ti.

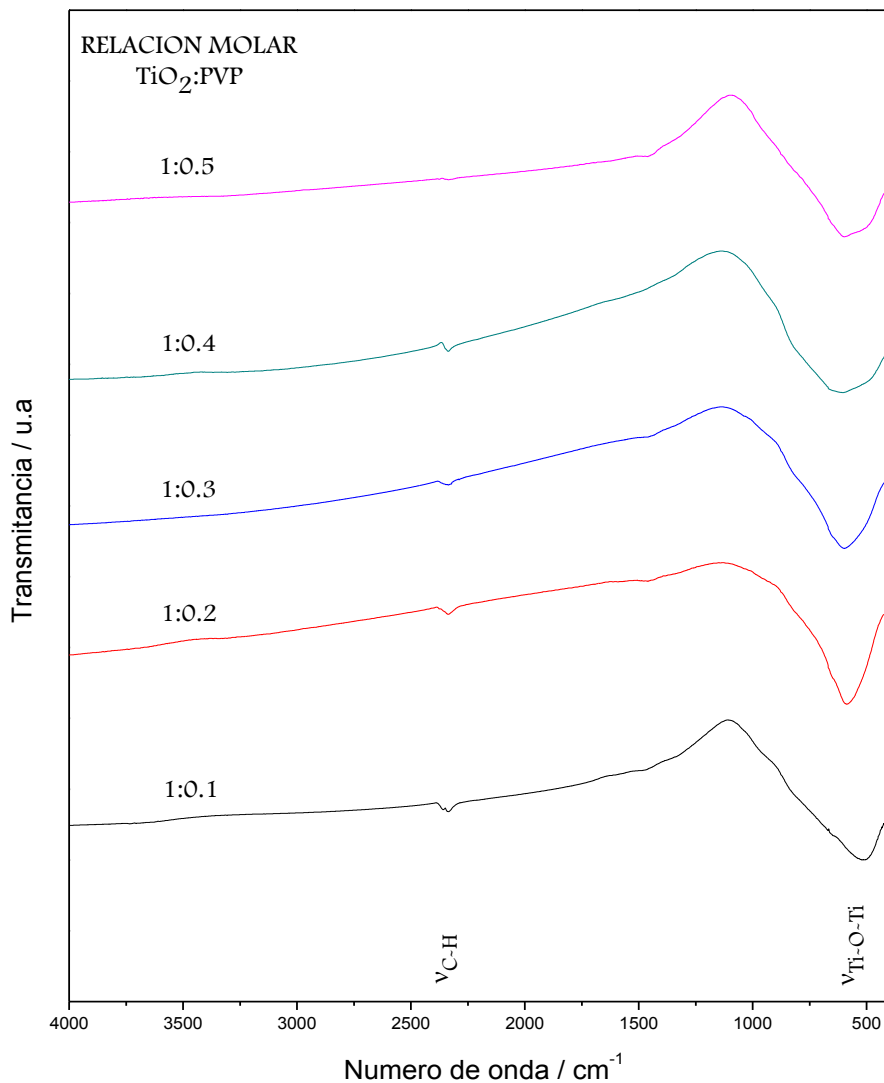


Figura 4.3. Espectros IR de los polvos de TiO_2 a diferentes relaciones molares TiO_2 :PVP, tratados térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos.

En la Figura 4.4, se presentan los espectrogramas de los polvos de TiO_2 cuando se agrega Pluronic F-127 en el sol de TiO_2 a diferentes relaciones molares TiO_2 :F-127. Los espectros se caracterizan por presentar las bandas características de las vibraciones Ti-O-Ti centradas a una frecuencia de 500 cm^{-1} . No se observa la presencia de grupos orgánicos y la intensidad de la banda de los enlaces Ti-O-Ti varía a medida que incrementa la concentración de pluronic F-127.

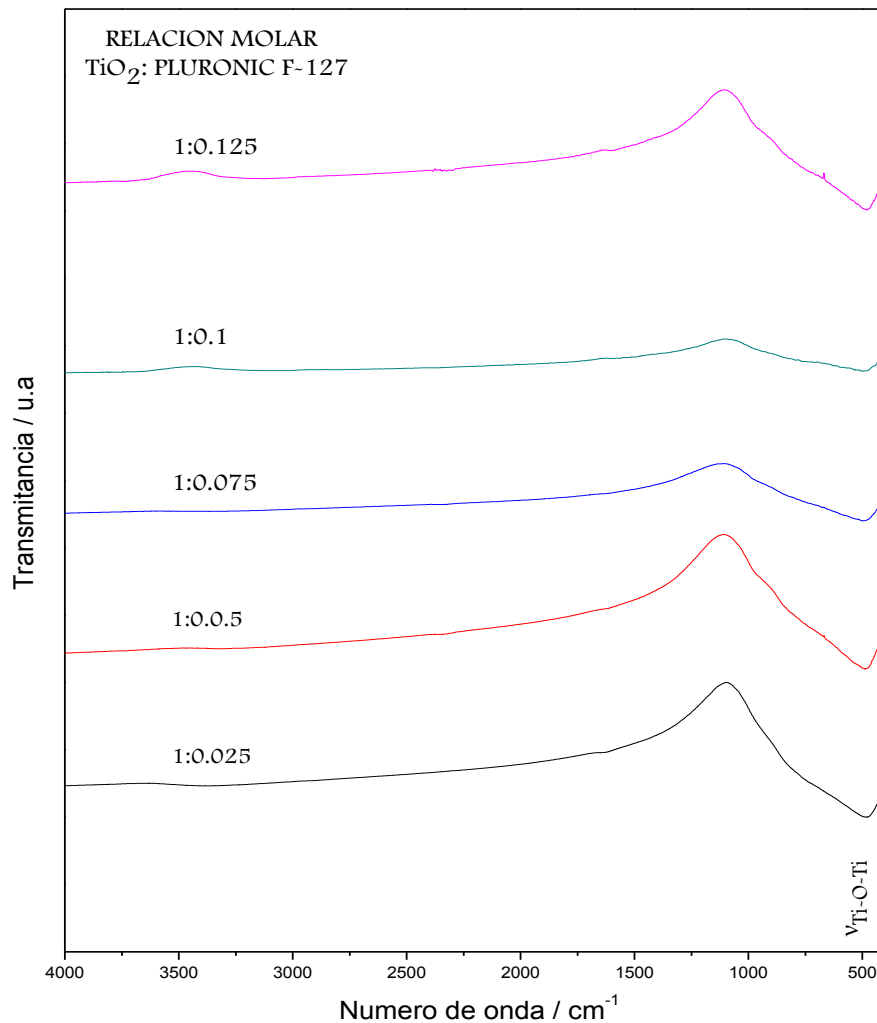


Figura 4.4. Espectros IR de los polvos de TiO_2 a diferentes relaciones molares TiO_2 :F-127, tratados térmicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos.

De acuerdo a los espectros de TiO_2 que contienen Tritón, PVP y F-127, la frecuencia de vibración de los enlaces Ti-O-Ti cambia en función del surfactante agregado en el sol de TiO_2 .

4.1. 3. TiO₂ DOPADO

En la Figura 4. 5, se presentas los espectrogramas de TiO₂ al dopar al 5 % mol con Ni, Ag, Li, Co, Eu, Bi, Pd y N, en todos los espectros se observan las bandas relacionadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Ti-O-Ti cendradas en una frecuencia de ~480 cm⁻¹. No se observan cambios considerables con el dopaje, ni evidencia de la presencia de los mismos. Dependiendo del dopante se observan cambios en la intensidad y en la forma de las bandas. No se observa tampoco la presencia de grupos orgánicos remanentes provenientes de los precursores y solventes empleados en la síntesis.

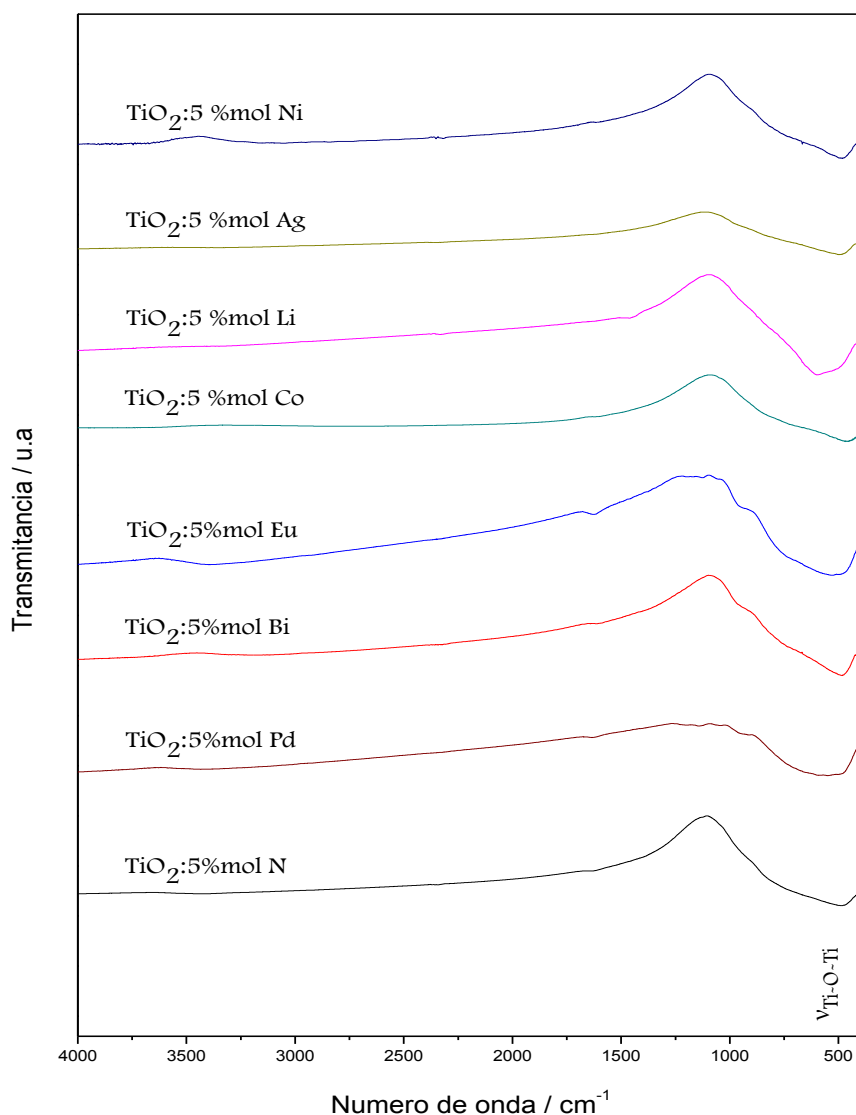


Figura 4. 5. Espectros IR de los polvos de TiO₂ dopados con N, Pd, Bi, Eu, Co, Li, Ag y Ni, tratados térmicamente a 500 °C por 60 minutos.

4. 2. ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura cristalina de las películas de TiO_2 fue determinada por difracción de rayos X empleando un difractómetro DRX Bruker modelo D8 Focus, operando con una radiación $\text{Cu-K}\alpha$. Los datos obtenidos se situaron entre $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ en pasos de 0.02° a temperatura ambiente.

En primer lugar se muestran los resultados obtenidos de las películas de TiO_2 obtenidas por el método sol-gel tratadas térmicamente a 500°C por 60 minutos. Posteriormente se presentan los difractogramas de las películas de TiO_2 a las cuales en la etapa del sol se agregaron agentes reológicos, así como la influencia de dopantes sobre la estructura cristalina de TiO_2 y por último se presenta el efecto de la adición de agentes reológicos y dopantes en el sol de TiO_2 .

4.2. 1. PELÍCULAS DE TiO_2

En la Figura 4. 6, se muestra un difractograma de las películas de TiO_2 a partir de la metodología descrita en la sección 3. 1. El difractograma muestra películas cristalinas en la estructura tetragonal anatasa (JCPDS 89-4921) [82], sin presencia de la fase rutilo.

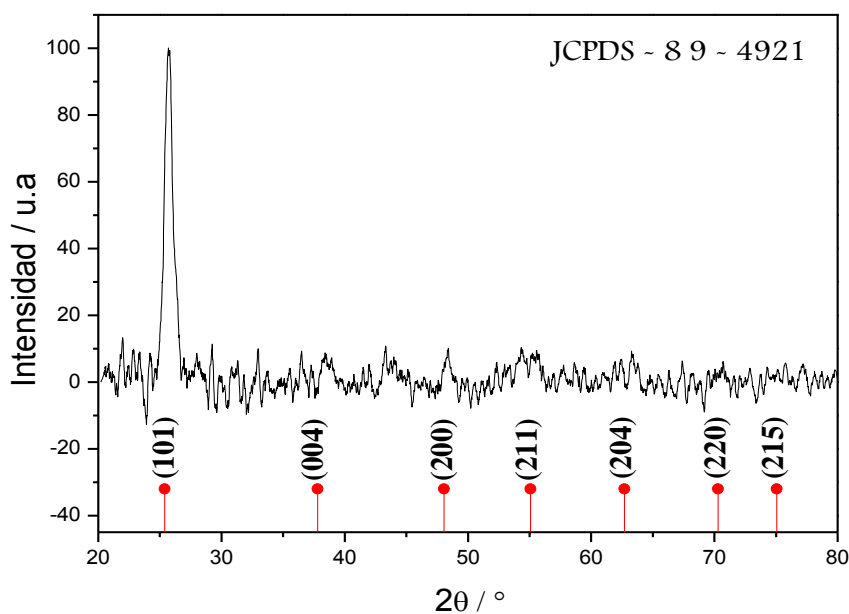


Figura 4. 6. Difractograma que revela la fase tetragonal de películas de TiO_2 obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500°C por 60 minutos.

Para calcular el tamaño de cristalita, se utilizó la ecuación de Scherrer, obtenida a partir de la ley de Bragg .

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(1)$$

Donde $D_{(hkl)}$ es el tamaño promedio de cristalita medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl), K es la constante de Scherrer que depende de la forma de la cristalita; $K = 0.9$ para partículas esféricas, λ es la longitud de los rayos X utilizado, β es el ancho a la mitad de la altura máxima (Full Width Half Maximum) y θ el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes.

El tamaño de cristalita obtenido para las condiciones de síntesis a 500°C por 60 minutos se encontró en el intervalo de 25-30 nm, lo que cual corresponde al tamaño obtenido en microscopia electrónica de barrido (ver sección 4.3. 1).

4.2. 2. PELÍCULAS DE TiO₂ CON AGENTES REOLÓGICOS

En la Figura 4. 7, Figura 4. 8 y Figura 4. 9, se presentan los difractogramas de TiO₂ con los surfactantes Tritón, PVP y Pluronic F-127 respectivamente. Estos difractogramas al igual que las películas de TiO₂ sin surfactantes revelan películas cristalinas con estructura tetragonal anatasa (JCPDS 89-4921) [82].

A medida que incrementa la concentración de surfactante para cada sistema, reduce la cristalinidad con tritón y F-127; esto se relaciona con el hecho de que hay una ralentización en el crecimiento de partículas de TiO₂, [83], [61], [62], [60].

Se calculó el tamaño de cristalito usando la ecuación de Scherrer (Tabla 4. 1), a diferencia de los difractogramas sin surfactantes, se observó que el tamaño de cristalito es menor. No se observa una variación del tamaño de cristalito con la concentración de agentes reológicos para cada sistema. Con la adición de tritón se lograron tamaños de ~5-8 nm, mientras que con PVP y F-127 de ~3 a 5 nm. Para la muestra 1TiO₂:0.0125F-127 no fue posible calcular el tamaño de cristalito ya que no presentó buena cristalinidad.

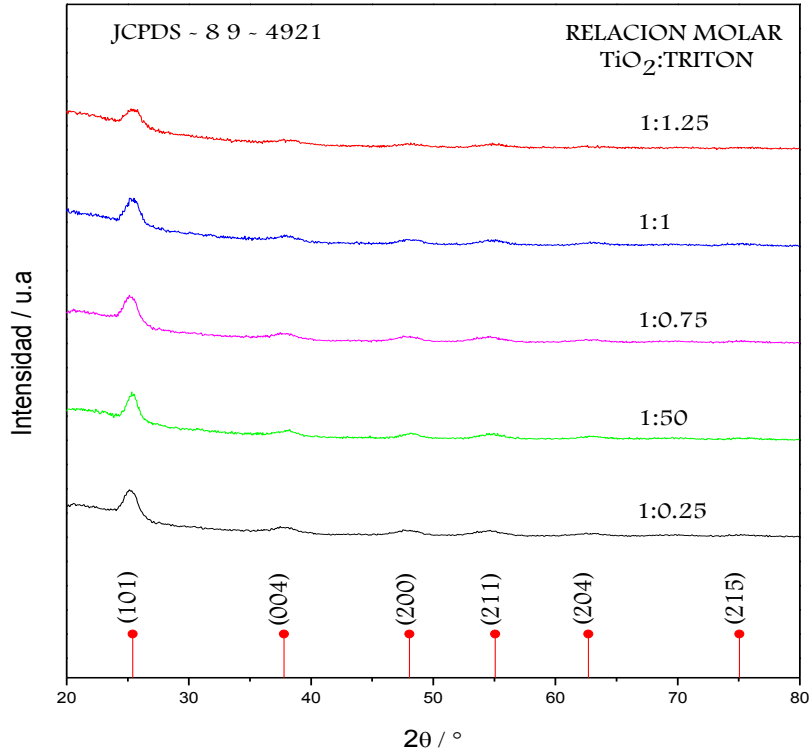


Figura 4.7. Difractogramas que revelan la fase tetragonal de películas de TiO₂ con tritón a una temperatura de 500 °C por 60 minutos.

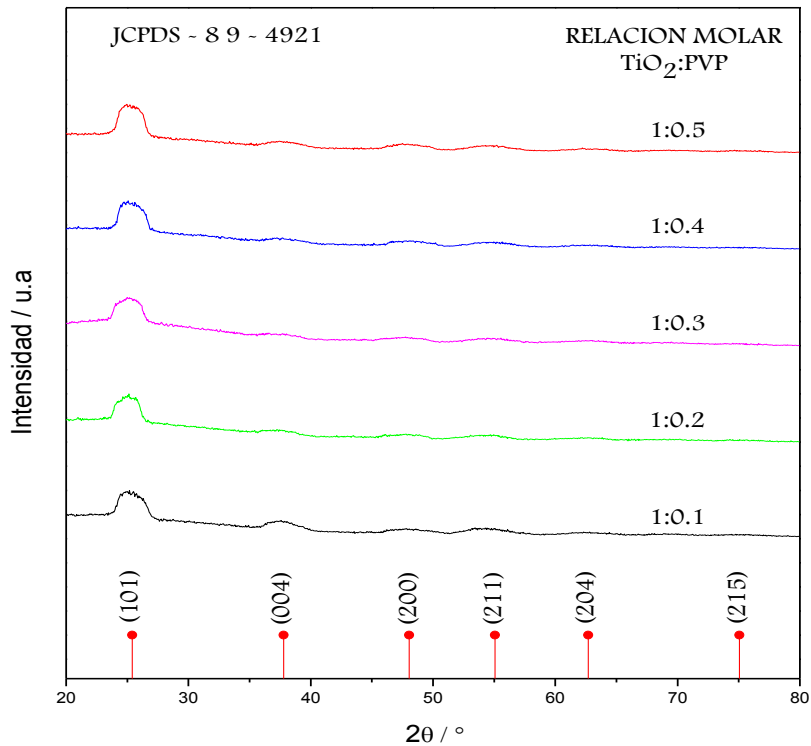


Figura 4.8. Difractogramas que revelan la fase tetragonal de películas de TiO₂ con PVP a una temperatura de 500 °C por 60 minutos.

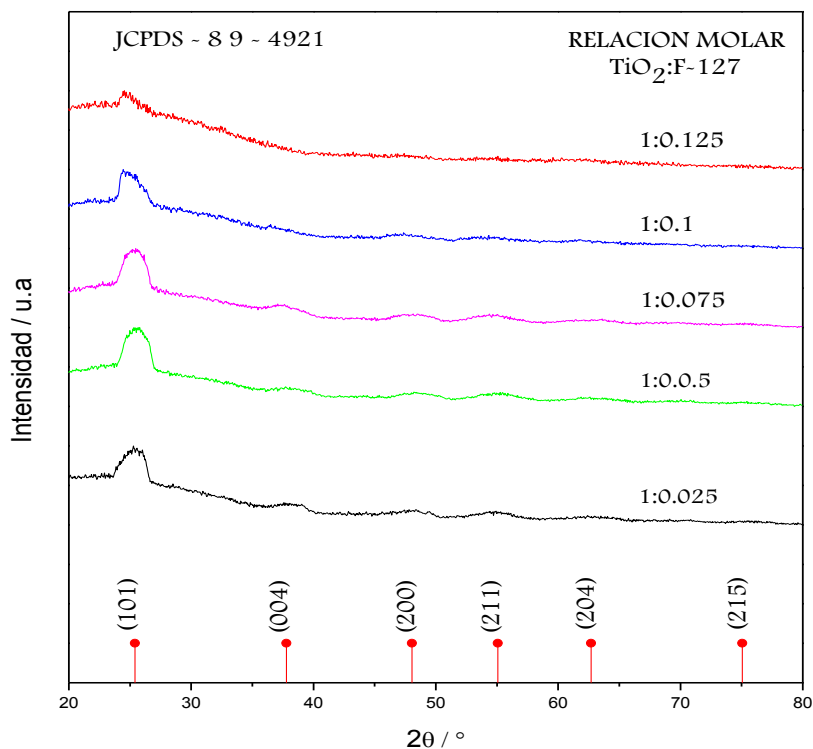


Figura 4.9. Difractogramas que revelan la fase tetragonal de películas de TiO₂ con Pluronic F-127 a una temperatura de 500 °C por 60 minutos.

Tabla 4.1. Tamaño de cristalito para los sistemas con surfactantes.

Sistema	Relación molar	Tamaño de cristalita / nm
TiO ₂ :Tritón	1:0.25	6.5
	1:0.50	7.3
	1:0.75	6.4
	1:1	6.0
	1:1.25	5.8
TiO ₂ :PVP	1:0.1	3.4
	1:0.2	3.9
	1:0.3	3.5
	1:0.4	3.6
	1:0.5	3.7
TiO ₂ :Pluronic F-127	1:0.025	3.9
	1:0.05	3.7
	1:0.075	3.9
	1:0.1	4.0
	1:0.125	-

4.2. 3 PELÍCULAS DE TiO₂ CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES

En la Figura 4. 10, se presentan los difractogramas de las películas de TiO₂ con agentes reológicos y dopantes obtenidas a partir de la metodología en la sección 3. 4. Estos difractogramas revelan películas cristalinas con estructura tetragonal anatasa (JCPDS 71-1166). La concentración al 5 % de Li no alteró la estructura cristalina del TiO₂, sin embargo en el difractograma con paladio se aprecia un pico en $2\theta=34.08^\circ$, el cual se relaciona con la formación de PdO [84], [85], [86].

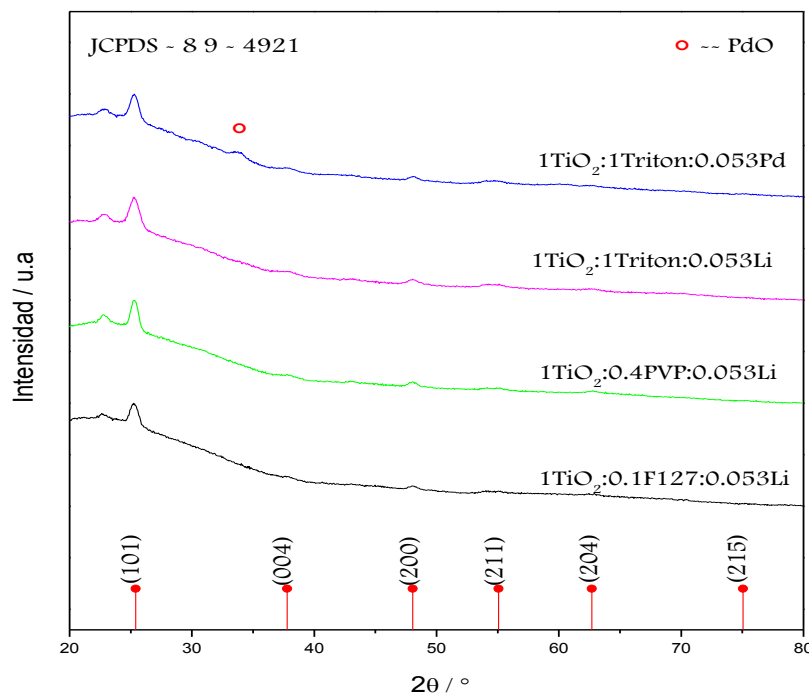


Figura 4. 10. Difractograma que revela la fase tetragonal de películas de TiO₂ con surfactantes y dopantes a una temperatura de 500 °C por 60 minutos.

El tamaño de cristalito calculado con la ecuación de Scherrer se muestra en la Tabla 4. 2. El tamaño de cristalito es mayor al agregar dopantes, ya que estos favorecen el crecimiento de las partículas de TiO₂ así como la transformación de la fase anatasa a rutilo a menores temperaturas; sin embargo en los difractogramas no se observa dicha transformación.

Tabla 4. 2. Tamaño de cristalito para los sistemas con surfactantes y dopantes.

Sistema	Tamaño de cristalita / nm
TiO ₂ :1Tritón:0.053Pd	10.5
TiO ₂ :1Tritón:0.053Li	9.25
TiO ₂ :0.4PVP:0.053Li	11.48
TiO ₂ :0.1F-127:0.053Li	11.06

4. 3. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las películas de TiO₂ depositadas en vidrio, fueron analizadas por la técnica de microscopía electrónica de barrido mediante el empleo de un equipo SEM (JEOL DS-500), con el objeto de conocer la morfología y tamaño de partícula de las muestras. Las películas que se analizaron por esta técnica fueron:

- Película de TiO₂
- Película 1TiO₂:1Tritón
- Película 1TiO₂:1Tritón:0.053Li
- Película 1TiO₂:1Tritón:0.053Pd
- Película 1TiO₂:0.4PVP
- Película 1TiO₂:0.4PVP:0.053Li
- Película 1TiO₂:0.1Pluronic F-127
- Película 1TiO₂:0.1Pluronic F-127:0.053Li

4.3. 1. PELÍCULAS DE TiO₂

En la Figura 4. 11 se muestran algunas micrografías de las películas de TiO₂ puro, obtenida mediante el método sol-gel y la técnica dip coating a una temperatura de 500 °C durante 60 minutos.

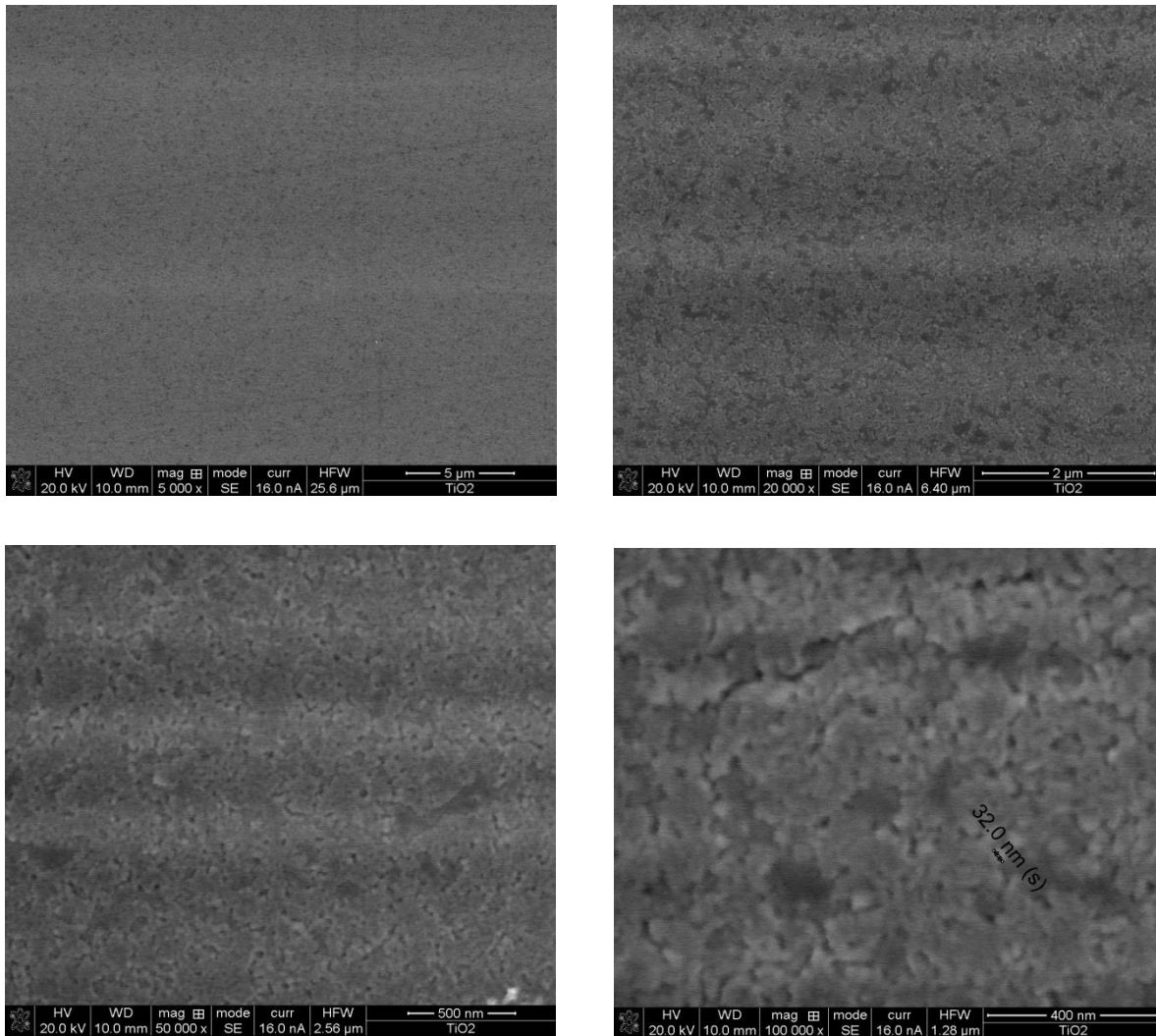


Figura 4. 11. Imágenes MEB de películas de TiO₂ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos.

En las micrografías se observan partículas cuasi-esféricas de tamaños del orden de 30-40 nm de las películas de TiO₂ tratadas a 500 °C por 1 hora. Las imágenes sugieren que hay una distribución de cristalitas uniforme con buena conectividad entre éstos. Durante la síntesis, se forman cadenas de Ti-O-Ti por las reacciones de hidrólisis y condensación, después del tratamiento térmico estas cadenas permanecieron para dar lugar una buena distribución y conectividad de partículas de TiO₂, dando lugar al mecanismo de aglomeración [47]. A la temperatura de 500 °C no se logró una buena densificación como lo muestran las imágenes que presentan un grado de porosidad, sin embargo debido a que posteriormente las películas se impregnan con un tinte, la porosidad favorece que una

mayor cantidad de tinte sea adsorbido sobre la superficie. No se aprecian fracturas en las películas bajo las condiciones de síntesis; evitando con esto cortocircuitos entre el electrolito y la superficie del vidrio conductor transparente en el armado de la celda solar sensibilizada.

4.3. 2. PELÍCULAS DE TiO₂ CON AGENTES REOLÓGICOS

En la Figura 4. 12 se muestran micrografías de las películas de TiO₂ con tritón con una relación molar 1:TiO₂:1Tritón, obtenidas mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C por 60 minutos.

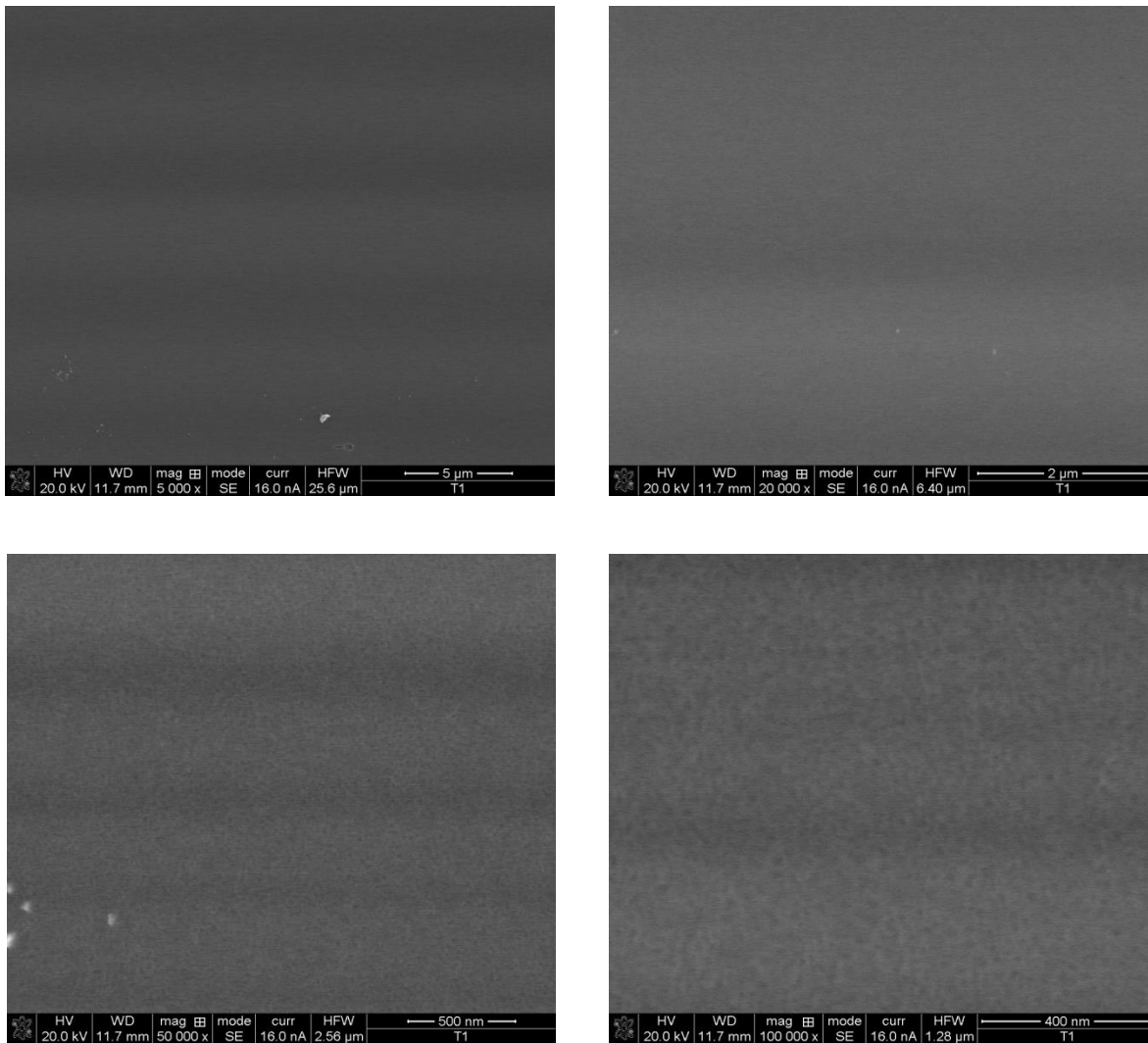


Figura 4. 12. Imágenes MEB de películas de TiO₂ con tritón obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos.

Las imágenes de las películas de TiO_2 con Tritón, sugieren un tamaño de cristalito menor en comparación con las partículas puras. Se aprecian poros finos debido a que la hidrólisis y condensación del precursor de Ti se llevan a cabo alrededor del tritón, este a su vez, actúa como una barrera entre la red de cadenas Ti-O-Ti formadas y ya que el tritón descompone completamente por arriba de los $350\text{ }^\circ\text{C}$ provoca la formación de una red porosa. [61].

En la Figura 4.13 se muestran algunas micrografías de las películas de TiO_2 con PVP con una relación molar $1\text{TiO}_2:0.4\text{PVP}$ obtenidas mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.

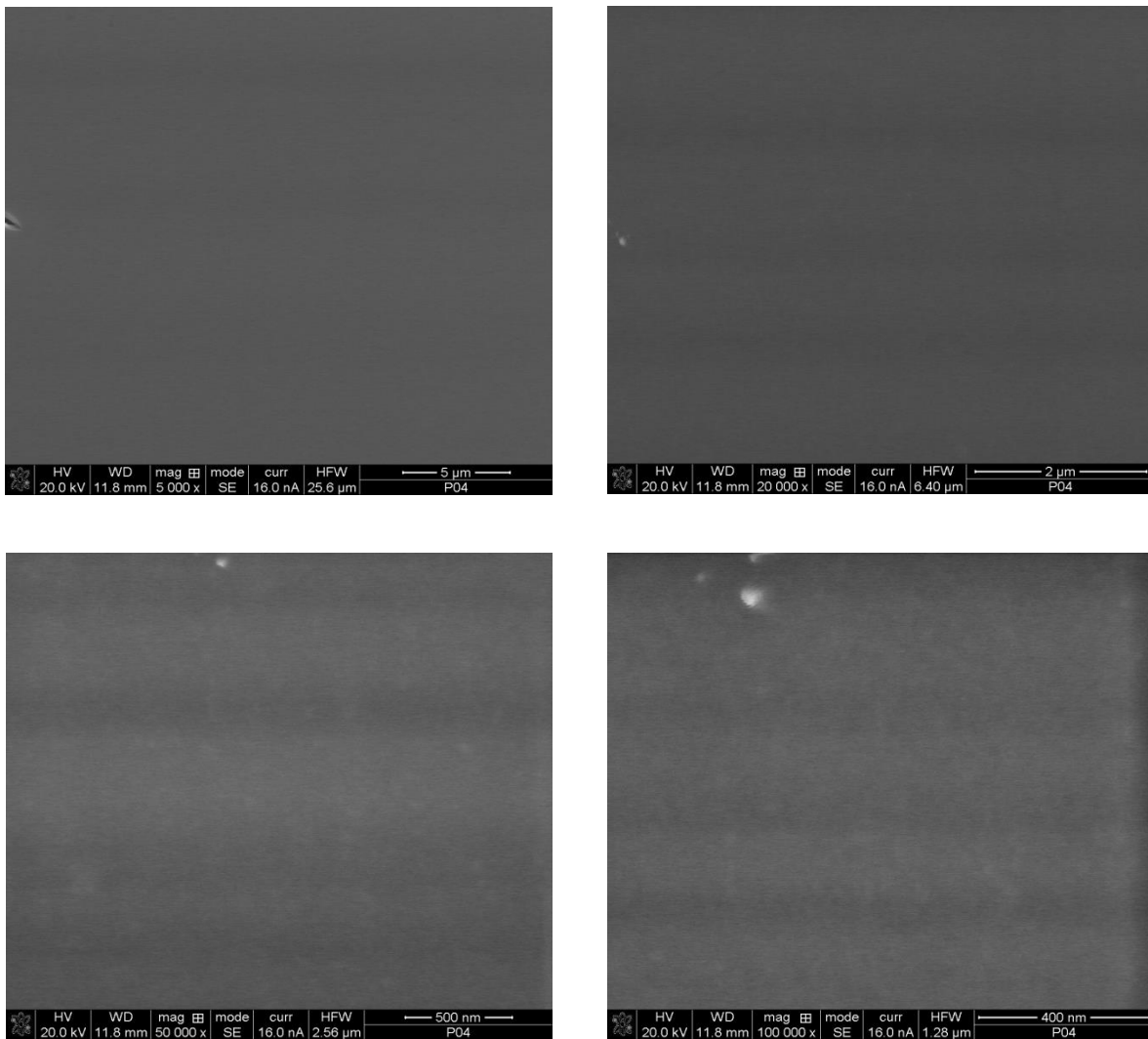


Figura 4.13. Imágenes MEB de películas de TiO_2 con PVP obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 60 minutos.

Las imágenes de las películas de TiO_2 con PVP al igual que las películas con tritón, sugieren un tamaño de cristalito menor en comparación con las partículas puras. Sin embargo hay una menor cantidad de poros al usar este surfactante, lo que puede atribuirse a que la PVP descompone por arriba de los $200\text{ }^\circ\text{C}$, permitiendo que a $500\text{ }^\circ\text{C}$ haya una mayor densificación de las partículas de TiO_2 .

En la Figura 4. 14 se muestran algunas microfotografías a diferentes magnificaciones de las películas de TiO_2 con F-127 con una relación molar $1\text{TiO}_2:0.1\text{ F-127}$ obtenidas mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.

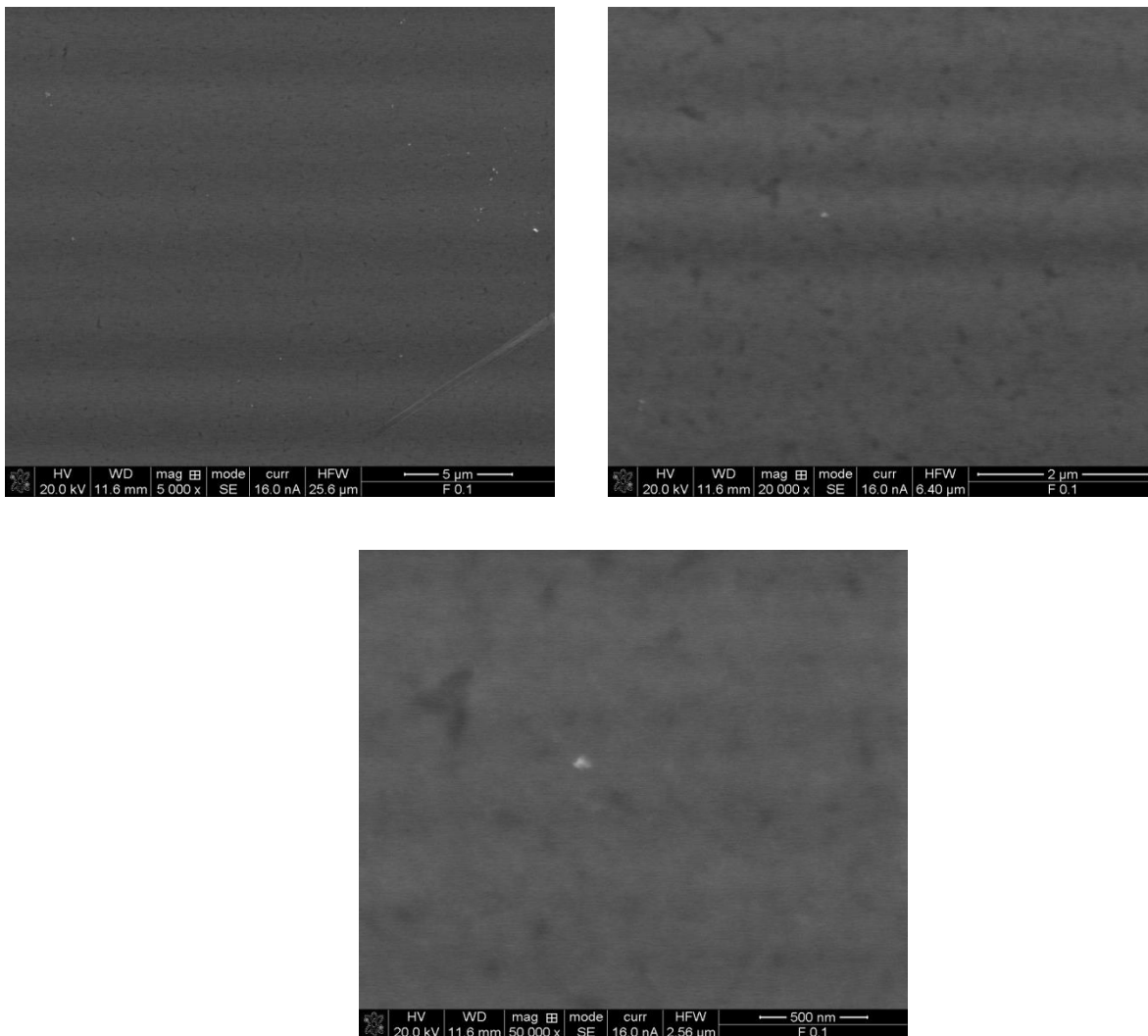


Figura 4. 14. Imágenes MEB de películas de TiO_2 con F-127 obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 60 minutos.

Las imágenes de las películas de TiO_2 con F-127 indican que el tamaño de cristalito es menor en comparación con las partículas puras ya que a la escala de 500 nm no es posible determinar el tamaño de cristalito. Se observan poros nanométricos, al igual que con PVP hay una menor cantidad de poros al usar este surfactante, lo que puede atribuirse de igual manera a que el F-127 descompone por arriba de los 200 °C, permitiendo que a 500 °C haya una mayor densificación de las partículas de TiO_2 .

4.3. 3. PELÍCULAS DE TiO_2 CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES

En la Figura 4.15 se muestran algunas micrografías de las películas que contienen tritón y Pd con una relación molar $1\text{TiO}_2:1\text{Tritón}:0.053\text{Pd}$ obtenidas mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C durante 60 minutos.

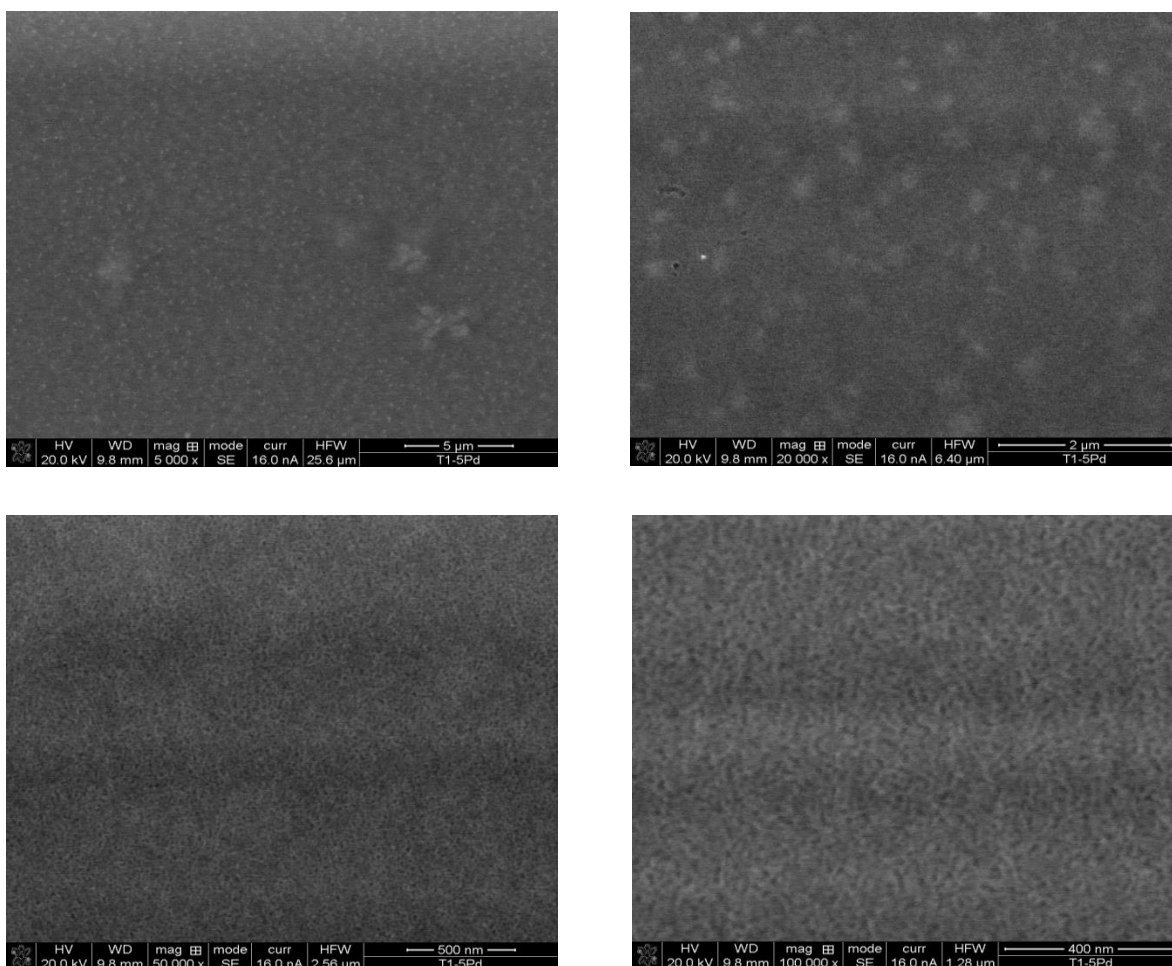


Figura 4.15. Imágenes MEB de películas de $\text{TiO}_2:1\text{Tritón}:0.053\text{Pd}$ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos.

En las micrográficas con tritón y Pd se observan partículas cuasi-esféricas. Cuando se agrega paladio se observa que hay una gran cantidad de poros, incluso mayor que cuando este no se agrega. El tamaño de los cristalitas se encuentra entre 10-15 nm tal y como lo calculado con DRX.

En la Figura 4. 16 se presenta el espectro de energía dispersiva de Rayos X (EDS) de la película $TiO_2:1Tritón:0.053Pd$ junto con el mapeo correspondiente. Con este se confirma la presencia de paladio, lo cual indica que con el método de síntesis se logró un dopaje homogéneo. Los elementos Mg, Na, Al, Si, S y Ca provienen del sustrato de SiO_2 . La presencia de carbono es posible que provenga de los solventes utilizados en la síntesis o del mismo tritón que no haya logrado descomponerse.

Label A: T1-5Pd ANALISIS GENERAL A 20 KV Y 4KX

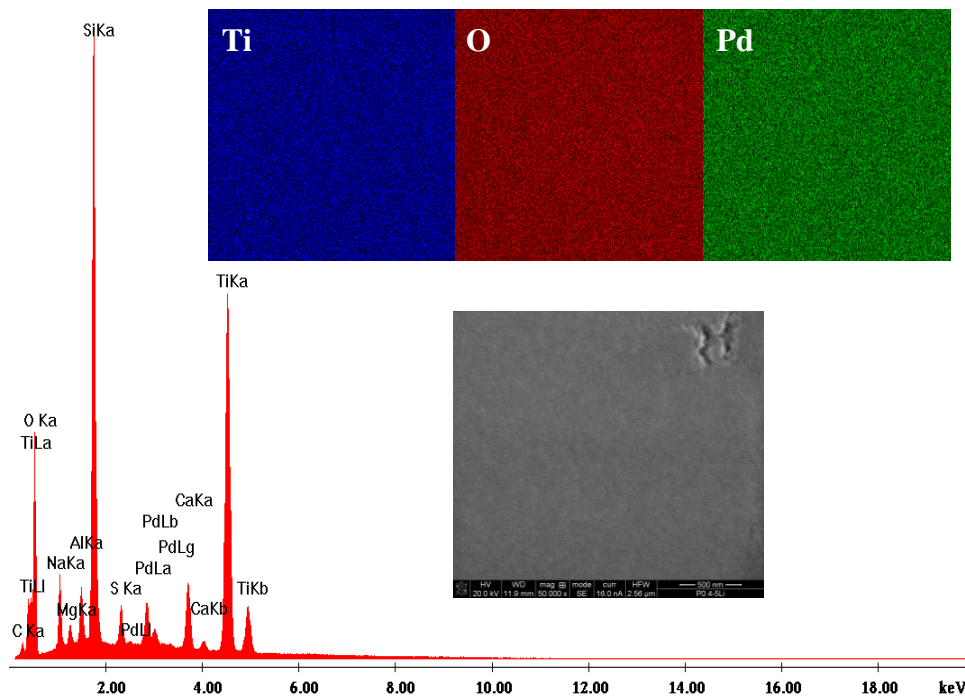


Figura 4. 16. Espectro EDS de la película: $1TiO_2:1Tritón:0.053Pd$ obtenida mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating, tratadas térmicamente a 500 °C por 60 minutos.

En la Figura 4.17 se muestran algunas micrografías de las películas de TiO_2 que contienen tritón y Li con una relación molar $1\text{TiO}_2:1\text{Tritón}:0.053\text{Li}$ obtenidas mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Las imágenes son muy parecidas a las que contiene Pd, el tamaño de cristalito esta entre 10-20 nm y se observa una gran cantidad de poros nanométricos, no se observan grietas en la película y las partículas son cuasi-esféricas.

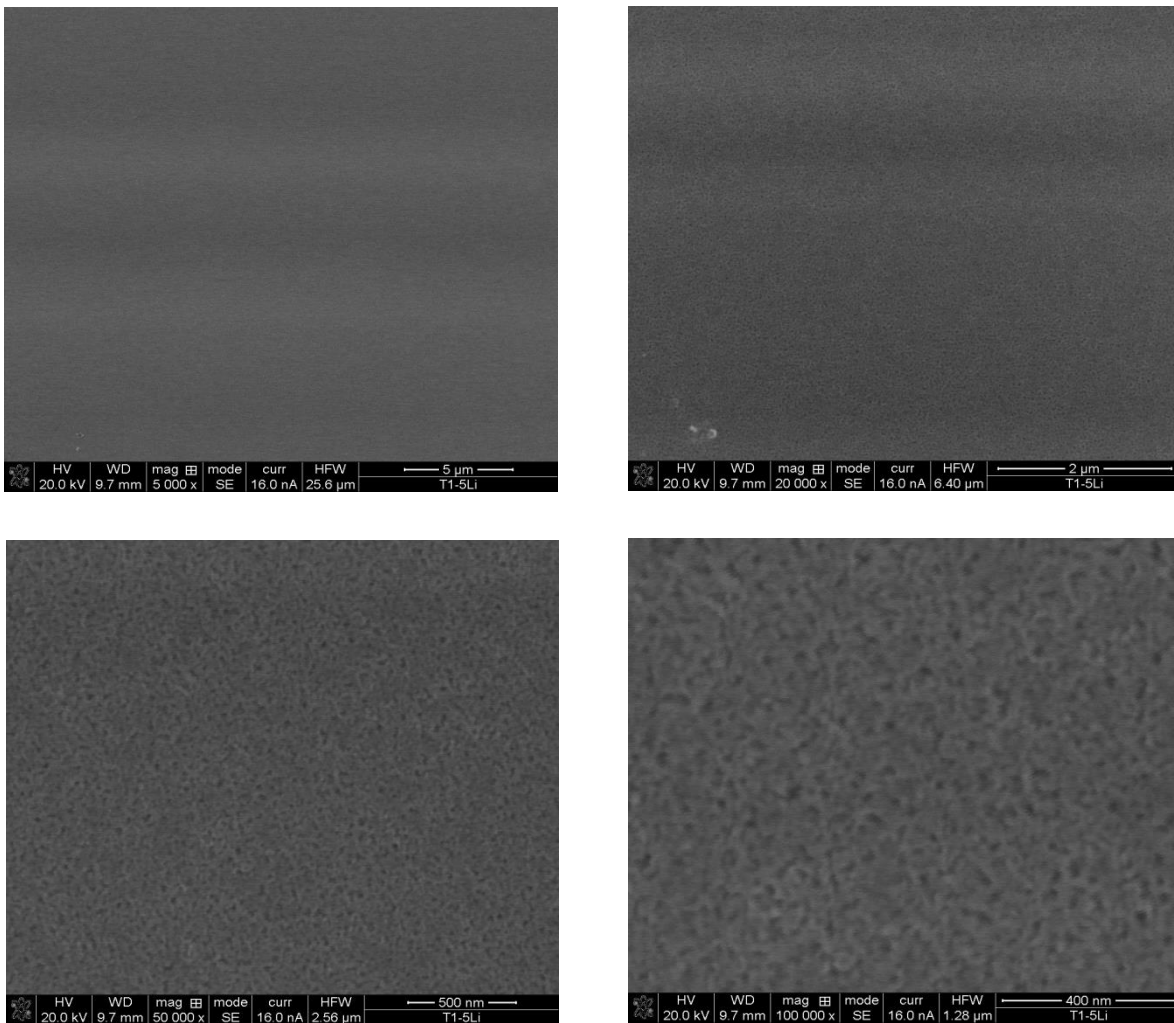


Figura 4.17. Imágenes MEB de películas de $\text{TiO}_2:1\text{Tritón}:0.53\text{Li}$ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 60 minutos.

En la Figura 4.18 se muestran las micrografías de las películas de TiO_2 que contienen PVP y Li con una relación $1\text{TiO}_2:0.4\text{PVP}:0.53\text{Li}$ obtenidas mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. En las imágenes se

aprecia que la concentración de Li, cambia la morfología de las partículas de cuasi-esféricas a una mezcla de partículas cuasi-esféricas y alargadas en forma de hojuelas. No se observan fracturas y el tamaño de cristalito es de ~15-20 nm.

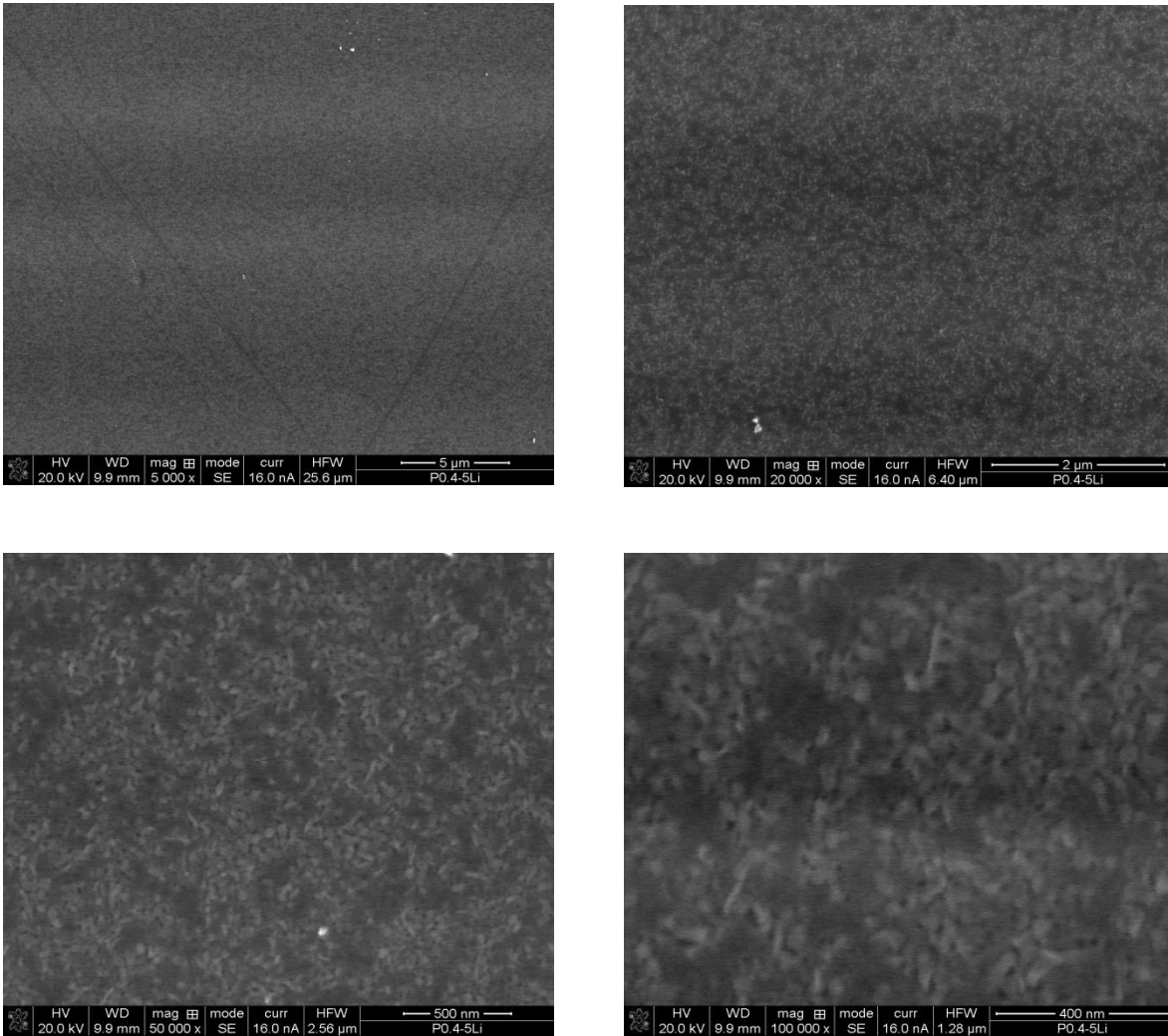


Figura 4. 18. Imágenes MEB de películas de $\text{TiO}_2:0.4\text{PVP}:0.53\text{Li}$ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 60 minutos.

En la Figura 4. 19 se presentan las micrografías de las películas de TiO_2 que contienen Pluronic F-127 y Li con una relación molar $1\text{TiO}_2:0.1\text{F-127}:0.53\text{Li}$ obtenidas mediante el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos. De la misma forma que en las imágenes en las que solo hay pluronic F-127 no es posible apreciar bien la morfología de las partículas de TiO_2 . Al parecer el litio favorece el alargamiento de

las partículas, y la disminución de poros, mientras que el PluronicF-127 disminuye la cristalinidad de las partículas de TiO_2 , así como el tamaño de partícula.

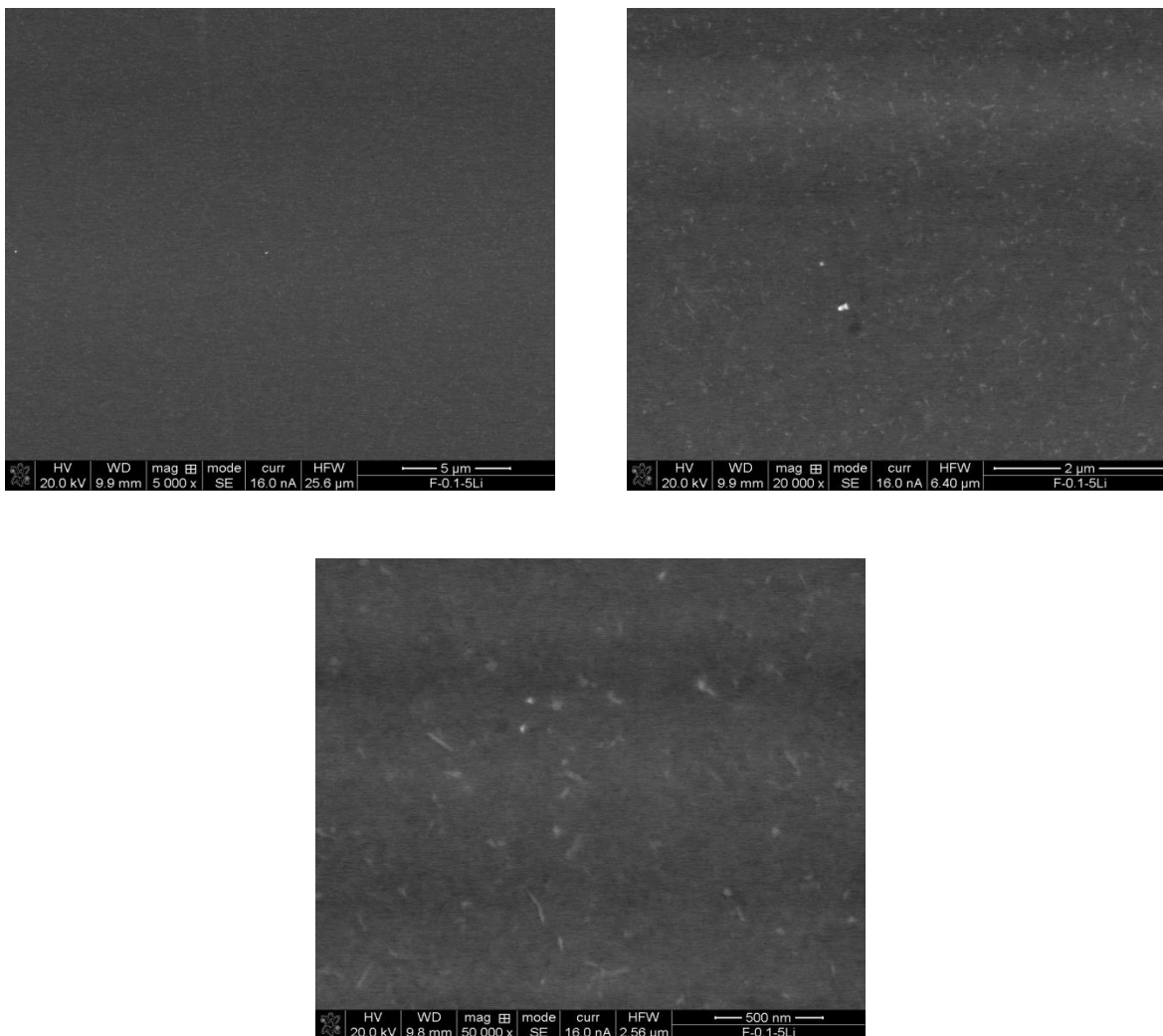


Figura 4.19. Imágenes MEB de películas de $\text{TiO}_2:0.1\text{F-127}:0.53\text{Li}$ obtenidas por el método sol-gel y la técnica dip-coating a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de 60 minutos.

Con todas las películas se tomaron fotos a 5000 X con el objeto de mostrar que las películas son homogéneas y libres de fracturas. El tritón y el paladio favorecieron la formación de poros, mientras que al usar pluronic F-127 y PVP hubo una menor generación de poros, además que el tamaño de partícula fue menor por lo que no se alcanzó una resolución adecuada con el equipo utilizado para el análisis de estas películas. Los análisis de EDS para comprobar la presencia de Li no fueron posibles debido a que el litio al tener un número atómico de 3, no es posible ser detectado por esta técnica.

4. 4. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA UV-VIS

4.4. 1. PELÍCULAS DE TiO₂

Con la finalidad de determinar el band gap de las películas de TiO₂ en función de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico se obtuvieron espectros UV-VIS en el modo de transmitancia, empleando un equipo: Spectrometer Perkin Elmer, modelo Lambda 35 UV-VIS.

En la Figura 4. 20, se presentan los espectros en modo transmitancia de las películas de TiO₂ en el intervalo de 300-700 nm. Los espectrogramas se dividen en dos partes principales; la primera región entre ~325-375 nm corresponde a la mayor absorción de luz causada por la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción del TiO₂. La segunda región entre ~375-700 nm corresponde a la transmitancia de las películas de TiO₂. Todas las gráficas muestran transparencia alta en la región visible (transmitancia por arriba del 70%). La transmitancia alta de las películas de TiO₂ está relacionada con el tamaño de partículas pequeño, ya que éstas eliminan la dispersión de luz [87]. Las oscilaciones en los espectros se deben a las interferencias en la película de TiO₂ por las reflexiones en las interfases aire-TiO₂ y TiO₂-sustrato [88], [89].

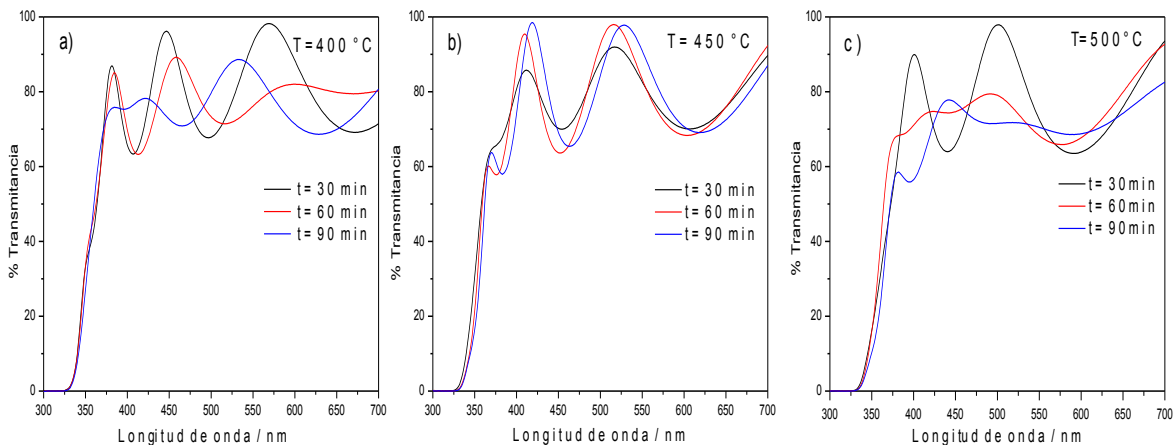


Figura 4. 20. Espectros UV-VIS de películas de TiO₂ en función de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. a). 400 °C, b) 450 °C, c) 500 °C.

A medida que incrementa la temperatura (400, 450, 500 °C) y el tiempo del tratamiento térmico (30, 60, 90 min) hay un ligero corrimiento hacia la región visible del espectro electromagnético. Este corrimiento hacia longitudes de onda de menor energía se debe a cambios en el band gap del TiO₂, la razón es que a mayor temperatura y tiempo de tratamiento térmico incrementa el tamaño de partículas, lo que a su vez incrementa la densidad de empaquetamiento de las películas [47].

En la Figura 4. 21 se observa una ampliación de los espectrogramas anteriores, en la región de 320 a 350 nm con el fin de observar el corrimiento de absorción de las películas de TiO₂ en función del tratamiento térmico.

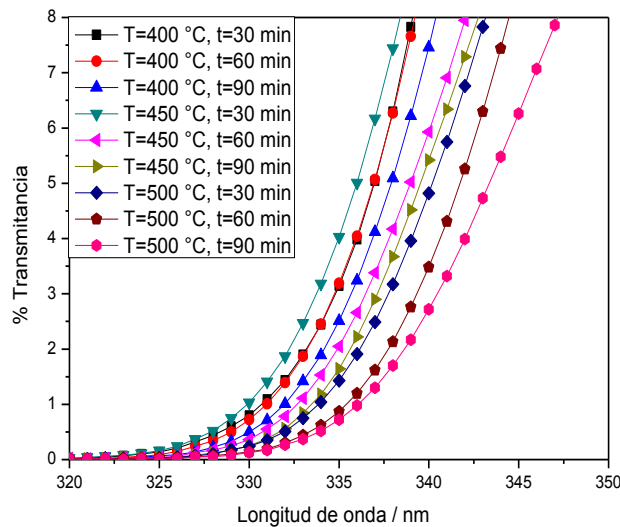


Figura 4. 21. Ampliación de los espectros de transmitancia en la región de 320 a 350 nm.

A partir de los espectros de transmitancia se calculó el band gap empleando el modelo de Tauc [90], partiendo de la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción, B es una constante relativa del material y n , es un valor que depende de la naturaleza de la transición ($n = 2$ para band gap directo y $1/2$ para band gap indirecto), la absorción fundamental del TiO₂ se lleva a cabo por transiciones indirectas [70], [73]. En la Figura 4. 22, se presenta la gráfica para la determinación del band gap (extrapolación de la parte lineal), en la que a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos se obtiene un band gap de 3.19 eV.

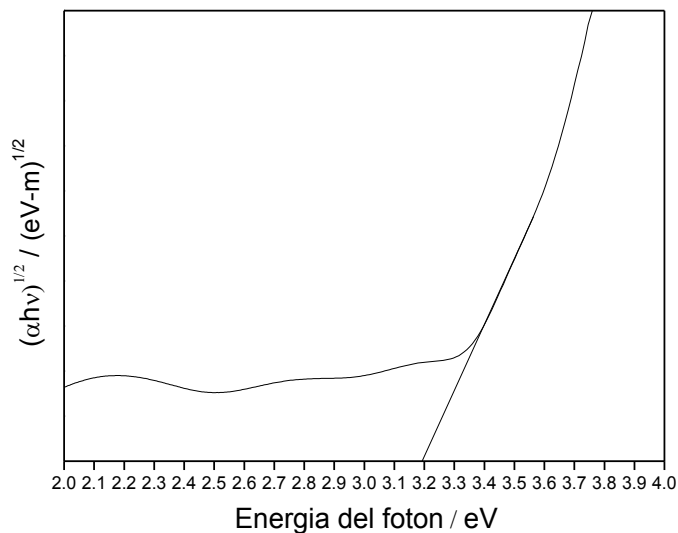


Figura 4. 22. Determinación del band gap a partir del modelo de Tauc.

En la Figura 4. 23, se resume el efecto del tratamiento térmico a 400, 450 y 500 °C a tiempos de 30, 60 y 90 minutos para cada una de las temperaturas. A partir de estos resultados, se optó por realizar los tratamientos térmicos para las películas con agentes reológicos y iones dopantes a una temperatura de 500 °C y un tiempo de 60 minutos, ya que se obtuvo un band gap de 3.2 eV como se reporta en la literatura. A una temperatura y tiempo de 500 °C y 90 minutos se observa una reducción del band gap a 3.12 eV; sin embargo, se esperaría que el tamaño de partícula sea mayor; es decir una menor área superficial que evita menor cantidad de tinte adsorbida en la superficie de la titania.

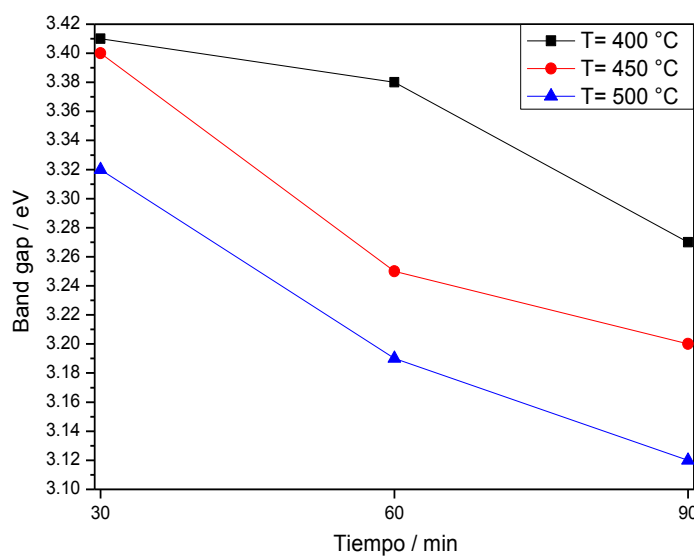


Figura 4. 23. Reducción del band gap en función del tratamiento térmico.

4.4. 2. PELÍCULAS DE TiO₂ DOPADAS

En la Figura 4. 24 y Figura 4. 25 se presentan los espectrogramas UV-VIS en modo transmitancia en el intervalo de 300-700 nm, junto con la gráficas del modelo de Tauc para el cálculo del band gap en las películas de TiO₂ dopadas al 5 % mol con N, Ag, Eu y Bi, Co, Ni, Li y Pd depositadas en vidrio por el método sol-gel y la técnica dip-coating. Los espectros de transmitancia se caracterizan por presentar oscilaciones debido a las interferencias en la película de TiO₂ por las reflexiones en las interfases aire-TiO₂ y TiO₂-sustrato.

En general, la transmitancia en la mayoría de los sistemas se mantuvo por arriba del 70 % dejando ver que las películas elaboradas presentan una transparencia alta. El dopaje con N, Ag, y Ni no modificó el band gap en las películas de TiO₂; lo mantiene en ~3.2 eV al igual que las películas que no contienen dopantes, lo cual podría relacionarse con la ausencia de estos dopantes en la estructura cristalina del TiO₂.

Con el dopaje de Eu y Bi se obtuvo la máxima transmitancia (por arriba del 90 %) sin embargo el band gap fue incluso mayor que sin dopaje: 3.4 y 3.36 eV con Eu y Bi respectivamente. El aumento en el band gap se relaciona con una disminución en el tamaño de cristalita de 5-10 nm, así como a una naturaleza amorfa de las partículas de TiO₂ [46].

El dopaje con Co, Li y Pd presenta una transmitancia por debajo del 80 %, sin embargo hubo una reducción en el band gap de 3.15, 3.01 y 3.02 al dopar con Co, Li y Pd respectivamente. Además en los espectros de transmitancia se observa un corrimiento considerable hacia la región visible del espectro electromagnético, es decir hay absorción en la región visible. Esta disminución en el band gap, se relaciona con la generación de niveles de energía adicionales en el TiO₂, por lo que estos dopantes inducen nuevos estados electrónicos y nuevas transiciones ópticas no observadas en el TiO₂ puro [71].

A partir de estos resultados, se propuso elegir el dopaje con Li y Pd por su mejoramiento en la reducción del band gap para la elaboración de los fotoelectrodos sensibilizados depositados en ITO.

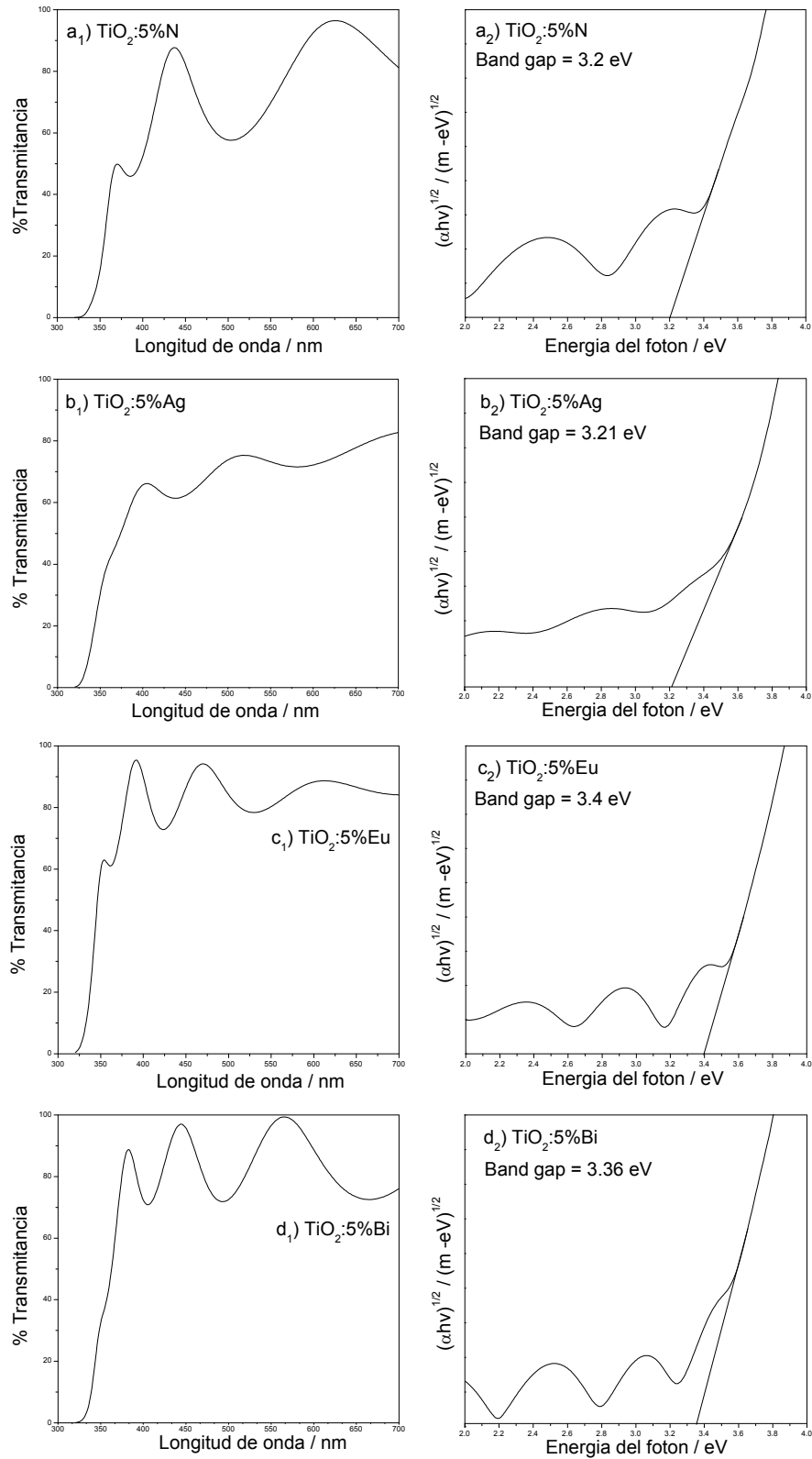


Figura 4. 24. Espectros UV-VIS y cálculo del band gap para las películas de TiO₂ dopadas al 5 % mol. (a) N, (b) Ag, (c) Eu, (d) Bi.

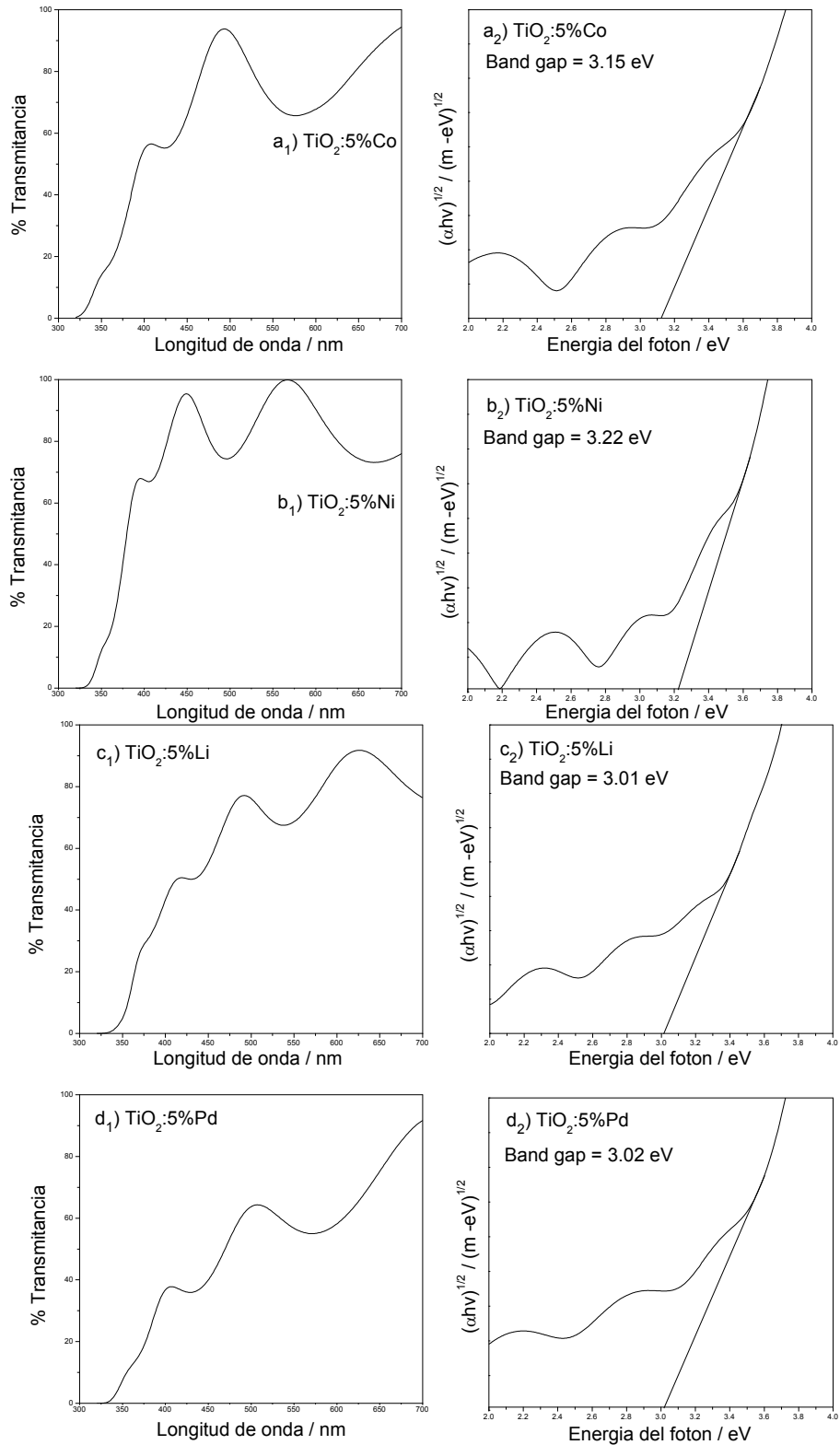


Figura 4. 25. Espectros UV-VIS y cálculo del band gap para las películas de TiO₂ dopadas al 5 % mol. (a) Co, (b) Ni, (c) Li, (d) Pd.

En la Tabla 4.3 se resume el valor del band gap para cada uno de los dopantes incorporados en la estructura cristalina del TiO₂.

Tabla 4.3. Variación del band gap en función del dopante al 5 % mol.

Dopante (5 % mol)	Band gap / eV
Eu	3.4
Bi	3.36
Ni	3.22
Ag	3.21
N	3.2
Co	3.15
Pd	3.02
Li	3.01

4.4. 3. PELÍCULAS DE TiO₂ CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES

En la Figura 4.26, se presentan los espectrogramas UV-VIS en modo transmitancia en el intervalo de 300-700 nm, junto con las gráficas del cálculo del band gap de las siguientes películas depositadas en vidrio:

- Película 1TiO₂:1Tritón:0.053Pd
- Película 1TiO₂:1Tritón:0.053Li
- Película 1TiO₂:0.4PVP:0.053Li
- Película 1TiO₂:0.1 F-127:0.053Li

Con la película que contiene tritón y Pd hubo un corrimiento grande hacia la región visible del espectro, el band gap calculado fue de 2.83 eV. Sin embargo, en la película con tritón y Li no hubo una reducción en el band gap. Si se considera que hay una ralentización en la cristalización del TiO₂ cuando al sol de TiO₂ se agregan agentes reológicos, entonces el band gap será mayor, ya que no hay una cristalización completa del TiO₂ a 500 °C por 1 hr. Por su parte, la contribución del Li ayudó a que el band gap no aumentará y se conserve en su valor normal de ~3.2 eV. El mismo comportamiento se observó en la película que contiene PVP y Li, así como en la película con F-127 y Li.

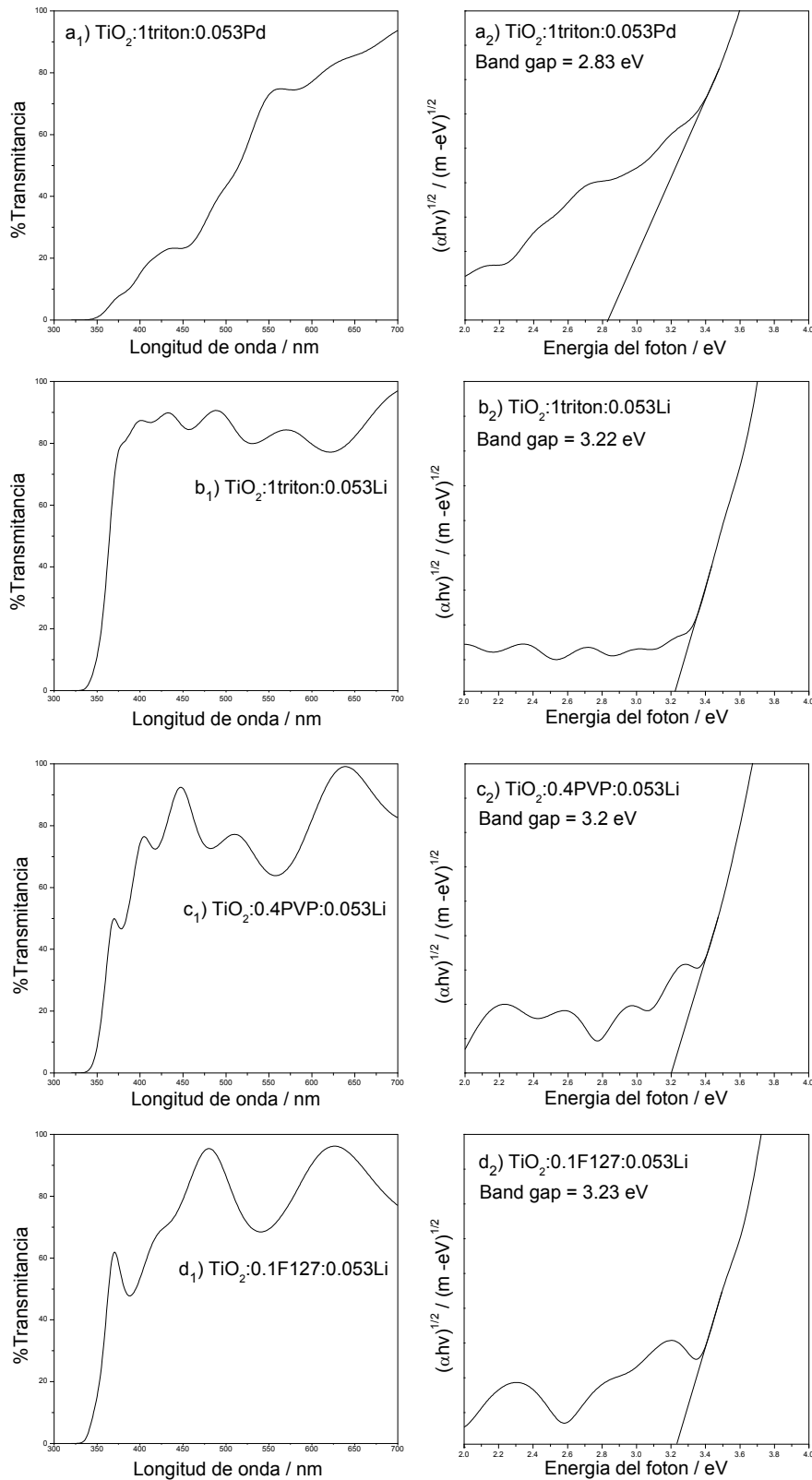


Figura 4. 26. Espectros UV-VIS y cálculo del band gap para las películas de TiO_2 dopadas al 5 % mol con (a) Co, (b) Ni, (c) Li, (d) Pd.

4. 5. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR POR ESPECTROSCOPIA M-LINES

Los parámetros optogeométricos (espesor e índice de refracción) de las películas que contienen agentes reológicos fueron determinados por espectroscopia m-lines a través del número de modos de propagación que se presentan en la película. Los modos de propagación en los cuales se transmite la radiación electromagnética corresponden a los modos Transversal magnético (TM) y Transversal Eléctrico (TE).

Para las mediciones se usó un láser rojo de He-Ne a una longitud de onda de 534.5 nm. El acoplamiento de las películas se hizo en un prisma LaSF35 a 60 °. Todas las películas analizadas mostraron al menos 2 modos de propagación, necesarios para la medición del índice de refracción y espesor por la técnica m-lines. En la Tabla 4. 4 y Figura 4. 27 se muestran los valores de espesor e índice de refracción para la película de TiO₂ pura y las películas que contienen agentes reológicos.

Se observa que al incrementar la concentración de los agentes reológicos hay un aumento en el espesor, relacionado con un cambio en la viscosidad que permite que en cada depósito se adhiera una mayor cantidad de material al sustrato.

Tabla 4. 4. Parámetros optogeométricos las película de TiO₂ con agentes reológicos.

Sistema	Relación molar TiO₂:AR	Espesor / μm	Índice de refracción
TiO ₂ puro	1:0	1.13	1.92
TiO ₂ :Tritón	1:0.25	1.0	1.90
	1:0.50	1.21	1.89
	1:1	3.37	1.84
	1:1.25	3.56	1.84
TiO ₂ :PVP	1:0.1	1.15	1.94
	1:0.2	1.38	2.03
	1:0.3	1.64	2.0
	1:0.4	2.25	2.02
	1:0.5	2.63	2.04
TiO ₂ :F-127	1:0.025	1.16	2.02
	1:0.050	1.48	1.98
	1:0.075	1.51	1.98
	1:0.10	1.65	1.96

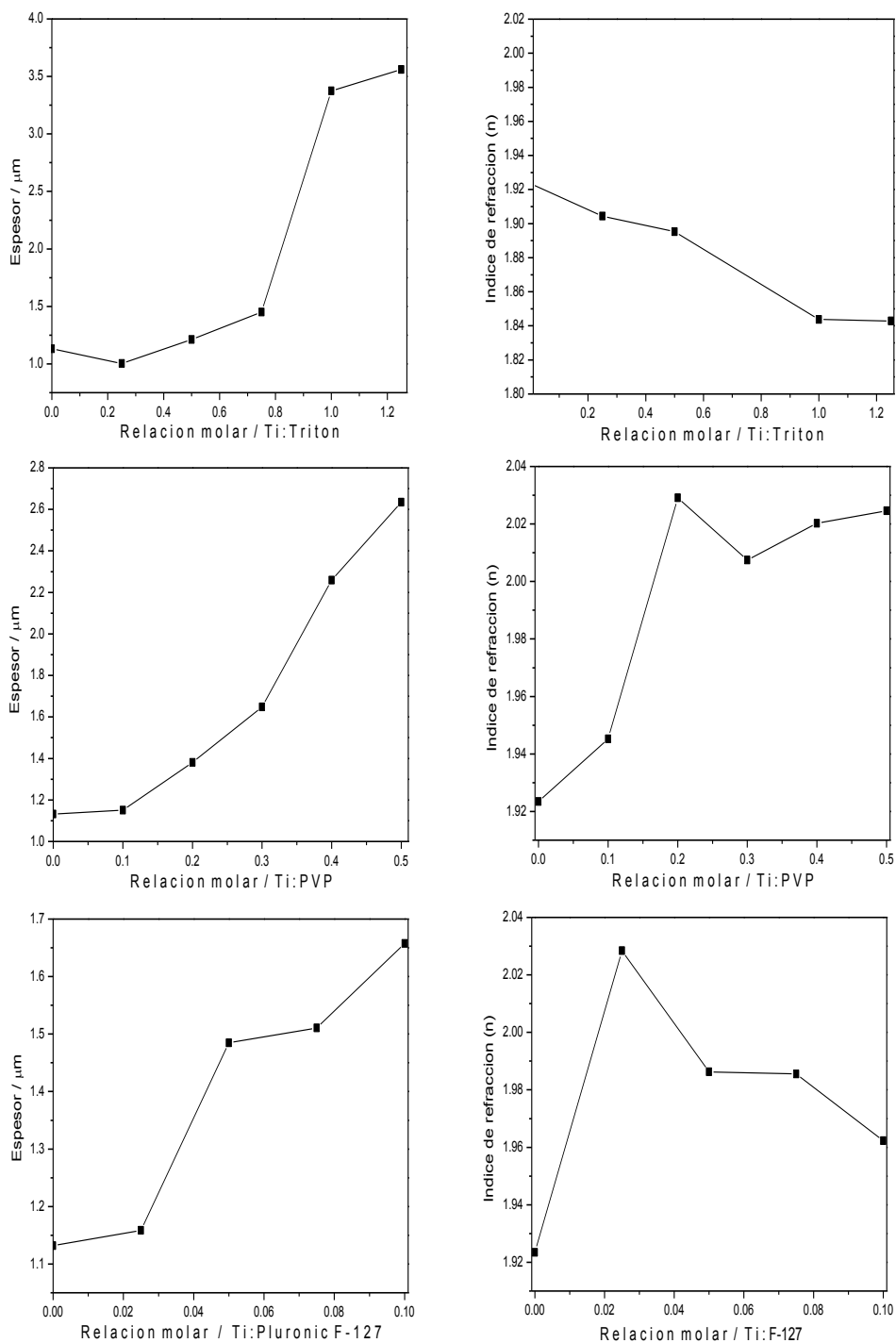


Figura 4.27. Parámetros optogeométricos las película de TiO₂ con agentes reológicos.

El índice de refracción no mostró una tendencia fija con ninguno de los agentes reológicos, para el caso del tritón hubo un decremento a medida que aumenta la concentración, caso contrario ocurrió con la adición de PVP. No obstante es necesario considerar que los valores de índice de refracción se encuentran en el intervalo de 1.85-2.

A partir del índice de refracción obtenido anteriormente, es posible determinar la densidad y la porosidad de las películas de TiO₂ a partir de la ecuación de Lorenz-Lorenz [91] (1) y ecuación de Drude [92] (2) respectivamente.

$$\rho = \frac{K(nf^2 - 1)}{nf^2 + 2} \quad . 1$$

$$1 - P = \frac{(nf^2 - 1)}{(nb^2 - 1)} \quad . 2$$

Donde ρ es la densidad, K es una constante que se obtiene a partir de la densidad e índice de refracción teóricos, nf es el índice de refracción calculado en las películas y nb es el índice de refracción teórico y P es la porosidad. En la Tabla 4.5 y Figura 4.28 se muestran los valores de densidad y porosidad calculados para la película de TiO₂ pura y las películas que contienen agentes reológicos.

Tabla 4.5. Densidad y porosidad de las películas de TiO₂ con agentes reológicos.

Sistema	Relación molar TiO ₂ :AR	ρ / gcm^{-3}	P / %
TiO ₂ puro	1:0	2.84	51.43
TiO ₂ :Tritón	1:0.25	2.80	52.74
	1:0.50	2.78	53.36
	1:1	2.66	56.83
	1:1.25	2.66	56.89
TiO ₂ :PVP	1:0.1	2.89	49.91
	1:0.2	3.05	43.92
	1:0.3	3.01	45.49
	1:0.4	3.04	44.56
	1:0.5	3.05	44.25
TiO ₂ :F-127	1:0.025	3.05	43.96
	1:0.050	2.97	47.0
	1:0.075	2.97	47.0
	1:0.10	2.92	48.7

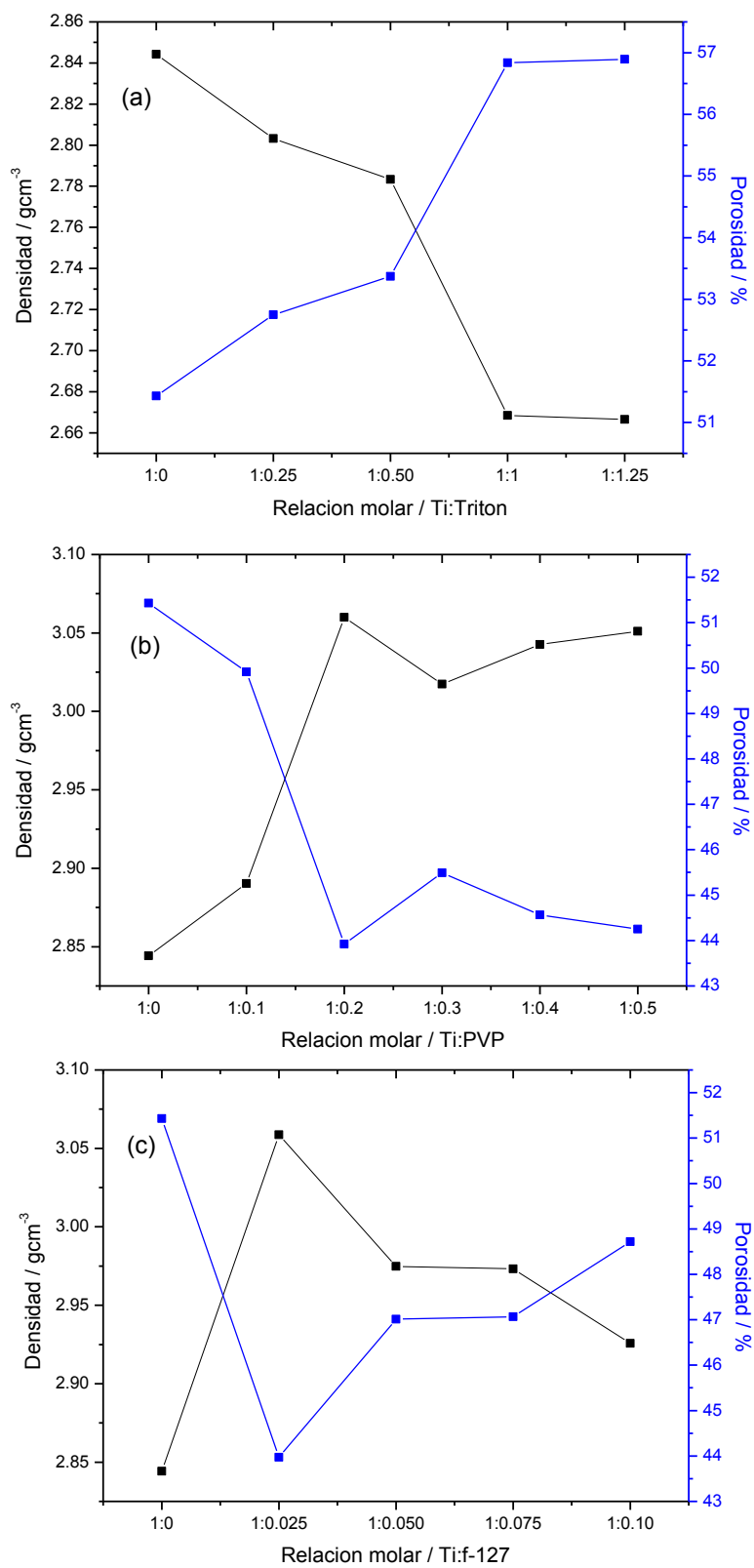


Figura 4.28. Densidad y porosidad de las películas de TiO₂ con (a) Tritón, (b) PVP, (c) Pluronic F-127.

4. 6. ANÁLISIS DE EFICIENCIA DE CONVERSIÓN FOTOVOLTAICA

Para las pruebas de eficiencia de conversión solar de las celdas solares sensibilizadas se empleó un simulador solar Oriel® Sol3A™ Class AAA con una lámpara de luz xenón de 450 W (Newport 6279NS). Las mediciones se realizaron bajo condiciones de luz estándar 1.5G AM (100 mW-cm²).

4.6. 1. FOTOELECTRODOS DE TiO₂

La curva fotocorriente-fotovoltaje bajo luz solar simulada 1.5G AM de la celda con el fotoelectrodo de TiO₂ puro se muestra en la Figura 4. 29, se observa que bajo iluminación, la celda genera un fotovoltaje de circuito abierto grande (668 mV), ya que el tinte N-719 está produciendo una inyección alta de electrones en el TiO₂, generando una diferencia de energía entre el nivel de Fermi de los electrones inyectados en el TiO₂ y el potencial redox del electrolito I⁻/I₃⁻. Sin embargo, una densidad de corriente de corto circuito baja (1.28 mA-cm⁻²), provoca que la eficiencia de la celda sea baja, del 0.35 %. La eficiencia baja se relaciona principalmente con el espesor de la película de TiO₂; se ha reportado que el espesor ideal para generar una densidad de fotocorriente alta es de 10 μm [93], ya que al haber una área superficial grande de partículas de TiO₂ hay una mayor adsorción de tinte y por tanto se produce un mayor número de electrones que fluyen hacia el contraelectrodo, sin embargo el espesor de la película de TiO₂ obtenido en este trabajo, es de apenas 1.13 μm, limitando el número de electrones generados y por ende su transporte. El segundo factor que afecta la eficiencia de la celda se relaciona con la ausencia de poros, es decir, al ser una película lisa, solo una capa de tinte se adsorbe en la superficie de la titania. Por otro lado, la forma no cuadrática de las curvas se debe a que las celdas no están optimizadas (contactos, electrolitos, sellos). Una medida para evaluar que una celda solar sensibilizada este trabajando correctamente es a través del factor de llenado; este debe estar por arriba de 0.60, pero aquí es de apenas el 0.4, lo cual se relaciona con procesos de recombinación entre los electrones de la banda de conducción del TiO₂ ya sea con el electrolito (recombinación con los iones I₃⁻) o con el tinte; es decir es posible que esos electrones en vez de ser transferidos a través del circuito externo estén regenerando las moléculas de tinte o al electrolito y por lo tanto no hay generación de corriente.

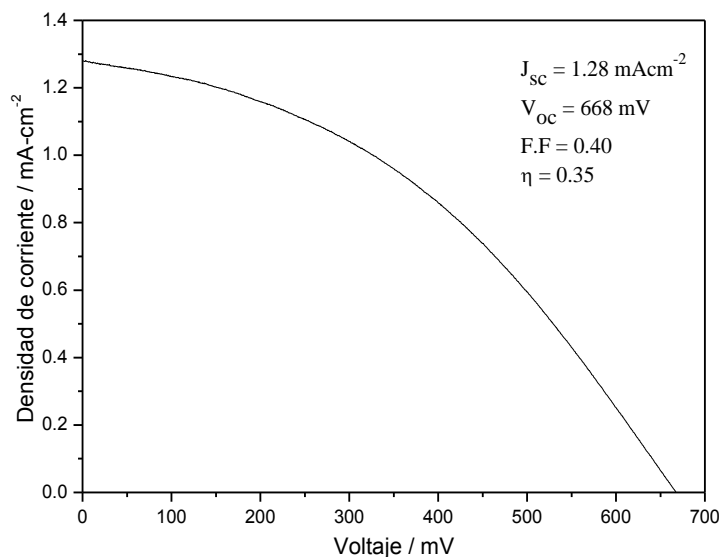


Figura 4. 29. Curva J-V de la celda con TiO_2 puro bajo luz solar simulada (100 mW-cm^{-2}).

4.6. 2. FOTOELECTRODOS DE TiO_2 CON AGENTES REOLÓGICOS

En esta sección se estudia el efecto de la adición de los agentes reológicos: Tritón, PVP₁₀₀₀₀ y Pluronic F-127 sobre las propiedades fotovoltaicas. En la Figura 4. 30 a), b), c), d) y e) se presentan las curvas J-V de las celdas solares armadas con los fotoelectrodos de TiO_2 que contienen tritón a diferentes relaciones molares Tritón/ TiO_2 . En estas curvas se observa un incremento en el rendimiento fotovoltaico en comparación a las celdas con el fotoelectrodo de TiO_2 puro. Este incremento en eficiencia se debe a que al incorporar tritón, hay un aumento en el área superficial de la película del TiO_2 debido a la generación de poros, a la disminución en el tamaño de cristalita y al incremento en el espesor de la película de TiO_2 , favoreciendo una mayor adsorción del tinte N-719 en la superficie de la película y por lo tanto hay un aumento en la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}). En la Figura 4. 30 f), se resume el rendimiento fotovoltaico en función de la concentración de tritón. Se observa un máximo de eficiencia (1.04 %) con una relación molar Tritón/ $\text{TiO}_2 = 0.5$, después de esta concentración vuelve a decaer el rendimiento fotovoltaico, lo cual se relaciona con la disminución de la cristalinidad del TiO_2 como se comprobó por DRX perdiendo conectividad entre las partículas de TiO_2 , por lo que el transporte de electrones es más difícil y los procesos de recombinación son favorecidos.

La forma no cuadrática de las curvas J-V es más evidente que en la curva J-V de la celda sin tritón relacionado principalmente con la falta de optimización en el armado de la celda (contactos, electrolitos, sellos). No obstante, la adición de tritón también está contribuyendo a la forma no cuadrática de la curva y por lo tanto el factor de llenado (F.F) es menor (0.34-0.39), lo que también afecta el rendimiento de la celda, ya que aumentan los procesos de recombinación.

En general, con una relación Tritón/TiO₂ = 0.5 hubo un incremento fotovoltaico del 197% en comparación con la celda ensamblada con el fotoelectrodo de TiO₂ puro.

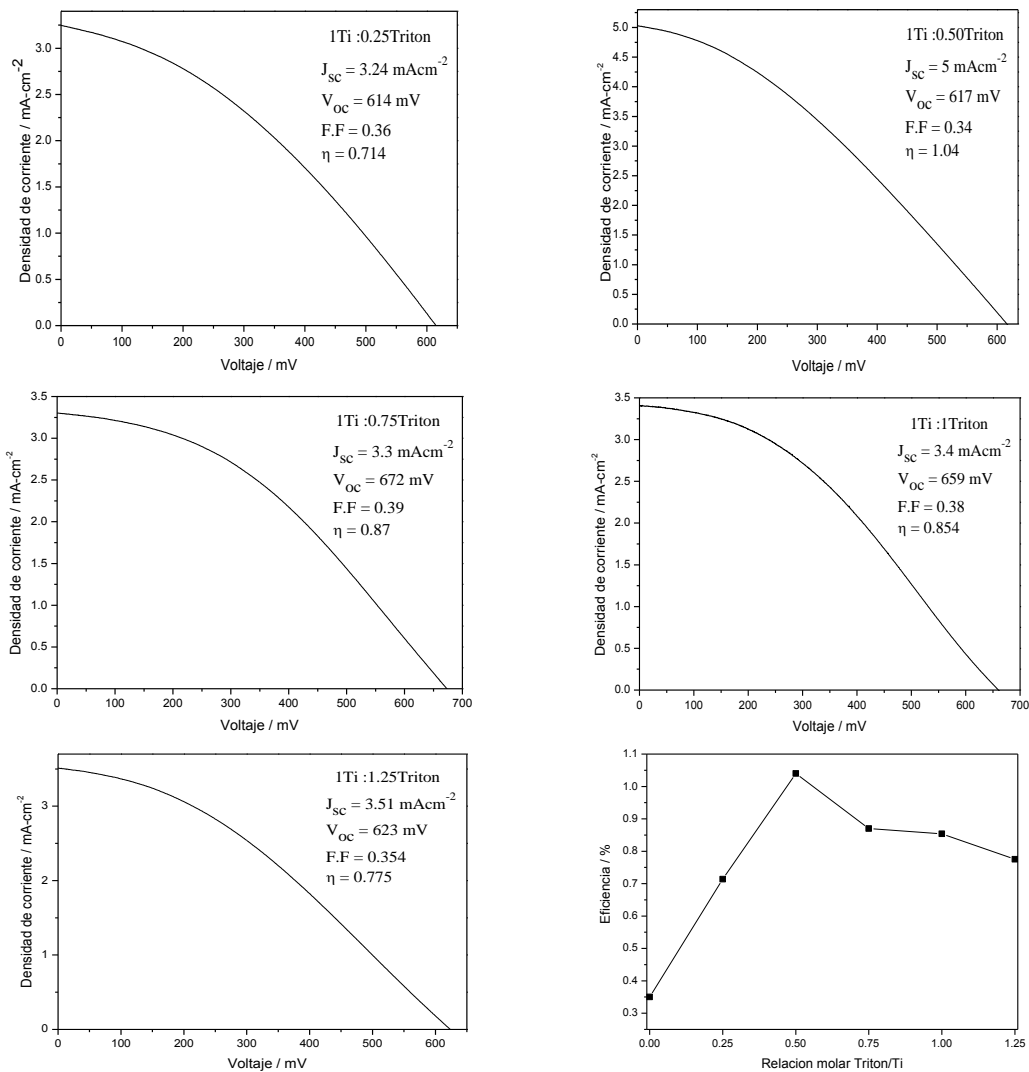


Figura 4.30. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones tritón/TiO₂. a) 0.25, b) 0.50, c) 0.75, d) 1.0, e) 1.25, f) eficiencia de la celda en función de la concentración de tritón.

En la Figura 4.31 a), b), c), d) y e), se presentan las curvas J-V de las celdas ensambladas con los fotoelectrodos que contienen PVP. Al usar este agente reológico también hubo un incremento en el rendimiento fotovoltaico del 44 % mayor en comparación con el que no contiene agente reológico, con una relación molar PVP/TiO₂ = 0.2, posterior a esta relación molar vuelve a presentarse una disminución del rendimiento fotovoltaico al igual que lo observado con el tritón debido a una disminución en la cristalinidad del TiO₂ y por lo tanto conectividad entre las partículas de TiO₂ favoreciendo los mecanismos de recombinación.

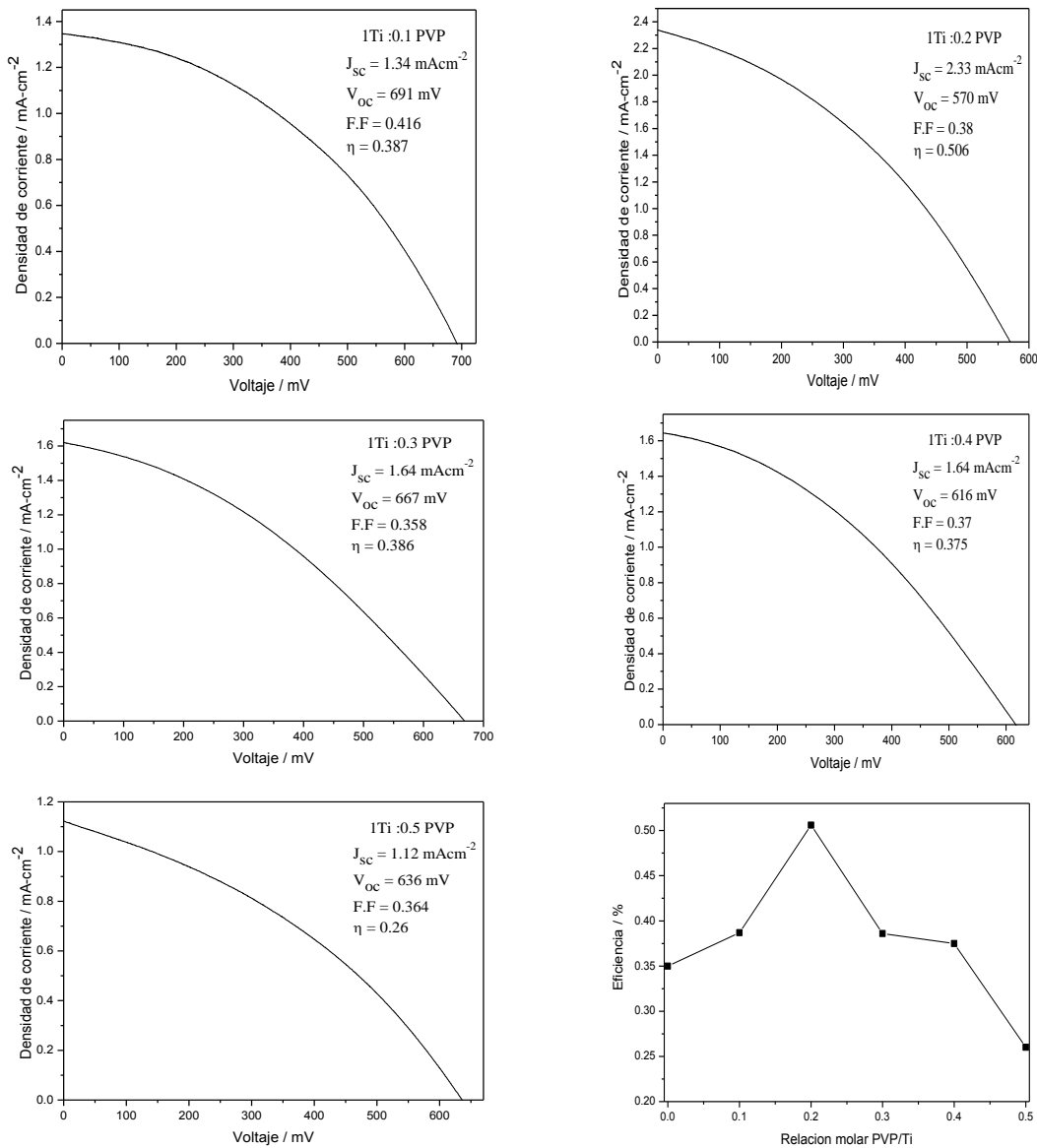


Figura 4.31. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones PVP/TiO₂. a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4, e) 0.5, f) eficiencia de la celda en función de la concentración de PVP.

En la Figura 4.32 a), b), c), d) y e), se presentan las curvas J-V de las celdas armadas con el fotoelectrodo de TiO₂ con pluronic F-127, en estas curvas se observa que el F-127 tiene un efecto considerable sobre el rendimiento fotovoltaico con una relación molar F-127/TiO₂ = 0.075 ya que la eficiencia aumenta aprox. al 100 % en comparación con las celdas que no contienen Pluronic F-127. Posterior a esta relación molar vuelve a presentarse una disminución del rendimiento fotovoltaico al igual que lo observado con el tritón y PVP debido a una disminución en la cristalinidad del TiO₂ y por lo tanto conectividad entre las partículas de TiO₂ favoreciendo los mecanismos de recombinación.

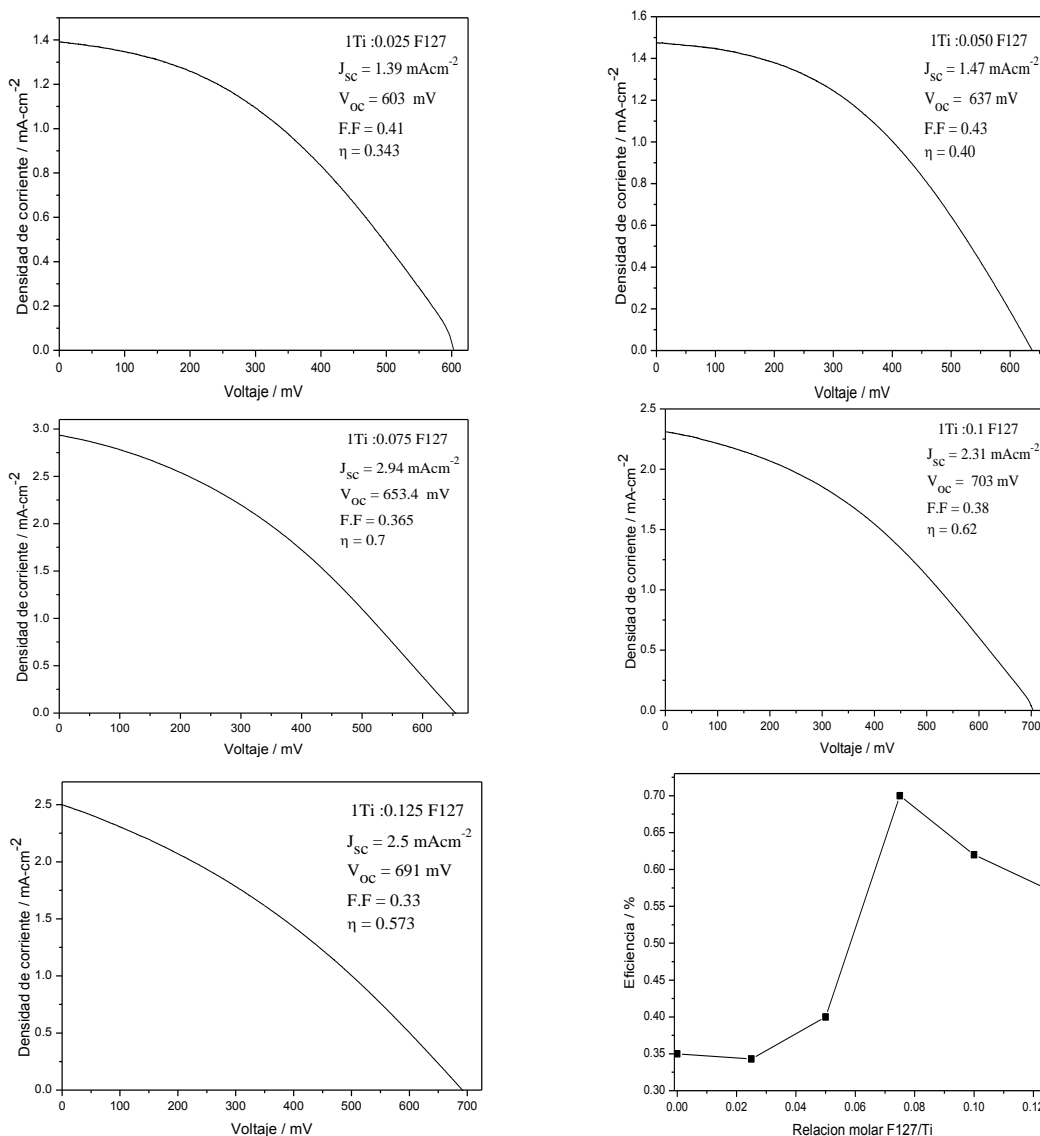


Figura 4.32. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones F-127/TiO₂. a) 0.025, b) 0.05, c) 0.075, d) 0.1, e) 0.125, f) eficiencia de la celda en función de la concentración de F-127.

En la Tabla 4.6 se resumen los parámetros fotovoltaicos de las celdas que contienen agentes reológicos. De estos resultados se extrae que los 3 surfactantes contribuyen con un aumento en la eficiencia fotovoltaica de las celdas.

Tabla 4.6. Parámetros fotovoltaicos de las celdas armadas con fotoelectrodos que contienen Tritón, PVP y F-127 bajo luz solar $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

	Celda	$J_{sc} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V / mV	F.F	$\eta / \%$
Tritón/TiO₂	0.25	3.24	614	0.36	0.714
	0.5	5	617	0.34	1.04
	0.75	3.3	672	0.39	0.87
	1	3.4	659	0.38	0.854
	1.25	3.51	623	0.354	0.775
PVP/TiO₂	0.1	1.34	691	0.416	0.387
	0.2	2.33	570	0.38	0.506
	0.3	1.64	667	0.358	0.386
	0.4	1.64	616	0.37	0.375
	0.5	1.12	636	0.364	0.26
F-127/TiO₂	0.025	1.39	603	0.41	0.343
	0.05	1.47	637	0.43	0.4
	0.075	2.94	653.4	0.365	0.7
	0.1	2.31	703	0.38	0.62
	0.125	2.5	691	0.33	0.573

El aumento en eficiencia se relaciona principalmente con la disminución del tamaño de cristalita como se demostró con DRX y generación de poros como lo observado mediante MEB. El espesor no tuvo gran influencia, ya que si bien a medida que incrementa la concentración del surfactante, aumenta el espesor, hay una disminución en la cristalinidad y conectividad de las partículas de TiO₂, afectando la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas. En la Tabla 4.7 se estudian las propiedades estructurales, microestructurales y de espesor de las celdas con la mayor eficiencia para cada uno de los surfactantes.

Tabla 4.7. Relación de las propiedades fotovoltaicas con las propiedades estructurales, morfológicas y de espesor.

Celda	Cristalita / nm	Espesor / μm	Porosidad	Eficiencia / %
TiO₂ puro	~30	~1.13	Baja	0.35
Tritón/TiO₂=0.5	~7.28	~1.21	Alta	1.04
PVP/TiO₂=0.2	~3.89	~1.38	Media	0.506
F127/TiO₂=0.075	~3.94	~1.51	Media	0.70

4.6. 3. FOTOELECTRODOS DE TiO₂ CON AGENTES REOLÓGICOS Y DOPANTES

En esta sección se estudia el efecto de la adición de los agentes reológicos tritón o PVP₁₀₀₀₀ en conjunto con la incorporación de los dopantes Li o Pd en la síntesis de fotoelectrodos de TiO₂ sobre las propiedades fotovoltaicas. El Li y Pd fueron elegidos después de observar que al incorporar estos dopantes en la estructura cristalina del TiO₂ hay una disminución en el band gap; 3.02 y 3.01 con Pd y Li respectivamente (ver sección 4.4. 2).

En la etapa de síntesis, una vez realizado el sol de TiO₂ se procedió a agregar el agente reológico: tritón o PVP y por último agregar el precursor del dopante. Para el caso del tritón se obtuvieron soles estables después de agregar los precursores de Li (LiNO₃) y Pd (PdCl₂). Por otro lado, en los soles que contenían PVP fue posible agregar el precursor de Li y mantener un sol estable, sin embargo al agregar el precursor de Pd se obtuvo un sol inestable; por lo que no fue posible realizar el fotoelectrodo. El estudio fotovoltaico de los electrodos de TiO₂ con pluronic F-127 y los dopantes Pd y Li fue descartado debido a que nuevamente al agregar el precursor de Pd no se obtuvo un sol estable y para el caso de Li, estudios previos de espectroscopia UV-VIS arrojaron que la adición de este surfactante y dopante no produce un efecto favorable en el band gap de la titania; 3.23 eV.

Por lo tanto, las relaciones molares de los fotoelectrodos de TiO₂ con surfactantes y dopantes empleados en el ensamblaje de las celdas solares fueron las siguientes:

- 1TiO₂:1Tritón:0.053Pd
- 1TiO₂:1Tritón:0.053Li
- 1TiO₂:0.4PVP:0.053Li

En la Figura 4. 33 a), se muestran la curva J-V de la celda ensamblada con el fotoelectrodo 1TiO₂:1Tritón:0.053Pd, en donde se observa que el Pd afecta en gran medida el rendimiento de la celda, obteniéndose un fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 310 mV y una densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de 0.36 mA-cm⁻², lo que da una eficiencia de conversión de apenas el 0.047 %. Se esperaría que de acuerdo a lo estudiado con espectroscopia UV-VIS en donde se observó una reducción en el band gap, así como lo analizado en MEB en donde se observa una generación de poros grande, hubiera un

mejoramiento en la eficiencia; no obstante, el dopaje con Pd promovió con mayor facilidad los mecanismos de recombinación, bloqueando la transferencia de electrones excitados en el tinte a la banda de conducción del TiO₂.

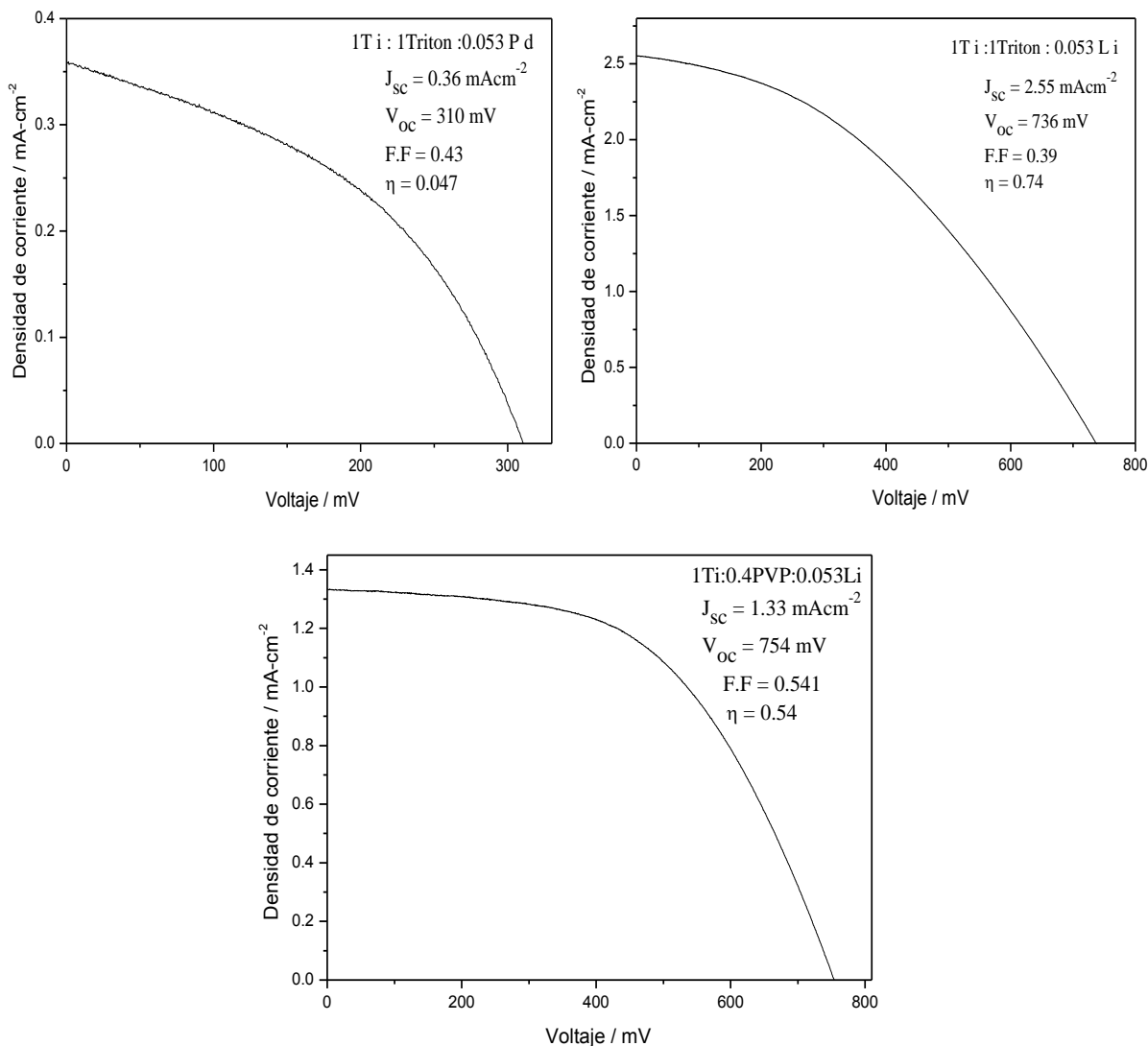


Figura 4. 33. Curvas J-V de las celdas a diferentes relaciones. a) 1TiO₂:1Tritón:0.053Pd, b) 1TiO₂:1Tritón:0.053Li, c) 1TiO₂:0.4PVP:0.053Li

La celda armada con el fotoelectrodo 1TiO₂:1Tritón:0.053Li genera un voltaje de circuito abierto alto (V_{oc}) de 736 mV pero una densidad de corriente de corto circuito baja (J_{sc}) de 2.55 mA·cm⁻² generando una eficiencia de conversión del 0.74 %. Bajo condiciones similares, los parámetros fotovoltaicos de la celda armada con el fotoelectrodo 1TiO₂:0.4PVP:0.053Li fueron: V_{oc} de 754 mV, J_{sc} de 1.33 mA·cm⁻², generando una

eficiencia de conversión fotovoltaica del 0.54 %. El fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}) mejorado en las celdas que contienen Li comparada con la celda sin Li puede estar relacionado con la disminución en el band gap del TiO_2 , promoviendo una mayor inyección de electrones en la banda de conducción del TiO_2 , debido a que el Li genera niveles de energía cerca de la banda de conducción del TiO_2 . En la Tabla 4. 8, se muestra una comparación de los parámetros fotovoltaicos antes y después de incorporar los dopantes en la estructura cristalina del TiO_2 . Se aprecia con claridad el efecto que tiene el Li sobre el fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}) hay un incremento de ~ 100 mV. Por otro lado, para el caso de los fotoelectrodos con PVP la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) no varía mucho, pero el factor de llenado es más grande lo que favorece que haya un incremento en la eficiencia de conversión fotovoltaica del 44% en comparación con el fotoelectrodo sin Li. El incremento en el factor de llenado está más relacionado con la adición de PVP, ya que en el sistema que contiene tritón y Li no se observa este efecto.

Tabla 4. 8. Comparación de los parámetros fotovoltaicos de las celdas con bajo luz solar $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Celda	$J_{sc} / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc} / mV	F.F	Eficiencia / %
1TiO ₂ :1Tritón	3.4	659	0.38	0.854
1TiO ₂ :1Tritón:0.053Pd	0.36	310	0.43	0.047
1TiO ₂ :1Tritón:0.053Li	2.55	736	0.39	0.74
1TiO ₂ :0.4PVP	1.64	616	0.37	0.375
1TiO ₂ :0.4PVP:0.053Li	1.33	754	0.541	0.54

En los sistemas anteriores, de igual manera afecto el espesor en el orden de 1-2 μm en el rendimiento fotovoltaico de las celdas solares. No obstante, se lograron buenos resultados al incorporar Li en la estructura cristalina del TiO_2 . Se realizaron 5 depósitos para cada fotoelectrodo, pero si incrementa el número de depósitos para incrementar el espesor se obtendrá una mayor área superficial y por lo tanto la cantidad de tinte anclada en la superficie de la titania será mayor lo que permitirá que haya generación de fotocorriente, solo de este modo habrá un incremento en la fotocorriente y por ende de la eficiencia de conversión de las celdas solares sensibilizadas.

CONCLUSIONES

- Las películas de TiO₂ depositadas en vidrio e ITO elaboradas por el método sol gel y la técnica dip coating fueron homogéneas, transparentes y libres de fracturas.
- Se obtuvieron soles estables por más de 3 meses con la metodología seguida en este trabajo.
- La máxima concentración: 1:1.25, 1:0.5 y 1:0.125 para los sistemas Tritón, PVP y Pluronic F-127 respectivamente fue la concentración límite con la que se obtuvieron películas de TiO₂ homogéneas, transparentes y libres de fracturas.
- Se obtuvieron espesores de hasta 3.56, 2.63 y 1.65 μm al agregar tritón, PVP y F-127 respectivamente de acuerdo a resultados de espectroscopia m-lines.
- Con espectroscopia UV-VIS se observó que con el incremento en la temperatura y tiempo de tratamiento térmico hay un corrimiento hacia la región visible del espectro electromagnético y por ende una disminución en el band gap atribuido a un aumento en el tamaño de partículas, lo que a su vez incrementa la densidad de empaquetamiento de las películas.
- El dopaje con N, Ag y Ni no mejoró la absorción de luz visible, el band gap calculado a partir del modelo de Tauc fue de 3.2, 3.21 y 3.22 eV respectivamente. El dopaje con Eu y Bi provocó un aumento en el band gap del TiO₂ de 3.4 y 3.36 eV respectivamente. El dopaje con Co, Pd y Li mejoro la respuesta óptica en la región visible de acuerdo a los estudios con espectroscopia UV-VIS, el band gap fue de 3.15 eV, 3.02 y 3.01 eV respectivamente.
- Con la disolución de tritón y el dopante Pd se obtuvieron soles estables, sin embargo, no fue posible mantener soles estables al disolver PVP y el dopante Pd en el sol de TiO₂, el mismo efecto ocurrió con la adición de F-127 y el dopante de Pd en el sol de TiO₂. Con el dopante de Li no se tuvo problemas en la estabilidad del sol de TiO₂.
- La sensibilización con el tinte N-719 fue mayor con los fotoelectrodos de TiO₂ con tritón, en comparación que con los fotoelectrodos de TiO₂ puros, con PVP y F-127.
- Con espectroscopia IR se confirmó la presencia de los enlaces Ti-O-Ti a una frecuencia de 520 cm^{-1} a partir de 400 °C por 1 hr con la presencia de bandas

correspondientes a compuestos orgánicos. A una temperatura de 500 °C por una hora predominó la banda intensa de los enlaces a Ti-O-Ti.

- No se observaron variaciones grandes en los espectros IR con la adición de los 3 agentes reológicos, ni con el dopaje de la matriz de TiO₂. Sin embargo, a medida que incrementa la concentración de reológicos, disminuye la intensidad de las bandas de los enlaces Ti-O-Ti.
- Se obtuvieron películas de TiO₂ indexadas en la fase anatasa sin presencia de la fase rutilo. El tamaño de cristalita obtenido para las condiciones de síntesis a 500°C por 60 minutos se encontró en el intervalo de 25-30 nm.
- Con la adición de agentes reológicos se mantuvo la fase anatasa pero hubo un decremento en el tamaño de cristalita debido a un fenómeno de ralentización en la cristalización del TiO₂. Los tamaños de cristalita con tritón fue en el orden de 6-9 nm, mientras que con PVP y F-127 fue en el orden de 3-6 nm
- A medida que incrementa la concentración de surfactante para cada sistema, reduce la cristalinidad con tritón y F-127; esto se relaciona de igual manera con el hecho de que hay una ralentización en el crecimiento de partículas de TiO₂
- Con la adición de tritón se lograron tamaños de ~5-8 nm, mientras que con PVP y F-127 de ~3 a 5 nm de acuerdo a análisis por DRX
- La concentración al 5 % de Li no alteró la estructura cristalina del TiO₂, sin embargo en el difractograma con paladio se aprecia un pico en $2\theta=34.08^\circ$, el cual se relaciona con la formación de PdO en estudios de DRX.
- Se observó que al agregar dopantes favorecieron el crecimiento de las partículas de TiO₂. No hubo una variación grande en los tamaños de cristalita al dopar con Li y Pd, estuvieron en el orden de 9-11.5 nm.
- Con MEB se observan partículas cuasi-esféricas de tamaños del orden de 30-40 nm con una distribución de cristalitos uniforme con buena conectividad entre éstos en las películas de TiO₂ puras. Mientras que con los agentes reológicos se observa una gran cantidad de poros, viéndose más reflejado al agregar tritón. Las imágenes con PVP y F-127 no presentaron buena calidad debido a que el tamaño de cristalita calculado con DRX se encontró en el orden de 3-5 nm por lo que no se logró buena resolución con el equipo de MEB utilizado.

- Al agregar tritón y Pd la formación de poros fue mayor que sin Pd, se observaron partículas cuasi-esféricas. Por la técnica EDS se confirmó la presencia de Pd y una distribución homogénea en las películas sintetizadas.
- La adición de PVP con Li mostró la formación de partículas alargadas; el mismo efecto se observó con las películas que contienen F-127 y Li.
- Además, con MEB se confirmó que las películas presentan buena calidad ya que no se encontraron fracturas.
- El fotovoltaje generado bajo condiciones luz solar simulada 1.5G AM fue alto, se situó entre los 650-760 mV ya que el tinte N-719 produjo una inyección alta de electrones en el TiO_2 , generando una diferencia de energía entre el nivel de Fermi de los electrones inyectados en el TiO_2 y el potencial redox del electrolito I^-/I_3^- .
- La fotocorriente baja en todas las celdas se relaciona principalmente con el espesor pequeño de las películas de TiO_2 ya que no fue posible una mayor generación de electrones y por tanto un efectivo transporte de electrones, aunado con la falta de optimización de las condiciones de armado de la celda.
- La eficiencia de conversión de la celda con el fotoelectrodo de TiO_2 puro fue del 0.35 %, mientras que al agregar agentes reológicos hubo un mejoramiento del rendimiento de la celda de hasta el 197, 44 y 100 % mayor con el uso de tritón, PVP y pluronic F-127 respectivamente, lo cual se relaciona con el aumento en el área superficial ya que hubo una disminución en el tamaño de cristalita y un aumento en la porosidad de los cerámicos sintetizados.
- El rendimiento fotovoltaico con el dopaje con Pd del TiO_2 se vio afectado en un 86 % debido a un favorecimiento en los mecanismos de recombinación bloqueando la transferencia de electrones excitados en el tinte a la banda de conducción del TiO_2 .
- El dopaje con Li produjo un mejoramiento en el fotovoltaje generado de la celda (736 mV) lo que puede atribuirse a que el litio genera bandas de energía cerca de la banda de conducción por lo que el tiempo de vida de los electrones inyectados en la banda de conducción fue mayor y por lo tanto redujo los mecanismos de recombinación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IEA (International Energy Agency), World Energy Outlook 2010. OECD/IEA, Paris Francia.
- [2] IPCC, 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 págs.
- [3] IEA (International Energy Agency). Renewable Energy coming of age. The Journal of the International Energy Agency. OECD/IEA, Paris Francia 2012.
- [4] International Energy Agency (IEA). Technology Roadmap. Solar Photovoltaic Energy. OCDE/IEA. Paris, Francia 2010..
- [5] EPIA. Unlocking the sunbelt. Potential of Photovoltaics. Third edition. 2011. p. 29.
- [6] Arnulf Jäger-Waldau. PV Status Report 2012. Part 1. JRC European Union, 2012.
- [7] Best Research-Cells Efficiencies, National Renewable Energy Laboratory (NREL). Disponible en: http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg. Fecha de consulta: 03 de diciembre del 2013.
- [8] <http://optics.org/news/3/5/42>.
- [9] <http://www.greenfudge.org/2009/10/24/fashionably-green-handbags-outfitted-with-dye-sensitized-solar-cells-now-available/>.
- [10] <http://green.autoblog.com/2009/03/25/hyundai-blue-will-hybrid-concept-to-be-unveiled-in-seoul/>.
- [11] <http://www.sony.net/Fun/design/activity/sustainable/dssc.html>.
- [12] J. Ramsden, Essentials of Nanotechnology, 1ra. Edición, J. Ramsden & Ventus Publishing ApS, 2009.
- [13] <http://nano.cancer.gov/learn/understanding/>. Fecha de consulta: 04-12-2013.
- [14] Diagnóstico y Prospectiva de la Nanotecnología en México (Secretaría de Economía CIMAV, 2008).
- [15] G. Cao, NANOSTRUCTURES & NANOMATERIALS. Synthesis, Properties & Applications, Imperial College Press, London, 2004.
- [16] M. Grätzel, Nature, 414 (2001) 338.
- [17] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737.
- [18] S.W. Rhee, W. Kwon, Korean J. Chem. Eng. 28 (2011) 1481.
- [19] Md. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Gratzel, Sol. Energy, 85 (2011) 1172.
- [20] R. Williams, J. Chem. Phys. 32 (1960)1505.

- [21] J. Stachel, Einstein 1905: Un año milagroso: Cinco artículos que cambiaron la física, 2da edición, crítica, 2001.
- [22] W. West, *Photogr. Sci. Eng.* 18 (1974) 35.
- [23] S. Namba & Y. Hishiki, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 774.
- [24] K. Hauffe, H. J. Danzmann, H. Pusch, J. Range & H. Volz, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 993.
- [25] S. Földner, R. Mild, H. I. Siegmund, J. A. Schroeder, M. Gruber, B. König, *Green. Chem.* 12 (2010) 400.
- [26] W. Brattain & C. Garrett, *Bell Syst. Tech. J.* 34 (1955) 129.
- [27] H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1174.
- [28] M. I. Asghar, K. Miettunen, J. Halme, P. Vahermaa, M. Toivola & K. Aitola, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 418.
- [29] S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, Burlington, 2010.
- [30] Jef Poortmans & Vladimir Arkhipov, *Thin Film Solar Cells. Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, England, 2006.
- [31] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari & D. D. Dionysiou, *Appl. Catal., B.* 125 (2012) 331.
- [32] L.E. Depero, P. Bonzi, M. Zocchi, C. Casale & G. De Michelle, *J. Mater. Res.* 19 (2008) 145605.
- [33] F. Bosc, A. Ayrál, P. Albouy, C. Guizard, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2463.
- [34] I.N. Kuznetsova, V. Blaskov, I. Stambolova, L. Znaidi, A. Kanaev, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3820.
- [35] S.J. Kim, K. Lee, J.H. Kim, N.H. Lee, S.J. Kim, *Mater. Lett.* 60 (2006) 364.
- [36] J.F. Sierra, F. Ruiz, D.C. Cruz Peña, F.M. Gutiérrez, A.E. Martínez, A.J.P. Guillén, H.T. Pérez, G.M. Castañón, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* 4 (2008) 237.
- [37] P. Dhandapani, S. Maruthamuthu, G. Rajagopal, *J. Photoch. Photobio. B.* 110 (2012) 43.
- [38] C.H. Chen, S.J. Chang, S.P. Chang, M.J. Li, I.C. Chen, T.J. Hsueh, C.L. Hsu, *Chem. Phys. Lett.* 476 (2009) 69.
- [39] P. Xiaoa, H. Songa, X. Qiua, W. Zhuan, L. Chena, U. Stimming, P. Belec, *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 204.
- [40] A. Eshaghi, M. Pakshir, R. Mozaffarinia, *Bull. Mater. Sci.* 33 (2010) 365.
- [41] Y.F. Wang, M.C. Hsieh, J.F. Lee, C.M. Yang, *Appl. Catal. B-Environ.* 142 (2013) 626.

- [42] R. Thapa, S. Maiti, T.H. Rana, U.N. Maiti, K.K. Chattopadhyay, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 363 (2012) 223.
- [43] F. He, J. Li, T. Li, G. Li, *Chem. Eng. J.* 237 (2014) 312.
- [44] L. Shao You, T. Qun Li, F. Qing Ge, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5544.
- [45] M. Umadevi, R. Parimaladevi, M. Sangari, *Spectrochim. Acta. A.* 120 (2014) 365.
- [46] E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros, S.P. Hannula, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 5882.
- [47] A. Ranjitha, N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, S. Agilan, *Optik*, 124 (2013) 6201.
- [48] M.S. Ghamsari, A.R. Bahramian, *Mater. Lett.* 62 (2008) 361.
- [49] L. L. Hench & J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [50] S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 52.
- [51] C. Jeffrey Brinker & George W. Scherrer, *SOL-GEL SCIENCE. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, INC, San Diego, 1990.
- [52] Alain C. Pierre. *Introduction to sol-gel processing*. Kluwer Academic Publisher. 1998. p.p. 394..
- [53] A. I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, M.C. Bernard, N. Spyrellis, P. Falaras, J. Mater. Process. Tech. 196 (2008) 243.
- [54] N.N. Dinh, N.M. Quyen, D.N. Chung, M.Zikova, V.V. Truong, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 95 (2011) 618.
- [55] W.J. Yanga, C.Y. Hsu, Y.W. Liu, R.Q. Hsu, T.W. Lu, C.C. Hu, *Superlattice Microst.* 52 (2012) 1131.
- [56] M. Kitano, K. Iyatani, K. Tsujimaru, M. Matsuoka, M. Takeuchi, M. Ueshima, J. M. Thomas, M. Anpo, *Top. Catal.* 49 (2008) 24.
- [57] P. Piszczek, Ż. Muchewicz, A. Radtke, M. Gryglas, H. Dahm, H. Różycki, *Surf. Coat. Tech.* 222 (2013) 38.
- [58] B.H. Kim, J.Y. Lee, Y.H. Choa, M. Higuchi, N. Mizutani, *Mater. Sci. Eng. B107* (2004) 289.
- [59] H. Lee, Min.Y. Song, J. Jurng, Y.K. Park, *Powder Technol.* 214 (2011) 64.
- [60] O. Šolcova, L. Matejová, P. Kluson, Z. Mat Ej, Z. Strýhal, J. Pavlík & T. Cajthaml, *Sol-Gel Methods for Materials Processing*, P. Innocenzi, Y. L. Zub and V. G. Kessler (eds.), 2008.
- [61] B. Guo, Z. Liu, L. Hong, H. Jiang, *Surf. Coat. Tech.* 198 (2005) 24.
- [62] U. Cernigoj, U. Lavrencic Stangar, P. Trebse, U. Opara Krasovec, S. Gross, *Thin Solid Films*, 495 (2006) 327.

- [63] E.C. Muniz, M.S. Góes, J.J. Silva, J.A. Varela, E. Joanni, R. Parra, P.R. Bueno, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1017.
- [64] H. Segawa, J. Fukuyoshi, K. Tateishi, K. Tanaka, K. Yoshida, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 687.
- [65] S. Suárez, N. Arconada, Y. Castro, J.M. Coronado, R. Portela, A. Durán, B. Sánchez, *Appl. Catal. B-Environ.* 108 (2011) 14.
- [66] S.J. Darzi, A.R. Mahjoub, A. Nilchi, *Physica E.* 42 (2009) 176.
- [67] S.R. Patil, B.H. Hameed, A.S. Skapin, U.L. Stangar, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 190.
- [68] Z. Lan, J. Wu, J. Lin, *J Mater Sci: Mater. Electron.* 21 (2010) 1000.
- [69] K. Umar, M.M. Haque, M. Muneer, T. Harada, M. Matsumura, *J. Alloy. Compd.* 578 (2013) 431.
- [70] J. Tian, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, J. Chu, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5179.
- [71] L. Samet, J.B. Nasseur, R. Chtourou, K. March, O. Stephan, *Mater. Charact.* 85 (2013) 1.
- [72] M. Chekini, M.R. Mohammadizadeh, S.M. Vaez Allaei.
- [73] J. Yang, H. Bai, Q. Jiang, J. Lian, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1736.
- [74] S.D. Sharma, D. Singh, K.K. Saini, C. Kant, V. Sharma, S.C. Jain, C.P. Sharma, *Appl. Catal. A-Gen.* 314 (2006) 40.
- [75] J. Tian, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang, J. Chu, *J. Alloy. Compd.* 581 (2013) 318.
- [76] T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, B. Vertruyen, *Opt. Mater.* xxx (2013) xxx.
- [77] X. Wanga, X. Hou, W. Luan, D. Li, K. Yao, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8241.
- [78] S. DOEUFF, M. HENRY, C. SANCHEZ & J. LIVAGE, *J. NON-CRYST. SOLIDS*, 89 (1987) 206.
- [79] L. Mei, K. Liang, H. Wang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1187.
- [80] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristics Group Frequencies. Tables and Charts*, third Edition, JOHN WILEY & SONS, LTD, England, 2001.
- [81] D.C. Leite Vasconcelos, V. Conceição Costa, E.H. Martins Nunes, A.C. Soares Sabioni, M. Gasparon, W. Luiz Vasconcelos, *Mater. Sci. Appl.* 2 (2011) 1375.
- [82] G. Kavei, A. Nakaruk, C.C. Sorrell, *Mater. Sci. Appl.* 2 (2011) 700.
- [83] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, *Thin Solid Films* 510 (2006) 107.
- [84] C.C. Chan, C.C. Chang, W.C. Hsu, S.K. Wang, J. Lin, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 492.
- [85] A.K. Datye, J. Bravo, T.R. Nelson, P. Atanasova, *Appl. Catal. A-Gen.* 198 (2000) 179.
- [86] U. Oemar, K. Hidajat, S. Kawi, *Appl. Catal. A-Gen.* 402 (2011) 176.

- [87] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2002) 355.
- [88] C.Y. Wu, Y.L. Lee, Y.S. Lo, C.J. Lin, C.H. Wu, *App. Surf. Sci.* 280 (2013) 737.
- [89] M.J. Alam, D.C. CAMERON, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 25 (2002) 137.
- [90] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* 15 (1966) 627.
- [91] M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse, *J. Lumin.* 37 (1987) 9.
- [92] B. E. Yoldas, *Appl. Opt.* 19 (1980) 1425.
- [93] M. Grätzel, *J. Photoch. Photobio. A.* 164 (2004) 3.
- [95] IEA Energy. Issue 4. Visualising the "Hidden" Fuel of Energy Efficiency. 2013. p. 48.
- [96] A Kay & M. Grätzel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 44 (1996) 99.
- [97] K. Imoto, K. Takatashi, T. Yamaguchi, T. Komura, J. Nakamura & K. Murata, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 79 (2003) 459.
- [98] T. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry, P. Comet, P. Pechy & M. Grätzel, *J. Electro. Soc.* 153 (2006) A2255.
- [99] B.H. Kim, J.H. Ahn, J.H. Jeong, Y.S. Jeon, K.O. Jeon, K.S. Hwang, *Ceram. Int.* 32 (2006) 223.

APENDICE

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A. 1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Esta técnica consiste en medir la respuesta de un compuesto cuando se le hace incidir radiación electromagnética de la región infrarroja del espectro electromagnético. Este tipo de radiación es absorbida por especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Cuando la molécula experimenta un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de sus movimientos de vibración o rotación, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y causar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos, como consecuencia se absorbe radiación.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 400 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 400 y 100 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a las vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas).

A. 2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la interacción entre un haz de rayos X y un sólido cristalino, además del proceso de absorción, tiene lugar el fenómeno de difracción. En éste último se cumple la ley de Bragg. Un cristal es considerado como un material donde los átomos del sólido están ordenados en una forma periódica formando una red. Estos átomos ordenados se convierten en fuentes

secundarias de radiación de rayos X, que poseen una diferencia de fase definida entre sí, que puede ser destructiva o constructiva según las direcciones. La ley de Bragg dice que se producirá difracción si se cumple la relación:

$$\lambda n = 2 d \sin\theta \dots\dots\dots(1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada, θ es el ángulo de difracción definido entre el plano de difracción y el haz incidente, “d” es la distancia interplanar y “n” un número entero u orden de la difracción (Figura A. 1).

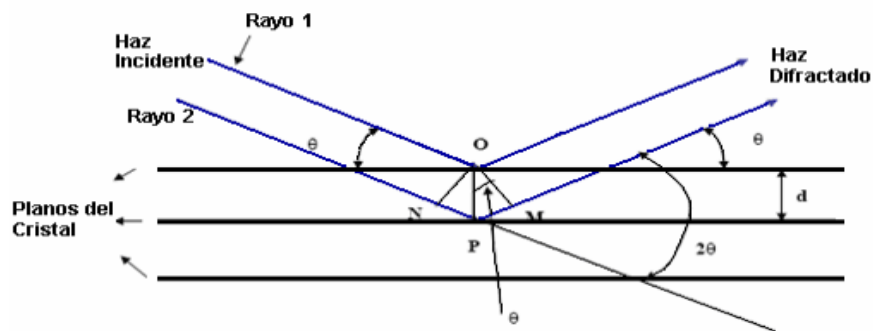


Figura A. 1. Representación de Bragg de una difracción de rayos-X.

A. 3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido MEB es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado. El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image) un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas; el principio físico de este sistema es: cuando un haz de electrones acelerados incide sobre una muestra se producen distintos procesos de interacción que dan lugar a una serie de señales (electrones reflejados, electrones secundarios, luz, Rayos X, entre otros). Estas señales son recogidas y analizadas, para proporcionar información diversa sobre la muestra (morfológica, composición electrónica).

A. 4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopia de absorción UV-VIS involucra la absorción de luz (fotones) en la región ultravioleta y visible de algunos materiales promoviendo la transición de un electrón desde un estado fundamental a un estado excitado. Para que ocurra absorción, la energía del fotón debe ser igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental.

A. 5. M-LINES

El principio de funcionamiento se basa en hacer incidir un haz láser sobre una película capaz de guiar ondas, el láser presentará diversos modos de propagación transversales que son una función del espesor y del índice de refracción de la película. Estos modos de propagación transversales podrán ser eléctricos (TE) o magnéticos (TM) los cuales son función del espesor. A partir de un software es posible determinar la medición de los ángulos de éstos modos de propagación, el espesor y el índice de refracción de la película analizada. El montaje experimental se muestra en la Figura A. 2. Para el análisis se utilizó un láser rojo a 543.5 nm

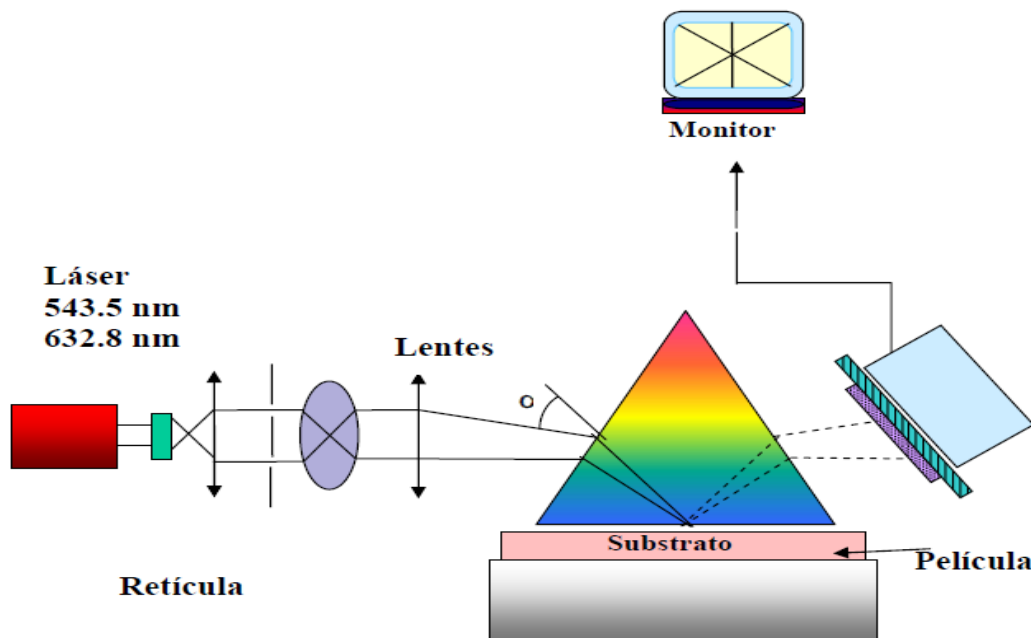


Figura A. 2. Espectroscopia m-lines.

A. 6. SIMULACIÓN SOLAR

Para las pruebas de eficiencia de conversión solar de las celdas solares sensibilizadas se empleó un simulador solar con una lámpara de luz de xenón, en este caso a 450 W. Las mediciones se realizan bajo condiciones de luz estándar 1.5G AM ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$). En la Figura A. 3, se muestra el equipo usado en la caracterización de las celdas solares.



Figura A. 3. Simulador solar empleado en las mediciones de eficiencia fotovoltaica.