"OPTIMIZACIÓN DE CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON COLORANTE (DSSC) UTILIZANDO ELECTRODOS DE TiO_2 – C"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

EN LA ESPECIALIDAD DE

INGENIERÍA ÓPTICA

PRESENTA

ING. MARIANA ZAMORA DELGADO

DIRECTOR

DR. CARLOS ANTONIO PINEDA ARELLANO

AGUASCALIENTES, AGS, A 06 DE ABRIL DE 2022

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al proyecto "Materiales híbridos nanoestructurados y multifuncionales como electrodos para celdas solares" del Fondo Sectorial-CONACYT-SENER Sustentabilidad Energética-2014-02-245467”. Así como al proyecto CONACYT No. 317264 denominado “Mantenimiento preventivo a equipamiento especializado del Laboratorio de Química Solar del Grupo de Investigación e Ingeniería en Energía Solar.

Agradezco al Centro de Investigaciones en Óptica A. C (CIO) en sus dos unidades, León y principalmente en Aguascalientes, por abrir las puertas de sus aulas y laboratorios que me permitieron adquirir y reforzar los conocimientos pertinentes para el desarrollo de este proyecto.

Agradezco al Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano, director de este proyecto, por compartir sus conocimientos y tiempo, así como brindarme su asesoría y apoyo siempre que lo requerí, y por permitir colaborar una vez más a su lado.

Agradezco al Dr. Sergio Velázquez Martínez, por su tiempo, paciencia y por compartir conmigo sus conocimientos en esta trayectoria.

Agradezco, tanto a los miembros del Comité de Seguimiento del Posgrado como a los miembros del Comité de Obtención de Grado, por dedicar su tiempo en mi formación académica.

Agradezco a la M.C. Christian María Albor Cortés por el apoyo en las imágenes de SEM y XRD en la unidad de León, Guanajuato.

A José Alfonso y mis compañeros, quienes tuve la suerte de conocerlos, compartir conocimientos y agradables momentos.

Agradezco a Marthoz, mi esposo quién la academia me permitió conocer, la persona que me ha inspirado y apoyado hasta el último momento para culminar esta etapa tan importante en mi vida profesional, por un paso más juntos.

Finalmente, a mis papás y hermano, que, sin su apoyo incondicional y palabras de aliento no habría logrado superar los retos a los cuales me enfrenté en este periodo.

ABSTRACT

In this thesis project, materials were developed and manufactured; carbon (C) doped titanium dioxide (TIO_2), for implementation in prototype dye sensitized solar cell (DSSC), an emerging technology among photovoltaic devices with relatively low generation costs due to accessibility of materials as well as practical manufacturing processes.

The prototype cell proposed here is composed of a conductive mechanical support such as fluorine-doped tin oxide (FTO), a film of n-type semiconductor material, which has been doped with carbon at concentrations of 0.5 to 2.5 at% in 0.5% increments, a sensitizer such as SOLARONIX® N719, which, by absorption of photons promote the migration of an electron from the valence band to the conduction band.

These materials were synthesized using the sol-gel and solvothermal technique; using the screen-printing and serigraphy techniques for the compact and porous film deposits of our DSSC respectively, sensitizing the porous film with dye and using iodide triiodide (I^{-}/I^{3-}) as an electrolyte, aiding the regeneration of the sensitizer through oxidation reactions and reduction.

As well as the study of the results obtained through the characterization of semiconductor materials using various physical and chemical characterization techniques. Finally, the performance of the materials was studied through the energy conversion efficiency obtained in the I-V characterization of the prototype DSSC.

RESUMEN

En el presente proyecto de tesis se desarrollaron y fabricación de materiales; dióxido de titanio (TIO_2) dopado con carbono (C), para su implementación en celdas solares prototipo dye sensitized solar cell (DSSC, por sus siglas en inglés), tecnología emergente entre los dispositivos fotovoltaicos con costos de generación relativamente bajos debido a la accesibilidad de materiales, así como procesos de fabricación prácticos.

La celda prototipo aquí propuesta se encuentra compuesta por un soporte mecánico conductor tal como el óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por sus siglas en inglés), una película de material semiconductor tipo n, la cual ha sido dopada con carbono a concentraciones de 0.5 a 2.5 at% en incrementos de 0.5%, un sensibilizador como el N719 de SOLARONIX®, el cual, mediante la absorción de fotones promueven la migración de un electrón de la banda de valencia a la de conducción.

Dichos materiales se sintetizaron mediante la técnica sol – gel y solvotermal; utilizando la técnica de screen-printing y serigrafía para los depósitos de película compacta y porosa de nuestra DSSC respectivamente, sensibilizando la película porosa con colorante y empleando como electrolito yoduro triyoduro (I^{-}/I^{3-}) auxiliando la regeneración del sensibilizador mediante reacciones de oxidación y reducción.

Así como el estudio de los resultados obtenidos mediante la los caracterización de materiales semiconductores utilizando diversas técnicas de caracterización físicas y químicas. Finalmente se estudió el desempeño de los materiales mediante la eficiencia de conversión energética obtenida en la caracterización I-V de las DSSC prototipo.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS 2

ABSTRACT 3

ÍNDICE DE FIGURAS 7

ÍNDICE DE TABLAS 10

CAPÍTULO 1 11

1.1 Introducción 11
1.2 Antecedentes 12
1.3 Definición del problema 14
1.4 Justificación 14
1.5 Objetivos 15
1.5.1 Objetivo general 15
1.5.2 Objetivos específicos 15
1.6 Hipótesis 15

CAPÍTULO 2 16

MARCO TEÓRICO 16
2.1 Materiales semiconductores 19
2.1.1 Semiconductor intrínseco 20
2.1.2 Semiconductor extrínseco 21
2.2 Dopaje 21
2.3 Unión p – n 22
2.4 Materiales híbridos 23
2.5 Óxidos metálicos 25
2.6 Óxido de titanio 27
2.7 Técnicas de síntesis de materiales 29
2.7.1 Método sol – gel 29
2.7.2 Método solvotermal 30
2.8 Técnicas de caracterización de materiales 31
2.8.1 Microscopía electrónica de barrido 31
2.8.2 Espectroscopía UV – Vis 32
2.8.3 Difracción de rayos X 33
2.8.4 Espectroscopía Raman 35
2.8.5 Determinación de área superficial 36
2.8.6 Técnicas foto-electroquímicas 36
2.8.6.1 Cronoamperometría (CA) 37
2.8.6.2 Voltametría lineal de barrido (LSV) 37
2.9 Efecto fotovoltaico 38
2.10 Dispositivos fotovoltaicos 39
2.11 Celdas solares de tercera generación 41
2.11.1 Celdas solares sensibilizadas con colorante 41
2.11.1.1 Componentes 41
2.11.1.2 Principio de funcionamiento 42

2.12 Caracterización de celdas solares 43
2.12.1 Corriente de corto circuito 44
2.12.2 Voltaje de circuito abierto 44
2.12.3 Factor de llenado 44
2.12.4 Eficiencia de conversión energética (η) 45

CAPÍTULO 3 46

METODOLOGÍA 46
3.1 Síntesis del material en laboratorio 46
3.1.1 Síntesis Sol – Gel 46
3.3.2 Síntesis Sol – Gel/Solvotermal 48
3.4 Ensamble de los elementos de celda solar tipo DSSC 50
3.4.1 Película compacta 52
3.4.2 Película porosa 52
3.4.3 Colorante 55
3.5 Ensamble de celda solar sensibilizada por colorante 56

CAPÍTULO 4 58

RESULTADOS 58
4.1 Microscopía electrónica de barrido 58
4.2 Espectroscopia UV – VIS 62
4.3 Difracción de rayos X 63
4.4 Espectroscopía Raman 66
4.5 Determinación de área superficial BET 68
4.5 Caracterización Foto-electroquímica 70
4.5.1 Voltamperometría lineal de barrido 70
4.5.2 Cronoamperometría 71
4.6 Caracterización de celdas solares prototipo 72
CONCLUSIONES 77
RECOMENDACIONES 79
BIBLIOGRAFÍA 80
ANEXOS 88
Anexo A - Base de datos del ICDD para estructura de Rutilo TiO_2 (XRD) 88
Anexo B - Base de datos del ICDD para estructura de Anatasa TiO_2 (XRD) 89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Producción total de energía a nivel global, 2019 [2].....11

Figura 1.2. Adiciones anuales de capacidad de ER, 2014 a 2020 [1] 12

Figura 2.1. Consumo mundial de energía primaria por fuente [12] 17

Figura 2.2. Distribución de bandas para los diferentes tipos de materiales [76]. 19

Figura 2.3. Niveles de energía para los semiconductores tipo n y tipo p (a y b respectivamente).....22

Figura 2.4. Región de agotamiento de una unión p-n 23

Figura 2.5. Diagrama de bandas de unión p-n de semiconductores 23

Figura 2.6. Escala de clasificación de materiales híbridos según la Sociedad de Materiales de Japón [22] 24

Figura 2.7. Diagrama de la clasificación entre los materiales híbridos [22].....25

Figura 2.8. Nanomateriales clasificados de acuerdo a su dimensionalidad [17] 26

Figura. 2.9. Estructuras cristalográficas del TiO_2: anatasa, rutilo y brookita [17].....28

Figura 2.10. Diagrama de síntesis sol – gel y reacciones de hidrólisis y condensación general. 29

Figura 2.11. Morfología y área superficial de las partículas en función de la temperatura de síntesis [78]. 31

Figura 2.12. Diagrama de funcionamiento de un espectrómetro electrónico de barrido [48] 32

Figura 2.13. Diagrama de componentes de un espectrofotómetro UV-Vis 33

Figura 2.14. Diagrama de difracción en dos planos cristalinos 34

Figura 2.15. Diagrama de energías del efecto fotovoltaico. 39

Figura 2.16. Clasificación de la tecnología fotovoltaica.....39

Figura 2.17. Eficiencia de los diferentes tipos de celdas solares [6]. 40

Figura 2.18. Estructura de una celda solar tipo DSSC. 42

Figura 2.19. Principio de operación.....43

Figura 2.20. Respuesta típica de fotorespuesta para celdas solares. 43

Figura 2.21. Gráfico ilustrativo de factor de llenado de una celda solar, zona sombreada 45

Figura 3.1. Esquema de metodología empleada en este trabajo 46

Figura 3.2. Esquema de síntesis Sol - Gel 47

Figura 3.3. Componentes de autoclave de acero inoxidable para síntesis solvotermal. 50

Figura 3.4. Esquema ilustrativo de capas de una celda tipo DSSC. 50

Figura 3.5. Equipo de depósito de películas por inmersión 51

Figura 3.6. Equipo de depósito por serigrafía.....51

Figura 3.7 Montaje de sustratos por inmersión (dip-coating) 52

Figura 3.8. Rotavapor IKA® modelo RV 10 basic 53

Figura 3.9. Sistema de separación de sustancias por rotoevaporación 54

Figura 3.10. Depósito de película compacta de dióxido de titanio.....55

Figura 3.11. Molécula de colorante de Rutenio N719 [19]. 55

Figura 3.12. Sustratos sumergidos en sensibilizador N719 y película porosa sensibilizada (a y b de izquierda a derecha respectivamente) 56

Figura 3.13. Ensamble de DSSC prototipo (a y b de izquierda a derecha) 56

Figura 3.14. Deposición de electrolito Triyoduro – Yoduro en celda DSSC prototipo 57

Figura 4.1. Micrografías y minimicrografías SEM a 1,500 y 15,000 aumentos (insertada) de los materiales: a) dióxido de titanio, b) TiO_2 – C 0.5%, c) TiO_2 – C 1.0%, d) TiO_2 – C 1.5%, e) TiO_2 – C 2.0% y f) TiO_2 – C 2.5% 60

Figura 4.2. Micrografías y minimicrografías SEM a 1,500 y 15,000 aumentos (insertada) de los materiales calcinados a 450°C: a) dióxido de titanio, b) TiO_2 – C 0.5%, c) TiO_2 – C 1.0%, d) TiO_2 – C 1.5%, e) TiO_2 – C 2.0% y f) TiO_2 – C 2.5%.....61

Figura 4.3. Estrechamiento de band – gap en función del porcentaje atómico de carbono presente en los TiO_2 obtenidos por sol-gel y tratados a 450°C 62

Figura 4.4. Difractograma obtenidos mediante la síntesis solvotermal para los diferentes materiales. A: Anatasa, R: Rutilo.....64

Figura 4.5. Aumento de difractograma, fase cristalina anatasa [1 0 1].....64

Figura 4.6. Difractogramas de los diferentes materiales calcinados a 450°C. A: Anatasa, R: Rutilo.....66

Figura 4.7. Aumento de difractograma de materiales calcinados a 450°C, fase cristalina anatasa [1 0 1].....66

Figura 4.7. Espectros Raman de TiO2 obtenidos por síntesis solvotermal 67

Figura 4.8. Espectros Raman de TiO_2 sometido a tratamiento térmico.....68

Figura 4.9 Isotermas de adsorción. a) TiO_2 blanco, b) TiO_2 – C0.5%, c) TiO_2 – C1.0%, d) TiO_2 – C1.5%, e) TiO_2 – C2.0%, f) TiO_2 – C2.5%.....69

4.10. Fotocorriente máxima obtenida mediante estudio voltamperometría lineal de barrido a) TiO_2 blanco, b) TiO_2 – C0.5%, c) TiO_2 – C1.0%, d) TiO_2 – C1.5%, e) TiO_2 – C2.0%, f) TiO_2 – C2.5%.....71

Figura 4.11. Fotocorriente generada durante el experimento de cronoamperometría. MATLAB450 72

Figura 4.12. Curva I-V de TiO_2 73

Figura 4.13. Curva I-V de TiO_2 – C 1.5% 74

Figura 4.14. Curva I-V de TiO_2 – C 2.5% 74

Figura 4.15. Estudio del efecto del número de depósitos de la capa mesoporosa en la eficiencia de las celdas DSSC.....75

Fig. 4.16. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico, en presencia de Nitrógeno, en la eficiencia de celdas solares DSSC usando películas mesoporosas de TiO_2 sintetizado en laboratorio. 75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación por régimen de nanopartículas [17] 26

Tabla 3.1. Insumos para síntesis Sol-Gel 47

Tabla 3.2. Reactivos para síntesis Solvotermal 48

Tabla 4.1. Comparativo de band gap estimado para los dióxidos de titanio dopados con y sin tratamiento térmico 63

Tabla 4.2. Tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer. 65

Tabla 4.3. Tabla de áreas superficiales obtenidas en los dióxidos de titanio sintetizados 70

Tabla 4.4. Reactivos empleados en electrolito para celda electrolítica 71

Tabla 4.5. Rendimiento fotovoltaico de celda DSSC fabricada con TiO_2, TiO_2 – C 1.5% y TiO_2 – C 2.5%, sensibilizadas con colorante N219 72

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

Durante los dos últimos años el mundo se ha enfrentado a una crisis mundial en la salud que tomó por sorpresa a toda la población a inicios del año 2019, con el nuevo virus SARS-CoV-2. Nadie estaba preparado para lo que se avecindaba ante este suceso, en ningún ámbito, médico, social, educativo, etc. Sin embargo, a pesar de los impactos de la pandemia, hablando acerca del rubro energético, las energías renovables (ER) fue la única fuente de generación de energía que registró un aumento neto en la capacitad total para el año 2020 [1].

Actualmente, muchos países abastecen sus demandas energéticas con el uso de ER, ya que, según la Organización Red de Políticas de Energía Renovable para el Siglo 21 (REN21, por sus siglas en inglés) del año 2020, reportó que la capacidad total de producción de energía mediante este tipo de fuente fue del 27.3% aproximadamente para finales del año 2019, reportada por este documento hasta el momento.

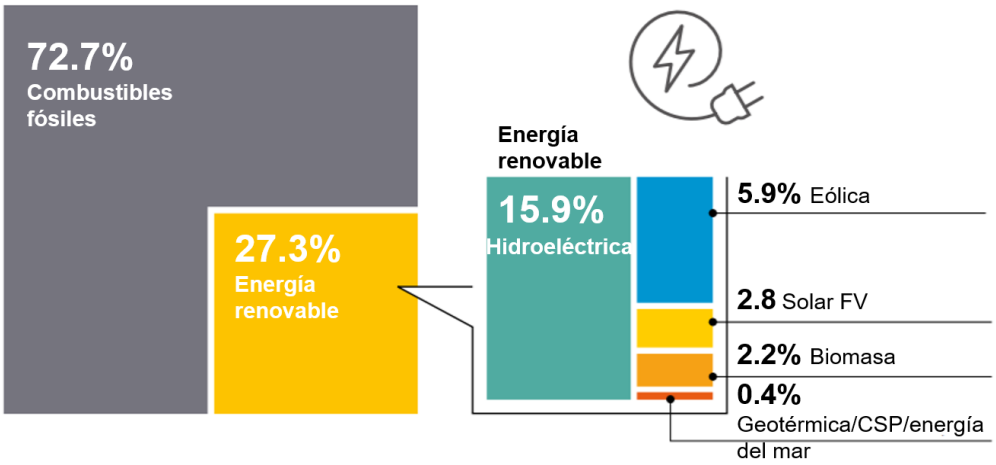


Figura 1.1. Producción total de energía a nivel global, 2019 [2]

Obsérvese en la figura 1.1 que el mercado de las ER se encuentra en su mayoría abastecido por energía hidroeléctrica, eólica y solar fotovoltaica, siendo a su vez las fuentes de energía mayormente desarrolladas, no obstante, la energía solar fotovoltaica, sobresale por el incremento en su capacidad generada en comparación con el resto de las otras fuentes, reportado en el REN21 en su edición del 2021 como se observa en la figura 1.2. Es por ello que las diversas tecnologías o sistemas de aprovechamiento de esta energía renovable busca incrementar sus eficiencias de conversión energética.

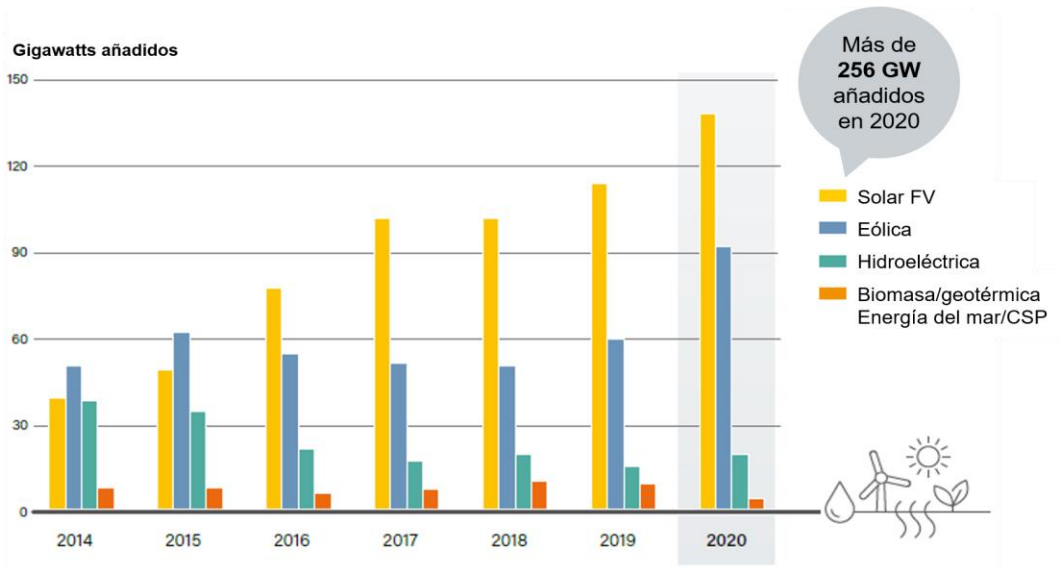


Figura 1.2. Adiciones anuales de capacidad de ER, 2014 a 2020 [1]

1.2 ANTECEDENTES

En atención a la creciente demanda energética, la poca regulación en las ER y el interés en disminuir la contaminación del ambiente, en México fue decretada la Ley para el Aprovechamiento de las Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética (LAERFTE) por el expresidente de los Estados Unidos Mexicanos, Felipe de Jesús Hinojosa, la cual establece que para el año 2024, la participación de las fuentes no fósiles en la generación de electricidad deberá de ser del 25% [3]. Es por ello que la Secretaría de Energía (SENER) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) lanzaron la iniciativa para la formación de los Centros Mexicanos de Innovación de Energía (CEMIE) [4]. Aunado a ello, México actualmente cuenta con diversos Centros de Investigación, así como con Centros Educativos que se dedican a la investigación, desarrollo e innovación en materia de energía renovable, así como en proyectos relacionados con la elaboración y optimización de celdas solares de tercera generación, poniendo particular interés en los materiales que este tipo de dispositivos usan. Uno de los materiales más prometedores para futuras aplicaciones en celdas solares como electrodo es el grafeno, proveniente del carbono (C), así como estructuras de nanotubos de carbono, fulerenos, entre otros debido a que poseen una gran área superficial, una gran mesoporosidad, accesibilidad a los electrolitos y una excelente conductividad electrónica, a pesar de su mayor estabilidad química [72]

Recientemente, el CONACyT aprobó la etapa de consolidación del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG), contando con el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y el CIO como colaboradores principales [5]. Esta última institución ya cuenta con adelantos en cuanto concierne al estudio de celdas solares de tercera generación como lo son las celdas solares orgánicas (OSC, por sus siglas en inglés) y las celdas a base de puntos cuánticos y perovskita, sobre las cuales se han reportado eficiencias de conversión de 18.1% y 25.5% respectivamente [6], haciéndolas de particular interés para su estudio e implementación. En este sentido, el CEMIE – Solar lidera el proyecto "Desarrollo y fabricación de módulos de celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorantes y puntos cuánticos, y de orgánicas fotovoltaicas", quienes a la fecha han alcanzado eficiencias de conversión del 8.5%. El estudio continuo de este tipo de celdas se debe a su ventaja más significativa comparada con el resto de las celdas solares: su bajo costo de elaboración [7].

Por otro lado, el CEMIE – Bio con sus colaboradores principales como lo es el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT) en conjunto con el CIO (en su sede Aguascalientes) se proponen colaborar para la ejecución del proyecto "Materiales Híbridos Nanoestructurados y Multifuncionales como Electrodos Para Celdas Solares" [8-9].

La investigación en celdas solares de tercera generación es multidisciplinaria ya que la fabricación de celdas solares involucra diversas etapas como son la síntesis y caracterización de nanomateriales, el estudio de las moléculas que absorben la luz solar, el análisis electroquímico de los procesos de transporte de carga, así como el estudio en física de los semiconductores, por ello el profeso Michael Grätzel se hizo merecedor al prestigioso Premio Tecnológico Milenio debido al desarrollo de los dispositivos conocidos como celdas solares sensibilizadas por colorante. Los primeros dispositivos funcionaban con colorantes basados en rutenio y sus eficiencias presentaban valores del alrededor del 10%, sin embargo, el Ru es un elemento muy escaso en la naturaleza, lo que causaba un impacto en el precio de la celda.

Andy y Toby Meyer de la empresa Solaronix desarrollaron los primeros prototipos comerciales con la implementación de colorantes naturales en color rojo, azul o transparente con la capacidad de imitar la fotosíntesis por este tipo de celdas [10].

1.3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

En las últimas décadas se ha impulsado el uso de fuentes alternas de energía como lo es la energía solar fotovoltaica, una de las tecnologías más desarrolladas, es por ello que la investigación persiste en las diversas aplicaciones disponibles y se encuentra en constante desarrollo y evolución. Una de las principales variantes de esta tecnología son las DSSC pertenecientes a la tercera generación de celdas, las cuales ofrecen un concepto altamente económico comparado con las celdas de silicio comerciales. El desarrollo de DSSC, surge del estudio de reacciones fotoinducidas en electrodos de semiconductores (especialmente TiO_2) en celdas electroquímicas, consiguiendo eficiencias inicialmente de 1% al 12% en la actualidad. A nivel internacional han disminuido los trabajos referentes a las celdas DSSC, no obstante, ciertas condiciones apuestan por una mejor eficiencia en celdas de este tipo, tales como las partículas interconectadas altamente porosas, su amplia área superficial, el elemento empleado para su dopaje, así como el colorante empleado. Esta propuesta es un esfuerzo en la búsqueda del uso de materiales del tipo TiO_2 – C para lograr mejores eficiencias de conversión y contribuir a la investigación y desarrollo de alternativas fotovoltaicas a las actualmente desarrolladas.

1.4 JUSTIFICACIÓN

La evolución constante de la tecnología requiere de conocimientos más específicos girando en torno al uso de energías renovables, eficiencia energética, y técnicas eco-amigables para así aprovechar el potencial que tiene particularmente México, encontrándose en la franja solar del planeta con un promedio de radiación solar que oscila entre los valores de 1700 y 2200 kWh/m^{2-}año. En este sentido, se incentiva el progreso en la tecnología fotovoltaica en las celdas tipo DSSC, pues si se trata de conversión energética, estas celdas solares podrían ser empleadas para la generación y abastecimiento a pequeñas demandas energéticas, las cuales van adquiriendo nuevas cualidades que las celdas solares comerciales de primer o segunda generación no poseen, como lo es, amplio rango de flexibilidad o transparencia. Es entonces, uno de los desafíos para la comunidad científica, desarrollar y generar conocimiento capaz de combatir las limitantes existentes que giran en torno a la eficiencia de dichas celdas solares. Por ello, en la presente propuesta se pretende diseñar, desarrollar y caracterizar

celdas DSSC con electrodos de TiO_2 – C con el fin de aportar conocimientos de alta relevancia para dicha tecnología emergente.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar esferas híbridas de TiO_2 – C para su futura implementación como electrodos en celdas solares sensibilizadas con colorante.

1.5.2 Objetivos específicos

1. Síntesis por vía Solvotermal y Sol – Gel de materiales híbridos a base de TiO_2 – C.
2. Caracterizar los materiales por técnicas físicas y químicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía UV–VIS, difracción de rayos (XRD), espectroscopía Raman, determinación de área superficial BET, así como caracterización foto – electroquímica.
3. Ensamble y fabricación de una celda solar sensibilizada prototipo de 0.5 cm^2 (1x0.5 cm), así como determinación de los parámetros experimentales que establecen la generación de potencia eléctrica de estas celdas, e incremento la eficiencia de conversión de energía.
4. Caracterización de las celdas solares por medio de la obtención de su curva I-V, determinando su voltaje de circuito abierto (V_{oc}), corriente de corto circuito (I_{sc}), factor de llenado (FF, por sus siglas en inglés) y eficiencia de conversión de energía η (%).
5. Participación en un congreso para presentar los resultados más relevantes obtenidos en el proyecto realizado.

1.6 HIPÓTESIS

Una celda solar DSSC elaborada con TiO_2 – C como material poroso es igual o más eficiente que una celda de las mismas características construida con TiO_2 debido a las propiedades fotoeléctricas y morfológicas de las esferas de TiO_2 – C .

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

Las energías renovables se han establecido globalmente como una fuente principal de generación de electricidad durante los últimos años debido a que las comunidades, ciudades y mercados emergentes, impulsan cada vez más la demanda de energías renovables a medida que buscan fuentes de energía que sean más confiables, asequibles y con un menor impacto ambiental. Se estima que, a finales del 2019, la participación de fuentes de energía renovable era del 27.3% a nivel mundial [2]. En 2018, la demanda mundial de energía aumentó aproximadamente un 2.3%, el mayor aumento en una década [10]. Esto se debió al fuerte crecimiento económico mundial (3.7%), en el cual los países como China, Estados Unidos e India juntos representaron casi el 70% del aumento total de la demanda [10]. Debido al aumento en el consumo de combustibles fósiles, las emisiones globales de dióxido de carbono (CO_2) relacionadas con la energía crecieron un 1.7% estimado durante el año. Por ello, a partir de 2017, la energía renovable representaba aproximadamente el 18.1% del consumo total de energía final. Bajo la premisa de que los combustibles fósiles no cubren la demanda mundial energética y que representan una reserva limitada, se incentiva el desarrollo en materia de energías más limpias y asequibles para cumplir con los objetivos propuestos de suministro de energía, ya que se espera que la demanda mundial de petróleo crezca alrededor de un 30% hasta 2035, mientras que el consumo de carbón y gas natural aumentará un 50% [11]. Por lo tanto, se están buscando diversas alternativas para satisfacer la necesidad mundial. Al analizar el consumo mundial de energía, el petróleo y el carbón son los combustibles dominantes (véase figura 2.1), sin embargo, según se reporta en “Statistical Review of World Energy 2021” la energía renovable (excluyendo la hidroeléctrica) creció un 9.7% en todo el mundo [12].

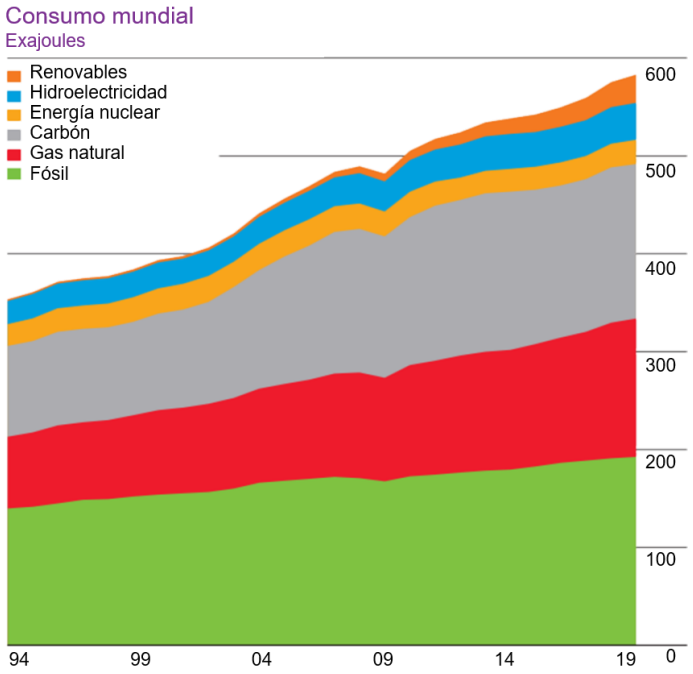


Figura 2.1. Consumo mundial de energía primaria por fuente [12]

El escenario de desarrollo sostenible traza una forma de alcanzar los objetivos de energía sostenible en su totalidad, lo que requiere cambios rápidos y generalizados en todas las partes del sistema energético. La energía eólica y la energía solar fotovoltaica genera más de la mitad de la generación de electricidad adicional hasta 2040 en el escenario de políticas establecidas y casi todo el crecimiento en el escenario de desarrollo sostenible. La eficiencia energética también ha visto una inversión significativa en los últimos años, aunque el crecimiento se detuvo en 2018 debido a la mala implementación de nuevas políticas de eficiencia y el aumento de la rigurosidad de las ya existentes.

Como se sabe, el uso de los combustibles fósiles impacta fuertemente el medio ambiente mediante la emisión de gases de efecto invernadero que impacta directamente en el calentamiento global. Además, la demanda de energía aumenta continuamente y se espera que se duplique en las próximas décadas, por ello la búsqueda de tecnologías sustentables, limpias, ecológicas y que sean lo suficientemente eficiente para suministrar y almacenar energía.

Actualmente, existe una amplia diversidad en cuanto a fuentes de energía renovable refiere (energía eólica, biomasa, etcétera), no obstante, la energía solar a alcanzado un mayor grado de madurez tecnológico, así como una mayor rentabilidad económica. Una de la categoría más importante del aprovechamiento de la energía solar, es la tecnología

que opera mediante el efecto fotovoltaico, el cual es necesario comprender para el estudio del funcionamiento y componentes de las DSSC. Además, el costo total en la producción de esta tecnología disminuye a la par de que su eficiencia aumenta. La expansión de uso de los dispositivos fotovoltaicos está aumentando exponencialmente en todo el mundo [13], ya que, a pesar de las enormes interrupciones asociadas con la pandemia mundial y el colapso del Producto Interno Bruto, la capacidad eólica y solar aumentó en 238 GW en 2020, un 50% más que en cualquier otro momento de la historia [12]. Sin embargo, el cuello de botella de hoy se refiere a la eficiencia de conversión de energía (PCE), que necesita grandes mejoras para ser autosostenible y totalmente confiable.

Las ganancias de eficiencia y el mayor uso de energías renovables siguen siendo una de las formas más rentables para mejorar la seguridad del suministro de energía, la reducción de emisiones de dióxido de carbono, mejora en la calidad del aire, entre otros para así proporcionar una calidad de vida mejor [10].

Los dispositivos fotovoltaicos son impulsados por el flujo de radiación solar y actúan como una fuente de corriente. Las celdas fotovoltaicas están elaboradas por la unión de semiconductores de silicio principalmente, por ser el mejor elemento semiconductor con un ancho de band gap de 1.1 eV, no obstante, en esta categoría también se encuentran más elementos que cuentan con la propiedad de tener una banda de energía que propicia el movimiento de electrones para la generación de energía. Para terminar de comprender el principio de operación del efecto fotovoltaico es sustancial comprender el comportamiento de los semiconductores, el cuál será abordado en el contenido de esta trabajo.

El silicio es el principal material fotovoltaico utilizado hoy en día, el cual domina el mercado fotovoltaico con PCE de hasta un 25% [16], sin embargo, tiene altos costos de producción. Las celdas solares de película delgada basadas en semiconductores de los grupos II y VI también están bajo intensa investigación, donde estos dispositivos muestran PCE que van del 10% al 24%. Además, la búsqueda de celdas solares con eficiencias de conversión mayores, así como de menor costo ha llevado al desarrollo de celdas solares como las tándem, orgánicas, DSSC, sensibilizadas por puntos cuánticos, híbridas, etc. En ese sentido, la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos involucra el uso de semiconductores de óxidos metálicos de manera significativa ya que estos

materiales son químicamente estables, de bajo costo, no tóxicos, abundantes y ecológicos [18, 31-35].

2.1 MATERIALES SEMICONDUCTORES

Una celda fotovoltaica transforma la energía solar incidente en electricidad, debido al efecto fotovoltaico, así, las diferentes tecnologías que implementan aplicaciones de celdas solares constituyen el campo de la energía fotovoltaica. Usualmente, estos dispositivos están elaborados con materiales semiconductores, de manera que, dependiendo de la naturaleza de la conducción eléctrica, los sólidos se pueden dividir en tres categorías: conductores, semiconductores y aislantes. Los cuales pueden ser diferenciados en base al intervalo de su banda prohibida E_g (band gap).

Se dice que un material es aislante cuando los electrones en la banda de valencia no pueden llegar hasta la banda de conducción ya que el valor de su band gap es tan ancho que el nivel de excitación es tan bajo como para promover cargas y se puede describir como $h\lambda < E_g$, por ende, no hay conducción de corriente [15]. Para el caso de los materiales semiconductores esta brecha se reduce y es posible que los electrones migren al ser excitados con un diferencial de potencia $(h\lambda > E_g)$, finalmente en los materiales conductores esta brecha no existe $(E_g \approx 0)$. Visualmente se puede encontrar un diagrama en la figura 2.2 que ilustra el comportamiento de las bandas en los distintos tipos de materiales y que a continuación serán descritos

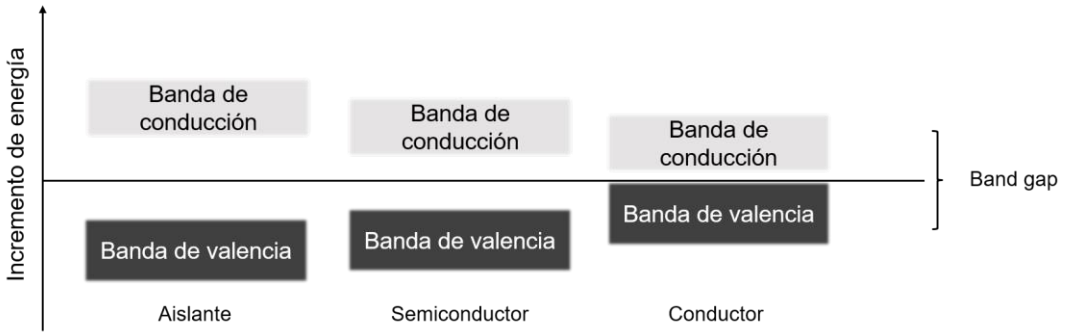


Figura 2.2. Distribución de bandas para los diferentes tipos de materiales [76].

2.1.1 Semiconductor intrínseco

La física de estado sólido describe a estos materiales como aquellos que tienen una resistividad eléctrica en el rango de 10^{-2} – 10^{9} Ωcm^{-1}, o bien, cuyo band gap se encuentra en un rango de 0 – 3 eV [14]. Los semiconductores intrínsecos tienen un nivel de Fermi justo en medio de la conducción y la banda de valencia (E_v), es decir, la probabilidad de que un estado este ocupado es del 50%. En estos materiales a equilibrio térmico, la concentración de electrones es igual a la concentración de huecos (ec.2.1) existiendo simultáneamente un movimiento de electrones y huecos que da lugar a la conductividad intrínseca.

$$n_e = n_h = n_i \rightarrow Ec.2.1$$

El dopaje en un semiconductor puro afecta la concentración de portadores de carga, así como otras ´propiedades eléctricas. De acuerdo a la ecuación de Maxwell – Boltzmann (ec.2.2), la concentración de electrones y huecos se obtiene se la siguiente forma:

$$n_e = N_c(T)exp\left[\frac{E_F - E_C}{kT}\right] \rightarrow Ec.2.2$$

$$n_h = N_v(T)exp\left[\frac{E_v - E_F}{kT}\right] \rightarrow Ec.2.3$$

Donde E_F es la energía del nivel de Fermin; E_C es la energía en la parte inferior de la banda de conducción; y E_v es la energía en la parte superior de la banda de valencia. De la ecuación 2.1 se puede escribir la siguiente expresión para relacionarlos:

$$n_i^2 = n_e \times n_h = N_v(T) \times N_C exp\left[\frac{-(E_C - E_v)}{kT}\right] \rightarrow Ec.2.4$$

La ecuación 2.4 infiere que la concentración intrínseca de portadores de carga depende del ancho de la banda de energía, la cual es independiente de la concentración de dopaje. Los factores de concentración N_C (T) y N_v (T) están dados por la ecuación 2.5 y 2.6

$$N_C(T) = N_C = \left[\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right]^{3/2} \rightarrow Ec.2.5$$

$$N_V(T) = N_V = \left[\frac{2\pi m_h kT}{h^2}\right]^{3/2} \rightarrow Ec.2.6$$

Donde m_e= 9.11×10^{-31} kg y m_h son la masa efectiva del electrón en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia a temperatura constante; y h corresponde al valor de la constante de Plank (h =6.63×10^{-34}Js). De la ecuación 2.4, la razón de probabilidad de que dos estados, es decir, la banda de conducción y la banda

de valencia (separados por la diferencia de energía (ΔE)), sean ocupados por un electrón es igual al factor de Boltzmann $\left(= exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right)$ donde corresponde a la constante de Boltzmann ($k=1.38\times10^{-23}$J/K). Esta indica la relación entre la constante de los gases $R=8.314$ $JK^{-1}mol^{-1}$ y la constante de Avogadro $N_A=6.022\times10^{22}$, que es expresado como $k=R/N_A$ [16].

2.1.2 Semiconductor extrínseco

Se le conoce como semiconductores extrínsecos a aquellos materiales a los cuales se les añade impurezas dentro de su red cristalina durante su síntesis. Derivado a ello, existen dos categorías de semiconductores extrínsecos de acuerdo a sus propiedades y cantidad de portadores de carga mayoritarios; los cuales son del tipo p y tipo n. Los semiconductores con impurezas pentavalentes N_D se denominan semiconductores del tipo n, mientras que los semiconductores con impurezas trivalentes P_A se denominan semiconductores del tipo p.

Se ha observado que dopar de impurezas a concentraciones muy pequeñas (100 – 1000 ppm) la conductividad de un semiconductor se modifica. Con las ecuaciones 2.7 y 2.8 podemos describir la forma matemática de las concentraciones de electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia, respectivamente [15].

$$n(E) = 2(N_C N_D)^{1/2} \times exp^{-E_g/2k_BT} \rightarrow Ec.2.7$$

$$p(E) = 2(N_C P_A)^{1/2} \times exp^{-E_g/2k_BT} \rightarrow Ec.2.8$$

2.2 DOPAJE

Si bien, los materiales selectos para los dispositivos fotovoltaicos en su mayoría son del tipo semiconductores intrínsecos, su conductividad o propiedades optoelectrónicas puede ser mejoradas al modificar la cantidad de iones presentes en el material [14]. Cuando se agrega o modifica esta propiedad, pasa a llamarse como “semiconductor extrínseco”, tal como se discute en la sección anterior. Los iones de impureza, que tienen una valencia menor que la del semiconductor, producen sitios de aceptación de electrones, que atrapan electrones libres, mientras que los sitios que se generan producen estados con carga positiva conocidos como “huecos” (h^+) que contribuyen a la

conducción de corriente. Este material modificado es del tipo p, el cual tiene mayor cantidad de huecos como portadores mayoritarios y los electrones como portadores minoritarios. Por otro lado, si los electrones son los portadores de carga mayoritarios, y los huecos son los portadores de carga minoritario, entonces tendríamos un material tipo n.

En la figura 2.3 se puede observar los niveles de energía para los semiconductores tipo n y tipo p, así como la ubicación de su nivel E_F, el cual indica el nivel más alto de energía que se mantiene ocupado por los electrones a una temperatura de 0° K [19]. Encontramos en la figura 2.3a la posición de la concentración de los electrones en la banda de conducción, y, por otro lado, los huecos en la banda de valencia para cada tipo de material, mientras que en la imagen 2.3b, un material del tipo p genera el efecto de correr el nivel de Fermi hacia abajo a la banda de valencia, y aquellos del tipo n elevan el nivel de Fermi hacia la banda de conducción.

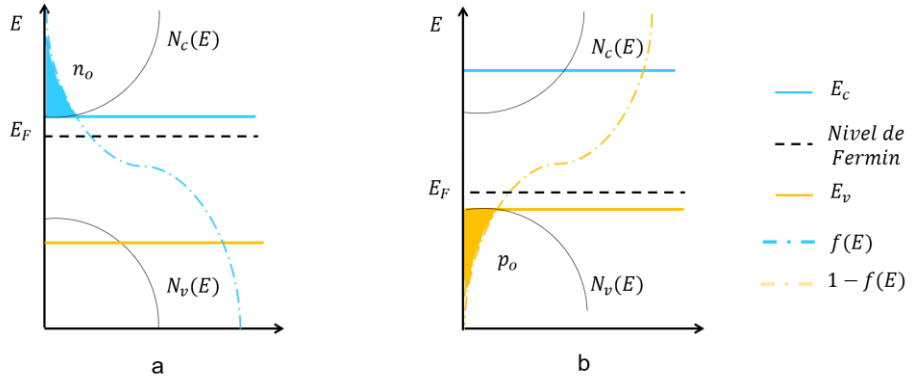


Figura 2.3. Niveles de energía para los semiconductores tipo n y tipo p (a y b respectivamente).

2.3 UNIÓN P – N

Tal como el nombre lo indica, consiste en colocar un material del tipo p y del tipo n en contacto, lo cual genera discontinuidad en los niveles de Fermi y para alcanzar el equilibrio, los portadores de carga se dispersan a través de dicha unión dejando una zona de carga negativa debido a las impurezas receptoras fijas ionizadas cargadas negativamente [14]. Durante el flujo de los portadores de carga, el proceso de recombinación genera una zona o región que no tiene cargas móviles; esta región se conoce como “región de agotamiento”, véase figura 2.4. A su vez, se genera una barrera de potencial, el cual impedirá que los electrones se propaguen hacia el material tipo p y

los huecos hacia el material tipo n. Alcanzar este estado de equilibro produce un potencial incorporado V_0 y, por lo tanto, se comporta como un diodo; un sistema donde los portadores de carga pueden fluir en una dirección únicamente [18].

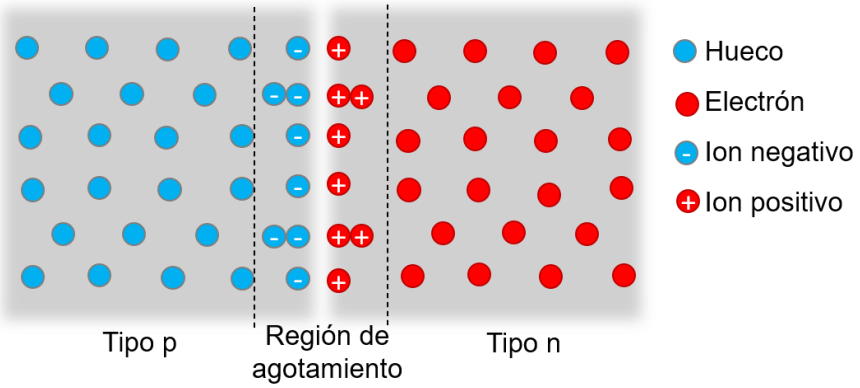


Figura 2.4. Región de agotamiento de una unión p-n

Se puede aplicar un voltaje externo para mejorar o reducir la región de agotamiento. Por ejemplo, la aplicación de polarización directa reduce la caída de voltaje a través de la unión, mientras que la aplicación de una polarización inversa aumenta la caída de voltaje (véase figura 2.5). El primero tiene el efecto de empujar a los portadores hacia la región de agotamiento, donde pueden recombinarse para emitir luz.

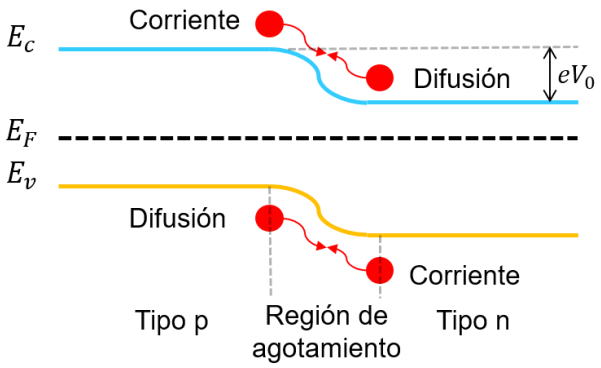


Figura 2.5. Diagrama de bandas de unión p-n de semiconductores

2.4 MATERIALES HÍBRIDOS

Según se describe en [24] por los autores, los materiales híbridos pueden definirse como materiales que involucran dos o más tipos de enlaces químicos al "hibridar" dos o más materiales monolíticos (estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales

paralelos) suponiendo una de las principales innovaciones en el campo de catalizadores [20-21]. Los autores en [25] también los describieron como mezclas de dos o más materiales con nuevas propiedades debido a nuevos orbitales de electrones formados entre cada material. Por otra parte, en 1993 la Sociedad de Materiales de Japón los clasificó según la escala ilustrada en la figura 2.6. Posteriormente [26], se denotó que la diferencia entre materiales híbridos y compositos son sus funciones y/o propiedades [20]. Así que, de manera general, podemos concluir en que estos materiales son sintetizados con la intención de obtener nuevos materiales con propiedades mejoradas para satisfacer requisitos y necesidades específicas.

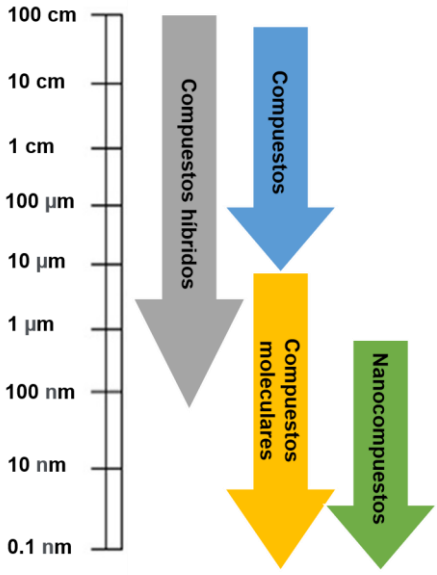


Figura 2.6. Escala de clasificación de materiales híbridos según la Sociedad de Materiales de Japón [22]

Los materiales híbridos también pueden ser clasificados según las fuerzas de unión, por ejemplo, aquellos híbridos con interacciones débiles como las fuerzas de Van del Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones electroestáticas débiles se clasifican como híbridos de clase I, mientras que aquellos materiales con enlaces químicos covalentes entre los componentes se clasifican como clase II [27]. A su vez, también pueden clasificarse funcionalmente, tal como se muestra en la figura 2.7 [22].

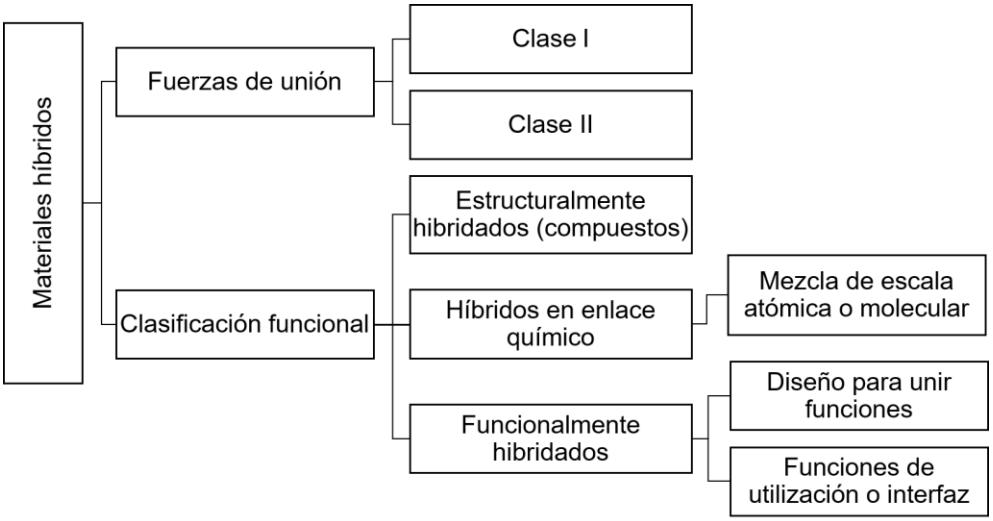


Figura 2.7. Diagrama de la clasificación entre los materiales híbridos [22]

Un enfoque atractivo para mejorar el rendimiento de las caldas solares de tercera generación es a través de la mejora en la extracción de carga utilizando una capa de transferencia de carga (CTL) adecuada. Existen principalmente dos tipos de CTL: capa de transferencia de huecos (HTL) y capa de transferencia de electrones (ETL). Un CTL eficaz aumenta la extracción de los portadores de carga fotogenerados de la capa absorbente al tiempo que evita su recombinación [21-22]. En este sentido, los materiales híbridos, tales como los nanomateriales de carbono son materiales CTL alternativos interesantes que se han empleado con éxito en varias celdas solares DSSC, entre otras. En general, los nanoalótropos de carbono, como se ha mencionado, poseen propiedades optoelectrónicas interesantes que pueden mejorar la eficiencia de estos dispositivos.

2.5 ÓXIDOS METÁLICOS

Los nanomateriales estructurales pueden existir en varias formas y composición, como metales y óxidos, además, la estructura interna de las nanopartículas, que a menudo significa la forma en que se distribuyen sus átomos también puede variar. Algunos son amorfos (átomos distribuidos al azar) mientras que otros son cristalinos (átomos distribuidos regularmente).

Los óxidos metálicos se benefician de la gran electronegatividad del oxígeno para inducir fuertes conexiones electrónicas con átomos cercanos, lo que afecta las propiedades químicas y la energía superficial de los materiales [24].

Estos materiales son sintetizados en una amplia gama de formas, tamaños y estructuras de acuerdo a la finalidad por la cual se diseñan, existiendo en más de un tipo de nanoestructuras, como lo son las nanopartículas, nanocables, nanotubos, nanohojas, nanowhiskers, nanoesferas, entre otros y estos se puede clasificar en tres categorías: estructuras 0D, 1D y 2D, como se observa en la figura 2.8. La propiedad común de estas estructuras es la dimensionalidad a nanoescala, en otras palabras, al menos una dimensión es menor que 100 nanómetros. Cada categoría cuenta con propiedades únicas entre sí, por ejemplo, las estructuras 1D presentan cualidades idóneas para su aplicación en biosensores, sensores de gas, celdas solares, fotodetectores, diodos, entre otros. La longitud de estos materiales puede alcanzar los milímetros con morfologías tales como varillas, agujas, tubos, espirales, etc. Sin embargo, son inestables térmica y químicamente debido a que presentan un punto bajo de fusión y alta resistividad limitando su aplicación en el campo de la electrónica [17].

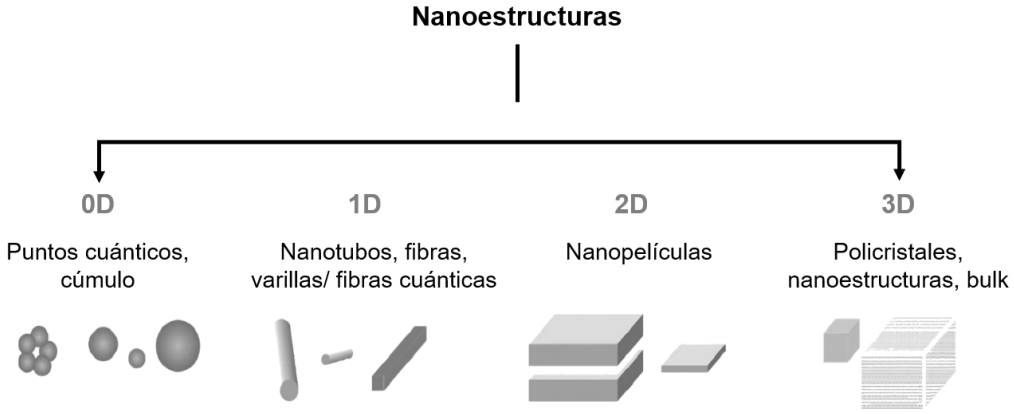


Figura 2.8. Nanomateriales clasificados de acuerdo a su dimensionalidad [17]

De hecho, existen tres regímenes por los cuales se pueden estudiar las nanopartículas en función a su dimensionalidad. Dichos regímenes se ilustran en la tabla 2.1, así como la física que puede describir y predecir el comportamiento de los materiales.

Tabla 2.1. Clasificación por régimen de nanopartículas [17]

Régimen I	Nanopartículas desde menos de un nanómetro hasta varios nanómetros, las leyes de la química son predominantes.
Régimen II	Nanopartículas superiores a cientos de nanómetros, siguen las leyes de la física del estado sólido.
Régimen III	Nanopartículas con decenas de nanómetros, cualquiera de estas teorías puede aplicarse.

Entre los óxidos metálicos más estudiados, se encuentra el dióxido de titanio el cual, además de ser de bajo costo, no tóxico, abundante en la Tierra, en comparación con los materiales 3D se ven beneficiados con confinamiento espacial (elevada energía superficial, gran adsorción superficial, etc) mayor relación superficie/volumen y composición química que se refleja en la cristalinidad y pureza de estos materiales, que en general, tienden a mostrar mejora en sus propiedades mecánicas, físicas y químicas [25].

2.6 ÓXIDO DE TITANIO

Los óxidos semiconductores son obtenidos por la unión entre algunos metales y el oxígeno. El TIO_2 es ampliamente usado en la elaboración de celdas solares, el cual es un semiconductor del tipo n, que además de poseer las cualidades mencionadas en la sección 2.5, posee buenas propiedades optoelectrónicas debido a la facilidad con la cual gana o pierde O_2.

El óxido de titanio posee una densidad superior a 2.9 g/cm^3, y se encuentra en forma amorfa o en tres formas cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (octaédrica) y brookita (ortorrómbica). Los parámetros de red para el rutilo son a = 0.4594 nm y c = 0.2958 nm, para la fase anatasa a = 0.3785 nm y c = 0.9515 nm y para la brookita a = 0.9184 nm, b = 0.5447 nm y c = 0.5145 nm. El rutilo resulta ser la fase cristalina más estable en bulk, aunque, la anatasa y brookita son metaestable y pueden llegar a la fase rutilo mediante tratamiento térmico. Sin embargo, a escala nanométrica, estas últimas dos fases son consideradas más estables debido a su menor energía superficial [26]. En la figura 2.9 se puede apreciar la representación gráfica de una celda unitaria, la estructura cristalina y la representación sólida de las sus tres formas cristalinas en las que encontramos el dióxido de titanio.

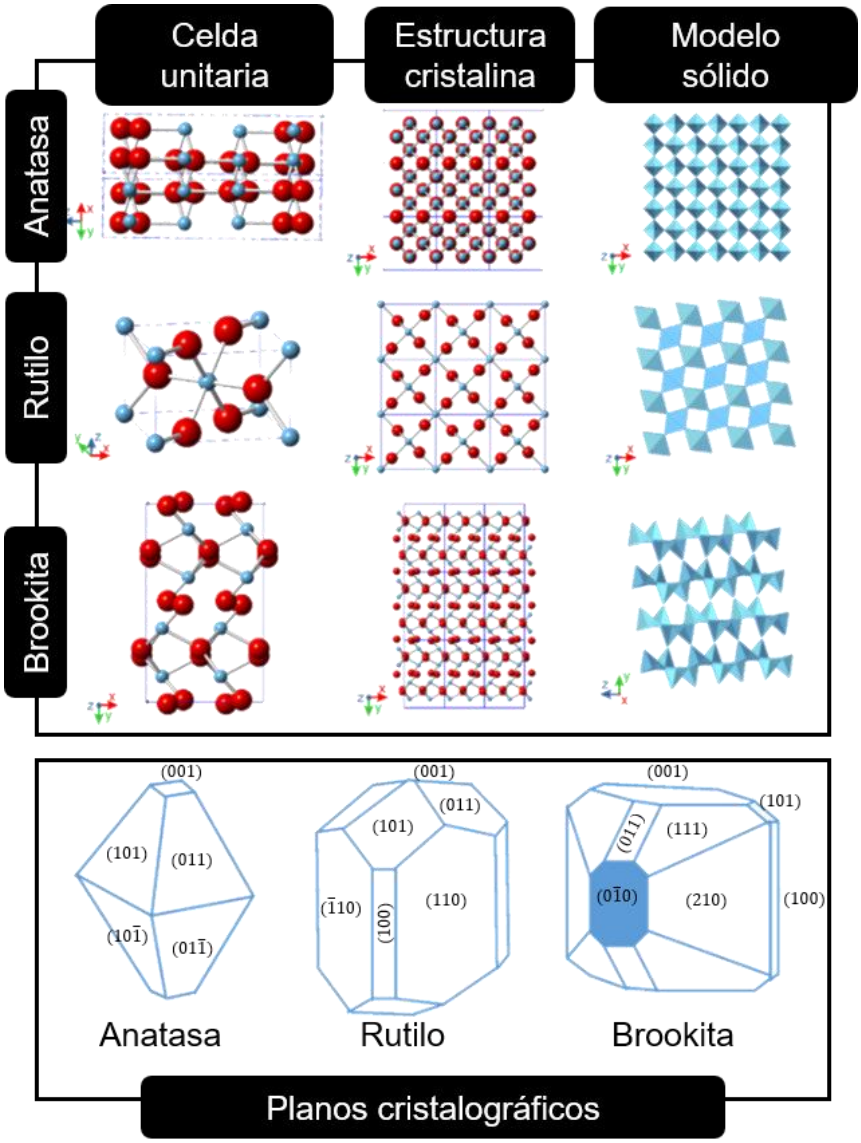


Figura. 2.9. Estructuras cristalográficas del TiO_2: anatasa, rutilo y brookita [17]

Se sabe que el ancho de band gap de la fase cristalina anatasa y rutilo se encuentra en el rango de 3.0 a 3.2 eV, y que este puede ser modificado debido a la modificación en su estructura por la adición de impurezas (otros elementos) en cantidades pequeñas. Esta modificación se consigue por diversas rutas de síntesis tales como evaporación térmica [27], pulverización catódica (sputtering) [28-30], irradiación de microondas [31-33], hidro/solvotermal o sol – gel [17, 19, 33-35], siendo estas últimas dos alternativas, las empleadas en la metodología para la elaboración de nuevos materiales de dióxido de titanio dopados con carbono para su aplicación en celdas solares sensibilizadas con colorante de este proyecto.

2.7 TÉCNICAS DE SÍNTESIS DE MATERIALES

2.7.1 Método sol – gel

La técnica inicial de síntesis empleada fue el denominado como método sol – gel, el cual, durante el proceso existe una transición de un sistema líquido, llamado “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico que está en esta condición gracias al movimiento Browniano), a una fase denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida) [45]. Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son la hidrólisis y condensación, tal como se observa en el diagrama de la figura 2.10.

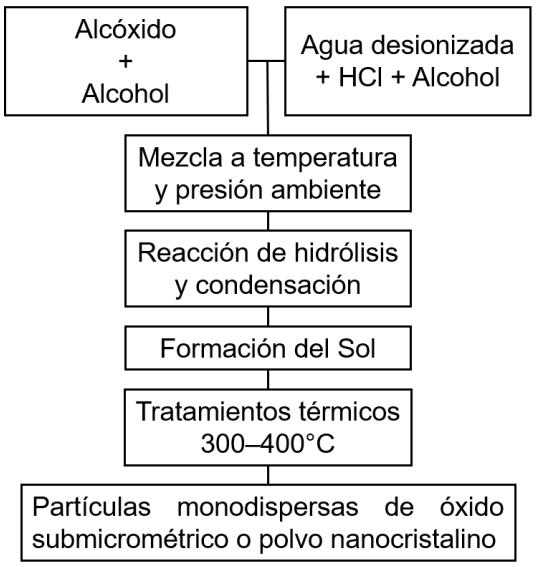


Figura 2.10. Diagrama de síntesis sol – gel y reacciones de hidrólisis y condensación general.

Según [46, 47], existen dos alternativas para llevar a cabo este método de síntesis y dependen del precursor empleado, sea una sal inorgánica en una solución acuosa o bien, un alcóxido disuelto en un solvente orgánico. En términos generales, para ambos casos las reacciones químicas puedes describirse como a continuación:

a) Hidroxilación del precursor

En esta etapa se lleva a cabo la hidroxilación de nuestra sal orgánica modificando el pH de la disolución acuosa, según se describe en la ecuación 2.9, y observamos que al

ligando alcoxi se le ha extraído el hidrógeno de su unión dando origen a la formación de enlaces MOH (siendo M: metal, R: grupo orgánico y O: oxígeno).

$$M(OR')_4 + H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4R'OH \rightarrow Ec.2.9$$

Para fines de este trabajo, se usó isopropóxido de titanio (TTPI) como precursor, el cual reacciona con agua al contacto, obteniendo la ecuación 2.10

$$\mathrm{Ti}(OR')_4 + 4H_2O \xrightarrow{HCl} \mathrm{Ti}(OH)_4 + 4R'OH \rightarrow Ec.2.10$$

b) Condensación

La reacción de condensación puede verse descrita en la ecuación 2.11, dicha reacción conduce a uniones del tipo Ti-O-Ti a través de la eliminación de moléculas de agua mediante la oxidación y formación de puentes de oxígeno desencadenando a la polimerización de nuestro gel, tal como se observa en la ecuación 2.12

$$M(OH)_4 + M(OH)_4 \rightarrow (OH)_3M - O - M(OH)_3 + H_2O \rightarrow Ec.2.11$$

Partiendo del hecho que se empleó TTIP obtenemos la ecuación 3.4:

$$Ti(OH)_4 + Ti(OH)_4 \rightarrow (OH)_3\mathrm{Ti} - O - Ti(OH)_3 + H_2O \rightarrow Ec\ 2.12$$

2.7.2 Método solvotermal

Por otro lado, la técnica síntesis solvotérmica se define generalmente como una reacción química que tiene lugar en un disolvente a temperaturas superiores al punto de ebullición y presiones superiores a 1 bar, siendo que las condiciones de temperatura y presión facilitan la disolución de los reactivos químicos y la producción de los productos por cristalización [17]. Esta técnica proporciona una ruta de reacción de un solo paso para materiales complejos. El uso de solventes también ofrece una alta difusividad, lo que aumenta la movilidad de los iones disueltos y permite una mejor mezcla de los reactivos, considerándose un método versátil y sus condiciones de operación influyen directamente en la estructura y morfología del material [73].

Esta ruta de síntesis facilita la generación de partículas homogéneas muy pequeñas con mejores distribuciones de tamaño debido a que todos los iones metálicos presentes en el precursor precipitarán en numerosos núcleos de partículas simultáneamente, ya que una solución acuosa compuesta por una sal metálica se lleva muy rápidamente a temperaturas por encima del punto crítico, e instantáneamente, la constante dieléctrica baja obligando a las nanopartículas a precipitar [74].

Se ha reportado la relación que existe entre la temperatura de síntesis con el área superficial (m^2/g) que usualmente podrían registrarse en nanopartículas, esferas, nanorods o nanoflores, según sea el caso, tal como se observa en la figura 2.11.

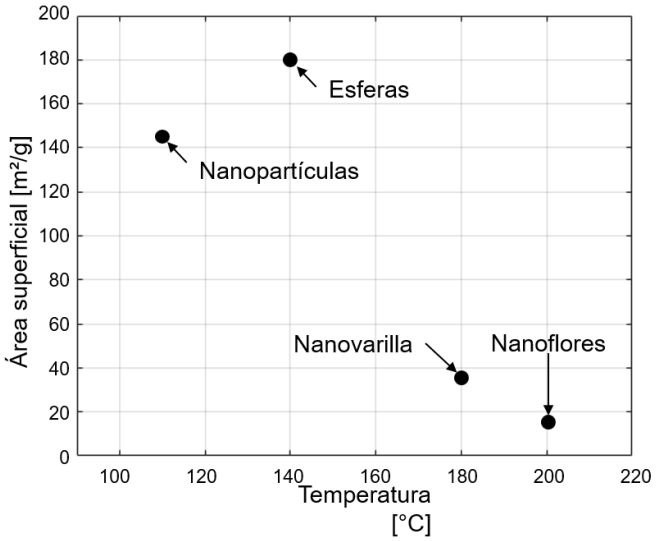


Figura 2.11. Morfología y área superficial de las partículas en función de la temperatura de síntesis [78].

2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para la nanociencia es de importante relevancia la caracterización de los materiales ya que la determinación de sus cualidades o propiedades permiten conocer si son las mejores propiedades adquiridas y si cumplen con la finalidad por la cuales fueron sintetizados. Las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales sintetizados durante este trabajo se describen en las secciones de a continuación.

2.8.1 Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 eV y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (vacío de 10^{-4} Pa). En la columna, el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra.

Una vez que los electrones incidentes interaccionan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, entre otras. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra. La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es, por lo tanto, una herramienta utilizada para la caracterización de materiales que proporciona información sobre la estructura, composición y defectos de la superficie o cerca de la superficie en materiales a granel [48]. La resolución del SEM es de alrededor de 1 a 2 nm [55].

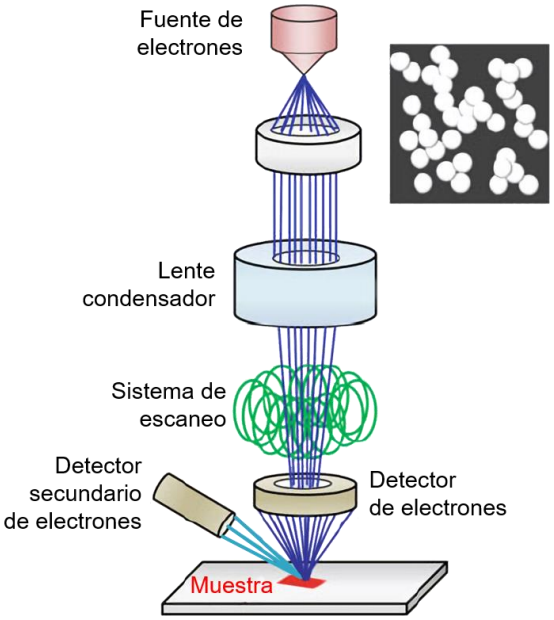


Figura 2.12. Diagrama de funcionamiento de un espectrómetro electrónico de barrido [48]

2.8.2 Espectroscopía UV – Vis

La espectroscopia UV-Vis consiste en una técnica analítica que mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz ultravioleta o visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una referencia o muestra en blanco. Esta propiedad es influenciada por la composición de la muestra, proporcionando información referente a lo que conforma la muestra y en qué concentración se encuentra presentes.

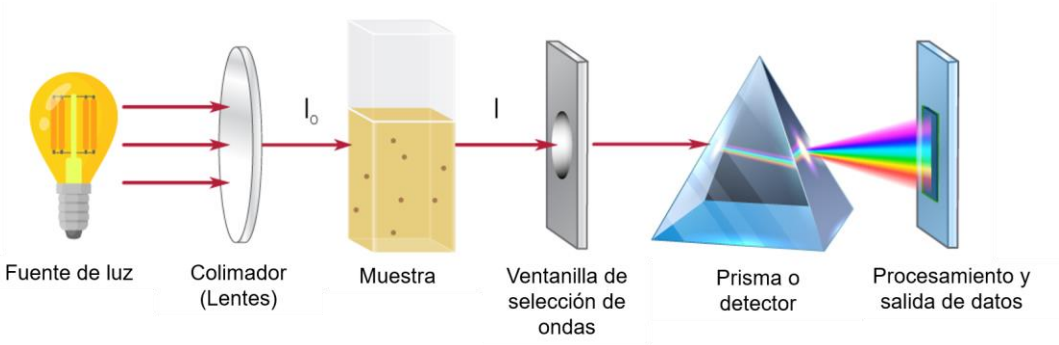


Figura 2.13. Diagrama de componentes de un espectrofotómetro UV-Vis

Como se observa en el diagrama de la figura 2.13, el espectrofotómetro de UV-Vis emplea una fuente de luz capaz de emitir un amplio espectro electromagnético, usualmente es empleada una lámpara de xenón, tungsteno o lámparas halógenas. Posteriormente, mediante el uso de monocromadores y/o filtros de interferencia se seleccionan ciertas longitudes de onda adecuadas para el tipo de muestra. Las longitudes de onda que atraviesan a través del colimador, inciden en la muestra por estudiar, cabe destacar que se usa cuarzo como material con el cual está elaborado el depósito de la muestra ya que este permite que gran parte del espectro ultravioleta pase a través de él, a comparación del vidrio. Una vez que la luz pasa a través de la muestra, se utiliza un detector para convertir la luz en señal electrónica legible mediante detectores con recubrimientos fotoeléctricos o semiconductores. Ya que la señal es reconocida, se envía a un monitor y equipo de almacenamiento de información [49].

Los espectros obtenidos mediante esta técnica son estudiados de diversas formas, permitiéndonos obtener información relevante acerca del comportamiento de fotorespuesta de los materiales analizados, tales como su band gap. La determinación del valor Eg es el primer paso clave cuando se trata de semiconductores que se utilizarán en todas las tecnologías que impliquen la conversión de energía solar en energía química o eléctrica. Cuando una luz monocromática incide sobre la superficie de un polvo, una parte se absorbe, una parte se refleja y una parte se dispersa, y después de varios reflejos puede volver a la superficie [75].

2.8.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite obtener información sobre la estructura atómica de sólidos cristalinos, basada en fenómenos como la absorción o

emisión de radiaciones electromagnéticas, además de factores como fluorescencia, difracción o la dispersión de las radiaciones [50].

El principio de operación en los equipos de rayos X consiste en la producción de rayos X mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje. Los electrones acelerados chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo así, fotones de rayos X. Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre esos dos niveles, también son llamados radiación característica, los rayos X que se generan de esta forma, se utilizan para bombardear muestras cristalinas y así obtener su patrón de difracción.

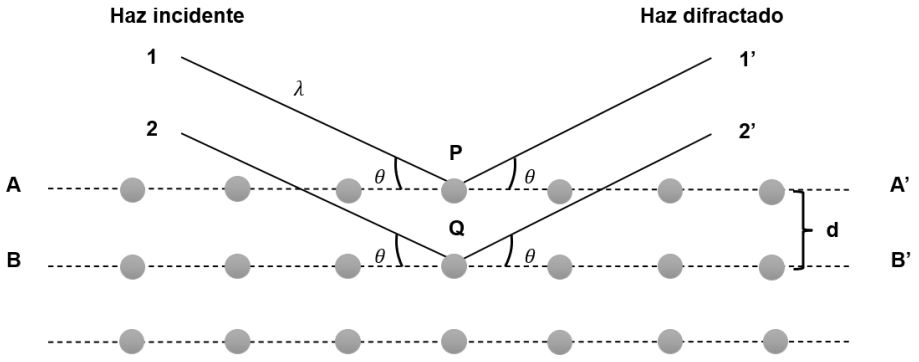


Figura 2.14. Diagrama de difracción en dos planos cristalinos

Obsérvese en la figura 2.14 la representación de dos planos paralelos de átomos separados por una distancia d, en los cuales incide un haz de rayos X con longitud de onda λ con ángulo θ. Los rayos incidentes son dispersados elásticamente dado por $k = k'$ y $\theta = \theta'$. La condición para que exista interferencia constructiva entre el par de haces 1-1' y 2-2' es que la diferencia en el camino óptico que recorre el haz 2-2' deberá ser múltiplo entero de λ del rayo X empleado, tal como se expresa en la ecuación 2.13, conocida como Ley de Bragg, siendo d: distancia interplanar, θ: ángulo de incidencia de la radiación y n: orden de difracción (cualquier número entero).

$$n\lambda = 2d\ sin\theta \rightarrow Ec. 2.13$$

Como se explica, a partir de la difracción de rayos X es posible identificar el sistema cristalino de la muestra analizada y obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal. Esta información se obtuvo del equipo XRD 2D PHASER de Bruker® del CIO, unidad León.

2.8.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el efecto Raman, el cual consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática (en un rango de longitud de onda de 750 – 800 nm) de frecuencia ν_0 sobre una muestra de la cual se desean conocer sus propiedades moleculares, así que se estudia la luz dispersada. Estas nuevas longitudes de onda reflejadas corresponden a diversos componentes químicos y permiten la detección de estos, ya que son frecuencias características.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía [26]. Los iones y átomos enlazados químicamente que forman moléculas y redes cristalinas, están sometidas a constantes movimientos vibracionales y rotacionales a frecuencias bien definidas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de estos movimientos de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$, donde h es la constante de Plank, con un valor superior a la diferencia de energía entre dos nieles vibracionales o rotacionales de la molécula, chocan con ella, una pequeña porción será dispersada generando nuevas frecuencias $(+\nu_r, -\nu_r)$. Así, cada material tendrá un conjunto de nuevas frecuencias características a su estructura y naturaleza de los enlaces químicos que la conforman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función al número de onda normalizado ϑ, al que se produce. Este número es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, expresado como en la ecuación 2.14.

$$\vartheta = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}\ [cm^{-1}] \rightarrow Ec.2.14$$

Si bien, el análisis Raman puede realizar interpretaciones de estructuras simples, también es efectiva para estructuras más complejas como las nanoestructuras semiconductoras orgánicas-inorgánicas, donde existe un mayor confinamiento de electrones que conducen a contribuciones muy grandes de intercambio electrón-hueco a la estructura del excitón.

2.8.5 Determinación de área superficial

La técnica Brunauer Emmett Teller (BET, por sus siglas) se emplea para determinar las áreas superficiales de estructuras organometálicas (MOF). Esta fue desarrollada en conjunto por Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller y funciona como una extensión de la teoría de Langmuir, la cual relaciona la adsorción en monocapa de moléculas de gas, conocidos como adsorbatos, sobre una superficie sólida a la presión del gas de un medio por encima de la superficie sólida a una temperatura fija. Sin embargo, para el método BET la cantidad de gas adsorbido depende de la superficie expuesta, pero también de la temperatura, la presión del gas y la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. Para este método se usa normalmente nitrógeno por la alta compatibilidad de interacción con la mayoría de muestras sólidas.

Los datos que son recopilados mediante esta técnica se interpretan a través de isotermas de adsorción, habiendo cinco posibles escenarios o isotermas de adsorción los cuales trazan la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa.

Esta técnica permite identificar características que, con materiales a granel, el área de la superficie al volumen no es relevante en relación con el número de átomos en el volumen, a comparación de cuando las partículas tienen solo 1 a 100 nm de ancho.

2.8.6 Técnicas foto-electroquímicas

Mediante la electroquímica, que es una combinación de la química y el campo de la electricidad, nos permitimos realizar el análisis de las interacciones entre los materiales semiconductores. Esto, a través del estudio de las zonas de interfaz eléctrica, donde se localizan los materiales con un diferencial de potencial, donde los iones y electrones viajan de un material a otro [51], enfatizando en el estudio de la cinética de las reacciones químicas mediante la cronoamperometría (CA), así como la fotorespuesta ante un potencial e barrido mediante la técnica de voltamperometría lineal de barrido (LSV, por sus siglas en inglés).

2.8.6.1 Cronoamperometría (CA)

La cronoamperometría se lleva a cabo para el estudio de la cinética de las reacciones químicas, los procesos de difusión, la adsorción, el área de superficie del electrodo de trabajo, o bien, es aplicada al estudio de los mecanismos en electrodos [52].

Así mismo, es una técnica dependiente del tiempo en la que se aplica un potencial constante de onda cuadrada al electrodo de trabajo. La corriente del electrodo, medida en función del tiempo, fluctúa según la difusión de un analito desde el bulk a la solución y hacia la superficie del sensor. [53]. La respuesta refleja el cambio del gradiente de concentración en las proximidades de la superficie. Generalmente, el electrodo se mantiene a un potencial en el que no se produce ningún proceso farádico, luego, se escalona el potencial a un valor en el que se produce una reacción del tipo redox. El tiempo cero se define como el tiempo en el que se inicia el paso de potencial. Dicho experimento se modela por la ecuación de Cottrell (ecuación 2.15).

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \rightarrow Ec.2.15$$

La corriente decae en una proporción de $t^{1/2}$, n es a el número de electrones en el proceso redox, F a constante de Faraday, A al área del electrodo, D_0 corresponde al coeficiente de difusión de las especies redox, C_0 a la concentración a granel de la especie redox, finalmente, t a tiempo [54].

2.8.6.2 Voltametría lineal de barrido (LSV)

La forma más común de voltamperometría consiste en barrer el potencial del electrodo desde un valor inicial hasta un valor final a una velocidad constante. Cuando se trabaja en el contexto de la química electroanalítica con un electrodo no rotatorio, esta técnica se denomina voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés). La oxidación o la reducción del analito son registrados como un pico en la señal en el potencial al cual la especie comienza a oxidarse o reducirse [54].

2.9 EFECTO FOTOVOLTAICO

El efecto fotovoltaico, estrechamente ligado con el efecto fotoeléctrico, fue descubierto por Bequerel en 1839. Mediante experimentos, fabricó una celda empleando dos electrodos de platino colocados en electrolito. Al usar cloruro de plata disuelto en una solución ácida observó que la corriente de la celda se incrementó al ser expuesta en luz solar. Dicho efecto constituye el principio fundamental para la producción de electricidad mediante energía solar. Fue hasta1887, que el físico Heinrich Hertz descubrió el efecto fotoeléctrico, pues durante un experimento, pudo observar que un material que absorbe luz con una longitud de onda menor que la frecuencia umbral que el material dependiente, logra emitir electrones. Este efecto es mejor explicado en el artículo publicado en 1905 por el físico Alemán Albert Einstein, “Heurística de la generación y conversión de la luz” donde asume que la luz es transportada por paquetes de energía, actualmente llamados fotones [36-37].

Así, el funcionamiento de una celda solar depende del efecto fotovoltaico el cual consiste en la conversión de energía luminosa a energía eléctrica, gracias al uso y unión de materiales semiconductores tipo n y tipo p. Cuando se ilumina la unión de estos materiales con radiación electromagnética se general pares electrón – hueco (e^{-}/h^{+}) en ambos lados de la unión, considerando que la energía de los fotones es mayor al ancho de band gap de ambos semiconductores. Esta energía logra estimular a un electrón de un nivel de energía inicial, hasta un nivel de energía mayor. Posteriormente, los pares portadores de carga se separan a causa del campo eléctrico interno generado por la unión de materiales de conductividad opuesta. Finalmente, los portadores de carga generados se mantienen en movimiento por un tiempo, lo suficientemente prolongado hasta la recolección de los mismos por un circuito externo. Cabe mencionar, que habrá pares e^{-}/h^{+} que se recombinarán mientras se lleva a cabo este efecto [37].

La figura 2.10 ilustra precisamente la unión entre los semiconductores tipo p y tipo n, así como los portadores de carga generados por la radiación luminosa, dada la energía de los fotones por la ecuación 2.7. Los electrones que son generados en la banda de conducción en el semiconductor p serán atraídos por el efecto de campo eléctrico hacia el semiconductor tipo n, sucediéndole lo mismo a los huecos, generando la acumulación de electrones y huecos en el semiconductor tipo n y p respectivamente. Ejecutándose así el efecto fotovoltaico.

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = hv \rightarrow Ec. 2.16$$

Sea c a la velocidad de la luz y λ a la longitud de onda, encontrándose en el rango de 400 a 700 nm los fotones más energéticos [38].

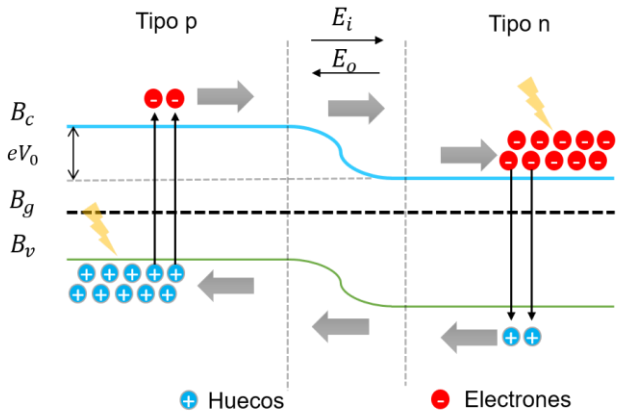


Figura 2.15. Diagrama de energías del efecto fotovoltaico.

2.10 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Los dispositivos fotovoltaicos son impulsados por el flujo de radiación solar y actúan como una fuente de corriente. En la actualidad, existe una amplia variedad de tecnologías para celdas solares en el mercado, algunas con mayor ventaja de desarrollo. Es posible identificar el grado de madurez de las diferentes tecnologías, así como el formato que sigue la estructura de los diferentes dispositivos, al ser clasificadas en tres categorías como se ilustra en la figura 2.16 [36].

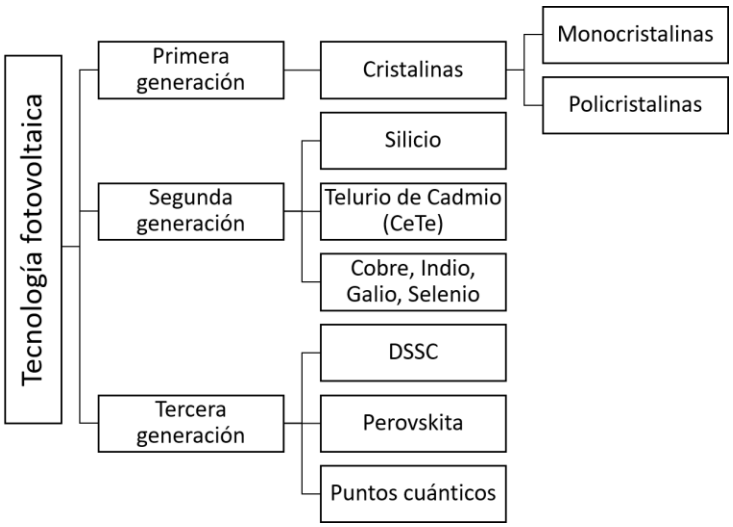


Figura 2.16. Clasificación de la tecnología fotovoltaica

La primera categoría corresponde a las celdas mono y policristalinas a base de silicio, representando la tecnología con mayor grado de madurez; con eficiencias reportadas actualmente de aproximadamente 27.6% y 23.2% para las celdas mono y policristalinas respectivamente [16] como se observa en la figura 2.17, sin embargo, también representan aún una de las tecnologías más costosa debido a que los métodos de obtención son de costos elevados.

La segunda categoría se compone de celdas solares multiunión de película delgada haciendo uso de diferentes semiconductores compuestos, las cuales han reportado eficiencias máximas de hasta 48%. Finalmente, y aún en etapa de desarrollo e investigación se encuentran las celdas de puntos cuánticos, perovskita, sensibilizadas por colorantes, híbridas, etc.

Conforme a avanzado el desarrollo de las celdas solares, se ha buscado satisfacer las demandas energéticas mediante el uso de nuevos y mejorados dispositivos fotovoltaicos que hagan frente a las tecnologías con mayor desarrollo y ya bien colocadas en el mercado, haciendo uso de materiales de menor toxicidad para el medio ambiente, o bien, incursionando en la elaboración de nanomateriales que incrementen su eficiencia de conversión energética con la menor cantidad posible de material empleado para su elaboración [38, 39].

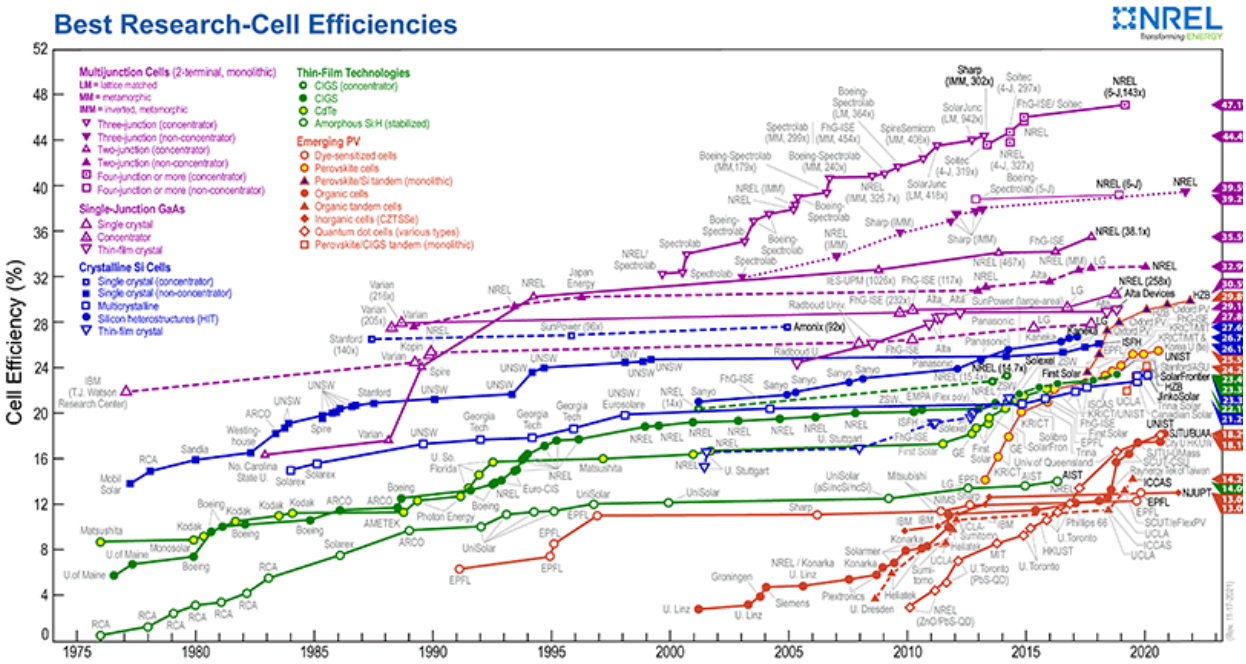


Figura 2.17. Eficiencia de los diferentes tipos de celdas solares [6].

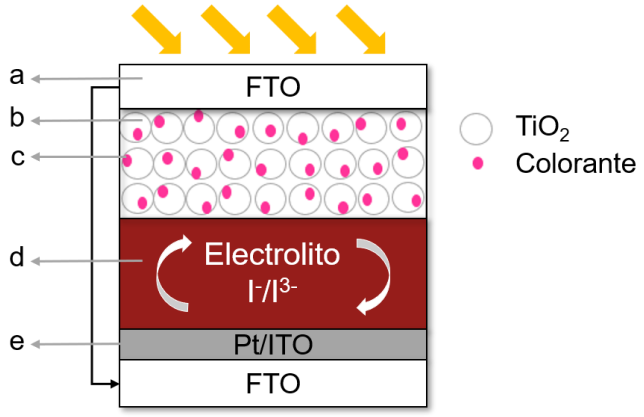
2.11 CELDAS SOLARES DE TERCERA GENERACIÓN

La tecnología de tercera generación busca mejorar las eficiencias de conversión de energía en comparación con la alcanzada por las de la primera generación, pero con alternativas más accesibles para su producción. Esto se puede lograr realizando multi-uniones de semiconductores o incursionando en la búsqueda de materiales que tengan mejor buen desempeño como portadores de carga. Una cualidad importante y única para las celdas DSSC en comparación con otros dispositivos fotovoltaicos, es la separación física de la generación de carga, la cual se da a lugar en la interfaz colorante – semiconductor, la cual se ilustrará más adelante. Así mismo, el transporte de carga ocurre en el interfaz semiconductor – electrolito. Dicho de otro modo, las celdas cuentan con una interfaz para cada tarea, a diferencia de las celdas de Si, donde los materiales empleados para generar la carga y transportarla es exactamente el mismo [16, 35, 37].

2.11.1 Celdas solares sensibilizadas con colorante

2.11.1.1 Componentes

La conformación de este tipo de celdas consta de cinco componentes principales; como se ilustra en la figura 2.18, a) se requiere de un soporte mecánico conductor, o sea, un sustrato de vidrio o plástico que conste de una cubierta de óxido conductor transparente, tal como el FTO; b) una película de material semiconductor, conocida también como película sensibilizada); c) un sensibilizador (colorante); d) un electrolito mediador redox y e) un contraelectrodo, típicamente Pt.



a) Soporte mecánico recubierto con óxidos conductores transparentes (Flúor dopado con óxido de estaño)
b) Película semiconductora
c) Sensibilizador
d) Electrolito mediador redox (I^-/I^{3-})

e) Contraelectrodo capaz de regenerar el mediador redox [16,18,43].

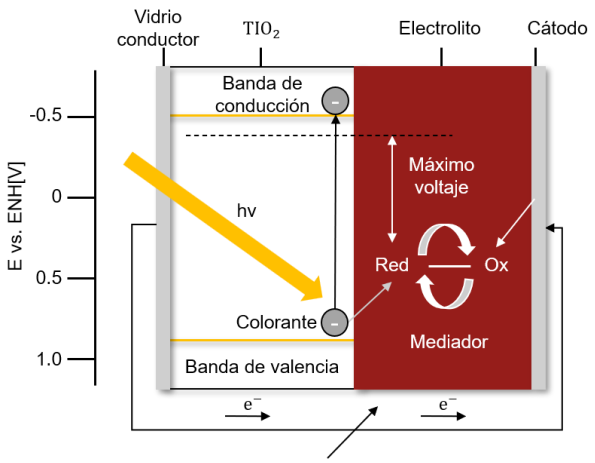
Figura 2.18. Estructura de una celda solar tipo DSSC.

Idóneamente el sensibilizador deberá tener absorción pancromática, con grupos químicos (ácido sulfónico, alcoxi-silio y ácido carboxílico), según [38-42] esto permite que el tinte se adhiera a la superficie del óxido semiconductor, así como un nivel de energía en su estado de oxidación mayor que el nivel de energía de la banda de conducción del semiconductor tipo n con deseable estabilidad térmica y electroquímica.

En la ejecución de este proyectó se empleó colorante N719 el cual posee moléculas a base de rutenio, conteniendo en sí el grupo ácido carboxílico que permite la correcta adhesión a la superficie de nuestro material semiconductor.

2.11.1.2 Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante se describe e ilustra en la figura 2.19 de la siguiente manera: las moléculas del sensibilizador (colorante) se fotosensibilizan y oxidan al absorber la luz solar, posteriormente se transportan electrones en la banda de conducción del semiconductor (TiO_2) Los electrones son transportados a través del dióxido de titanio al colector de corriente (FTO) y posteriormente a un circuito externo en donde será convertido en carga. En la segunda etapa, los electrones regresan a la celda electroquímica en el contraelectrodo (se explica en la sección de metodología como se genera esta cavidad), ahí se reduce el yoduro triyoduro (I^-/I^{3-}). El yoduro es responsable de la regeneración del sensibilizador en el fotoánodo mediante la donación de electrones para reducir el sensibilizador a su estado fundamenta, que luego se convierte simultáneamente en triyoduro. Dicho procedimiento se repite múltiples veces para convertir la energía luminosa en eléctrica [16,18,38-43].



I. Se absorbe un fotón al llegar a la molécula del colorante.

II. Emigra un e^- del colorante a la BC del TiO_2.

III. El electrón transportado fluye a través de la red de semiconductores para llegar al contacto posterior y luego, a través de la carga externa, al contraelectrodo para reducir el mediador redox. A su vez se regenera el sensibilizador [44].

Figura 2.19. Principio de operación

2.12 CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES

La caracterización de celdas solares recopila y evalúa sus parámetros de desempeño, tales como corriente de corto circuito, voltaje de circuito abierto, factor de llenado y eficiencia de conversión energética (η) dado en porcentaje, ilustrados en la figura 2.20 y explicados a continuación [16, 36].

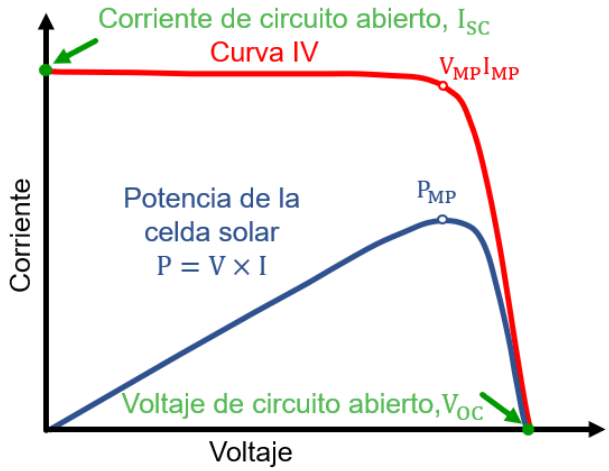


Figura 2.20. Respuesta típica de fotorespuesta para celdas solares.

2.12.1 Corriente de corto circuito

La corriente de corto circuito es la corriente generada a través de la celda solar cuando el voltaje a través de la celda solar es igual a cero. Esta característica depende de diferentes factores como el área de la celda, de la intensidad de la fuente de luz, espectro de la luz incidente y propiedades mismas de los materiales que componen la celda solar. Por convención resulta más práctico mensurar la Isc como densidad de corriente (Jsc) en mA/cm^2, Por ejemplo, la Isc será mayor si el colorante puede absorber en un rango más amplio del espectro solar, de ahí su deseable absorción pancromática [16, 36].

2.12.2 Voltaje de circuito abierto

Este parámetro nos indica el voltaje máximo que puede llegar a proporcionarnos una celda solar, cuando la corriente es igual a cero. Esta magnitud corresponde a la cantidad de polarización directa en la celda solar debido a la polarización de la unión de la celda con la corriente generada por la iluminación. Físicamente refleja en nuestra celda prototipo la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi del TiO_2 y el potencial de Nernst del mediador redox en el electrolito [16, 36].

2.12.3 Factor de llenado

El factor de llenado determina la potencia máxima de una celda solar y se define como la relación entre la potencia máxima de la celda (P_{MP}) y el producto del voltaje a circuito abierto por la corriente de corto circuito, expresado mediante la ecuación 2.17.

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} \times I_{SC}} \ldots Ec. 2.17$$

Esta magnitud expresa la calidad de la celda solar fabricada, ya que cuán más cercano es el valor a 1, más cercana se encuentra a un FF óptimo. Así mismo, el FF aumenta con la resistencia en paralelo, y disminuye con la resistencia en serie y los sobrepotenciales. Gráficamente, el FF es una medida de la “cuadratura” de la celda solar ubicada como el área debajo de la curva IV, tal como se muestra en la figura 2.21 [16, 36].

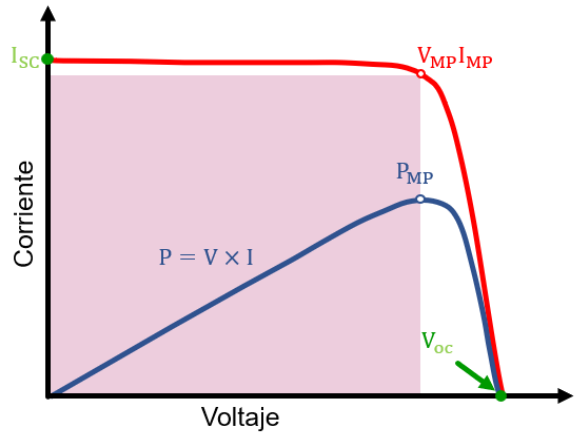


Figura 2.21. Gráfico ilustrativo de factor de llenado de una celda solar, zona sombreada

2.12.4 Eficiencia de conversión energética (η)

La eficiencia se define como la relación entre la producción de energía de la celda solar y la energía de entrada. Este parámetro refleja el rendimiento de la propia celda solar, la cual depende del espectro, la intensidad de la luz solar incidente y de la temperatura del dispositivo, es por ello que estas condiciones son estandarizadas, lo que permite realizar el comparativo entre diferentes tipos de celdas solares.

La eficiencia de conversión está dada por la simplificación de la ecuación 2.9, donde V_{max} e I_{max} corresponden a $I(t)$ dado:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{Radiación\ solar\ incidente \times área\ de\ la\ celda\ solar} \rightarrow Ec.2.18$$

$$\eta = \frac{Voc \times Isc \times FF}{I(t) \times Ac} \rightarrow Ec.2.19$$

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, se han encontrado diversos métodos de síntesis de materiales en los cuales se puede obtener de manera exitosa esferas de dióxido de titanio, sin embargo, algunas de ellas son relativamente más costosas o implementan una metodología más compleja. Por el contrario, por ello, se empleó la técnica de la síntesis mediante las vías Sol – Gel/Solvotermal que representan técnicas de bajo costo y de sencilla operación.

Como se mencionó en el Capítulo 2, el material que fue empleado para la elaboración de la película porosa y compacta, así como para los depósitos por inmersión y serigrafía en sustratos conductores, fue dióxido de titanio el cual fue sensibilizado empleando colorante derivado de rutenio. El diagrama de la figura 3.1 permite apreciar de manera resumida la metodología aquí descrita.

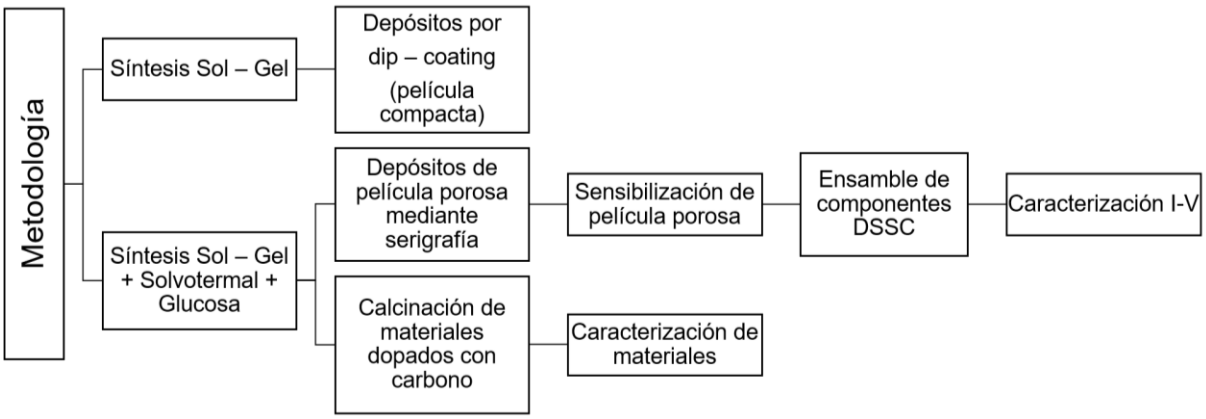


Figura 3.1. Esquema de metodología empleada en este trabajo

3.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL EN LABORATORIO

3.1.1 Síntesis Sol – Gel

Para la obtención de los fotoánodos que compondrán la DSSC, se realizó la síntesis de la película compacta de TiO_2 por medio de dos soluciones; la solución 1 se encuentra compuesta por ácido clorhídrico que se desempeña como catalizador de reacciones químicas y alcohol como solvente, mientras que en la solución 2, el isopropóxido de titanio

funge como el precursor para la formación de las partículas de dióxido de titanio. Dicha síntesis consistió en 50 mL de solución con una concentración de 3% V/V de TTIP, en la tabla 3.1 se enlistan los reactivos empleados para la elaboración de dichas soluciones.

Tabla 3.1. Insumos para síntesis Sol-Gel

Reactivos	Volumen (mL)	Función
Solución 1		
Etanol absoluto	46.74	Solvente
Agua desionizada	1	Iniciador de hidrólisis
Ácido clorhídrico (HCl)	0.76	Catalizador
Solución 2		
Isopropóxido de titanio IV (TTIP)	1.50	Precursor

En un matraz de fondo plano se vertió la solución 2 por un costado del matraz, con la finalidad de evitar salpicaduras al interior del mismo, posteriormente, la solución 1 se depositó en una bureta que permitiría la decantación por goteo, sostenida por un soporte universal y descansando sobre el cuello del matraz de fondo plano, tal como se observa en la figura 3.2. Para el goteo de la solución 1 se consideró una velocidad de 1 gota cada 4 segundos, hasta su completa incorporación a la solución 2 manteniendo un tiempo de reacción de 24 horas bajo agitación mecánica constante.

Figura 3.2. Esquema de síntesis Sol - Gel

3.3.2 Síntesis Sol – Gel/Solvotermal

La obtención del material constituyente de la película porosa se realizó mediante una combinación de técnicas Sol-Gel y solvotermal. Se sintetizaron en total 100 mL de solución con una concentración del 20% V/V de TTIP (el cual por cada 20.73 mL de TTIP hay 5.29 gr de TiO_2), con el uso de las proporciones indicadas en la tabla 3.2. Adicionalmente se llevó a cabo los cálculos de estequiometría necesaria para conocer la cantidad de material requerido de cada precursor para sintetizar los materiales, usando glucosa ($C_6H_{12}O_6$) como fuente de carbono, mediante la cual se hibridarían los dióxidos de titanio a diferente porcentaje atómico.

Tabla 3.2. Reactivos para síntesis Solvotermal

Insumos	Volumen (mL)	Función
	Solución 1	
Etanol absoluto	74.37	Solvente
Agua desionizada	1.90	Iniciador de hidrólisis
Ácido clorhídrico (HCl)	3	Catalizador
Glucosa		Fuente de carbono
	Solución 2	
Isopropóxido de Titanio IV (TTIP)	20.73	Precursor

El primer paso consiste en conocer el peso molecular del material que se conforma de la masa molecular de cada uno de los elementos que conforman su estructura.

$$Mm\ de\ C = 72.06\ \frac{gr}{mol}\ ; Mm\ de\ H\ = 12.01\ \frac{gr}{mol};\ Mm\ de\ O = 96\ \frac{gr}{mol}$$

Por lo tanto, una molécula de $C_6H_{12}O_6$ contiene:

$$C_6H_{12}O_6 = (72.06\ + 12.01\ + 96\ )\frac{gr}{mol} = 180.07\frac{gr}{mol}$$

Mientras que una molécula de TiO_2 contiene:

$$TiO_2 = \left(47.86 + (2(16)\right)\frac{gr}{mol} = 79.86\frac{gr}{mol}$$

De tal manera que, para conocer la cantidad de glucosa que se requiere añadir al procedimiento de síntesis para dopar al 1% de carbono en 100 mL de solución, se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{Peso\ TiO_2}{Peso\ total} = \frac{(990\ átomos)\left(79.86\ \frac{gr}{mol}\right)}{(990\ átomos)\left(79.86\ \frac{gr}{mol}\right) + (10\ atómos)\left(12.01\ \frac{gr}{mol}\right)}$$

$$\frac{Peso\ TiO_2}{Peso\ total} = 0.9984 \propto TiO_2$$

Considerando una razón de peso de carbono de

$$\propto C = 1 - 0.9984 = 0.0016$$

Se sabe que por cada 5.29 gr de TiO_2 se requieren 0.0084 gr de carbono. De tal manera que, para una molécula de glucosa se obtiene una masa de 72.06 gr de C, se calculan el valor de glucosa (x) que se requiere para obtener 0.0084 de C:

$$x = \frac{(0.0084 \times 180.16)}{72.06}(gr)$$

$$x = 0.2099\ gr\ de\ C_6H_{12}O_6$$

Dicho procedimiento se siguió para las diferentes concentraciones de carbono. Por otro lado, para la preparación de la solución 1 se diluyó el ácido clorhídrico en etanol absoluto, seguidamente se preparó la solución con glucosa en agua desionizada. Posteriormente, la solución de glucosa se mezcló con la solución de ácido clorhídrico para dar inicio al proceso de goteo como se describió en la sección de sol – gel a diferencia que, tras haber obtenido el “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un sólido), éste fue sometido a un tratamiento solvotermal. En dicho tratamiento se empleó una autoclave de síntesis con capacidad de 250 mL y condiciones de operación de temperatura de hasta 220°C y presiones inferiores a 5MPa. La autoclave incluye como componente un recipiente de teflón cuya función es contener el sol durante el tratamiento.

El tratamiento solvotermal se realizó a una temperatura de 150°C durante 14 horas en una bomba solvotermal, la cual se ilustra en la figura 3.3, obteniendo como producto TiO_2 compactado al fondo del recipiente, procediendo a desechar los residuos de solventes presentes. Posteriormente, el material se sometió a lavado sónico 3 veces, empleando alcohol etílico de grado analítico con el fin de separar el material obtenido, eliminando el exceso de solventes y residuos orgánicos.

Figura 3.3. Componentes de autoclave de acero inoxidable para síntesis solvotermal.

3.4 ENSAMBLE DE LOS ELEMENTOS DE CELDA SOLAR TIPO DSSC

El ensamble de las celdas solares se llevó a cabo siguiendo la metodología empleada y descrita en [18] tratando de obtener la estructura de una celda tipo DSSC a escala prototipo. De manera general la estructura de las DSSC se compone de acuerdo a la figura 3.6. A continuación se describe la fabricación de cada uno de los componentes, así como el ensamble.

Figura 3.4. Esquema ilustrativo de capas de una celda tipo DSSC.

Primeramente, se realizó el depósito de la película compacta sobre un sustrato con la cubierta conductora de FTO mediante la técnica de dip-coating, la cual consiste en realizar depósitos por inmersión, y se realizó por medio de un equipo fabricado ad hoc en las instalaciones del CIO Unidad Aguascalientes, el cual se muestra en la figura 3. 5.

Figura 3.5. Equipo de depósito de películas por inmersión

Después de haber realizado el depósito de la cubierta compacta, se realizó el depósito de la película porosa de titanio puro y dopado. Para tal fin se empleó la técnica de screen-printing o serigrafía, empleando otro quipo fabricado ad hoc en las instalaciones del CIO Unidad Aguascalientes, como se muestra en la figura 3.6. En seguida, se aplicó el colorante sobre la película porosa y luego, se utilizó un polímero termosensible denominado como Surlyn de DuPont® para fabricar un empaque que permitiera la unión con el contraelectrodo de platino y propiciara el espacio para inyectar el electrolito, dejando lista la celda DDSC prototipo para su caracterización.

Figura 3.6. Equipo de depósito por serigrafía

3.4.1 Película compacta

El proceso para el depósito de la película compacta de dióxido de titanio sintetizado mediante la técnica sol-gel comienza con la limpieza de los sustratos conductores; dichos sustratos primeramente fueron limpiados mediante lavado con agua y jabón, seguido de limpieza con baño ultrasónico en agua destilada, acetona y etanol durante 10 minutos en cada medio, finalmente, los sustratos conductores se secaron durante una hora a 120°C para la eliminación de humedad y/o partículas superficiales.

Los sustratos limpios y secos se cubrieron con cinta Kapton® en aquellas zonas que no son de interés (y que serán usadas posteriormente como contacto para la celda) y luego se realizó el montaje de los sustratos en el equipo de inmersión (dip-coating) como se observa en la figura 3.7. Los sustratos se sumergieron dentro del sol-gel durante un minuto para ser tratados térmicamente en un horno de mufla de la marca Thermo Scientific ™, modelo F30420C-33 a 120°C durante 10 minutos entre cada depósito, para sumar un total de 4 depósitos. Durante el último tratamiento se calcinaron las películas a 450°C durante 2 horas y se resguardaron para su uso.

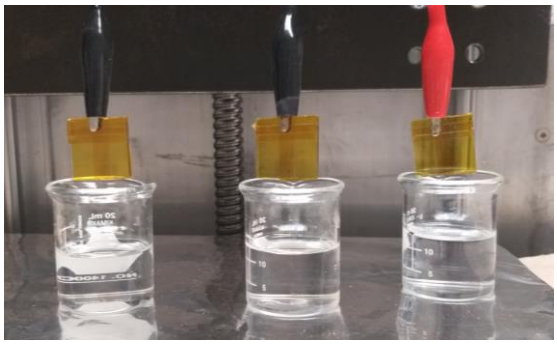


Figura 3.7 Montaje de sustratos por inmersión (dip-coating)

3.4.2 Película porosa

El proceso para el depósito de la película porosa comienza con el tratamiento de los materiales obtenidos mediante la combinación de los tratamientos sol – gel /solvotermal. Para tal fin se empleó un rotovapor de la marca IKA® modelo RV 10 basic, con la finalidad de evaporar sustancias mediante el proceso de la destilación, para luego ser condensadas y posteriormente separar sus componentes uno a uno. Los componentes de un rotavapor son: un matraz redondo para la recolección del material destilado, un equipo de vacío el cual reduce la presión interna del equipo, una columna de altura

regulable, una columna de condensación en forma de espiral, una plancha de calefacción regulable, un segundo matraz redondo para la evaporación y un pedestal para el motor de rotación variable, como puede observarse en la figura 3.8.

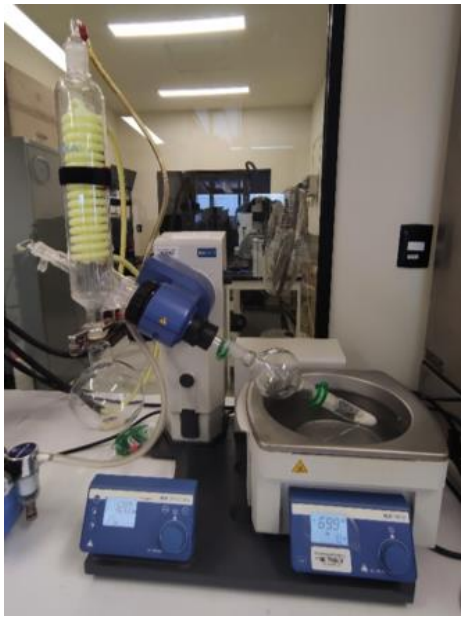


Figura 3.8. Rotavapor IKA® modelo RV 10 basic

Para llevar a cabo esta etapa de ensamble, es necesario preparar material adicional ya que la consistencia original no permite la correcta manipulación para los depósitos y no cumple con la condición de ser un material poroso. Para ello, se le tiene que proporcionar un tratamiento extra que le brinde una consistencia de mayor densidad.

Se empleó TiO_2 como material activo, terpineol como agente opuesto a los tensoactivos ya que propicia la dispersión de las partículas; y etilcelulosa como en agente que brinda porosidad en la película ya que calcinado a 300°C genera poros en los cuales se introducen las moléculas del colorante.

Por cada material de dióxido de titanio dopado con carbono se elaboraron dos soluciones, la primera empleando 0.4 gr del material activo deseado, 3.2 gr de terpineol y 3.2 mL de etanol sometida a agitación durante 10 minutos. Posteriormente, la segunda solución se elabora mezclando 0.12 gr de etilcelulosa, 1.6 mL de etanol y 1.6 mL de acetona, del mismo modo, en agitación y sonicado durante una hora. Posteriormente se obtiene una emulsión al mezclar ambas soluciones la cual es sometida a un tratamiento en el rotavapor.

El material con el cual se desea elaborar la pasta de serigrafía es introducido en el matraz de evaporación, el cual está sumergido en agua a baño termorregulado de 70°C con el sistema de rotación a una velocidad de 50 RPM. Posterior a esto y mediante la bomba de vacío, se reduce la presión atmosférica a 70 kPa, lo que permite que los solventes se separen del soluto y luego sean destilados en el tubo de condensación a baja temperatura recolectados en el matraz correspondiente. Dicho proceso toma aproximadamente 30 minutos, el cual se repite de 2 a 3 ciclos, dependiendo de la consistencia obtenida. En la figura 3.9 se observa en el tubo de ensayo una de la pasta de TiO_2 obtenida.

Figura 3.9. Sistema de separación de sustancias por rotoevaporación

Una vez que se obtiene la pasta, esta se deposita mediante la técnica de serigrafía. Dicha técnica facilita el depósito de numerosas películas sobre el sustrato, de manera práctica y manualmente. El equipo empleado cuenta con una malla de 120 hilos/cm, lo que representa una abertura de malla aproximadamente de 45 µm y un diámetro de hilo de ~34 µm según algunos proveedores.

Este depósito se efectuó sobre la película compacta del material activo en una superficie de 7x5 mm. Para este fin se realizó un total de 12 depósitos mediante dos ciclos, en el primero se colocó un total de 6 depósitos, sometidas a tratamiento térmico de 450°C durante 2 horas, entre cada película. Posteriormente, las capas restantes se realizaron bajo las mismas condiciones. Obsérvese la figura 3.10 del resultado final tras el depósito de películas porosas. Bibliografía previamente revisada [18], demuestra que un total de 12 capas de material proporciona el grosor suficiente de película para obtener un buen desempeño en una DSSC.

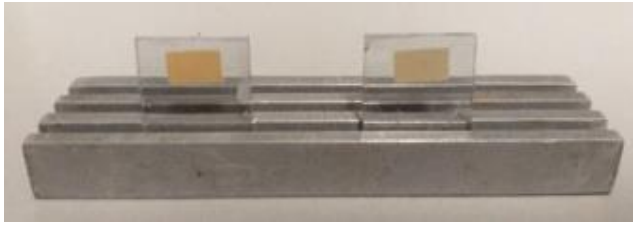


Figura 3.10. Depósito de película compacta de dióxido de titanio

3.4.3 Colorante

El colorante se obtuvo a partir de un compuesto de rutenio, tal como rutenizador 535-bisTBA de SOLARONIX®, o bien, N719 conocido en la literatura. Este material consigue sensibilizar de manera muy eficiente las partículas de dióxido de titanio.

La preparación del colorante consistió en disolver rutenizador 535-bisTBA de SOLARONIX®, en etanol absoluto preparando un total de 100 mL de colorante a una concentración de 0.5 mM, donde la solución se mantuvo en agitación durante 24 horas.

El colorante N719 de la marca SOLARONIX® presenta la estructura molecular: $C_{58}H_{86}O_8N_8S_2Ru$, la cual se puede observar en la figura 3.11.0

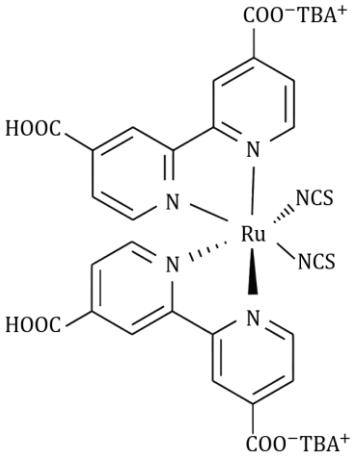


Figura 3.11. Molécula de colorante de Rutenio N719 [19].

Para el desempeño de una DSSC, la interfaz que se genera entre el colorante y el semiconductor es de suma importancia ya que como se mencionó en secciones anteriores, hay condiciones deseables que debe cumplir el colorante, que permitan que el tinte se adhiera a la superficie del óxido semiconductor.

Tras la obtención del colorante, se procedió a su aplicación mediante la sumersión de los fotoelectrodos en una caja Petri de tal manera que el sensibilizador cubriera por completo

la superficie activa de película porosa, dejándose en reposo por 24 horas, como se observa en la figura 3.12a. Para evitar la degradación del colorante por acción de la luz ambiental, se cubrió la caja Petri con papel aluminio. Al culminar dicha etapa, la película porosa adoptó un color rojizo, tal como se observa en la figura 312b.

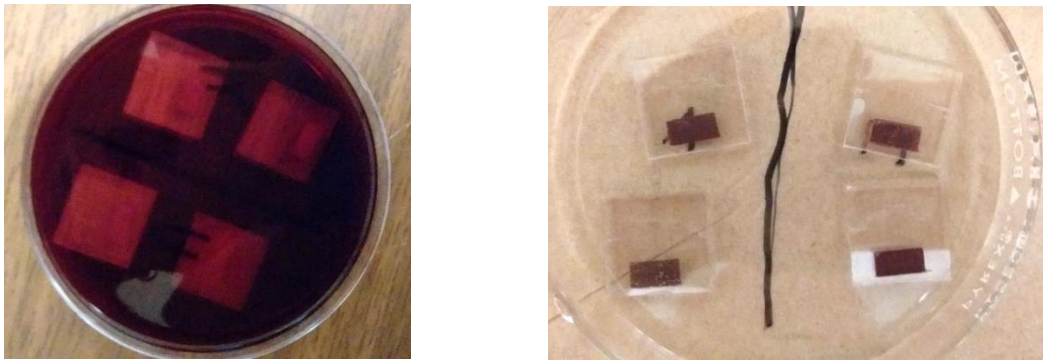


Figura 3.12. Sustratos sumergidos en sensibilizador N719 y película porosa sensibilizada (a y b de izquierda a derecha respectivamente)

3.5 ENSAMBLE DE CELDA SOLAR SENSIBILIZADA POR COLORANTE

Tras la obtención de los fotoánodos sensibilizados con colorante, se procedió a realizar el ensamble de todos los compuestos de la DSSC. Como se observa en la figura 3.13a, se usó el apoyo de una pinza sujetadora para ejercer presión entre el contraelectrodo y fotoánodo los cuales generan el espacio donde el electrolito y la película porosa interactúan. Para ello se empleó el polímero Surlyn de DuPont® que funge como empaque entre ambos sustratos, dicho polímero es termosensible, así que se sometió a una temperatura de 215°C para ablandarlo y lograr que las piezas se adhieran entre sí, tal como se observa en la figura 3.12b.

Figura 3.13. Ensamble de DSSC prototipo (a y b de izquierda a derecha)

El contraelectrodo de Pt tiene dos aberturas circulares al margen de la superficie activa de la celda que permite el acceso al interior de la misma para poder depositar el electrolito, el cual se deposita usando una pipeta Pasteur como se ilustra en la figura

3.14, y una vez dentro, este se distribuye idealmente de manera uniforme para finalizar sellando las aberturas con polímero Surlyn evitando fugas. Finalmente, con esmalte de plata se traza una franja al borde del fotoánodo y contraelectrodo con la finalidad de general conductividad para realizar las lecturas de caracterización I-V.

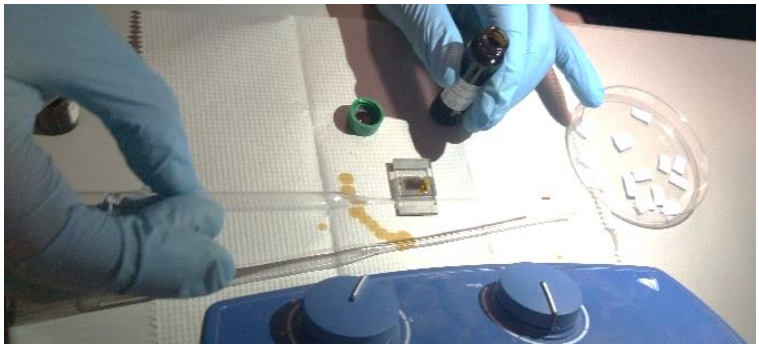


Figura 3.14. Deposición de electrolito Triyoduro – Yoduro en celda DSSC prototipo

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

En este trabajo hemos dado a conocer las condiciones en las que se sintetizó y se modificó el dióxido de titanio puro y dopado con carbono a diferentes concentraciones, para ponerlo a prueba en una primera fase y cuantificar las eficiencias de conversión energética que como material semiconductor posee, en una DSSC prototipo. Por ello, se aplicaron diversas técnicas de caracterización de materiales, tal como SEM, microscopía UV-Vis, XRD, espectroscopía Raman, determinación de área superficial BET y caracterización foto-electroquímica, que en la extensión de este capítulo se mostrarán e interpretarán los resultados proporcionados permitiendo obtener características propias del material acerca de su morfología, fase cristalina, área superficial, curvas de trabajo, entre otras.

4.1 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

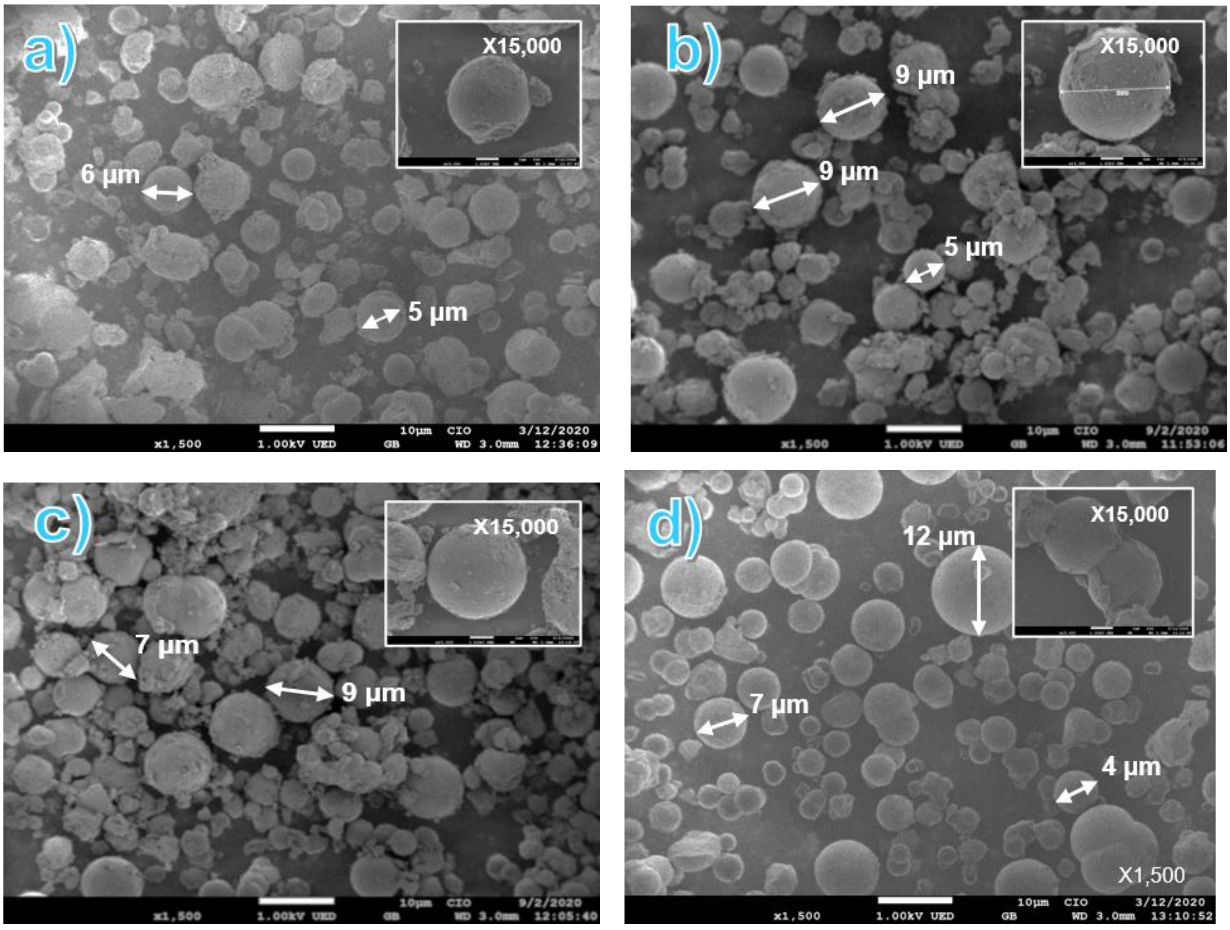
Utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión Schotty Field, JMS 7800F de JEOL® del CIO, unidad ubicada en León Guanajuato, se tomaron imágenes superficiales de todos los materiales empleados para la elaboración de película porosa, a diferentes amplificaciones.

En la figura 4.1 podemos observar las micrografías de las microestructuras con 1,500 amplificaciones y 15,000 magnificaciones de los materiales de dióxido de titanio puro y dopado con carbono en porcentajes de 0.5 a 2.5%, sin tratamiento térmico posterior a su obtención por síntesis solvotermal.

Obsérvese que todos los materiales sintetizados alcanzaron la formación de esferas con tamaños entre 3 µm y 12 µm aproximadamente, las cuales se pueden atribuir a las condiciones de síntesis [78] ya que los materiales, a través de la ruta solvotermal son sometidos a temperatura de hasta 220°C mediante el uso de la bomba de síntesis solvotérmica, aun cuando se usó una temperatura de 150°C en la mufla.

Por otro lado, se puede observar en las imágenes 4.1a, 4.1b y 4.1c que las esferas del TiO_2 puro y dopado muestran tener residuos de síntesis en la superficie de las mismas, hasta alcanzar una superficie, en su mayoría lisa, en la imagen 4.1d y 4.1e. Este comportamiento topográfico ha sido descrito por diversos autores [56], siendo las

micrografías ilustradas en la figura 4.2 el comportamiento más acertado encontrado en la bibliografía citada. Para el caso de la imagen 4.1f, se observa que el material de TiO_2–C 2.5% existen morfologías amorfas o con cortes, tal como se aprecia a x1,500 aumentos. En esta imagen existe una especie de oblea pandeada, como indicio de que la estructura es dañada debido a la relación entre la temperatura de calcinado y la concentración de carbono lo cual nos puede ayudar a establecer límites de porcentaje de carbono a emplear para el dopaje de TiO_2, no obstante, podemos destacar que este corte nos muestra una corteza como referente a que las estructuras obtenidas, podrían ser esferas huecas.



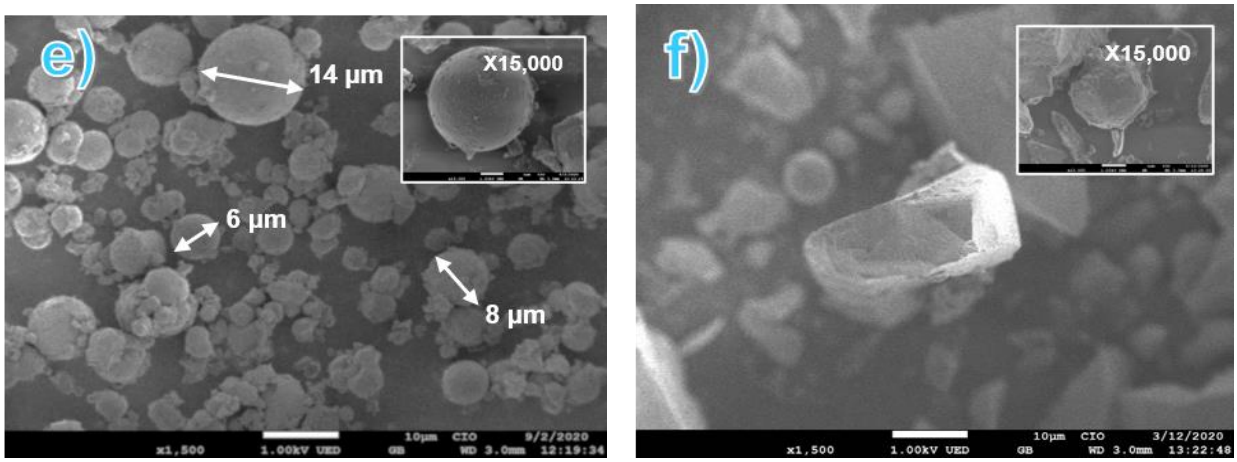
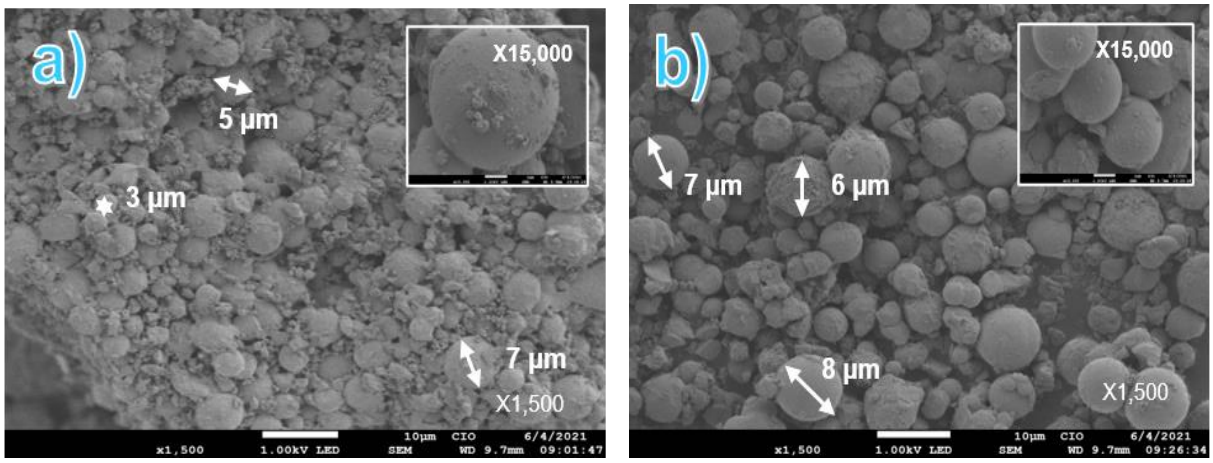


Figura 4.1. Micrografías y minimicrografías SEM a 1,500 y 15,000 aumentos (insertada) de los materiales: a) dióxido de titanio, b) TiO_2 – C 0.5%, c) TiO_2 – C 1.0%, d) TiO_2 – C 1.5%, e) TiO_2 – C 2.0% y f) TiO_2 – C 2.5%

Ahora bien, para el caso de los dióxidos de titanio calcinados, es decir, sometidos a tratamiento térmico en un rango de temperatura de 450°C por dos horas, apreciamos en la figura 4.2 que existe mayor aglomeración en las esferas, aunque con menor presencia de residuos, pues a esta temperatura, los solventes (entre otras sustancias) que pudieron haberse mantenido posterior al tratamiento solvotermal, debieron haberse evaporado al pasar los 240°C aproximadamente. Así mismo, las esferas se encuentran claramente definidas con rangos de tamaño que van de los 2 µm a 10 µm, micras menos que las esferas obtenidas sin tratamiento térmico, debido a la evaporación de los elementos volátiles en las capas inorgánicas durante la calcinación, como se explica en [57].



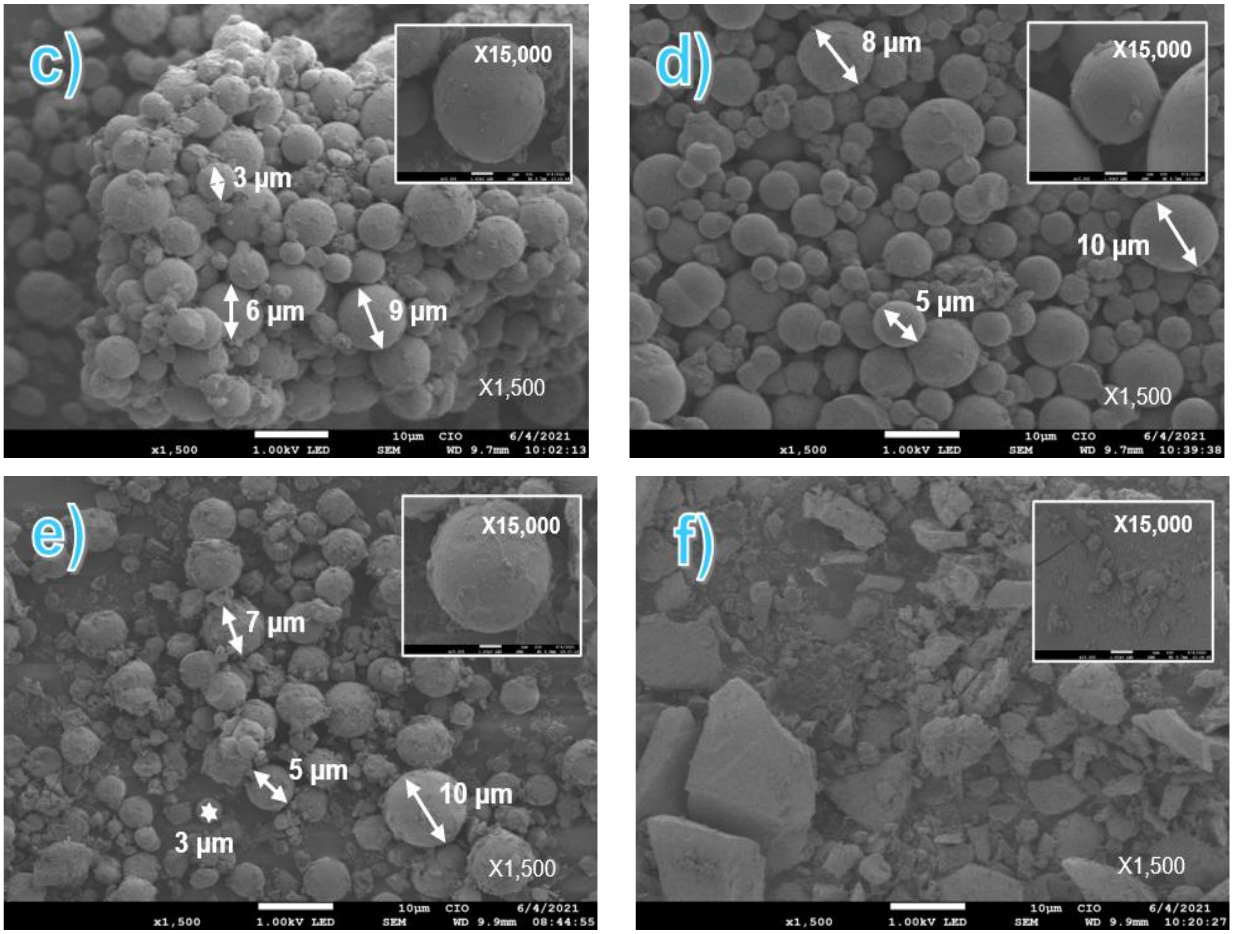


Figura 4.2. Micrografías y minimicrografías SEM a 1,500 y 15,000 aumentos (insertada) de los materiales calcinados a 450°C: a) dióxido de titanio, b) TiO_2 – C 0.5%, c) TiO_2 – C 1.0%, d) TiO_2 – C 1.5%, e) TiO_2 – C 2.0% y f) TiO_2 – C 2.5%

Existe un fenómeno similar de morfología observada en las imágenes 4.2a y 4.2f de la para el dióxido de titanio puro y TiO_2–C 2.5% ya que para el caso de la imagen a, el TiO_2 puro contiene mayor cantidad de esferas con rangos de tamaño entre las 2 y 5 micras aproximadamente, las más pequeñas en comparación al resto de los materiales, tanto calcinados como sin tratamiento térmico. Y, por otro lado, el dióxido de titanio dopado a 2.5% at de carbono nuevamente nos muestra morfologías amorfas, como indicio de que la alta concentración de carbono sumado a las temperaturas de calcinación, puede estar afectando la formación de esferas a grado de llevar el material a la cristalización.

4.2 ESPECTROSCOPIA UV – VIS

Con los datos de reflectancia difusa obtenidos del espectrofotómetro UV-VIS modelo No. 840-210600 de Thermo Fisher Scientific se calcularon los valores de band gap de las muestras utilizando la relación de Kubelka-Munk (ec. 4.1) ya que modela la luz resultante que emerge de medios translúcidos y opacos, suponiendo que solo hay dos canales de luz que viajan en direcciones opuestas.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \rightarrow Ec. 4.1$$

Donde la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa (R_∞) representa la relación entre la intensidad de la luz reflejada de una muestra y la intensidad de la reflexión de una muestra estándar (blanco). Mientras que α corresponde al coeficiente de absorción y S es el coeficiente de dispersión [75].

Según los datos proporcionados por el equipo y los cálculos de estimación de band gap, se reportan los resultados en la tabla 4.3 para los materiales obtenidos por la vía sol – gel y calcinados a 450°C.

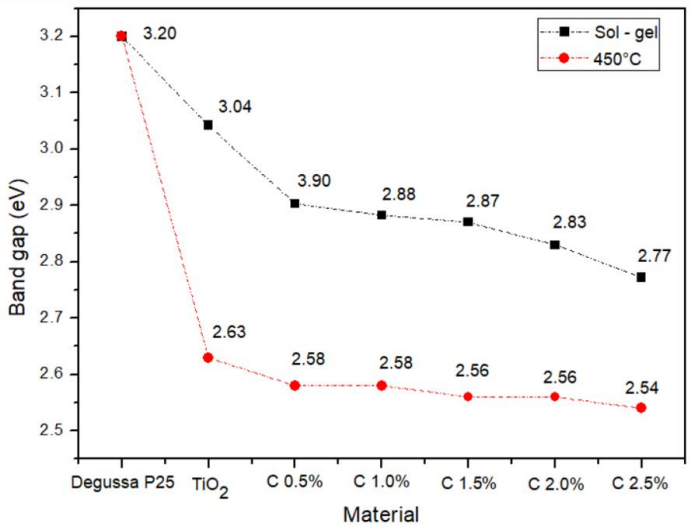


Figura 4.3. Estrechamiento de band – gap en función del porcentaje atómico de carbono presente en los TiO_2 obtenidos por sol-gel y tratados a 450°C

En la figura 4.3 se observa que los materiales obtenidos después ambas rutas de síntesis presentan un decaimiento significativo de energía requerida para conseguir la excitación del dióxido de titanio dopado con carbono a diferente porcentaje atómico, en su comparación con el dióxido de titanio Degussa P25 de grado comercial, el cual requiere

3.2 eV. De igual forma, se observa que el TiO_2 sintetizado en el presente trabajo requiere 3.04 eV para su excitación, decayendo hasta 2.77 eV dopado con 2.5% de C.

Apreciamos también que el requerimiento energético para el TiO_2 blanco sintetizado en el CIO sometido a tratamiento térmico requiere tan solo 2.63 eV, con una reducción hasta un ancho de banda de 2.54 eV para el caso del TiO_2 – C 2.5%. De manera general, el material sometido a tratamiento térmico aumentó su sensibilidad al espectro visible (azul y violeta) con longitudes de onda de 380 a 427 nm, tal como se muestra de forma resumida los valores promedio de band gap en la tabla 4.1. Cabe resaltar que la sensibilidad de los materiales es deseable a este rango del espectro electromagnético ya que se sabe que, de todo el espectro electromagnético, únicamente las longitudes de onda en el rango de <380 nm a <780 nm logran ingresar dentro de la Tierra.

Tabla 4.1. Comparativo de band gap estimado para los dióxidos de titanio dopados con y sin tratamiento térmico

Material	**Band gap** (eV)	
	Solvotermal	**Calcinado**
Degussa P25	3.20	3.20
TiO_2	3.04	2.63
TiO_2 – C 0.5%	2.90	2.58
TiO_2 – C 1.0%	2.88	2.58
TiO_2 – C 1.5%	2.88	2.56
TiO_2 – C 2.05%	2.83	2.56
TiO_2 – C 2.5%	2.77	2.54

Según los datos proporcionados por la tabla 4.1, podemos observar que los materiales solvotermales redujeron su ancho de banda hasta en un 13% aproximadamente, mientras que, para el caso de los materiales calcinados, hasta en un 20% aproximadamente.

4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 4.4 se observan los difractogramas obtenidos al caracterizar los TiO_2 obtenidos mediante la síntesis solvotermal. En dicha imagen se tazaron líneas verticales las cuales coinciden con los picos característicos del TiO_2 blanco de acuerdo a la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés)

que se incluyen en los anexos A y B de rutilo y anatasa respectivamente, apreciando que en el caso de los materiales dopados con carbono, el pico principal sufre un corrimiento hacia la derecha, esto como indicio de la modificación de los parámetros de red de la estructura cristalina de la fase en la cual se encuentran los materiales estudiados y que se puede apreciar de mejor manera en la figura 4.5, que corresponde a un aumento en la zona sombreada en color azul de la figura 4.4.

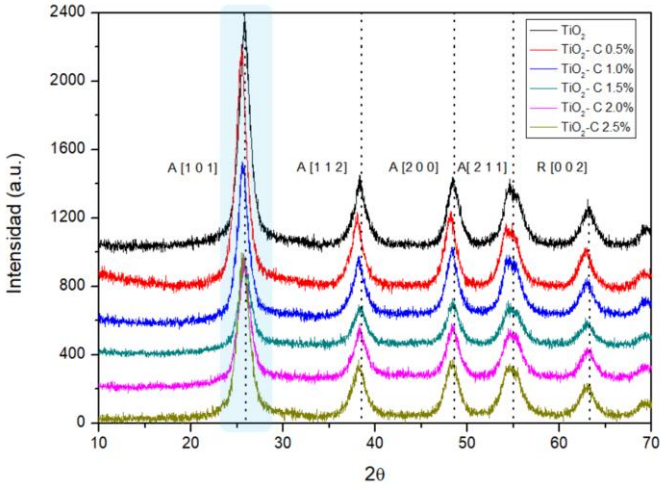


Figura 4.4. Difractograma obtenidos mediante la síntesis solvotermal para los diferentes materiales. A: Anatasa, R: Rutilo

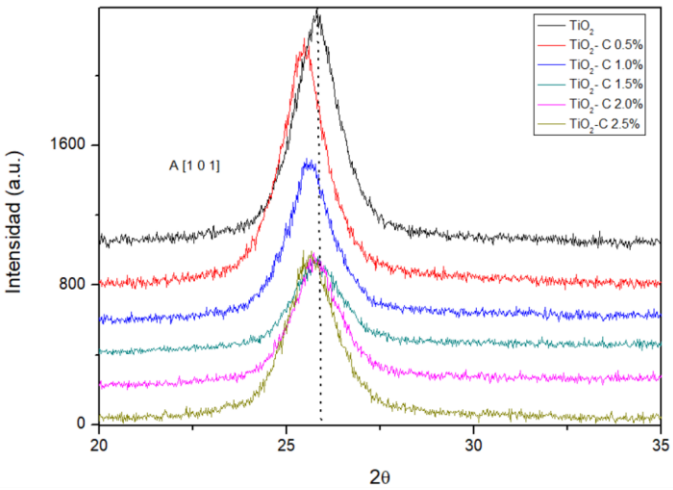


Figura 4.5. Aumento de difractograma, fase cristalina anatasa [1 0 1]

Adicionalmente se identificaron las faces cristalinas [1 0 1], [2 0 0], [2 1 1], correspondientes a la fase anatasa, y [0 0 2] para la fase rutilo presentes en los dióxidos de titanio sintetizados, que se corroboran con los anexos aquí adjuntos, correspondientes

a la base de datos ICDD y que muestran afinidad con los reportados por muchos autores en sus trabajos [56-62].

Con la información obtenida, también fue posible la estimación del tamaño de cristal de los dióxidos de titanio sintetizados tal como se observa en la tabla 4.2; mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 4.2) y el uso de la plataforma [70].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta Cos\theta} \ldots Ec. 4.2$$

Para este análisis se empleó una constante de Scherrer k=0.94, así como una longitud de onda de la fuente de rayos X λ=0.15418, así mismo, el valor medio del pico principal (FWHM) dado por β se obtuvo mediante el software OriginLab ®.

Tabla 4.2. Tamaños de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer.

Material	**Tamaño de cristal estimado (nm)**
TiO_2	5.53
TiO_2 – C 0.5%	5.53
TiO_2 – C 1.0%	5.81
TiO_2 – C 1.5%	5.52
TiO_2 – C 2.05%	5.64
TiO_2 – C 2.5%	5.32

Del mismo modo, fueron estudiados los materiales calcinados a 450°C, los difractogramas obtenidos se ilustran en la figura 4.6, así como 4.7, identificando un desplazamiento en las lecturas hacia la derecha, indicando mayor cristalinidad.

Realizando una comparación entre los difractogramas de la figura 4.4 y 4.6 podemos notar que los picos son más estrechos en los materiales sometidos a tratamiento térmico y que según la ciencia en caracterización de materiales, esto también nos permite concluir que estos materiales son más cristalinos que los obtenidos en la síntesis solvotermal y de igual forma, observamos la presencia de fase Anatasa y Rutilo de acuerdo a los datos de la ICDD.

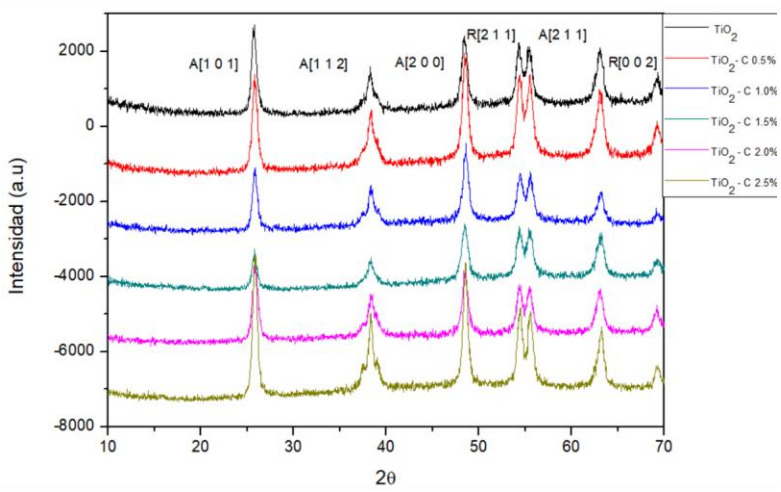


Figura 4.6. Difractogramas de los diferentes materiales calcinados a 450°C. A: Anatasa, R: Rutilo

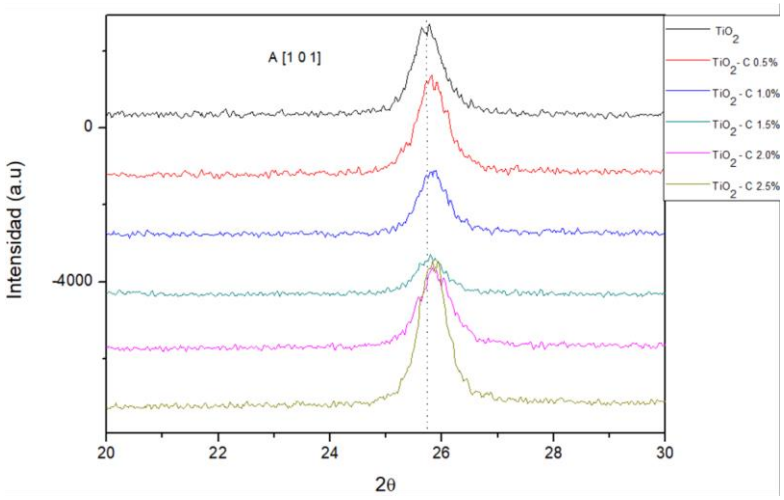


Figura 4.7. Aumento de difractograma de materiales calcinados a 450°C, fase cristalina anatasa [1 0 1]

4.4 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

Esta técnica de caracterización proporciona información acerca de la composición química y estructura de los materiales gracias a la medición de luz dispersada en una muestra a la cual se hace incidir un haz monocromático permitiéndonos hacer un juicio superficial en relación a las fases presentes. Para ejecutar dicha técnica se empleó un espectrofotómetro Micro Raman Renishaw, equipado con una fuente de excitación a 830 nm (NIR Raman). El rayo láser se enfoca utilizando una lente de objetivo de microscopio 10X y la potencia de salida en la muestra fue de aproximadamente 10 mW; dicho equipo se ubica en el CIO Aguascalientes.

Para llevar a cabo la técnica de caracterización, se usó un porta muestras en el cual se colocaron polvos de TiO_2 puro y dopados (por separado), obtenidos mediante la síntesis solvotermal y posterior al tratamiento térmico, colocándose bajo el lente óptico, enfocando la zona de incidencia, para posteriormente hacer incidir dicho haz monocromático. Así, las lecturas de cada material fueron registradas en el equipo de cómputo del microscopio.

Las fases cristalinas identificadas en los espectros XRD de la sección 4.3, muestran consistencia con los espectros Raman de las muestras de TiO_2 en las figuras 4.7 y 4.8, según [59-62] reportan picos distintivos de la fase anatasa en ≈197 cm^{-1} y para la fase rutilo en ≈638 cm^{-1} reportado en [63, 77].

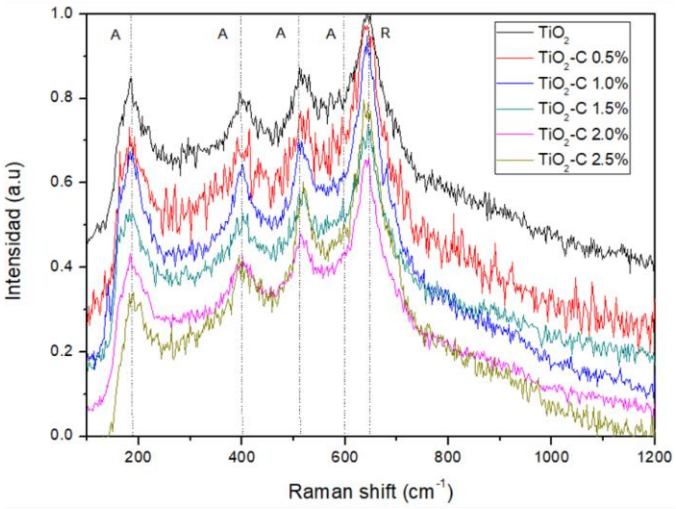


Figura 4.7. Espectros Raman de TiO2 obtenidos por síntesis solvotermal

Los materiales obtenidos mediante la técnica solvotermal presentan lo que pareciera *ruido* y menor definición en las lecturas, como indicador de menor cristalinidad, a diferencia de las lecturas obtenidas de los materiales sometidos a tratamiento térmico, sin embargo, las fases cristalinas pueden ser identificadas con claridad en ambos casos.

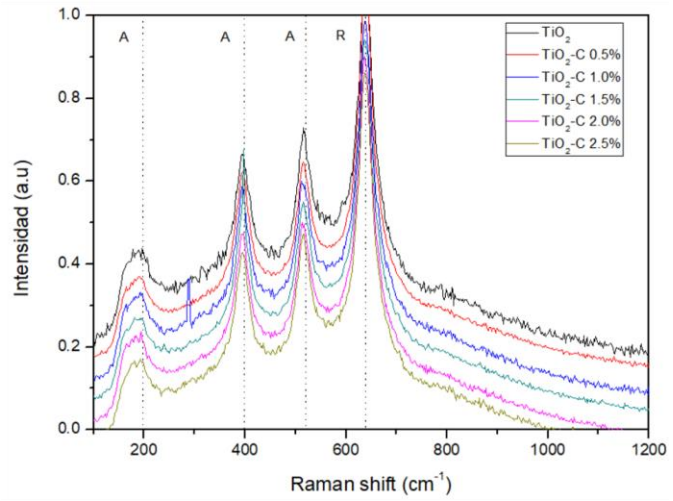


Figura 4.8. Espectros Raman de TiO_2 sometido a tratamiento térmico

4.5 DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL BET

Mediante el análisis BET ejecutado por un equipo ASIQA00000000-7 de Quantachrome Instruments, se caracterizaron 0.5 gr de polvo calcinado para determinar y comparar el área superficial de cada material sintetizado ya que las propiedades del material pueden verse fuertemente influenciadas por la presencia de porosidad en su estructura interna o en la superficie, condicionando finalmente su aplicación en DSSC.

Las condiciones de operación variaron según el material a caracterizar, sin embargo, en la mayoría de las muestras el tiempo de desorción resultaba considerable pues se requerían más de 10 horas para la finalización de dicho proceso, presentando cambios de color en las muestras tras realizar dicha técnica de caracterización. A su vez, se concluía con una temperatura de desgasificación de 300°C.

La figura 4.10 muestra los isotermas de adsorción de Nitrógeno proporcionados por el equipo empleado, estos describen el equilibrio de la adsorción de Nitrógeno (ilustrado en línea color rojo) sobre la superficie de los adsorbentes a temperatura constante, representando en el eje x=Presión relativa (P/Po) versus el volumen de poro (cc/g).

Los 6 isotermas muestran una curva típica de isoterma de tipo IV, con bucle de histéresis en el rango de 0.48 – 0.52 P/Po, lo que evidencia claramente la red mesoporosas de las muestras.

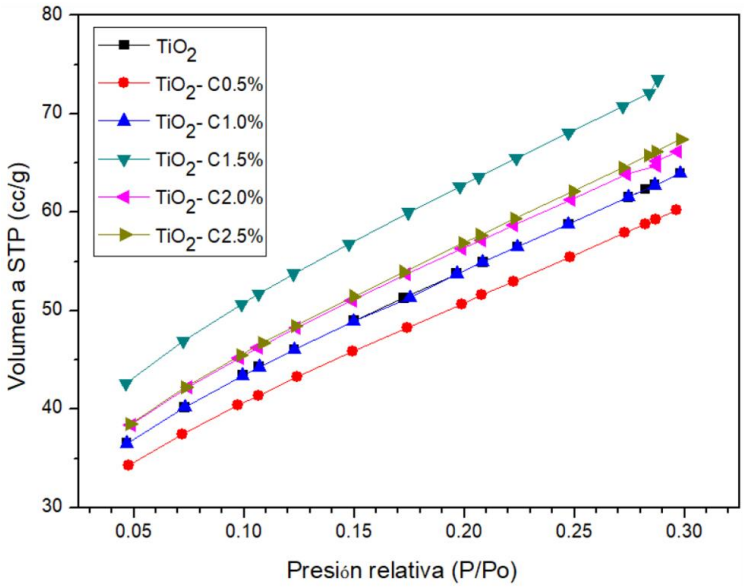


Figura 4.9 Isotermas de adsorción. a) TiO_2 blanco, b) TiO_2 – C0.5%, c) TiO_2 – C1.0%, d) TiO_2 – C1.5%, e) TiO_2 – C2.0%, f) TiO_2 – C2.5%

Observamos en la tabla 4.3 que los materiales se encuentran en un rango de diámetro de poro de 2.6 a 2.8 nanómetros, que según la nomenclatura asignada por la IUPAC [64], los TiO_2 obtenidos son materiales mesoporosos y que en comparación al Degussa P25, son materiales con mayor área superficial.

De la misma manera, se aprecia que aparentemente no existe una relación entre el porcentaje atómico de carbono presente en los TiO_2 y el área superficial, ya que dicho parámetro es mayor en el TiO_2 puro, el cual comienza a decrecer hasta llegar al TiO_2: C 1.5%, subiendo súbitamente y alcanzar el máximo valor de 235.4 m^2/g, decreciendo nuevamente hasta la última muestra. No obstante, comparando el área superficial del dióxido de titanio puro sintetizado en el laboratorio, con los materiales dopados con carbono, e incluso el Degussa P25, podemos concluir que el carbono incrementa el área superficial de los materiales. Una gran área superficial se obtiene a medida que el tamaño de partícula disminuye y dicha característica está relacionada con diversos fenómenos como la actividad de un catalizador, disolución de un sólido, retención de humedad, o bien, la dispersión de la luz, siendo las últimas dos características consideradas propiedades de interés para nuestros materiales, pues sobre la película porosa, se lleva a cabo la interacción con el sensibilizador.

Tabla 4.3. Tabla de áreas superficiales obtenidas en los dióxidos de titanio sintetizados

Material	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cc/g)	Diámetro de poro (nm)
Degussa P25	35-65	2.50×10^{-2}	8.60
TiO_2	204.85	1.43×10^{-1}	2.87
TiO_2 – C 0.5%	193.91	1.39×10^{-1}	2.82
TiO_2 – C 1.0%	194.83	1.33×10^{-1}	2.67
TiO_2 – C 1.5%	235.41	1.57×10^{-1}	2.70
TiO_2 – C 2.05%	212.30	1.42×10^{-1}	2.72
TiO_2 – C 2.5%	216.10	1.49×10^{-1}	2.77

4.5 CARACTERIZACIÓN FOTO-ELECTROQUÍMICA

La electroquímica se caracteriza por el estudio de las zonas de interfaz eléctrica donde se encuentran dos materiales con diferentes niveles de conducción, estas zonas son en donde se tocan las superficies de diferentes materiales, donde el electrolito toca los materiales del cátodo o el ánodo, y donde el cátodo o el ánodo toca los colectores de corriente. Según [71] las zonas del interfaz no deben rebasar algunos nanómetros de grosor pues es donde se da el intercambio de iones y electrones de un material a otro. A eso, se le sumó una fuente de luz, con la finalidad de determinar la actividad foto-eléctrica de los TiO_2 sintetizados a través de la voltamperometría lineal de barrido (LSV) y cronoamperometría (CA). Dado que las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie del electrodo, el material, la superficie y las dimensiones del electrodo con parámetros determinantes en su caracterización.

4.5.1 Voltamperometría lineal de barrido

Para la ejecución de esta técnica se empleó un electrodo de referencia (RE), un electrodo de malla de platino como contra electrodo (CE), los fotoánodos de vidrio conductor con los depósitos de los materiales sintetizados como electrodo de trabajo (WE) y un potenciostato SP-150 Biologic®. Como celda electroquímica se utilizó un depósito de vidrio Pyrex con una ventana óptica de cuarzo adaptada, que es transparente a la radiación emitida por la fuente de luz, que en este caso fue una lámpara XE 75W Newport® (180-2800 nm), con una tapa de tres entradas adaptadas para los electrodos (WE, RE y CE), así como los reactivos de la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Reactivos empleados en electrolito para celda electrolítica

Reactivo	Cantidad
Agua desionizada	500 mL
Sulfato de sodio	35.51 gr
Ácido clorhídrico	38.5 mL

Mediante la técnica LSV se determinó la fotocorriente máxima, usando una configuración en el potenciostato de un potencial de barrido de 0 a 1 mV/s en un rango de -5 V a 5 V, obteniendo los valores ilustrados en la figura 4.10.

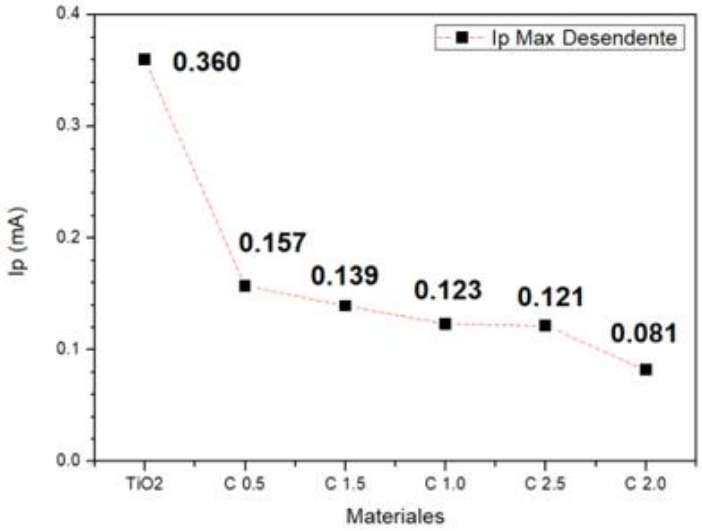


Figura 4.10. Fotocorriente máxima obtenida mediante estudio voltamperometría lineal de barrido a) TiO_2 blanco, b) TiO_2 – C0.5%, c) TiO_2 – C1.0%, d) TiO_2 – C1.5%, e) TiO_2 – C2.0%, f) TiO_2 – C2.5%

4.5.2 Cronoamperometría

Por otro lado, las diferencias de densidad de corriente obtenida entre los periodos de oscuridad, así como los iluminados muestran si los fotocatalizadores funcionan bajo la irradiación deseada: UV, UV – Vis, etc. Las diferencias indican que el material responde a diferentes tipos de radiación. Por lo tanto, estas técnicas electroquímicas se utilizan comúnmente para estudiar el rendimiento de materiales dopados con respecto a los puros [79].

Como se observa en la figura 4.11 la actividad de fotorespuesta de los TiO_2 presentan mejor desempeño en comparación con el dióxido de titanio puro, a la vez, que el TiO_2 – C 1.5 % expone el más alto valor de fotocorriente, así como de mayor estabilidad en los periodos de iluminación.

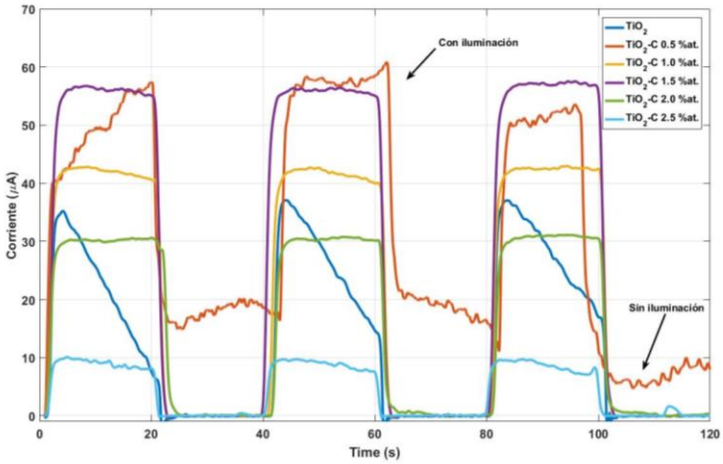


Figura 4.11. Fotocorriente generada durante el experimento de cronoamperometría. MATLAB450

4.6 CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES PROTOTIPO

La pandemia que llegó a México a partir del 3 de marzo de 2019 continuó provocando estragos en todos los ámbitos, y las actividades en el laboratorio no fueron la excepción. Las celdas DSSC fueron ensambladas en las instalaciones del CIO, de manera extraordinaria, pues las jornadas de trabajo, así como el acceso a los laboratorios en las Instituciones eran limitadas al público en general por la actual pandemia, sin embargo, se consiguió ensamblar celdas con los materiales de dióxido de titanio puro y dióxido de titanio dopado con carbono a concentraciones de 1.5% y 2.5% para su caracterización.

La caracterización se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C, con una lectura de 20 puntos por celda, el registro de corriente de corto circuito y voltaje de circuito abierto se registró en el simulador, extrayendo la información para la obtención de los gráficos de curvas I-V en las figuras 4.11 a 4.13 y resumidos en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Rendimiento fotovoltaico de celda DSSC fabricada con TiO_2, TiO_2 – C 1.5% y TiO_2 – C 2.5%, sensibilizadas con colorante N219

Material / **Parámetros**	TiO_2	TiO_2 – C 1.5%	TiO_2 – C 2.5%
Voc	0.65	0.64	0.63
Isc (mA)	1.90	1.13	0.44
Imax (mA)	1.47	1.83	0.30

Vmax (V)	0.49	0.49	0.49
Pmax (mW)	0.73	0.40	0.14
FF	0.60	0.56	0.51
η (%)	1.46	0.81	0.28

Las eficiencias registradas muestran menor rendimiento conforme se añade carbono a diferente concentración, este es el parámetro más comúnmente empleado para comparar el rendimiento de una celda solar a otra. Este parámetro se define como la relación entre la producción de energía de la celda y la energía entrante del sol. Esta eficiencia se ve afectada además por el espectro, intensidad de la luz incidente y la temperatura de la celda, por ello su caracterización idealmente se mide en condiciones de 1.5 AM a una temperatura de 25°C, con una potencia de entrada de 1 kW/m^2 o 100 mW/cm^2. Así, la potencia entrante para una celda de 10 × 10 cm^2 es de 10 W y para una celda de 1 × 0.5 cm^2 es 0.05 W.

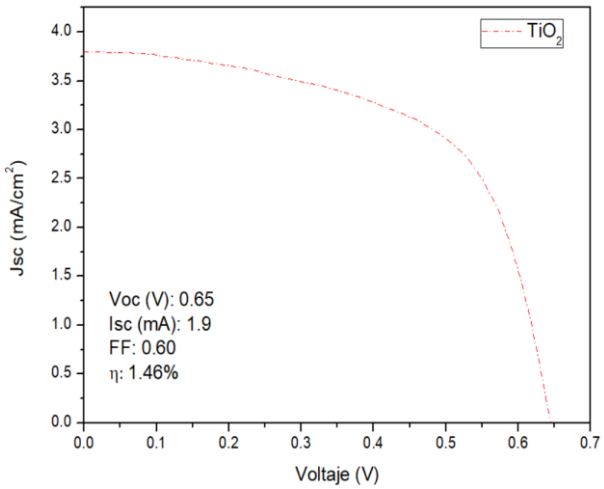


Figura 4.12. Curva I-V de TiO_2

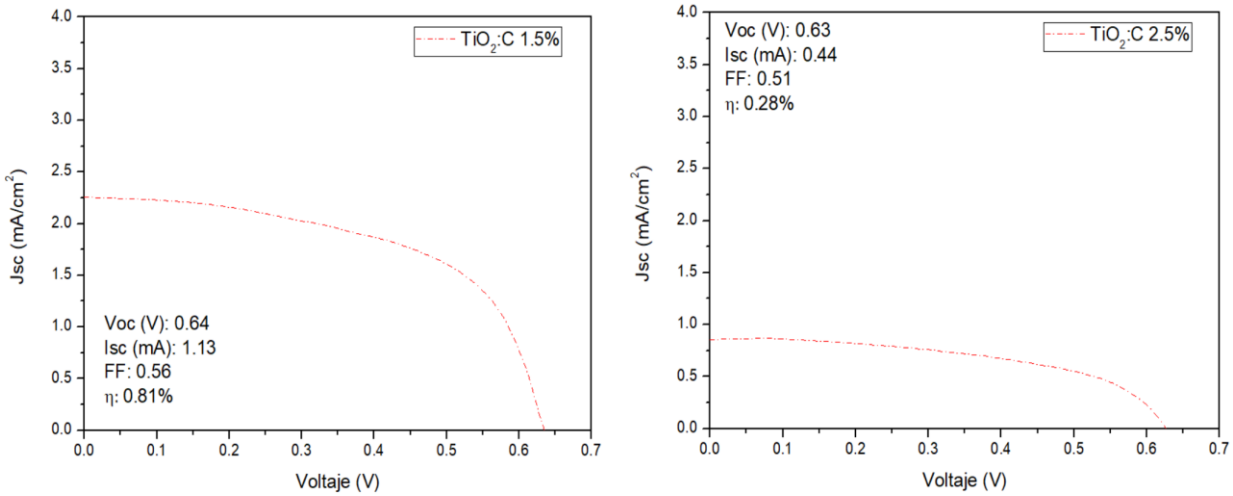


Figura 4.13. Curva I-V de TiO_2 – C 1.5% *Figura 4.14. Curva I-V de TiO_2 – C 2.5%*

Como se observa en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14, la eficiencia más alta registrada se obtuvo en la celda solar que empleó únicamente dióxido de titanio con un rendimiento de 1.456%, en comparación con las eficiencias de 0.807% y 0.280% con carbono a concentración de 1.5 y 2.5 at% respectivamente. No obstante, no se puede concluir que este sea el comportamiento típico de los materiales sintetizados pues como se menciona con anterioridad, únicamente se realizó la caracterización en un pequeño lote de celdas prototipo, aunado a ello, los materiales y componentes se mantuvieron almacenados por varios meses previo a su uso, debido a la contingencia sanitaria. Así que se considera que dicho experimento está asociado a demasiadas variables y pocos puntos de referencia.

En este sentido se trabajó en identificar el efecto del espesor en la película porosa (número de capas) que compone el fotoánodo de la celda solar DSSC. Estos resultados se obtuvieron en la Unidad Aguascalientes, en un simulador solar instalado en el Laboratorio de Química Solar. Como puede observarse en la figura 4.15 la tendencia indica que un espesor muy delgado (<8 capas) ocasiona una rápida pérdida de la eficiencia de evaluada con 1 un sol usando un simulador solar para celdas solares de 1000 w/m^2 de irradiancia (Simulador Solar clase AAA, ScienceTech, SciSun-300). De acuerdo a estos resultados se observa una mayor eficiencia en las celdas solares con 10 capas de TiO_2-C mesoporoso ya que un incremento, de tan sólo 2 capas más, tiene un efecto negativo en el desempeño de los dispositivos solares.

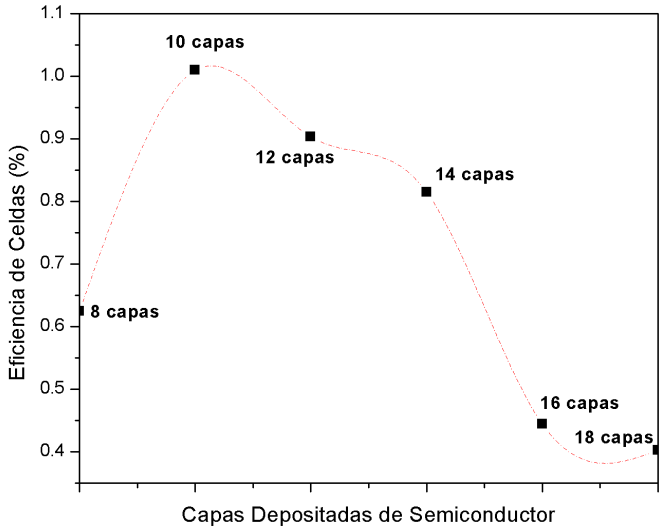


Figura 4.15. Estudio del efecto del número de depósitos de la capa mesoporosa en la eficiencia de las celdas DSSC

Posteriormente y debido al interés en el comportamiento del desempeño de las celdas ensambladas, además del desempeño específico de las películas depositadas, se realizó un estudio para el análisis de la influencia del tratamiento térmico de películas mesoporosas de TiO_2 utilizado. En este estudio se analizó la influencia de la temperatura de tratamiento térmico para los depósitos de capa mesoporosa, variando las temperaturas de los tratamientos de entre 150°C y 350°C, este proceso se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno. El estudio se realizó a 6 diferentes temperaturas que permitirán establecer una cierta continuidad en los resultados y una posible guía en esta metodología para su mejora, las temperaturas evaluadas son 150°C, 190°C, 230°C, 270°C, 310°C y 350°C y se llevaron a cabo con la concentración 0% de dopaje de carbono y con TiO_2 mesoporoso fabricado en laboratorio. Después de realizado este tratamiento, se ensamblaron y se caracterizaron las celdas DSSC. Los resultados más importantes se presentan a continuación.

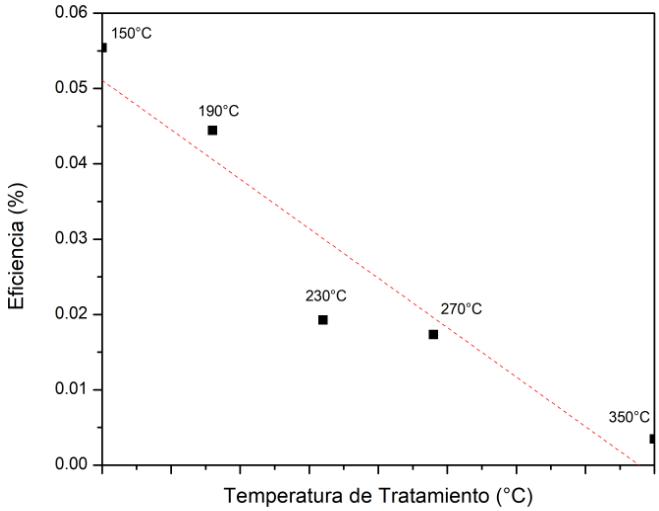


Fig. 4.16. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico, en presencia de Nitrógeno, en la eficiencia de celdas solares DSSC usando películas mesoporosas de TiO_2 sintetizado en laboratorio.

Este estudio permite identificar que, de manera general, la presencia de nitrógeno en la atmósfera de tratamiento térmico, perjudica notablemente el desempeño de las celdas solares. Esto puede deberse a que el nitrógeno reemplaza posiciones de oxígeno en la estructura del TiO_2 generando con ello disminución de portadores de carga debido a

vacancias creadas en la estructura. Sin embargo, deben ser realizados otros estudios de caracterización para confirmar dicho comportamiento.

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones obtenidas a lo largo de este proyecto de tesis, desde la preparación de los diferentes componentes hasta la elaboración de las celdas DSSC. Así mismo, se presentan a manera de perspectivas, algunas recomendaciones que puedan ayudar a incrementar la eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica de las celdas con tecnología DSSC.

Mediante la síntesis de nanopartículas de TiO_2, a través de los procesos sol – gel y solvotermal, fue posible obtener nanopartículas de dióxido de titanio con fase cristalina predominantemente anatasa. Aunque, de igual forma se aprecian características propias de la fase rutilo, esto, debido al tratamiento térmico que recibieron los dióxidos de titanio puro y dopados a diversas concentraciones de carbono.

Se determinó que el dopaje de carbono mediante los tratamientos proporciona mejoras en las propiedades optoelectrónicas del TiO_2, tal como el estrechamiento en su band gap, tal como los estudios de espectroscopía UV – Vis permitieron apreciar, observando una disminución de hasta 20% de requisición en eV para conseguir la excitación del material, en longitudes de onda 380 a 427 nm.

Por otro lado, se pudo observar que la estructura y morfología de las nanopartículas de TiO_2 preparadas por medio del método combinado sol – gel/solvotermal se ve mayoritariamente influenciada por las temperaturas de síntesis, favoreciendo la formación de esferas mesoporosas de gran área superficial y una relativa baja presencia de residuos superficiales a concentraciones del 1.5% de C, como manifestaron las microscopías SEM. Sin embargo, apreciamos que las concentraciones de carbono por encima del 2% dañan la morfología adquirida, por ende, se sugiere realizar la hibridación del material con uso de dopante no mayor a esta concentración.

Se observó que los tamaños de cristal se conservan en un rango de 5.53 a 5.80 nm, mediante la aplicación de la teoría de la ecuación de Scherrer, la cual es empleada para la estimación de dicha dimensión en materiales en polvo.

Relacionado al apartado 4.6, el desempeño de las DSSC prototipo mostró un decrecimiento en sus eficiencias de conversión energética, obteniendo la máxima eficiencia con valor de η =1.46 en la celda de dióxido de titanio puro y una mínima de η =0.28 para la celda de TiO_2 - C 2.5%, lo cual generó la necesidad de investigar el comportamiento de los materiales manipulando las variables de temperatura durante los

procesos de síntesis, así como la cantidad de películas mesoporosas depositadas en el fotoelectrodo, mostrando que en temperaturas de síntesis superiores a 150°C, así como el depósito de más de 10 películas generan el decrecimiento en la eficiencia de conversión. No obstante, la estructura única de TiO_2 puede aumentar en gran medida la longitud de la trayectoria de la luz incidente al producir una reflexión múltiple de la luz incidente dentro de la cavidad hueca, lo que conduce a una mayor eficiencia de captación de luz, por ello, el comportamiento de este experimento analítico, no definiría el comportamiento típico de los materiales, pues como se mencionó, existen diversos factores que alteran las mediciones ejecutadas, por ello, se incluye una serie de recomendaciones en torno a esta y otras problemáticas.

Finalmente, mediante las técnicas fotoelectroquímicas fue posible corroborar que las propiedades optoelectrónicas se vieron mejoradas en comparación a materiales de este tipo como lo es el Degussa 25, haciendo de este nuevo material, uno de particular interés para su mejora e implementación en celdas tipo DSSC y por qué no, su posible migración de aplicación en otro tipo de celdas de tecnología emergente fotovoltaica.

RECOMENDACIONES

En esta sección se plantean las siguientes recomendaciones para cubrir las áreas de oportunidad identificadas en la elaboración de este trabajo de tesis:

- Adquisición de equipo diseñado para cuantificar la viscosidad del material sometido a tratamiento solvotermal, para homogenizar las características propias de la pasta empleada en los depósitos de película porosa.
- Es deseable emplear equipo diseñado para la realización de depósito de material mediante la técnica screen-printing, para eliminar el margen de error generado por las variables como ángulo, velocidad o intensidad con la cual se realizan los depósitos de película porosa.
- Realizar estudio de composición química mediante un análisis EDS en el equipo de espectroscopía electrónica de barrido (SEM) para la identificación adecuada de carbono en los materiales fabricados.
- Realizar estudio XPS para la identificación del estado químico y la estructura electrónica de los elementos empleados en la elaboración de los dióxidos de titanio.
- Elaboración de diversos lotes de celdas solares sensibilizadas con colorante de todos los materiales, para su caracterización, y en función al desempeño de los dispositivos fotovoltaicos, realizar el estudio del comportamiento de sus parámetros de caracterización.

BIBLIOGRAFÍA

[1] *Renewables Global Status Report - REN21*. (s. f.). REN21. https://www.ren21.net/reports/global-status-report/

[2] *Renewables 2020 Global Status Report*. (2020). https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf

[3] Congreso General de Los Estados Unidos Mexicanos. (2015). Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables. *Diario Oficial*, 50–51. http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/abro/laerfte/LAERFTE_abro_24dic15.pdf

[4] *Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias*. (2016, 13 de octubre). Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias | Gobierno | gob.mx. https://www.ineel.mx/cemie.html

[5] Fernández Tavizón, S. (2017). *Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos* (281164). https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/517/1/Proy%20281164.pdf

[6] *Best Research-Cell Efficiency Chart*. (s. f.). National Renewable Energy Laboratory (NREL) Home Page | NREL. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html

[7] Maldonado, J. L. (2017). Investigando el material del futuro: Grafeno. *NOTICIO*, 26.

[8] *Inicio*. (s. f.). CeMIE Sol. http://www.cemiesol.mx/home/index.html

[9] De la Rosa, E. (2017). Investigando el material del futuro: Grafeno. *NOTICIO*, 38.

[10] DW Español. (2012, 9 de julio). *Células solares Graetzel: inspiradas en la naturaleza | Visión futuro* [Video]. YouTube. https://www.youtube.com/watch?v=MqKM-H73lI0

[11] *World Energy Outlook 2018 – Analysis - IEA*. (2018, noviembre de). IEA. https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018

[12] Berardi, U. (2015). Building Energy Consumption in US, EU, and BRIC Countries. Procedia Engineering, 118, 128–136. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.411

[13] S&P Global Platts. (s. f.). Statistical Review of World Energy 2021 (70th edition). https://www.bp.com/content/dam/bp/business-

sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf

[14] N.S. Lewis, G. Crabtree, Basic research needs for solar energy utilization: report of the basic energy sciences workshop on solar energy utilization, April 1821, 2005, US Department of Energy, Office of Basic Energy Science, 2005

[15] Manuel, C. P. Y. Y. (2008). Fundamentals of Semiconductors. Springer.

[16] Handbook of solar energy: Theory, Analysis and Applications. (2016). Springer.

[17] Metal Oxide Nanostructures. (2019). Elsevier. https://doi.org/10.1016/c2016-0-01647-9

[18] S. Velázquez Martínez, "Desarrollo y fabricación de celdas solares de dióxido de titanio nanoestructurado sensibilizadas con colorante de rutenio," 2014.

[19] Materials for Dye Solar Cells and Perovskite Solar Cells - Solaronix Online Shop. (s. f.). Materials for Dye Solar Cells and Perovskite Solar Cells - Solaronix Online Shop. https://shop.solaronix.com/

[20] Materials for Biomedical Engineering. (2019). Elsevier. https://doi.org/10.1016/c2017-0-04311-2

[21] Blanco, J., Avila, P., Alvarez, E., Bahamonde, A., Yates, M., Blas, J. M. R. y Knapp, C. (1997). 20. Diseño de monolitos cerámicos de porosidad controlada. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 36(2-3), 195–197. http://boletines.secv.es/upload/199736195.pdf

[22] Benetti, D., Jokar, E., Yu, C.-H., Fathi, A., Zhao, H., Vomiero, A., Wei-Guang Diau, E. y Rosei, F. (2019). Hole-extraction and photostability enhancement in highly efficient inverted perovskite solar cells through carbon dot-based hybrid material. Nano Energy, 62, 781–790. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.084

[23] Singh, A., Verma, N., & Kumar, K. (2019). Hybrid composites: a revolutionary trend in biomedical engineering. Materials for Biomedical Engineering, 33–46. doi:10.1016/b978-0-12-818431-8.00002-7

[24] Mahmood, K., Sarwar, S. y Mehran, M. T. (2017). Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. RSC Advances, 7(28), 17044–17062. https://doi.org/10.1039/c7ra00002b

[25] Niizeki, N., 1986. What are hybrid materials. Sensor Tech. 6 (2), 42_44.

[26] Yamada, A., Sasabe, H., Osada, Y., Shiroda, Y., 1989. Concepts of Hybrid Materials, Hybrid Materials—Concept and Case Studies. ASM International, OH.

[27] Hagiwara, Y., Suzuki, H. 2000. Fracture Mechanics. Ohmsha, Tokyo, Japan, pp. 135_138.

[28] Gomez-Romero, P., Sanchez, C., 2004. In: Go´mez-Romero, P., Sanchez, C. (Eds.), Functional Hybrid Materials. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., pp. 1_6.

[29] Djokić, S. S. (Ed.). (2014). Electrodeposition and Surface Finishing. Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0289-7

[30] A.S. Edelstien, R.C. Cammarata (Eds.), Nanomaterials—Synthesis, Properties and Applications, IOP Publishing Ltd, London, 1996.

[31] M. Ge, C. Cao, J. Huang, S. Li, Z. Chen, K.-Q. Zhang, et al., A review of onedimensional TiO2 nanostructured materials for environmental and energy applications,J. Mater. Chem. A 4 (2016) 67726801.

[32] Shang, Z. G., Liu, Z. Q., Shang, P. J. y Shang, J. K. (2012). Synthesis of Single-Crystal TiO2 Nanowire Using Titanium Monoxide Powder by Thermal Evaporation. Journal of Materials Science & Technology, 28(5), 385–390. https://doi.org/10.1016/s1005-0302(12)60072-3

[33] Mekasuwandumrong, O., Jantarasorn, N., Panpranot, J., Ratova, M., Kelly, P. y Praserthdam, P. (2019). Synthesis of Cu/TiO2 catalysts by reactive magnetron sputtering deposition and its application for photocatalytic reduction of CO2 and H2O to CH4. Ceramics International, 45(17), 22961–22971. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.340

[34] Hui, W., Guodong, S., Xiaoshu, Z., Wei, Z., Lin, H. y Ying, Y. (2017). In-situ synthesis of TiO 2 rutile/anatase heterostructure by DC magnetron sputtering at room temperature and thickness effect of outermost rutile layer on photocatalysis. Journal of Environmental Sciences, 60, 33–42. https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.02.019

[35] Varnagiris, S., Medvids, A., Lelis, M., Milcius, D. y Antuzevics, A. (2019). Black carbon-doped TiO2 films: Synthesis, characterization and photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 382, 111941. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111941

[36] Madurai Ramakrishnan, V., Pitchaiya, S., Muthukumarasamy, N., Kvamme, K., Rajesh, G., Agilan, S., Pugazhendhi, A. y Velauthapillai, D. (2020). Performance of TiO2 nanoparticles synthesized by microwave and solvothermal methods as photoanode in dye-sensitized solar cells (DSSC). International Journal of Hydrogen Energy, 45(51), 27036–27046. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.018

[37] Xiang, L., Liu, X., Yang, C., Lei, Q., Zhao, J. y Zhao, X. (2021). Ultrafast synthesis of anatase TiO2 microspheres doped with rare-earth by one-step microwave method. Inorganic Chemistry Communications, 127, 108532. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108532

[38] Chu, Z., Qiu, L., Chen, Y., Zhuang, Z., Du, P. y Xiong, J. (2020). TiO2-loaded carbon fiber: Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic activity under UV light irradiation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 136, 109138. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109138

[39] Cao, G. (2004). Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications. Imperial College Press.

[40] Ali, M. M., Haque, M. J., Kabir, M. H., Kaiyum, M. A. y Rahman, M. S. (2021). Nano synthesis of ZnO–TiO2 composites by sol-gel method and evaluation of their antibacterial, optical and photocatalytic activities. Results in Materials, 11, 100199. https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100199

[41] Angulo Calderon, M. (2018). Desarrollo de un sistema fotovoltaico de concentración para aplicaciones de co-generación [Tesís de maestría, Centro de Investigaciones en Óptica A.C]. CIO REPOSITORIO. https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/755/1/17421.pdf

[42] The photovoltaic effect | PVEducation. (s. f.). PVEducation. https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/the-photovoltaic-effect

[43] Marín Nuñez, M. D. (2017). síntesis y caracterización de la película compacta de TiO2 y su aplicación en celdas solares sensibilizadas con colorante [Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México]. Dirección general de bibliotecas.

[44] Use of organic materials in dye sensitized solar cells. (2017). Materials Today, 00(00). https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.01.012

[45] Ye, M., Wen, X., Wang, M., Iocozzia, J., Zhang, N., Lin, C. y Lin, Z. (2015). Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes. Materials Today, 18(3), 155–162. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.09.001

[46] Qin, Y. y Peng, Q. (2012). Ruthenium Sensitizers and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. International Journal of Photoenergy, 2012, 1–21. https://doi.org/10.1155/2012/291579

[47] O. Kohle, M.Gr¨atzel, A. F.Meyer, and T. B.Meyer, “The photovoltaic stability of bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2´-bipyridine-4,4´- dicarboxylic acid and related sensitizers,” Advanced Materials, vol. 9, no. 11, pp. 904–906, 1997.

[48] Lee, C.-P., Lin, R. Y.-Y., Lin, L.-Y., Li, C.-T., Chu, T.-C., Sun, S.-S., Lin, J. T. y Ho, K.-C. (2015). Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells. RSC Advances, 5(30), 23810–23825. https://doi.org/10.1039/c4ra16493h

[49] Grätzel, M., 2005. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. Inorg. Chem. 44, 6841–6851. doi:10.1021/ic0508371

[50] W. A. Badaw, "A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots," Journal of Advanced. Research, 2012

[51] IUPAC - sol-gel process (ST07151). (s. f.). The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. https://goldbook.iupac.org/terms/view/ST07151

[52] Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds. (2021). Elsevier. https://doi.org/10.1016/c2019-0-03121-4

[53] Dubey, R., Krishnamurthy, K., & Singh, S. (2019). Experimental studies of TiO2 nanoparticles synthesized by sol-gel and solvothermal routes for DSSCs application. Results in Physics.

[54] Kegl, B., Kegl, M. y Pehan, S. (2013). Green Diesel Engines. Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5325-2

[55] Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry. (2020). Elsevier. https://doi.org/10.1016/c2017-0-02426-6

[56] Lifshin, E. (2007). X-Ray Characterization of Materials. Wiley & Sons, Limited, John.

[57] Warner, J. T. (2019). Lithium-Ion Battery Chemistries: A Primer. Elsevier.

[58] Chronoamperometry Purpose. (s. f.). Electrochemical Instruments-Galvanostat/Potentiostat Manufacturer. https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20-%20Tripane%20-%20Audience%20A/Content/PE/Experimental_Techniques/Chronoamperometry/Purpose.htm

[59] Guy, O. J. y Walker, K.-A. D. (2016). Graphene Functionalization for Biosensor Applications. En Silicon Carbide Biotechnology (pp. 85–141). Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802993-0.00004-6

[60] Faulkner, L. R. y Bard, A. J. (2000). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley.

[61] Bhagyaraj SM, Oluwafeni OS, Kalarikkal N, Thomas S (2018) Characterization of nanomaterials. Advances and key technologies. Elsevier, Duxford

[62] Lin, X. P., Song, D. M., Gu, X. Q., Zhao, Y. L. y Qiang, Y. H. (2012). Synthesis of hollow spherical TiO2 for dye-sensitized solar cells with enhanced performance. Applied Surface Science, 263, 816–820. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.016

[63] Kondo, Y., Yoshikawa, H., Awaga, K., Murayama, M., Mori, T., Sunada, K., Bandow, S. y Iijima, S. (2008). Preparation, Photocatalytic Activities, and Dye-Sensitized Solar-Cell Performance of Submicron-Scale TiO2Hollow Spheres. Langmuir, 24(2), 547–550. https://doi.org/10.1021/la702157r

[64] Qian, J., Liu, P., Xiao, Y., Jiang, Y., Cao, Y., Ai, X. y Yang, H. (2009). TiO2-Coated Multilayered SnO2Hollow Microspheres for Dye-Sensitized Solar Cells. Advanced Materials, 21(36), 3663–3667. https://doi.org/10.1002/adma.200900525

[65] Wang, J., Nie, X., Wang, W., Zhao, Z., Li, L., & Zhang, Z. (2021). Single-layer graphene-TiO2 nanotubes array heterojunction as photoanode to enhance the photoelectric of DSSCs. Optik, 242, 167245. doi:10.1016/j.ijleo.2021.167245

[66] Wategaonkar, S. B., Parale, V. G., Pawar, R. P., Mali, S. S., Hong, C. K., Powar, R. R., … Mane, R. K. (2021). Structural, morphological, and optical studies of hydrothermally synthesized Nb-added TiO2 for DSSC application. Ceramics International, 47(18), 25580–25592. doi:10.1016/j.ceramint.2021.05.28

[67] Archana, J., Harish, S., Kavirajan, S., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Shimomura, M., … Hayakawa, Y. (2018). Ultra-fast photocatalytic and dye-sensitized solar cell performances of mesoporous TiO 2 nanospheres. Applied Surface Science, 449, 729–735. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.105

[68] 4Zhang, Y., Wu, W., Zhang, K., Liu, C., Yu, A., Peng, M., & Zhai, J. (2016). Raman study of 2D anatase TiO_2 nanosheets. Phys. Chem. Chem. Phys., 18(47), 32178–32184. doi:10.1039/c6cp05496j

[69] R040049 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. (s. f.). Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals. https://rruff.info/%20/o%20RRUFF%20database%20/t%20_blank/R040049

[70] IUPAC - mesopore (M03853). (s. f.). The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. https://goldbook.iupac.org/terms/view/M03853

[71] Warner, J. T. (2019). Electrochemistry basics. Lithium-Ion Battery Chemistries, 17–41. doi:10.1016/b978-0-12-814778-8.00002-8

[72] R.B. Rakhi, W. Chen, D. Cha, H.N. Alshareef, High performance supercapacitors using metal oxide anchored graphene nanosheet electrodes, J. Mater. Chem. 21 (2011) 16197-16204.

[73] M. Yoshimura, K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: past, present and future, J. Mater. Sci. 43 (2007) 2085 - 2103.

[74] L.S.L. Santos, Engineering of Metal Oxide Nanoparticles for Application in Electrochemical Devices, Lambert Academic Publishing, 2015

[75] Yurdakal, Sedat (2019). Heterogeneous Photocatalysis || (Photo)catalyst Characterization Techniques. , (), 87–152. doi:10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3

[76] Colinge, J. P. y Colinge, C. A. (2002). Physics of Semiconductor Devices. Springer.

[77] T. Sekiya; S. Ohta; S. Kamei; M. Hanakawa; S. Kurita (2001). Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO2 under high pressure. 62(4), 717–721. doi:10.1016/s0022-3697(00)00229-8

[78] Yang, S. y Gao, L. (2006). Fabrication and shape-evolution of nanostructured TiO2 via a sol–solvothermal process based on benzene–water interfaces. Materials

Chemistry and Physics, 99(2-3), 437–440. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.11.017

[79] L. O¨ zcan, S. Yurdakal, V. Augugliaro, V. Loddo, S.Palmas, G. Palmisano, et al., Photoelectrocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water by TiO2 supported on titanium anodes, Appl.Catal. B 132_133 (2013) 535_542.

ANEXOS

Anexo A - Base de datos del ICDD para estructura de Rutilo TiO_2 (XRD)

01-086-0148 Jul 15, 2016 5:44 PM (S2-Ranger)

Status Primary **QM:** Star **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ti0.992 O2
Empirical Formula: O2 Ti0.992 **Weight %:** O40.25 Ti59.75 **Atomic %:** O66.84 Ti33.16 **ANX:** AX2
Compound Name: Titanium Oxide **Mineral Name:** Rutile, syn **Common Name:** titanium dioxide

Radiation: CuKá : 1.5406Å **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/Ic:** 3.57

SYS: Tetragonal **SPGR:** P42/mnm (136)
Author's Cell [AuthCell a: 4.5922(2)Å **AuthCell c:** 2.9574(2)Å **AuthCell Vol:** 62.37Å³ **AuthCell Z:** 2.00
AuthCell MolVol: 31.18] **Author's Cell Axial Ratio [c/a:** 0.644]
Density [Dcalc: 4.234g/cm³ **Dstruc:** 4.23g/cm³] **SS/FOM:** F(30) = 999.9(0.0000, 31)
Temp: 300.000K (Author provided temperature) **R-factor:** 0.014

Space Group: P42/mnm (136) **Molecular Weight:** 79.52
Crystal Data [XtlCell a: 4.592Å **XtlCell b:** 4.592Å **XtlCell c:** 2.957Å **XtlCell :** 90.00° **XtlCell :** 90.00°
XtlCell : 90.00° **XtlCell Vol:** 62.37Å³ **XtlCell Z:** 2.00]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.644 **a/b:** 1.000 **c/b:** 0.644]
Reduced Cell [RedCell a: 2.957Å **RedCell b:** 4.592Å **RedCell c:** 4.592Å **RedCell :** 90.00°
RedCell : 90.00° **RedCell :** 90.00° **RedCell Vol:** 62.37Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP5.98 **Prototype Structure:** Ti O2 **Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Ti
LPF Prototype Structure: Ti O2,tP6,136 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Ti,tP6,136
Subfile(s): Mineral Related (Mineral , Synthetic), Inorganic, Pharmaceutical, Metals & Alloys, ICSD Pattern, Primary Pattern
Entry Date: 07/27/2010 **Last Modification Date:** 01/17/2013 **Cross-Ref PDF #'s:** 04-015-2315 (Related Phase)

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++ (2004).
Structure		"H in rutile-type compounds:I.Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile". Swope, R.J., Smyth, J.R., Larson, A.C. Am. Mineral. 80, 448 (1995).

Database Comments: ANX: AX2. Analysis: O2 Ti0.992. Formula from original source: Ti0.992 O2. ICSD Collection Code: 80843. Temperature of Data Collection: 300 K. Wyckoff Sequence: f a(P42/MNM). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

d-Spacings (42) - 01-086-0148 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
27.4445	**3.247180**	999	1	1	0		76.5731	1.243200	17	2	0	2		114.0026	0.918440	1	4	3	0	
36.0940	**2.486400**	450	1	0	1		79.8673	1.200000	10	2	1	2		116.2984	0.906825	21	4	0	2	
39.2026	2.296100	67	2	0	0		82.3685	1.169780	32	3	2	1		117.5840	0.900605	23	5	1	0	
41.2552	2.186480	182	1	1	1		84.2803	1.148050	22	4	0	0		119.9549	0.889645	11	4	1	2	
44.0574	2.053690	65	2	1	0		87.5133	1.113770	8	4	1	0		120.1623	0.888717	47	2	1	3	
54.3404	**1.686860**	519	2	1	1		89.5920	1.093240	52	2	2	2		122.8508	0.877117	44	5	0	1	
56.6445	1.623590	150	2	2	0		90.7382	1.082390	28	3	3	0		123.7513	0.873406	31	3	3	2	
62.7876	1.478700	71	0	0	2		95.2947	1.042310	46	4	1	1		126.7788	0.861542	1	5	1	1	
64.0690	1.452180	70	3	1	0		96.0509	1.036100	36	3	1	2		129.1877	0.852750	1	5	2	0	
65.5339	1.423220	5	2	2	1		97.2048	1.026850	21	4	2	0		131.9230	0.843429	28	4	2	2	
69.0297	1.359430	169	3	0	1		98.5437	1.016450	1	3	3	1		136.6801	0.828801	33	3	0	3	
69.8333	1.345740	83	1	1	2		105.1354	0.970038	4	4	2	1		140.1335	0.819368	59	5	2	1	
72.4457	1.303510	9	3	1	1		106.1031	0.963842	15	1	0	3		141.6102	0.815624	2	3	1	3	
74.4262	1.273650	2	3	2	0		109.4897	0.943289	4	1	1	3		143.1947	0.811794	8	4	4	0	

Anexo B - Base de datos del ICDD para estructura de Anatasa TiO_2 (XRD)

00-021-1272 Jul 15, 2016 5:40 PM (S2-Ranger)

Status Primary **QM:** Star **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ti O2
Empirical Formula: O2 Ti **Weight %:** O40.06 Ti59.94 **Atomic %:** O66.67 Ti33.33
Compound Name: Titanium Oxide **Mineral Name:** Anatase, syn

I/Ic: 3.3

SYS: Tetragonal **SPGR:** I41/amd (141)
Author's Cell [AuthCell a: 3.7852Å **AuthCell c:** 9.5139Å **AuthCell Vol:** 136.31Å³ **AuthCell Z:** 4.00
AuthCell MolVol: 34.08] **Author's Cell Axial Ratio [c/a:** 2.513] **Density [Dcalc:** 3.893g/cm³]
SS/FOM: F(30) = 74.5(0.0115, 35) **Temp:** 298.000K (Author provided temperature)

Space Group: I41/amd (141) **Molecular Weight:** 79.90
Crystal Data [XtlCell a: 3.785Å **XtlCell b:** 3.785Å **XtlCell c:** 9.514Å **XtlCell :** 90.00° **XtlCell :** 90.00°
XtlCell : 90.00° **XtlCell Vol:** 136.31Å³ **XtlCell Z:** 4.00]
Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.514 **a/b:** 1.000 **c/b:** 2.514]
Reduced Cell [RedCell a: 3.785Å **RedCell b:** 3.785Å **RedCell c:** 5.458Å **RedCell :** 110.29°
RedCell : 110.29° **RedCell :** 90.00° **RedCell Vol:** 68.16Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tI12.00 **Prototype Structure:** Ti O2 **Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Ti
LPF Prototype Structure: Ti O2,tI12,141 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** O2 Ti,tI12,141

Subfile(s): Mineral Related (Mineral , Synthetic), Common Phase, Forensic, Metals & Alloys, Pigment/Dye, Educational Pattern, Inorganic, NBS Pattern, Pharmaceutical (Excipient), Primary Pattern

Last Modification Date: 01/11/2013

Cross-Ref PDF #'s: 00-001-0562 (Deleted), 01-071-1166 (Alternate), 04-001-7641, 04-002-2678, 04-002-2750, 04-002-2751, 04-002-8296, 04-006-1918, 04-006-9240, 04-007-0701

References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr. 25 7, 82 (1969).

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 01-071-1166. Validated by calculated pattern. Color: Colorless. General Comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Polymorphism/Phase Transition: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Sample Source or Locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

d-Spacings (39) - 00-021-1272 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
25.2806	**3.520000**	100	1	0	1		76.0173	1.250900	4	3	0	1		112.8361	0.924600	<2	3	0	7	
36.9459	2.431000	10	1	0	3		80.7249	1.189400	<2	0	0	8		113.8569	0.919200	2	3	2	5	
37.8002	**2.378000**	20	0	0	4		82.1361	1.172500	2	3	0	3		114.9041	0.913800	2	4	1	1	
38.5750	2.332000	10	1	1	2		82.6594	1.166400	6	2	2	4		118.4341	0.896600	4	2	1	9	
48.0487	**1.892000**	35	2	0	0		83.1465	1.160800	4	3	1	2		120.0989	0.889000	2	2	2	8	
53.8897	1.699900	20	1	0	5		93.2174	1.060000	2	2	1	7		121.7200	0.881900	<2	4	1	3	
55.0602	1.666500	20	2	1	1		94.1783	1.051700	4	3	0	5		122.3307	0.879300	2	4	0	4	
62.1190	1.493000	4	2	1	3		95.1394	1.043600	4	3	2	1		131.0290	0.846400	2	4	2	0	
62.6884	1.480800	14	2	0	4		98.3152	1.018200	2	1	0	9		135.9910	0.830800	<2	3	2	7	
68.7601	1.364100	6	1	1	6		99.8007	1.007000	2	2	0	8		137.3839	0.826800	4	4	1	5	
70.3087	1.337800	6	2	2	0		101.2175	0.996700	2	3	2	3		143.8785	0.810200	2	3	0	9	
74.0289	1.279500	<2	1	0	7		107.4437	0.955500	4	3	1	6		150.0282	0.797400	4	4	2	4	
75.0294	1.264900	10	2	1	5		108.9585	0.946400	4	4	0	0		152.6219	0.792800	2	0	0	12	