



POSGRADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, A. C.

**DESARROLLO DE MATERIALES
CON VALOR AGREGADO
AMBIENTAL PARA SU
IMPLEMENTACIÓN EN CELDAS
SOLARES DE TERCERA
GENERACIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN ÓPTICA

PRESENTA
Luis Alejandro Ocegueda Ventura

DIRECTOR: Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano
CODIRECTOR: Dr. José René Rangel Méndez

LEÓN DE LOS ALDAMA, GUANAJUATO,
FEBRERO, 2025



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la implementación de la técnica de deposición electroforética para la creación de electrodos con $\text{TiO}_2\text{:Cu/rGO}$ y la reducción de GO; para así evaluar cómo estos parámetros afectan en la producción de energía en DSSCs. Se sintetizaron y caracterizaron materiales semiconductores basados en TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2\text{:Cu}$ por microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado, espectroscopia de absorción UV-Vis, difracción de rayos X, análisis de fisisorción de nitrógeno, tamaño de partículas y microscopía electrónica de transmisión. Se obtuvieron tamaños de partícula de alrededor de 1.4 a 2.6 μm en los materiales sintetizados, observando una reducción de tamaño en los materiales con dopaje; se comprobó la inclusión de los iones Cu de manera cuantitativa, obteniendo diferencias mínimas en comparación a lo teórico; se determinó la reducción de la brecha de energía, presentando un valor de 2.99 eV en $\text{TiO}_2\text{:0.5\%Cu}$; se comprobó la fase cristalina anatasa en los materiales sintetizados además de los cambios en cristalinidad y distancias interplanares; se reporta un aumento en el área específica BET en comparación con TiO_2 prístino (122.75 m^2/g), obteniendo un valor de 234.82 m^2/g en $\text{TiO}_2\text{:0.5\%Cu}$. Se obtuvieron resultados a partir de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, técnicas fotoelectroquímicas y caracterización de parámetros eléctricos de rGO. Se llevó a cabo una reducción exitosa de GO con la disminución de grupos funcionales en la muestra de 20 min de reducción, obteniendo variables de tiempo de depósito y voltaje aplicado para depósito y reducción de GO; y se obtuvo una mayor eficiencia y parámetros en general con la reducción durante 20 min en DSSCs (1.13 %) en comparación de la configuración y metodología tradicional (0.48 %).

A mi mamá María Catalina Ventura de Luna, por todo el apoyo que solo una madre puede brindar, por todo el amor y cariño infinitos que me brinda. Siempre serás mi mayor inspiración y la persona más importante de mi vida.

A mi hermana mayor Karen Estefanía Ocegueda Ventura, por siempre cuidar de mí y preocuparse por cada paso que doy, ser mi confidente y por permitirme ser tío por segunda vez. Caleb será tan fuerte e integro como su mamá siempre lo fue para mí.

A mi hermana menor Claudia Monserrat Ocegueda Ventura, por ser una razón para ser mejor humano y poder ser un ejemplo para ti, como tú lo eres; gracias por hacerme tío por primera vez y hacernos felices con Danna. Danna, gracias por traer una nueva forma de felicidad a mi vida y tener la dicha de verte crecer.

A mi papá Luis Filemon Ocegueda Díaz, por brindarme las facilidades para mi desarrollo académico y siempre preocuparte por mi crecimiento estudiantil. Sé que te gustaría estar presente para poder ver todo lo que he avanzado.

A Gilberto Samuel Sanchez Valadéz, por todo el apoyo brindado a través de todos estos años y siempre impulsarme a desarrollar todo mi potencial; gracias por todos los momentos de felicidad y todos los que vienen.

Agradecimientos

Agradezco el apoyo financiero del proyecto del Fondo Sectorial-CONAHCYT-SENER Sustentabilidad Energética-2014-02-245267 “Materiales híbridos nanoestructurados y multifuncionales como electrodos para celdas solares”.

Agradezco a CONAHCYT por otorgar la beca nacional para realizar estudios de maestría en el programa PICYT en el Centro de Investigaciones en Óptica, A. C. CVU: 1240113.

Agradezco al Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano, mi director de tesis, por compartir su conocimiento y su ayuda en cualquier momento, brindándome herramientas para mi crecimiento académico y profesional, además de consejos para cualquier problemática presentada. Gracias por ser tan atento y siempre ayudarme en todos los ámbitos.

Agradezco al Dr. José René Rangel Méndez, mi codirector de tesis, por brindarme siempre ayuda y orientación durante toda la realización de la tesis, además del apoyo técnico, a pesar de la barrera virtual y de distancia.

Agradezco al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz y al Dr. Arturo Díaz Ponce por formar parte de mi comité tutorial, así como por su paciencia y diligencia con la que me orientaron durante la realización de la tesis, aunado a su dedicación y tiempo empleados.

Agradezco al Dr. Sergio Velázquez Martínez, por su apoyo durante mi llegada al CIO, en la construcción de celdas solares y brindarme su conocimiento que me ha ayudado hasta el momento.

Agradezco a la Mtra. Amanda Rodríguez Álvarez, por la ayuda prestada durante mi estancia en el laboratorio de química solar, apoyándome con el conocimiento en el funcionamiento de los dispositivos del laboratorio, además de una buena amistad.

Agradezco a la Ing. Christian Albor Cortés por el apoyo en la caracterización por SEM y XRD; y a M.I. Juan Margarito Sarabia Torres por el apoyo técnico durante la tesis.

Índice general

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 ANTECEDENTES	2
1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	4
1.3 JUSTIFICACIÓN	5
1.4 HIPÓTESIS	6
1.5 OBJETIVOS	6
1.5.1 <i>Objetivo general</i>	6
1.5.2 <i>Objetivos particulares</i>	6
2 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO	8
2.1 CAPTACIÓN DE ENERGÍA SOLAR	8
2.1.1 <i>Principio de captación de energía solar</i>	9
2.1.2 <i>Aplicaciones principales</i>	10
2.1.3 <i>Avances significativos en tecnología de aprovechamiento solar</i>	10
2.1.4 <i>Desafíos del aprovechamiento de energía solar</i>	10
2.2 IMPORTANCIA DE LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR COLORANTE	11
2.2.1 <i>Ventajas de las DSSCs</i>	11
2.2.2 <i>Impacto ambiental y sostenibilidad</i>	12
2.2.3 <i>Dificultades y perspectivas a futuro</i>	12
2.3 ROL DE DOPAJE DE CU Y RGO	12
2.3.1 <i>Dopaje de materiales semiconductores con Cu</i>	13
2.3.2 <i>rGO como decorado</i>	13
2.3.3 <i>Efectos de sinergia entre el dopaje de Cu y rGO</i>	14
2.4 ESTRUCTURA DE DSSCs	15
2.5 MECANISMOS DE FUNCIONAMIENTO	17
2.5.1 <i>Absorción y excitación fotónica</i>	17
2.5.2 <i>Inyección de electrones en TiO₂</i>	18
2.5.3 <i>Transporte de carga a través de rGO</i>	18
2.5.4 <i>Dinámica de recombinación</i>	18
2.6 MÉTRICAS DE RENDIMIENTO	19
2.6.1 <i>Cálculo de la eficiencia</i>	20
2.7 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL	21
2.7.1 <i>Espectroscopía de absorción UV-Vis</i>	21
2.7.2 <i>Difracción de rayos X (XRD)</i>	22
2.7.3 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	23
2.7.4 <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	23
2.7.5 <i>Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)</i>	23
2.7.6 <i>Análisis de Fisisorción de Nitrógeno</i>	24
2.7.7 <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	24
2.7.8 <i>Caracterización fotoelectroquímica</i>	24
3 METODOLOGÍA	26
3.1 SÍNTESIS DE MATERIALES	27
3.1.1 <i>Cálculo de la cantidad de dopaje</i>	27

3.1.2 Síntesis sol-gel.....	27
3.1.3 Tratamiento solvotermal	29
3.1.4 Lavado y secado de materiales	29
3.2 CONSTRUCCIÓN DE ELECTRODOS	30
3.2.1 Sustratos	30
3.2.2 Depósito por screen printing.....	30
3.2.3 Deposición Electroforética	32
3.2.4 Tratamiento térmico.....	34
3.3 INCORPORACIÓN DE GO/RGO	34
3.3.1 Depósito de GO por EPD	34
3.3.2 Reducción de GO por EPR	34
3.3.3 Secado de electrodos	35
3.4 SENSIBILIZACIÓN DE ELECTRODOS	35
3.5 CONSTRUCCIÓN DE CONTRAELECTRODOS.....	36
3.6 ENSAMBLADO DE CELDAS SOLARES	36
3.6.1 Unión de los electrodos.....	37
3.6.2 Inyección de Electrolito	37
4 RESULTADOS	39
4.1 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	39
4.2 ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO.....	41
4.3 ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN UV-VIS	41
4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	43
4.5 ANÁLISIS DE FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	45
4.6 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	46
4.7 TAMAÑO DE PARTÍCULAS.....	48
4.8 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	49
4.9 TÉCNICAS FOTOELECTROQUÍMICAS	50
4.10 PARÁMETROS ELÉCTRICOS DE CELDAS CONSTRUIDAS	52
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	56
5.1 CONCLUSIONES	56
5.2 RECOMENDACIONES.....	57
6 REFERENCIAS.....	58
A CÁLCULO DE PORCENTAJE DE DOPAJE DE CU	65
B VARIABLES DE DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA	68

Índice de figuras

Figura 1. Efecto fotovoltaico en una celda solar.....	9
Figura 2. Representación esquemática de DSSC prototipo $\text{TiO}_2\text{:Cu/rGO}$	13
Figura 3. Representación esquemática de los diferentes nanomateriales basados en grafeno: a) grafeno, b) óxido de grafeno y c) óxido de grafeno reducido	14
Figura 4. Representación esquemática de sinergia entre $\text{TiO}_2\text{:Cu/rGO}$	15
Figura 5. Diagrama esquemático de un dispositivo DSSC	15
Figura 6. Curva I-V de un panel solar.....	19
Figura 7. Esquema de procedimiento general	26
Figura 8. Esquema de preparación de solución precursora por método sol-gel.....	28
Figura 9. Esquema de a) recipiente de teflón y b) autoclave	29
Figura 10. Esquema de a) vial con material lavado y b) polvo obtenido de tratamiento térmico.....	30
Figura 11. Esquema de vidrio conductores para celdas solares	30
Figura 12. Esquema de evaporador rotativo para pasta	32
Figura 13. Esquema de técnica de depósito screen printing	32
Figura 14. Representación esquemática de configuración para deposición electroforética de TiO_2	33
Figura 15. Esquema de vidrio FTO con mascara de Kapton para delimitar área	33
Figura 16. Esquema de electrodo de trabajo para celdas y caracterización	34
Figura 17. Representación esquemática de configuración para reducción electroforética de GO	35
Figura 18. Esquema de electrodo de trabajo sensibilizado	36
Figura 19. Esquema de contraelectrodo con película de platino.....	36
Figura 20. Esquema de unión de electrodos con termoplástico	37
Figura 21. Esquema de DSSC ensamblada prototipo	37
Figura 22. Imágenes SEM de partículas de $\text{TiO}_2\text{:}\% \text{atCu}$	40
Figura 23. Espectros de absorbancia UV-Vis de muestras de $\text{TiO}_2\text{:}\% \text{atCu}$	42
Figura 24. Aproximación de brecha de energía por método Tauc de $\text{TiO}_2\text{:}\% \text{atCu}$	43
Figura 25. Difractómetros de muestras de $\text{TiO}_2\text{:}\% \text{atCu}$	45
Figura 26. Espectros FTIR de $\text{TiO}_2\text{:}0.5\% \text{Cu / GO}$ y $\text{TiO}_2\text{:}0.5\% \text{Cu / rGO}$	47
Figura 27. Comparativa de presencia de grupos funcionales en bandas característicos de muestras con GO y rGO	48

Figura 28. Imágenes TEM de muestras de a) TiO_2 prístino y b) $\text{TiO}_2:1.0\% \text{Cu}$ y distancias interplanares	50
Figura 29. Fotocorriente generada en cronoamperometría por fotoánodos con distintos voltajes de depósito de GO.....	51
Figura 30. Fotocorriente generada en cronoamperometría por fotoánodos con distintos tiempos de depósito de GO.....	52
Figura 31. Curvas J-V de celdas construidas	53
Figura 32. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintas técnicas, electrodos y tiempos de reducción de GO.....	69
Figura 33. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintas polaridades de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}$	69
Figura 34. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintos voltajes aplicados de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}$	70
Figura 35. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintos tiempos de depósito de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}$	70

Índice de tablas

Tabla 1. Masas calculadas para dopaje de TiO ₂	27
Tabla 2. Reactivos utilizados para síntesis TiO ₂ :at%Cu por el método de sol-gel	28
Tabla 3. Reactivos utilizados para pasta de TiO ₂	31
Tabla 4. Resultados obtenidos de tamaño de partículas por imágenes SEM	41
Tabla 5. Resultados obtenidos de análisis ICP-OES en muestras de TiO ₂ :%atCu	41
Tabla 6. Resultados obtenidos de brecha energía por método Tauc de TiO ₂ :%atCu .	43
Tabla 7. Resultados de tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos de las muestras.....	45
Tabla 8. Resultado de análisis de fisisorción en muestras de TiO ₂ :%atCu.....	46
Tabla 9. Resultados tamaños de partícula de TiO ₂ prístino y TiO ₂ :1.0%Cu	49
Tabla 10. Resultados distancias interplanares de TiO ₂ prístino y TiO ₂ :1.0%Cu	50
Tabla 11. Abreviaturas de celdas construidas por categoría (muestra, técnica y tiempo de reducción).....	53
Tabla 12. Parámetros eléctricos obtenidos de celdas construidas.....	54
Tabla 13. Resultados de publicaciones similares	55
Tabla 14. Configuración de construcción de electrodos de trabajo	71

1

Introducción

El cambio climático representa una de las problemáticas con mayor impacto entre la sociedad moderna, esto influenciado por los cada vez más evidentes sucesos ambientales que nos rodean. Estos cambios se atribuyen al aumento de concentración global de gases de efecto invernadero como resultado de la actividad humana, particularmente por el uso de combustibles fósiles. Es importante tratar esta problemática de manera eficaz y anticipando mayores consecuencias a su eminente llegada (Gething & Puckett, 2013).

El sol es una fuente importante de energía gratuita inagotable (energía solar) para el planeta Tierra. Actualmente, se emplean nuevas tecnologías para generar electricidad a partir de la energía solar recolectada. Estos enfoques ya han sido probados y se practican ampliamente en todo el mundo como alternativas renovables a las tecnologías no hidroeléctricas convencionales (Kabir et al., 2018). En la actualidad, las celdas solares de silicio son la tecnología más comercializada en el mercado fotovoltaico, pero su costoso procedimiento de fabricación es su principal inconveniente. Debido a esto, se ha cosechado una gran motivación para la exploración

1 INTRODUCCIÓN

de celdas solares de tercera generación, como celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), celdas solares de perovskita (PSC), celdas solares orgánicas/poliméricas (OSC) y celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos (QDSSC) (Ramya et al., 2021).

El dióxido de titanio (TiO_2) representa uno de los semiconductores más utilizados en la fabricación de celdas solares de tercera generación, esto debido a sus características ópticas, su área superficial, alta porosidad y gran capacidad de dispersión de la luz (Van Cuong et al., 2022). A pesar de estas características llamativas, su relativa amplia banda de energía y su fácil capacidad de recombinación de portadores de carga, siguen representando claras desventajas (Dhonde et al., 2021). Debido a estas limitantes, el dopaje del TiO_2 ha constituido una ruta de investigación bastante amplia que abre un abanico de posibilidades y aplicaciones a la síntesis de materiales. La utilización de iones metálicos como el cobre (Cu), como agente dopante, no solo mejoran el desempeño fotocatalítico del TiO_2 , sino que también promueve la disminución de la banda de energía, mejora la respuesta óptica, suprime la recombinación de portadores de carga, mejora la adsorción de colorante e incrementa las eficiencias de las celdas fabricadas (Dhonde et al., 2017, 2018; Gupta et al., 2020).

Por otro lado, el uso de materiales basados en carbono ha despertado también el interés científico en la aplicación de celdas solares. El óxido de grafeno reducido (rGO) es uno de los materiales que destacan en los últimos años, debido a sus propiedades excepcionales: una excelente conductividad térmica y eléctrica, una gran área específica y una estructura del tipo membrana, por lo que es un gran candidato para su integración con TiO_2 , esto debido a que dicha estructura puede facilitar la interacción entre enlaces intermoleculares para producir un material compuesto ideal (Muchuweni et al., 2020; Van Cuong et al., 2022).

1.1 Antecedentes

De las distintas fuentes de energía que existen, la luz solar es una fuente disponible limpia, segura y de las más abundantes para impulsar de manera sostenible el crecimiento económico y satisfacer considerablemente las necesidades energéticas globales. Alexandre-Edmond Becquerel fue un físico francés que descubrió, en 1839, que el efecto fotovoltaico se aplica para extraer energía fotovoltaica o energía eléctrica directamente de la luz solar (Singh et al., 2021).

1 INTRODUCCIÓN

A finales de la década de 1960, se descubrió que se puede generar electricidad a través de colorantes orgánicos iluminados en celdas electroquímicas. El primer electrodo sintetizado a partir de óxidos se llevó a cabo en 1972 que, por primera vez, inyectando moléculas de tinte en una banda ancha de electrones, los fotones se convertían en electricidad mediante la excitación de electrones (Sharma et al., 2018).

Como resultado de años de investigación, en 1991, electrodos de dióxido de titanio (TiO_2) nanoporoso fueron desarrollados para celdas solares sensibilizadas obteniendo eficiencias de hasta 7%. Estas celdas, también conocidas como celdas Grätzel, fueron originalmente inventadas en 1988 por Brian O'Regan y Michael Grätzel en UC Berkeley y se continuó su desarrollo en Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne hasta 1991 (O'Regan & Grätzel, 1991).

Alrededor de los años 2004 y 2005, la impurificación del TiO_2 se volvió más relevante para la comunidad científica, ya que, al incluir iones metálicos o aniones en la síntesis de semiconductores, se observó como estos mejoraban las propiedades ópticas y fisicoquímicas de los materiales. Estos presentaban una mayor absorbancia dentro de la región visible, una disminución en la banda de energía, una respuesta electroquímica superior, una transferencia de cargas mejorada y una adsorción del colorante superior (Ko et al., 2005; Reddy et al., 2005).

En 2009 se inició la inclusión del óxido de grafeno (GO) en DSSCs, como una capa intermediaria que disminuía la recombinación anticipada de los transportadores de carga en el colorante de las celdas, lo que producía un aumento en la eficiencia obtenida en las celdas fabricadas, donde también se estudiaba la reducción del GO y su aplicación directa (Kim et al., 2009).

Una ruta de depósito para películas delgadas de semiconductores más ambientalmente amigable, específicamente TiO_2 mesoporoso, fue estudiada en 2014 mediante la técnica de deposición electroforética, para así comprobar su amplio rango de aprovechamiento de rayos solares y un mayor rendimiento fotoelectroquímico. Esta síntesis no requería de reactivos convencionalmente usados para lograr consistencia para la pasta de TiO_2 , lo que resultaba en una vía de investigación más ambientalmente amigable (Benekohal & Demopoulos, 2014).

Durante los años 2016 y 2017 se retomó la inclusión de iones metálicos para la impurificación de TiO_2 , específicamente de Cu debido a la facilidad de inclusión en la síntesis, amplia disponibilidad y relativo bajo costo. Se observó una constante en algunas de estas publicaciones: la fase cristalina del semiconductor no se veía afectada por la presencia de iones de Cu, pero aumentaba la cristalinidad del material, la banda de energía se veía disminuida a comparación de la del TiO_2 prístino y, por ende, la

1 INTRODUCCIÓN

eficiencia de las celdas construidas aumentaba en comparación de TiO_2 prístino (Dahlan et al., 2017; Zhou et al., 2016).

En la actualidad, la presencia del óxido de grafeno reducido (rGO) en celdas DSSC, con o sin dopaje, tiene un alto interés científico, esto no solo debido a que esta configuración mejora la eficacia de conversión de potencia, sino que la metodología puede ser llevada de manera sencilla y efectiva. La reducción del GO prueba ser también un foco de interés científico y como esta reducción puede afectar en el desempeño general de las celdas fabricadas (Dhonde et al., 2021; Van Cuong et al., 2022).

El óxido de grafeno (GO) y rGO son derivados valiosos del grafeno, pero debido a sus diferentes composiciones químicas, presentan propiedades químicas y estructurales a diferencia del anterior, ya que son más fácilmente dispersables en agua y solventes orgánicos polares, así como en matrices, debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados en su superficie, facilitando su uso en diversas aplicaciones. Además, tiene menor costo de producción, lo que los hace más accesible para aplicaciones industriales o comerciales. Se pueden funcionalizar de muchas formas, según la aplicación deseada, permitiendo modificar sus propiedades haciéndolo más adaptable a diferentes usos; y se ha demostrado que estos son más biocompatibles que el grafeno (Kandasamy, 2022; Sastry et al., 2021).

1.2 Definición del problema

A través de los últimos años, las tecnologías aplicadas a energía solar han estado en auge debido a la creciente preocupación por las condiciones ambientales en las que nos encontramos actualmente, aunado a la también creciente demanda de energía mundial. Estas tecnologías encuentran un abanico de posibilidades y oportunidades bastante amplio que podría satisfacer una gran diversidad de problemáticas modernas. Una de estas tecnologías son las celdas solares de tercera generación, que abarcan la tecnología de películas delgadas de semiconductores, los cuales se han sintetizado con morfología y estructura específicas. Los enfoques principales de esta tecnología radican en la configuración de ensamblaje, la síntesis de materiales para las celdas y la inclusión de impurezas para dopaje de materiales. En este sentido, el TiO_2 es uno de los materiales más utilizados para la construcción de este tipo de celdas, debido principalmente a su facilidad de síntesis, biocompatibilidad, bajo costo y sinergia de inclusión con distintos materiales para dopaje o decorado; sin embargo este presenta

1 INTRODUCCIÓN

inconvenientes que resultan relevantes en el funcionamiento de celdas solares: sus deficiencias de oxígeno pueden crear pares hueco-electrón que provocan una recombinación anticipada, lo cual disminuye la vida útil de las celdas y el intervalo de absorción espectral localizado en la región UV. El uso de TiO_2 se ha estudiado de manera amplia en la construcción de celdas solares, sin embargo, las técnicas tradicionales de fabricación de los electrodos de trabajo (que contienen la película delgada de TiO_2) utilizan reactivos y tratamientos que resultan en un impacto para el medio ambiente, por lo que desarrollar una metodología que reduzca el uso de materiales y procesos resulta en una vía más verde para la fabricación de celdas solares de tercera generación.

1.3 Justificación

La eficiencia de las celdas solares de tercera generación radica principalmente en tres puntos clave: la configuración de ensamblaje, que abarca la inclusión de materiales o reactivos extras a la configuración básica; la síntesis de materiales semiconductores y colorantes sensibilizantes, específicamente la metodología y fuentes de obtención, además de la inclusión de impurezas; y la sinergia que existe entre los dos primeros puntos.

Las investigaciones más recientes en el tema de las celdas solares sensibilizadas con colorante tienen que ver con la solución a estas problemáticas para mejorar el desempeño y el tiempo de vida de esta tecnología emergente. Es importante destacar la importancia del diseño de la capa sensibilizadora en la generación de cargas eléctricas. Es necesario desarrollar materiales fotosensibles más eficientes en la conversión de energía solar a eléctrica, con un mayor aprovechamiento del espectro solar, ambientalmente amigables y químicamente estables. Esto conlleva un abanico de posibilidades dentro de la construcción de una celda de tercera generación, lo cual se vuelve un foco de interés para el desarrollo de nuevas técnicas e inclusión de parámetros, que se destacan principalmente por volver este procedimiento más fácil, económico y compatible con el medio ambiente.

Debido a esto, el presente trabajo pretende estudiar los beneficios antes mencionados en la inclusión de dopaje con Cu y del decorado de rGO en la película semiconductor de una DSSC, evaluando además la integración de la técnica de deposición y reducción electroforética para la formación de las capas del electrodo de trabajo de esta, a comparación de la técnica tradicional y su impacto en el uso de

1 INTRODUCCIÓN

reactivos y tratamientos en la metodología. El uso de decorados de rGO presenta mejoras en la estructura de la celda, ya que al utilizar un material carbonoso de este tipo que puede resultar de otros procesos, se obtiene una configuración más ambientalmente viable, además de obtener una unión de materiales con características superiores.

1.4 Hipótesis

El uso de técnicas ambientalmente amigables para llevar a cabo la impurificación de materiales semiconductores de TiO_2 con Cu y decorados con rGO, así como para la fabricación de fotoánodos, disminuirán la brecha de energía e incrementarán la generación de electrones fotogenerados en celdas solares sensibilizadas con colorante, lo cual, presupone mejoras en el factor de llenado y la eficiencia de conversión de estos dispositivos con respecto a celdas construidas con TiO_2 prístino con el beneficio de la disminución en el uso de solventes no deseados en el proceso de fabricación.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Implementar la técnica de depósito por electroforesis en la deposición de TiO_2 :Cu decorado con GO y evaluar el efecto del grado de reducción de este último en el desempeño de celdas solares de tercera generación.

1.5.2 Objetivos particulares

- Desarrollar una metodología apropiada de deposición electroforética para incorporar la capa mesoporosa de los materiales semiconductores TiO_2 :Cu/rGO en celdas solares sensibilizadas por colorante.
- Caracterizar materiales sintetizados por técnicas físicas y químicas (XRD, SEM, TEM, UV-Vis, ICP-OES, BET, FTIR y técnicas fotoelectroquímicas).

1 INTRODUCCIÓN

- Evaluar la eficiencia de los materiales desarrollados en celdas solares prototipo, así como determinar los parámetros experimentales que establecen la generación de potencia eléctrica e incremento de la eficiencia de conversión de energía.
- Estudiar el efecto de grado de reducción del GO en los parámetros de respuesta de celdas solares sensibilizadas con colorante.

2

Estado del Arte y Marco Teórico

En este capítulo se desarrollará un análisis general y una definición del funcionamiento de celdas solares, incluyendo el papel de cada uno de sus constituyentes, además de las propiedades otorgadas al TiO_2 con la inclusión de materiales de dopaje y el decorado con rGO.

2.1 Captación de energía solar

La captación de energía solar implica la conversión de la luz solar en energía eléctrica utilizable mediante diversas tecnologías, principalmente sistemas fotovoltaicos (PV). Esta descripción general cubrirá los principios fundamentales, los componentes, las aplicaciones y los avances recientes en la captación de energía solar.

2.1.1 Principio de captación de energía solar

El principio básico para la captación de energía solar se basa en el efecto fotovoltaico (véase figura 1), en el que materiales semiconductores convierten la luz solar en energía eléctrica. Las celdas fotovoltaicas normalmente fabricadas con silicio generan corriente continua cuando son expuestas a la luz solar. Este proceso implica la excitación de electrones dentro del material semiconductor, lo que crea una corriente eléctrica aprovechable. La eficiencia de esta conversión está influenciada por factores como la intensidad de la luz, la temperatura y las propiedades características de los materiales utilizados en la fabricación de las celdas solares (Raglend et al., 2022).

En primer lugar, la luz solar incidente se transmite a la superficie superior de la celda solar. Uno de los contactos eléctricos del diodo, formado por una rejilla metálica, permite que la luz llegué al semiconductor y se encuentra entre las líneas de la rejilla para ser absorbida y, en consecuencia, producir una corriente eléctrica. Para mejorar la cantidad de luz transmitida en el proceso se puede utilizar una capa antirreflectiva entre las líneas de la rejilla. A medida que un semiconductor de tipo N se une a un semiconductor de tipo P, dando forma a la unión metalúrgica, se forma el diodo semiconductor. Otra capa metálica adherida a la superficie posterior de las celdas solares forma el otro contacto eléctrico del diodo (Gorjian & Ebadi, 2020).

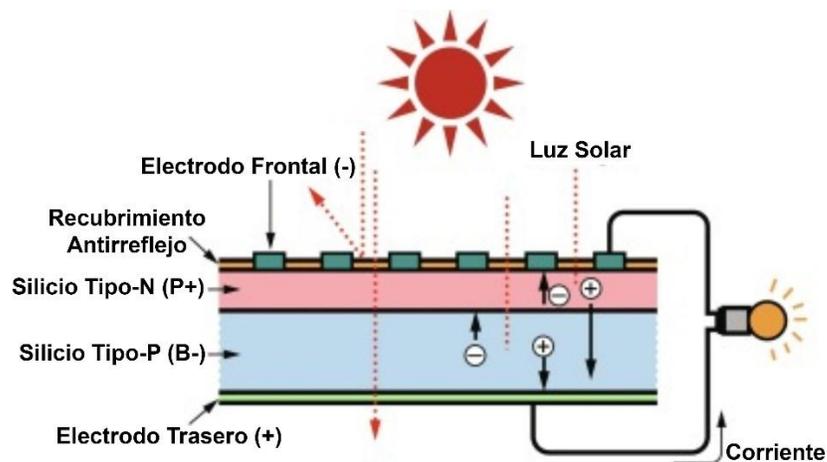


Figura 1. Efecto fotovoltaico en una celda solar
Modificado de (Gorjian & Ebadi, 2020)

2.1.2 Aplicaciones principales

La captación de energía solar tiene una amplia gama de aplicaciones, aunque principalmente se destacan:

- Suministros de energía residencial: los paneles solares en tejados proporcionan electricidad a los hogares, lo que disminuye significativamente la dependencia a combustibles fósiles u otras fuentes de energía convencionales.

- Redes de sensores inalámbricos: alimentadas con energía solar permiten el monitoreo remoto y la recopilación de datos en áreas sin acceso a la red, lo que mejora las capacidades de monitoreo ambiental.

- Ciudades inteligentes e IoT: la integración de tecnologías solares en la infraestructura urbana respalda el desarrollo sostenible y las iniciativas de ciudades inteligentes. La versatilidad de los sistemas de energía solar los hace adecuados para diversas aplicaciones en diferentes sectores (Hao et al., 2022).

2.1.3 Avances significativos en tecnología de aprovechamiento solar

Debido al creciente interés en el descubrimiento de nuevas tecnologías de aprovechamiento de energía solar, se han mejorado significativamente la eficiencia y la aplicabilidad de la obtención de esta energía. Algunos de los principales enfoques son:

- Utilización de nanomateriales: se tiene como objetivo mejorar la eficiencia y reducir los costos de fabricación y construcción de celdas solares.

- Sistemas híbridos: la combinación de energía solar con otras fuentes renovables aumenta la confiabilidad y la eficiencia de aprovechamiento, lo que genera un foco de atención para sectores más grandes (Bader et al., 2014).

- Sistemas avanzados de gestión de la energía: los nuevos algoritmos para seguidores de punto máximo de potencia pueden mejorar la generación de energía al optimizar el rendimiento en condiciones variables (Raglend et al., 2022).

2.1.4 Desafíos del aprovechamiento de energía solar

A pesar de las ventajas que presenta el aprovechamiento solar, esta creciente tecnología enfrenta varios desafíos: intermitencia, ya que la generación de energía depende de condiciones climáticas y la hora específica del día, lo que genera un

suministro inconsistente; almacenamiento de energía, esto debido a que el desarrollo de tecnologías de almacenamiento eficientes sigue siendo no totalmente óptimo y que resulta crucial para garantizar la utilidad durante periodos donde no se cuente con recurso solar; y su integración con infraestructura existente: ya que debe garantizarse la compatibilidad de sistemas de energía con dichas estructuras (Hao et al., 2022).

El camino de investigación que se ha desarrollado principalmente se enfoca en la mejora de la durabilidad y la eficiencia de las tecnologías al tiempo que se exploran materiales y métodos innovadores que garanticen la permanencia y crecimiento del aprovechamiento de energía solar en la sociedad moderna.

2.2 Importancia de las celdas solares sensibilizadas por colorante

Las celdas solares sensibilizadas por colorante representan un avance significativo en la tecnología de energía solar, ya que ofrecen una alternativa rentable y eficiente a las celdas convencionales basadas en silicio. Desarrolladas a finales del siglo XX, las DSSCs utilizan un ánodo fotosensibilizado y un electrolito para convertir luz solar en electricidad. Este diseño innovador no solo mejora la eficiencia de la conversión de energía, sino que también amplía las posibles aplicaciones de la tecnología solar en diversos entornos.

2.2.1 Ventajas de las DSSCs

Una de las principales ventajas de estas celdas es su capacidad de lograr una alta eficiencia de conversión de energía incluso en condiciones de poca luz. Las investigaciones indican que este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de casi el 13%, lo que las convierte en una tecnología competente con tecnologías solares convencionales, especialmente en regiones con patrones climáticos variables (Nikolskaia & Shevaleevskiy, 2017). Además, las DSSCs son relativamente fáciles de fabricar, lo que reduce los costos de fabricación y permite el uso de una variedad de materiales, incluidos colorantes orgánicos y semiconductores nanoestructurados. Esta flexibilidad en la elección de materiales contribuye a su atractivo como solución energética sostenible.

2.2.2 Impacto ambiental y sostenibilidad

Los paneles fotovoltaicos no solo son económicamente viables, sino que también ambientalmente más compatibles a comparación de otras tecnologías de generación de energía convencionales. Los materiales utilizados en su construcción suelen proceder de fuentes sostenibles, lo que reduce la huella de carbono general asociada a la producción de paneles solares. Los estudios han demostrado que los colorantes naturales derivados de plantas se pueden utilizar de manera eficaz en paneles solares fotovoltaicos, lo que mejora aún más su sostenibilidad (Pandey, 2022). Además, el potencial de reciclaje y reutilización de materiales en la tecnología de paneles solares fotovoltaicos se alinea con los esfuerzos mundiales por lograr prácticas energéticas más sostenibles.

2.2.3 Dificultades y perspectivas a futuro

A pesar de las ventajas que presenta este tipo de tecnología, las DSSCs enfrentan desafíos que deben abordarse para mejorar su viabilidad comercial. Un problema importante es la estabilidad de los colorantes utilizados en este tipo de celdas, que pueden degradarse con el tiempo cuando se exponen a factores ambientales. La investigación en curso se centra en mejorar la vida útil y la eficiencia de estas celdas mediante avances en la química de colorantes y los materiales de los electrodos. Por ejemplo, innovaciones como la configuración en tándem que combinan diferentes tipos de celdas solares podrían aumentar potencialmente la eficiencia general más allá de los límites actuales (Nikolskaia & Shevaleevskiy, 2017).

2.3 Rol de dopaje de Cu y rGO

El papel de estos materiales en la mejora del rendimiento de diversos materiales, en particular en el contexto de celdas solares, ha atraído una atención significativa en las investigaciones recientes. Esta investigación se centra en cómo el dopaje de Cu puede mejorar las propiedades optoelectrónicas y cómo el rGO puede servir como un material conductor eficaz, lo que conduce a avances en las tecnologías de conversión de energía. La configuración deseada se representa en la figura 2.

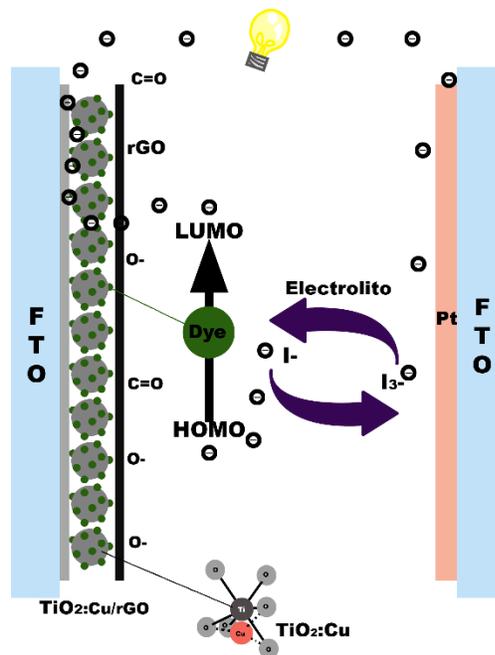


Figura 2. Representación esquemática de DSSC prototipo $\text{TiO}_2:\text{Cu}/\text{rGO}$

2.3.1 Dopaje de materiales semiconductores con Cu

El dopaje de Cu ha sido ampliamente estudiado por su capacidad para mejorar las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores. En particular, el Cu puede actuar como un dopante de tipo p, lo que es crucial para mejorar la conductividad de materiales como el TiO_2 .

Las investigaciones indican que la incorporación de Cu en semiconductores conduce a un aumento en la concentración de huecos, mejorando así la eficiencia general del material en aplicaciones fotovoltaicas. Un estudio destacó que las concentraciones óptimas de Cu mejoran significativamente las densidades de defectos y mejoran la movilidad de los transportadores de carga (Miao et al., 2024). Esta mejora es esencial para lograr mayores eficiencias de conversión de energía, que son fundamentales para la viabilidad comercial de las tecnologías solares.

2.3.2 rGO como decorado

Este material ha surgido como uno prometedor debido a su excelente conductividad eléctrica y propiedades mecánicas. Cuando se incorpora a varias matrices, el rGO mejora el movimiento de los transportadores de carga y proporciona

2 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

estabilidad en la estructura cristalina. En la figura 3 se observan las distintas representaciones del grafeno.

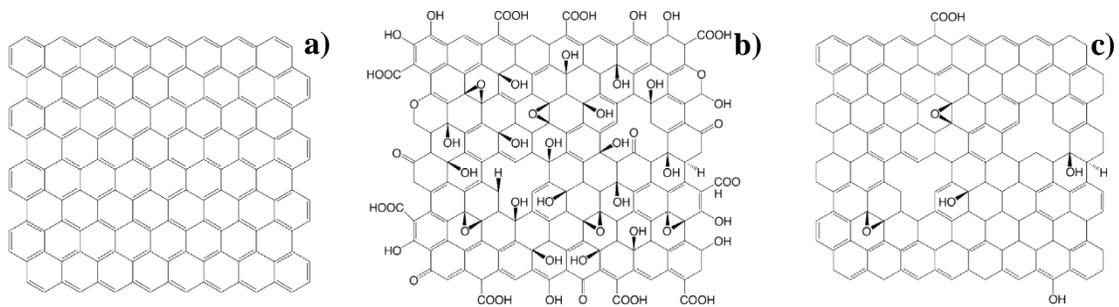


Figura 3. Representación esquemática de los diferentes nanomateriales basados en grafeno: a) grafeno, b) óxido de grafeno y c) óxido de grafeno reducido. Obtenido de (Kaur et al., 2022)

En el contexto de las DSSCs, el rGO actúa como un direccionador conductor que facilita el transporte de electrones desde la capa sensibilizada con colorante hasta el electrodo. Los estudios han demostrado que la incorporación de rGO en configuraciones de DSSCs puede conducir a mejoras significativas en la eficiencia, con informes que indican mejoras de hasta un 30% en la eficiencia de conversión de energía en comparación con las configuraciones tradicionales (Nikolskaia & Shevaleevskiy, 2017). Las propiedades únicas del rGO permiten una mejor absorción de la luz y menores pérdidas por recombinación, lo que lo convierte en un componente valioso en las celdas solares de próxima generación.

2.3.3 Efectos de sinergia entre el dopaje de Cu y rGO

La combinación de estos materiales presenta un enfoque sinérgico para optimizar el rendimiento de los semiconductores. Las investigaciones sugieren que cuando se utiliza rGO junto con materiales dopados con Cu, se produce una mejora notable tanto en la conductividad eléctrica como en las propiedades ópticas. Algunos estudios comprueban estas mejoras demostrando que las películas semiconductoras con estos materiales presentan características mejoradas de transporte de portadores de carga y mayores capacidades de absorción de luz (Pandey, 2022). Esta configuración mejorada no solo aumenta la eficiencia de las celdas solares, sino que también contribuye a su estabilidad en el tiempo, abordando uno de los desafíos más importantes que enfrentan las tecnologías fotovoltaicas actuales. La figura 4 establece el funcionamiento de estos materiales en la estructura de TiO_2 .

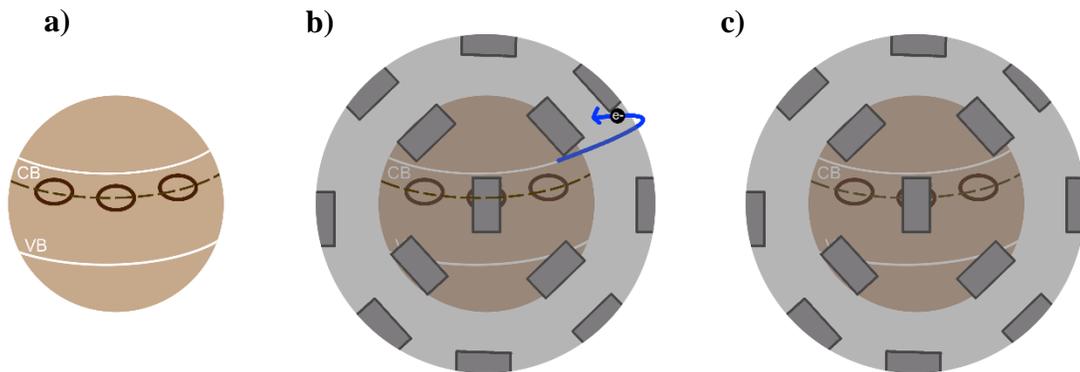


Figura 4. Representación esquemática de sinergia entre $TiO_2:Cu/rGO$
 a) Creación de banda intermedia por dopaje de Cu, b) Decorado de rGO en $TiO_2:Cu$, c) rGO actúa como direccionador de electrones evitando recombinaciones anticipadas

2.4 Estructura de DSSCs

Como se mencionó anteriormente, este tipo de celdas representan un avance significativo en la tecnología fotovoltaica, debido a sus características de rendimiento mejoradas. Comprender la estructura de estas celdas es crucial para optimizar su eficacia y estabilidad (véase la figura 5).

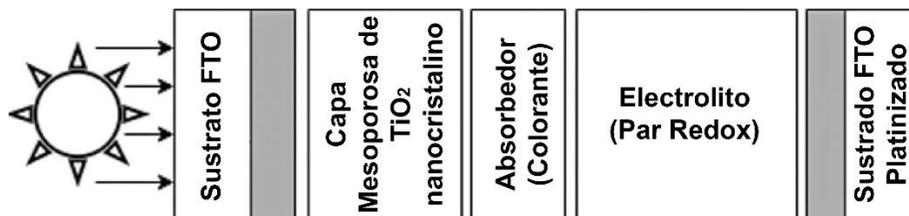


Figura 5. Diagrama esquemático de un dispositivo DSSC
 Modificado de (Nikolskaia & Shevaleevskiy, 2017)

Fotoánodo: Es un componente crítico en las DSSCs, compuesto típicamente de TiO_2 . La estructura cristalina de este influye significativamente en su desempeño como semiconductor en celdas solares. Se ha demostrado que la forma anatasa es particularmente eficaz para la absorción de luz y el movimiento en los transportadores de carga, esto aunado al dopaje de Cu exhibe propiedades fotovoltaicas mejoradas a su versión prístina, obteniendo una mejor captación de luz debido a la disminución de la brecha de energía resultante de la incorporación del ion metálico a la estructura

2 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

cristalina (Patle & Chaudhari, 2016). Además, se ha observado cómo la presencia de iones Cu se puede confirmar con técnicas de caracterización, permitiendo también observar una mejora en la integridad de la estructura del semiconductor (Navas et al., 2012).

Mecanismo de dopaje del Cu: Esto implica la sustitución de iones de titanio en la red cristalina por iones de Cu. Este proceso puede provocar cambios en las propiedades electrónicas del TiO₂, mejorando su conductividad y su actividad fotocatalítica, se ha descubierto que las variaciones en las concentraciones de Cu afectan significativamente el voltaje de circuito abierto y la eficiencia general de las DSSCs (Navas et al., 2012). El dopaje no solo altera la estructura de la banda, sino que también introduce nuevos niveles de energía dentro de la brecha de energía, lo que puede facilitar el transporte de portadores de carga desde el colorante a la banda de conducción del TiO₂.

Decorado de rGO: La integración de rGO con TiO₂ dopado con Cu forma un compuesto que mejora el transporte de los portadores de carga y disminuye las pérdidas por recombinaciones anticipadas en las DSSCs. El rGO actúa como un eficiente conductor de electrones, mejorando la conductividad general del fotoánodo, ya que se ha destacado que la incorporación de rGO en materiales semiconductores conduce a mejoras significativas en el rendimiento fotovoltaico debido a una mayor movilidad de los electrones y a un aumento en el área para la adsorción de colorantes (Esgin et al., 2022). Como se mencionó anteriormente, esta sinergia entre rGO y TiO₂ dopado con Cu resulta benéfica para maximizar la absorción de luz y una mejora en el transporte de portadores de carga.

Colorante: El colorante o sensibilizador desempeña un papel fundamental en la absorción de la luz solar y su conversión en energía eléctrica dentro de las DSSCs. Los colorantes más utilizados incluyen complejos de rutenio, que han demostrado ser eficaces para sensibilizar las superficies de TiO₂. La elección del colorante afecta la eficiencia de la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor. Se ha indicado que el dopado con Cu puede mejorar la adsorción del colorante en TiO₂, mejorando así la absorción de la luz y la eficiencia general de las celdas (Bužančić Milosavljević et al., 2024). La interacción entre las moléculas del colorante y el semiconductor es crucial para optimizar procesos de conversión de energía.

Electrolito: El electrolito facilita el transporte de iones entre el fotoánodo y el contraelectrodo, manteniendo al mismo tiempo el equilibrio de carga dentro de la celda. Normalmente, se utilizan electrolitos líquidos que contienen pares redox como yoduro/triyoduro debido a su alta conductividad y propiedades electroquímicas favorables. El uso del electrolito influye significativamente en la cinética de

transferencia de carga y en el rendimiento mismo de la celda (Nikolskaia & Shevaleevskiy, 2017).

Contraelectrodo: El contraelectrodo completa el circuito eléctrico en las celdas solares al facilitar las reacciones redox durante el funcionamiento de estas. El platino se utiliza como componente de los contraelectrodos debido a su excelente actividad catalítica para la reducción de yoduro/triyoduro (Nikolskaia & Shevaleevskiy, 2017).

Configuraciones y espesores de las capas: La configuración de las capas en este tipo de celdas es vital para la optimización de la absorción de luz y las vías de transporte para portadores de carga dentro de la estructura funcional. Normalmente, se emplea una configuración multicapa en la que cada capa cumple una función distinta, lo que maximiza la eficiencia general (Patle & Chaudhari, 2016). La disposición de estas capas afecta significativamente en el rendimiento, partiendo desde una interfaz bien estructurada entre el fotoánodo y colorante para una transferencia de electrones efectiva.

El espesor de cada capa es fundamental, ya que las capas del semiconductor más gruesas pueden mejorar la captación de luz, pero también pueden aumentar la tasa de recombinación de electrones si no se optimizan adecuadamente. Se ha sugerido que existe un intervalo de valores del espesor óptimo para cada capa, logrando así equilibrar estos factores en competencia de manera efectiva (Navas et al., 2012).

2.5 Mecanismos de funcionamiento

2.5.1 Absorción y excitación fotónica

La absorción fotónica se refiere al proceso por el cual los fotones son absorbidos por un material, lo que lleva a la excitación de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este fenómeno es crucial en diversas aplicaciones, particularmente en celdas fotovoltaicas y sistemas fotocatalíticos. La eficiencia de la absorción fotónica está influenciada por factores como la brecha de energía en el material, el espesor y la morfología de la superficie; los materiales con una brecha de energía más estrecha pueden absorber un espectro más amplio de luz, lo que mejora su rendimiento en aplicaciones de energía solar (Nikolskaia & Shevaleevskiy, 2017).

2.5.2 Inyección de electrones en TiO₂

El TiO₂ se utiliza ampliamente en aplicaciones fotocatalíticas y fotovoltaicas debido a sus favorables propiedades electrónicas. La inyección de electrones en TiO₂ ocurre cuando los electrones excitados de una capa fotoactiva se transfieren a la banda de conducción de TiO₂. Este proceso es esencial para generar portadores de carga que contribuyen a la corriente eléctrica en las celdas solares. La eficiencia de la inyección de electrones está influenciada por las propiedades de la interfaz entre la configuración de la celda, así como por la presencia de defectos que pueden atrapar o recombinar los portadores de carga (Zou et al., 2022).

2.5.3 Transporte de carga a través de rGO

El rGO sirve como un medio de transporte de carga eficaz debido a su alta conductividad eléctrica y gran área. Se ha demostrado que la incorporación de rGO actúa como un centro de separación de portadores, facilitando una transferencia eficiente de electrones desde TiO₂ a sitios reactivos en la superficie de rGO (Pathipati et al., 2020). Este mecanismo de transporte de carga mejorado conduce a un rendimiento mejorado, ya que reduce las pérdidas por recombinación.

2.5.4 Dinámica de recombinación

La dinámica de recombinación es fundamental para determinar la eficiencia de las celdas solares, ya que afecta la vida útil de los portadores de carga fotogenerados. Se ha descubierto que los procesos de atrapamiento de la superficie influyen significativamente en las tasas de recombinación en sistemas basados en TiO₂, esto indica que la optimización de los estados de la superficie puede prolongar la vida útil de los portadores, mejorando así la actividad fotocatalítica y el rendimiento general de la celda solar (Zou et al., 2022). Comprender esta dinámica es crucial para desarrollar estrategias para minimizar las pérdidas por recombinación.

2.5.4.1 Función de los estados defecto del Cu

El dopado con Cu introduce estados defecto dentro de la red cristalina de TiO₂ que pueden influir tanto en la inyección de electrones como en la dinámica de recombinación. Se ha observado cómo estos estados defecto pueden actuar como

trampas para electrones, lo que afecta la eficiencia en función de sus niveles de energía en relación con la banda de conducción, esto sugiere que un control cuidadoso de las concentraciones de Cu puede optimizar estos estados defecto para mejorar la dinámica de los portadores de carga, mejorando así el rendimiento general de las celdas solares (Calixto et al., 2016). Este enfoque proporciona información valiosa sobre las estrategias de diseño de materiales destinados a maximizar la eficiencia de conversión de energía.

2.6 Métricas de rendimiento

Las métricas de rendimiento son esenciales para evaluar la eficiencia de las celdas y módulos fotovoltaicos. Las métricas clave incluyen la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) (véase la figura 6). Estos parámetros ayudan a comprender la eficacia y eficiencia operativa de las celdas solares, lo que permite la optimización en el diseño y el rendimiento (Cubas et al., 2014).

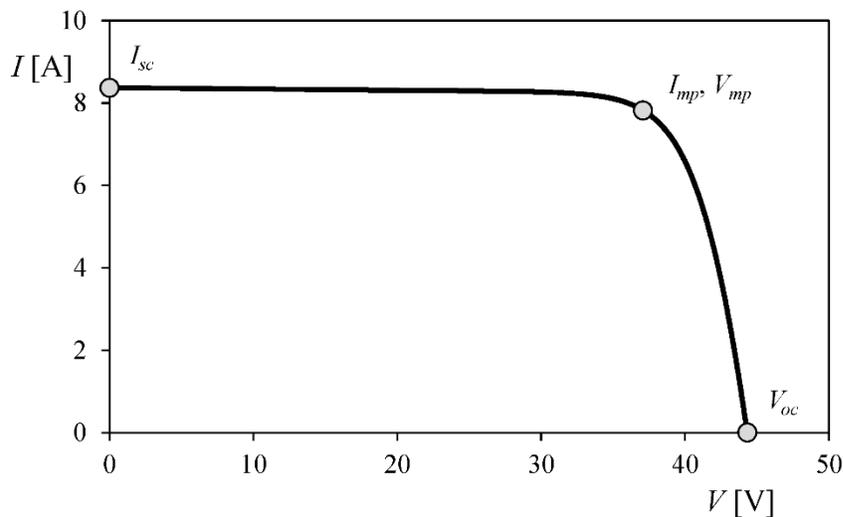


Figura 6. Curva I-V de un panel solar
Obtenido de (Cubas et al., 2014)

2.6.1 Cálculo de la eficiencia

La eficiencia de una celda solar se define como la relación entre la energía eléctrica emitida y la energía solar incidente, expresada en porcentaje. La ecuación para calcular la eficiencia de una celda solar (η) (Green et al., 2018) está dada por:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{in}} = \frac{I_{SC}V_{OC}FF}{P_{in}} \quad Eq. 1$$

donde:

- η es la eficiencia de la celda solar.
- P_{MAX} es la potencia máxima de salida de la celda solar, que normalmente es el producto entre I_{SC} , V_{OC} y FF .
- P_{in} es la potencia incidente de la luz solar, medida en Watts por metro cuadrado (W/m^2). Normalmente, se trata de la irradiancia solar en condiciones de prueba estándar (STC), que es de $1,000 W/m^2$ en condiciones controladas de laboratorio.

2.6.1.1 Densidad de corriente de corto circuito (J_{SC})

Se define como la corriente por unidad de área de una celda solar cuando los terminales de salida están en cortocircuito, lo que da como resultado un voltaje cero. Se ve influenciada principalmente por la intensidad de la luz solar y las propiedades del material de la celda. Los valores más altos indican una mejor absorción de la luz y una mejor eficiencia de conversión. Se ha demostrado que aumentar el área de superficie y optimizar las concentraciones de dopaje puede mejorar significativamente este valor (Green et al., 2018).

2.6.1.2 Voltaje de circuito abierto (V_{OC})

Se refiere al voltaje máximo disponible de una celda solar cuando no está conectada a una carga externa. Este se ve afectado por la temperatura, las propiedades del material y los procesos de recombinación dentro de la celda, por lo que, los valores más altos generalmente se asocian con tasa de recombinación más bajas y materiales de mejor calidad. Se ha observado que la alteración de la estructura cristalina de materiales semiconductores puede mejorar significativamente este valor, mejorando así la eficiencia general de la celda (Green et al., 2018).

2.6.1.3 Factor de llenado (FF)

Se define como la relación entre el punto máximo de potencia (P_{MAX}) y el producto de V_{OC} y J_{SC} . Refleja la calidad de la celda solar, donde mayor sea este valor indica una menor pérdida de voltaje y corriente. Puede verse influenciado por los defectos del material y los procesos de fabricación. Se ha demostrado que optimizar el diseño de la celda y mejorando la calidad del material se puede obtener mejoras significativas aumentando la eficiencia general (Obikoya et al., 2023).

2.7 Validación experimental

Es fundamental en la investigación de celdas solares garantizar que las métricas de rendimiento y los modelos teóricos coincidan con las mediciones reales. Las técnicas de caracterización proporcionan información sobre las propiedades físicas, químicas y estructurales de los materiales de celdas solares, lo que contribuye a una mejor comprensión de su eficiencia y mecanismos de operación. Estas técnicas profundizan en diversos aspectos, como la morfología, la cristalinidad, la composición química y las propiedades ópticas, que influyen directamente en la eficiencia y estabilidad de las celdas solares.

2.7.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis

La espectroscopía de absorción UV-Vis se utiliza para medir la absorbancia de la luz en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Esta técnica es esencial para determinar la brecha de energía óptica de los materiales semiconductores en las celdas solares. Al analizar el espectro de absorción se puede evaluar la eficacia con la que el material convierte la luz en electricidad. Se ha demostrado que la energía de la brecha de energía es crucial para optimizar el rendimiento de celdas solares (Abd-Elnaiem et al., 2023).

La medición de la absorbancia de los materiales se llevó a cabo utilizando el espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Fisher Scientific; Evolution 220), a partir de estos datos se puede obtener los valores de brecha de energía utilizando el método Tauc.

El método de aproximación de Tauc se basa en el análisis del espectro de absorción óptica de un semiconductor. Permite estimar la energía de brecha de energía a través

2 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

de la relación entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón (Makuła et al., 2018). La ecuación fundamental utilizada en este método es la siguiente:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 2}$$

donde:

- h es la constante de Planck.
- ν es la frecuencia del fotón.
- E_g es la energía de brecha de energía.
- B es un factor de proporcionalidad dependiente del material.
- γ es un factor que depende de la naturaleza de la transición electrónica (2 para TiO_2 , debido a que se trata de un semiconductor de brecha de energía indirecta) (Makuła et al., 2018).

2.7.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos-X (XRD) es una técnica que se utiliza para analizar la estructura cristalina de los materiales. Proporciona información sobre la composición de las fases, el tamaño de los cristales y los parámetros en la red. En la investigación de celdas solares, ayuda a evaluar la calidad de las películas delgadas y de materiales, lo que indica su idoneidad para aplicaciones fotovoltaicas; una cristalinidad mejorada a menudo se correlaciona con una mayor eficiencia en las celdas solares (Bhattacharya & Acharya, 2020).

Los patrones XRD de las muestras se determinaron utilizando el difractómetro Bruker D2 Phaser y el tamaño de cristal se determinó a partir de la ecuación de Scherrer, que es una herramienta fundamental en la ciencia de materiales, que relaciona el tamaño de los cristales con el ensanchamiento de los picos de difracción observados en los patrones XRD (Hassanzadeh-Tabrizi, 2023), mediante:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. 3}$$

donde:

- λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X.
- K es la constante de Scherrer.
- β es el valor medio del pico principal (FWHM), obtenido a través del software OriginLab.
- θ es el ángulo de Bragg (grados).

2.7.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona imágenes de alta resolución de la morfología de la superficie de los materiales. En la investigación de celdas solares, se utiliza para analizar la microestructura de películas delgadas e interfaces o en el tamaño y morfología de los materiales utilizados para la construcción de estas, que resultan fundamentales para el transporte de portadores de carga y la absorción de luz. La técnica permite examinar la uniformidad y la calidad de los materiales, así como detectar defectos que pueden afectar en el rendimiento (Huang & Gan, 2024).

La caracterización consistió en tomar imágenes a las muestras de TiO_2 prístino y TiO_2 :%atCu con el equipo SEM JEOL de bajo vacío; JSM 7800F, para poder observar las características morfológicas y superficiales de los materiales.

2.7.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) ofrece información sobre la estructura interna de los materiales a nivel atómico. Es particularmente útil para investigar características a escala nanométrica, límites de grano y estructuras de materiales para celdas solares. Revela información importante sobre la morfología y la cristalinidad de los materiales semiconductores, lo que afecta directamente a sus propiedades electrónicas (Yao et al., 2023).

La caracterización se realizó en muestras de TiO_2 prístino y TiO_2 :%atCu para obtener imágenes con el equipo de la marca FEI Tecnai F30 para analizar las distancias interplanares de estos.

2.7.5 Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

La espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) es una técnica para determinar la composición elemental de los materiales. En celdas solares, se utiliza para analizar el contenido de metal o iones dopaje en semiconductores, garantizando la estequiometría correcta en materiales, este análisis elemental ayuda a optimizar los procesos de síntesis y a mejorar el rendimiento de las celdas solares (Fernández-Sánchez, 2019).

2 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

La caracterización fue llevada a cabo en muestras de TiO_2 prístino y TiO_2 :%atCu mediante el equipo Varian 730-ES para analizar la cantidad de Cu en las muestras.

2.7.6 Análisis de Fisisorción de Nitrógeno

El análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) se utiliza para medir el área específica, y el procesamiento de los datos mediante Software especializado permite determinar la porosidad de materiales. En el contexto de celdas solares, es crucial para caracterizar el área de materiales fotoactivos, que puede afectar en la absorción de luz y el transporte de carga. Una mayor área de superficie a menudo conduce a una mayor eficiencia de captura de luz y a una mayor eficiencia de conversión de energía (Shaji & Zachariah, 2017).

El área BET y las características de porosidad se obtuvieron mediante el equipo Quantachrome Autosorb ASIQ-A, pasando a través de una desgasificación para eliminar agua adsorbida durante el almacenamiento y transporte de las muestras.

2.7.7 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se emplea para analizar enlaces químicos y los grupos funcionales presentes en materiales. En celdas solares, se utiliza para identificación de materiales orgánicos y evaluar la estabilidad de diferentes componentes en diversas condiciones. Ayuda a comprender las interacciones entre distintos materiales, que influye en el rendimiento y longevidad de las celdas solares (Mattsson et al., 2024).

La caracterización fue realizada en el espectrómetro de la marca Agilent Technologies Cary 620 para observar las modificaciones de grupos funcionales.

2.7.8 Caracterización fotoelectroquímica

La caracterización fotoelectroquímica evalúa el desempeño de materiales depositados en un electrodo mediante la influencia de sus propiedades electroquímicas. A través de esta caracterización es posible estudiar el comportamiento de los materiales frente a reacciones electroquímicas, lo que resulta fundamental para comprender su

2 ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEÓRICO

desempeño y optimizar su uso en aplicaciones específicas como celdas solares (Décima et al., 2022).

La técnica de cronoamperometría (CA) implica la aplicación de un potencial constante en un electrodo y la medición de la corriente con el tiempo, así es posible analizar el desempeño de los electrodos al hacer incidir sobre ellos energía luminosa. La fuente de iluminación es la lámpara de Xenon Newport, que cuenta con un espectro de emisión similar al espectro solar; el potenciostato utilizado es un SP-150 Biologic; y los electrodos utilizados fueron: 1) electrodo de Calomel saturado (SCE), como electrodo de referencia (RE), 2) electrodo de malla de platino como contraelectrodo (CE) y 3) los fotoánodos con material TiO_2 prístino y TiO_2 :%atCu (WE). Las pruebas se realizaron en una celda electrolítica con ventana de cuarzo y con un electrolito de sulfato de sodio (Na_2SO_4) a 0.5 M y ácido clorhídrico (HCl) a 0.25 M.

3

Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental que se utilizó para la preparación de TiO_2 prístino y dopado con Cu, mediante síntesis sol-gel/solvotermal, así como los reactivos y equipos que se utilizaron para realizar este trabajo. A continuación, se presenta un esquema general del procedimiento:

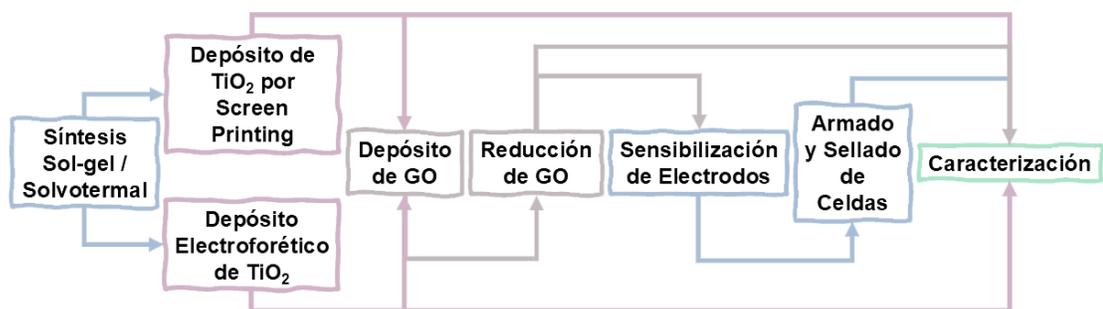


Figura 7. Esquema de procedimiento general

3.1 Síntesis de materiales

Se sintetizaron 4 tipos de materiales de TiO₂ por el método sol-gel/solvotermal, los cuales se modificaron con Cu. El sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄·5H₂O) se usó como fuente de iones metálicos (Cu²⁺). Los materiales sintetizados se nombraron TiO₂ prístino y TiO₂:at%Cu. Los valores que corresponden a at% son: 0.1, 0.5 y 1.0 at%.

3.1.1 Cálculo de la cantidad de dopaje

Principalmente, se estableció la cantidad de átomos de titanio presentes en el precursor (isopropóxido de titanio) utilizados en la síntesis sol-gel, teniendo en cuenta la masa utilizada, la pureza del reactivo y la cantidad porcentual del titanio en este. Obteniendo la cantidad de átomos titanio contenidos en el volumen utilizado, se realiza la equivalencia de átomos del material dopante mediante:

$$\text{Porcentaje de dopaje [\%]} = \frac{\text{átomos de dopante}}{\text{átomos de material prístino}} (100) \quad \text{Eq. 4}$$

Así, con los porcentajes establecidos, se obtuvieron los átomos necesarios para lograr el porcentaje de dopaje del material dopante, con los que se obtuvieron las masas de material a añadir en la síntesis, considerando nuevamente el porcentaje de ion dopante en el precursor de este y la pureza del reactivo (se profundiza en Apéndice A), obteniendo:

Tabla 1. Masas calculadas para dopaje de TiO₂

Porcentaje de dopaje en TiO ₂ [at%]	Masa de CuSO ₄ ·5H ₂ O a utilizar [mg]
0.1	51.1
0.5	255.4
1.0	510.8

3.1.2 Síntesis sol-gel

Para llevar a cabo la síntesis de cada uno de los materiales se usaron 100 mL de solución con una concentración del 20% V/V de isopropóxido de titanio (IV) (TTIP) (por cada 20.73 mL de TTIP existen 5.29 g de TiO₂), los materiales se impurificaron

3 METODOLOGÍA

con iones de Cu^{2+} con las cantidades de dopaje descritos en la sección anterior. En la síntesis por sol-gel se emplearon los siguientes reactivos:

Tabla 2. Reactivos utilizados para síntesis $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Cu}$ por el método de sol-gel

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	VOLUMEN [mL]	FUNCIÓN
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	JT Baker	74.4	Solvente
Agua desionizada	H_2O	/	1.9	Agente oxidante
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	JT Baker	3	Catalizador
Sulfato de cobre pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	JT Baker	Tabla 1.	Agente dopante
Isopropóxido de titanio (IV)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Sigma-Aldrich	20.7	Precursor de TiO_2

La metodología de síntesis se basa principalmente en dos soluciones. La primera se inicia con la disolución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en H_2O , mientras se mantenía en agitación durante 10 min. La segunda solución está conformada por H_2SO_4 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, que se mantiene en agitación por 15 min. Finalmente, las dos soluciones se mezclan y se mantiene en agitación durante 5 min.

En un matraz balón fondo plano se agregó TTIP, manteniendo en agitación constante. La mezcla de soluciones fue añadida mediante un embudo de adición al matraz a razón de 1 gota cada 4 segundos hasta que se añada en su totalidad. Mientras la agitación se mantiene, se deja envejecer la solución durante 24 h, como se observa en la figura 7. Para el TiO_2 prístino, se sigue la misma metodología, pero utilizando solo solución sin las sales de Cu.

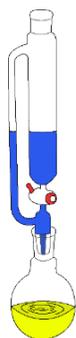


Figura 8. Esquema de preparación de solución precursora por método sol-gel

3.1.3 Tratamiento solvotermal

Las soluciones obtenidas de la síntesis sol-gel, se sometieron a un tratamiento térmico. En este tratamiento se empleó una autoclave o bomba de digestión con las siguientes características: 200 mL de capacidad, estabilidad hasta 220 °C y presiones de hasta 5 MPa. La autoclave incluye un recipiente de teflón donde se deposita la solución para su posterior tratamiento (véase la figura 9). El tratamiento solvotermal (denominado así por contenerse en un solvente mientras se realiza una rampa de temperatura) se realizó a una temperatura de 150 °C durante 2 h por cada muestra. Después de este tratamiento se obtiene el material precipitado prístino y modificado con iones de Cu.

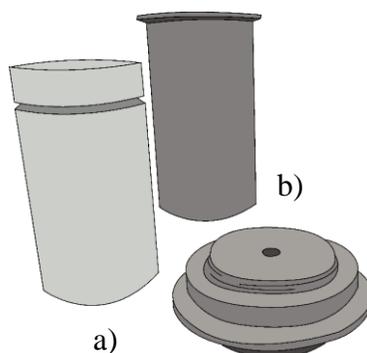


Figura 9. Esquema de a) recipiente de teflón y b) autoclave

3.1.4 Lavado y secado de materiales

Una vez terminado el tratamiento solvotermal, el material se extrae del envase de teflón y se reserva en viales de centrifugado, donde añadiendo de 15 a 20 mL de C_2H_5OH se realiza un lavado del material para retirar residuos del solvente, catalizador y otras impurezas resultantes de la síntesis. Mediante centrifugación, se realiza la separación de las fases a 4,000 rpm durante 20 min, 3 veces o hasta que el líquido separado el material precipitado presente poca turbiedad. Obteniendo todos los materiales lavados (prístino y dopado con Cu), estos son sometidos a un tratamiento térmico para volatilizar los solventes y remanentes de los reactivos utilizados durante la síntesis, a una temperatura de 150 °C durante 1 h a una rampa de 5 °C/min. Una vez secados los materiales, fueron triturados mediante mortero para obtener polvos finos y homogéneos (véase la figura 10). Finalmente, los materiales fueron calcinados a una temperatura de 450 °C durante 1 h a una rampa de 5 °C/min.

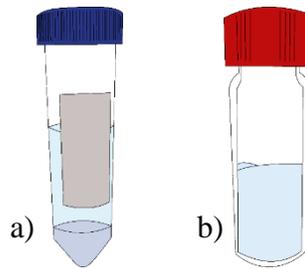


Figura 10. Esquema de a) vial con material lavado y b) polvo obtenido de tratamiento térmico

3.2 Construcción de Electroodos

3.2.1 Sustratos

Los sustratos utilizados fueron vidrio conductor con películas delgadas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) de la marca SOLARONIX de 7Ω , con unas dimensiones de 2 cm x 3 cm para los electrodos de trabajo de las técnicas fotoelectroquímicas y de 2 cm x 2 cm para la construcción de las celdas (como se observa en la figura 11). Estos son lavados mediante ultrasonido durante 10 min con distintos solventes: H_2O , acetona (C_3H_6O) y C_2H_5OH antes de ser usados. Previamente a estos lavados, algunos vidrios fueron perforados para funcionar como contraelectrodos en las DSSCs. Después de los lavados, los vidrios fueron sometidos a un tratamiento térmico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para volatilizar los solventes utilizados.

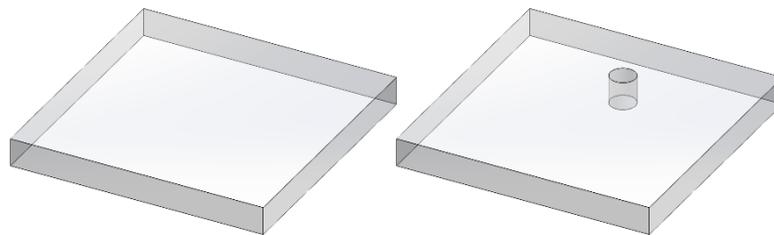


Figura 11. Esquema de vidrio conductores para celdas solares

3.2.2 Depósito por screen printing

Para evaluar la factibilidad técnica de la deposición electroforética, esta se debe comparar con la técnica convencional de producción de películas de TiO_2 , screen

3 METODOLOGÍA

printing. Para ello se prepararon DSSCs, con películas de TiO₂ depositado por screen printing y otras por el método de deposición electroforética, a continuación, se describe este procedimiento.

3.2.2.1 Preparación de pasta

Se realizó una pasta con los materiales obtenidos para poder ser depositado de manera homogénea y generar una película porosa. Para preparar esta solución se necesitan dos soluciones:

Tabla 3. Reactivos utilizados para pasta de TiO₂

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	MASA/VOLUMEN
SOLUCIÓN A			
Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	Sigma-Aldrich	4 g
Polvo sintetizado	TiO ₂ , TiO ₂ :%atCu	/	0.8 g
Etanol absoluto	C ₂ H ₅ OH	JT Baker	4 mL
SOLUCIÓN B			
Etanol absoluto	C ₂ H ₅ OH	JT Baker	4 mL
Acetona	C ₃ H ₆ O	Jalmek	2 mL
Etil-celulosa	/	Sigma-Aldrich	0.15 g

La solución A se sometió en agitación durante 1 h para evitar aglomeraciones y formación de grumos por los compuestos sólidos. La solución B se mantuvo reservada durante 1 día para que la etil-celulosa pudiera ser disuelta en los solventes y se colocó en ultrasonido durante 20 min para homogenizar la solución. Ambas soluciones fueron mezcladas y se sometieron a ultrasonido durante 30 min para homogenizar la mezcla.

3.2.2.2 Extracción de solventes

Posteriormente, la mezcla se sometió a una volatilización de los solventes (como se observa en la figura 12) utilizando evaporador rotativo de la marca IKA modelo RV 10 basic. Así, se obtuvo la pasta con consistencia y dispersabilidad deseadas.

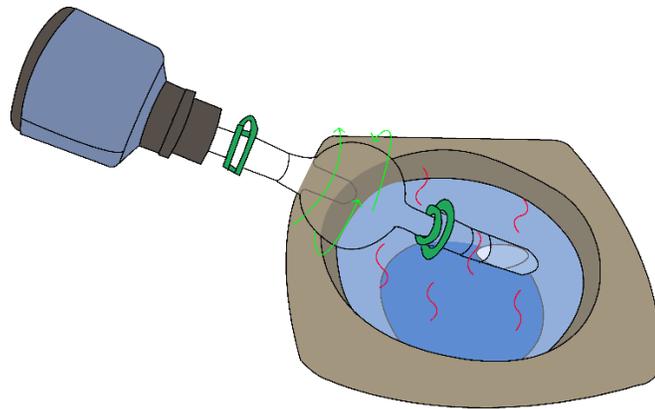


Figura 12. Esquema de evaporador rotativo para pasta

3.2.2.3 Depósito de películas por screen printing

Para depositar las películas porosas de los materiales, se emplea la técnica de screen printing (véase la figura 13) que utiliza una malla de 90 hilos por pulgada, la cual tiene un área de depósito para que la pasta se deposite homogéneamente en los sustratos generando películas de 0.5 cm x 0.5 cm. Se hicieron 10 depósitos por cada sustrato y entre cada depósito se calentó el sustrato en una parrilla eléctrica a 80 °C durante unos 30 s aproximadamente para obtener una película con grosor considerable.

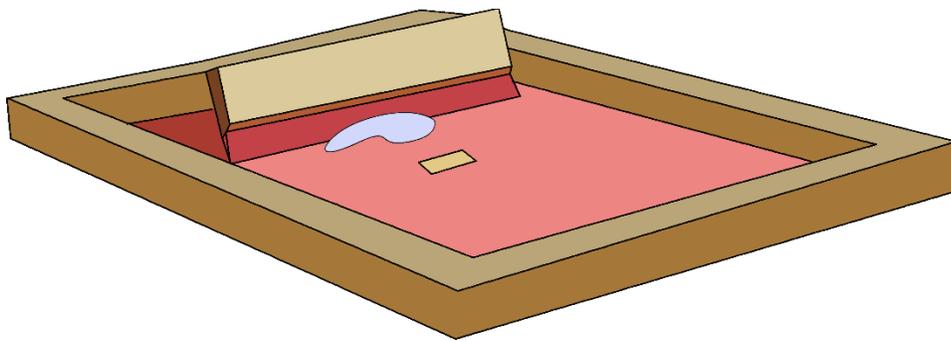


Figura 13. Esquema de técnica de depósito screen printing

3.2.3 Deposición Electroforética

Uno de los principales focos de investigación en el presente documento es la incorporación de una nueva técnica de depósito, que implica el no usar o disminuir la cantidad de reactivos para el depósito de películas semiconductoras. Para el depósito de estas películas se preparó una solución de 5 mg/mL del polvo obtenido en alcohol

3 METODOLOGÍA

isopropílico (Karal), se agitó durante 1 h y posteriormente se puso en homogenizador de ultrasonido durante 10 min.

La configuración de la celda electrolítica para el depósito de TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Cu}$ fue: vidrio FTO en ánodo (carga positiva), placa de acero inoxidable de 2 cm x 2 cm en cátodo (carga negativa) y la solución preparada como electrolito, como se observa en la figura 14.

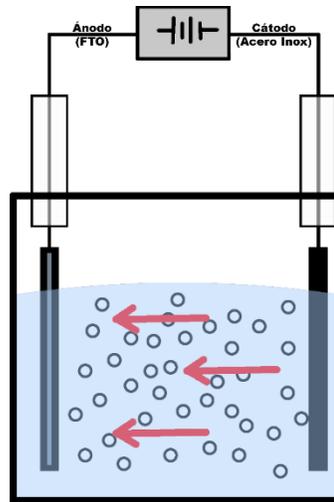


Figura 14. Representación esquemática de configuración para deposición electroforética de TiO_2

La deposición electroforética se realizó una sola vez por sustrato FTO aplicando un voltaje de 25 V durante 10 min, donde se generó una película de 0.5 cm x 0.5 cm, la cual se delimitó por una máscara de cinta Kapton (parámetros obtenidos de análisis preliminares en Apéndice B). Esto se observa en la figura 15.

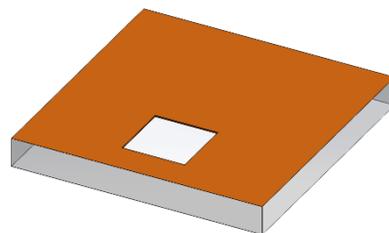


Figura 15. Esquema de vidrio FTO con máscara de Kapton para delimitar área

3.2.4 Tratamiento térmico

Después de haber obtenido los sustratos con TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Cu}$ (por la técnica de screen printing o deposición electroforética), estos deben ser sometidos a un tratamiento térmico para la volatilización de los reactivos utilizados en el depósito de las películas semiconductoras y para generar las fases cristalina deseadas, para ello se llevaron a cabo tratamientos térmicos a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a una rampa de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La película delimitada se observa en la figura 16.

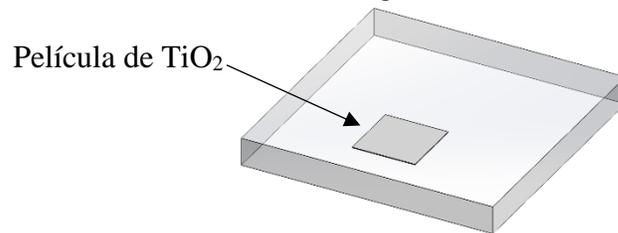


Figura 16. Esquema de electrodo de trabajo para celdas y caracterización

3.3 Incorporación de GO/rGO

Se procedió a la incorporación del rGO en los fotoánodos preparados, lo cual consistió en dos pasos: 1) depósito de GO en las películas anteriormente obtenidas y 2) reducción del mismo para obtener un decorado de rGO.

3.3.1 Depósito de GO por EPD

Para realizar el depósito, se empleó una solución acuosa de GO (Graphene Supermarket) a 0.01 mg/mL y pH de 7, utilizando la deposición electroforética con la misma configuración de la sección 3.2.3, realizando un solo depósito por cada sustrato a 25 V durante 30 min y aplicando la máscara de Kapton, para obtener el decorado de GO.

3.3.2 Reducción de GO por EPR

Al obtener los depósitos de GO, se procede a la reducción de este para finalizar los electrodos de trabajo. Utilizando la misma solución del depósito de GO, aplicando el

3 METODOLOGÍA

mismo voltaje y variando el tiempo de reducción (5, 10, 20, 45 min); la configuración de la celda electrolítica fue: vidrio FTO en cátodo, placa de acero inoxidable en ánodo y solución acuosa de GO como electrolito (véase la figura 17).

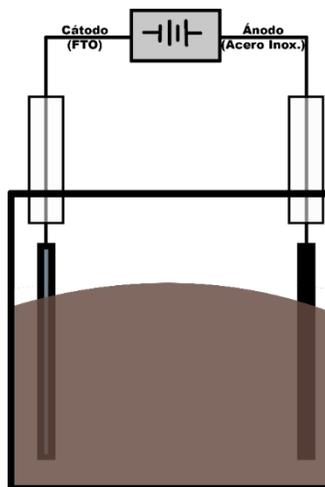


Figura 17. Representación esquemática de configuración para reducción electroforética de GO

3.3.3 Secado de electrodos

Una vez obtenido el decorado de rGO en los electrodos de trabajo, se realiza un tratamiento térmico para la evaporación de agua presente en la solución de GO, terminando así con la construcción de electrodos para la construcción de celdas solares y la caracterización por FTIR y técnicas fotoelectroquímicas.

3.4 Sensibilización de Electrodos

Como se mencionó anteriormente, el papel del colorante resulta crucial en el funcionamiento de las celdas solares. En este trabajo se utilizó una solución de colorante de base rutenio N749 de SOLARONIX (620-1H3TBA, color verde oscuro) en una concentración de 0.5 mM en etanol absoluto (JT Baker), depositando las películas en la solución durante 24 h (véase la figura 18). Después, son lavados con etanol absoluto para remover las trazas de colorante y obtener los electrodos sensibilizados.

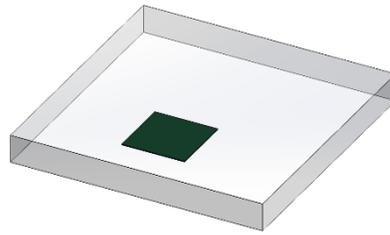


Figura 18. Esquema de electrodo de trabajo sensibilizado

3.5 Construcción de contraelectrodos

Para la construcción de los electrodos que formaran parte de la estructura de la celda, se utilizan los vidrios FTO antes obtenidos que tenían perforaciones. Se utiliza una pasta basada en platino de SOLARONIX (Platisol T/SP), utilizando la técnica descrita en la sección 3.2.2.3 y realizando 4 capas por sustrato. Posteriormente, se trataron térmicamente durante 1h a 450 °C a una rampa de 5 °C/min. En la figura 19 se observa esta película semitransparente.

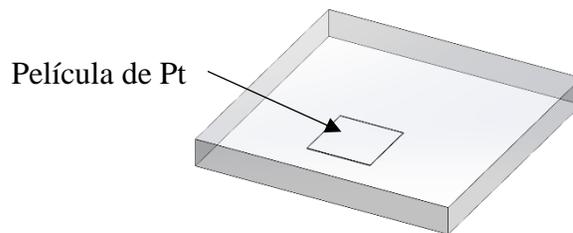


Figura 19. Esquema de contraelectrodo con película de platino

3.6 Ensamblado de celdas solares

Para el ensamblado de las DSSCs, se hizo uso del termoplástico de SOLARONIX (Meltonix 1162-60, 45 μm) y el electrolito del par I^-/I_3^- de SOLARONIX (Iodolyte HI-30). Este proceso se comprende en 2 pasos generales.

3.6.1 Unión de los electrodos

La primera parte comprende la unión del electrodo y el contraelectrodo, utilizando el termoplástico para sellarla de manera parcial. Esto se realizó uniendo los electrodos con el termoplástico entre ellos con binderclips y sometiéndolo a un tratamiento térmico a 130 °C durante 90 s como se observa en la figura 20. Adicionalmente se puede adicionar Amosil 4 de SOLARONIX en las orillas de los sustratos para asegurar un mejor sellado.

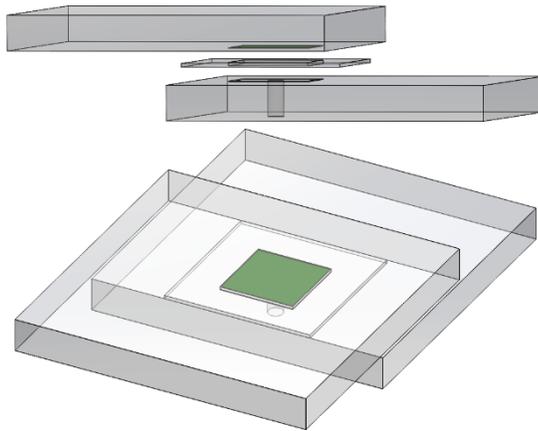


Figura 20. Esquema de unión de electrodos con termoplástico

3.6.2 Inyección de Electrolito

Teniendo la celda casi sellada, se procede en la inyección del electrolito de par I^-/I^3 , lo que activaría el funcionamiento de la celda solar, como se observa en la figura 21. Este se inyecta en el orificio del contraelectrodo y se sella con el termoplástico junto con una fracción de vidrio portaobjetos caliente. Finalmente, en los terminales de la celda se utiliza plata coloidal (TED PELLA) para facilitar la conexión de las mismas terminales y ya pueden ser evaluadas.

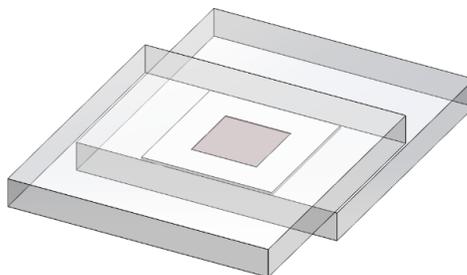


Figura 21. Esquema de DSSC ensamblada prototipo

3 METODOLOGÍA

El trazado de las curvas J-V de las DSSCs construidas se realizó con el simulador solar de la marca Sciencetech SciSun-300 clase AAA acoplado al medidor de fuente Keithley 2401.

4

Resultados

Dentro del capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Cu}$. La caracterización que se realizó a los materiales fue SEM, UV-Vis, XRD, ICP-OES, TEM, determinación de área BET y análisis de tamaño de partículas; y a los electrodos fue FTIR y técnicas fotoelectroquímicas. En la extensión de este capítulo se mostrarán e interpretarán los resultados obtenidos permitiendo obtener las características propias de los materiales como morfología, fase cristalina, área, absorbancia, entre otras. Después de la caracterización de los materiales, los parámetros eléctricos que se midieron para determinar la eficiencia de las DSSCs fueron J_{sc} , V_{oc} , FF y curva J-V.

4.1 Microscopía electrónica de barrido

En esta sección se muestran las imágenes de SEM de las muestras de $\text{TiO}_2:\text{at}\% \text{Cu}$ y TiO_2 prístino (figura 22), las imágenes que se muestran se realizaron para la

4 RESULTADOS

determinación de tamaño promedio de partícula (tabla 4), utilizando el software ImageJ. Los materiales muestran una morfología irregular, pero con una evidente alta porosidad y un tamaño de partícula promedio de 1.4 a 2.6 μm . Las imágenes SEM de TiO_2 :%atCu muestran una reducción de tamaño en comparación a la muestra de TiO_2 prístino, que puede deberse a varios factores: (Alvarado-de la Vega et al., 2021) describe que esto se debe a que los iones de Cu funcionan como promotores o inhibidores en la nucleación de las partículas de TiO_2 durante la síntesis, lo que resulta en una disminución del tamaño de las partículas; (Sawicka-Chudy et al., 2020) menciona que la adsorción de estos iones puede provocar un cambio en la energía de superficie, que afecta directamente en la dinámica de aglomeración, que se podría traducir en la reducción del tamaño efectivo de las partículas.

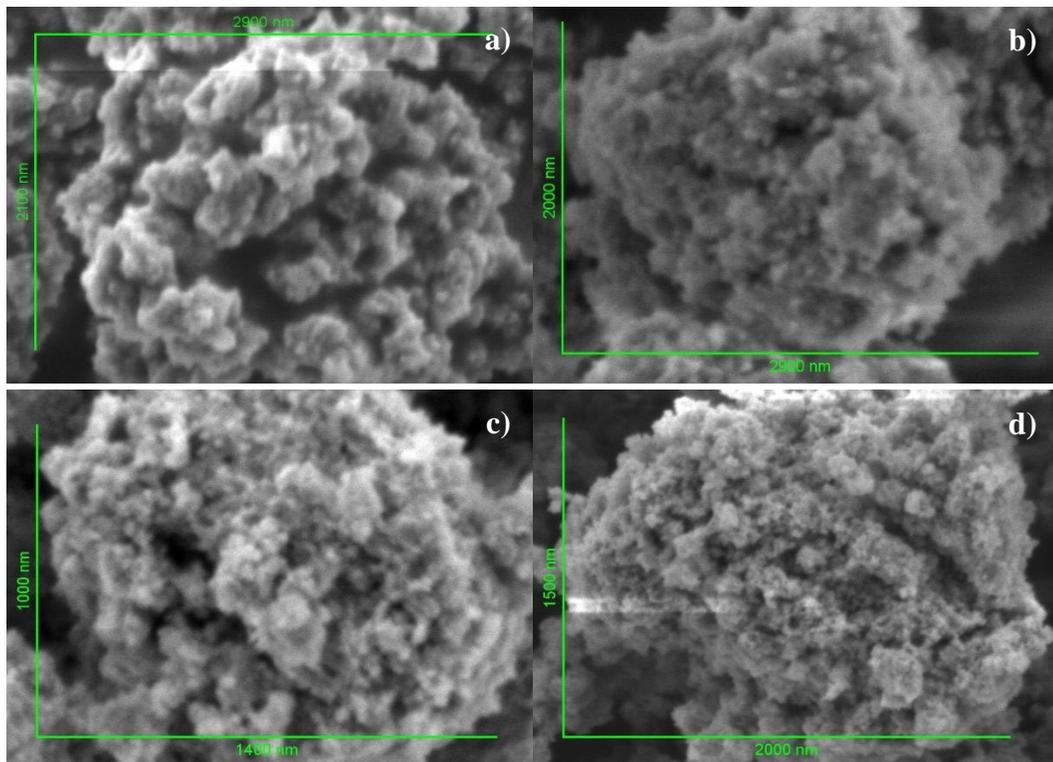


Figura 22. Imágenes SEM de partículas de TiO_2 :%atCu
a) TiO_2 prístino, b) TiO_2 :0.1%Cu, c) TiO_2 :0.5%Cu, d) TiO_2 :1.0%Cu

4 RESULTADOS

Tabla 4. Resultados obtenidos de tamaño de partículas por imágenes SEM

MUESTRA	DIÁMETRO PROMEDIO [μm]	DESVIACIÓN ESTÁNDAR [μm]	MIN [μm]	MAX [μm]
TiO ₂ prístino	2.590	0.139	2.353	2.814
TiO ₂ :0.1%Cu	2.288	0.262	1.979	2.661
TiO ₂ :0.5%Cu	1.441	0.147	1.204	1.594
TiO ₂ :1.0%Cu	1.884	0.196	1.625	2.167

4.2 Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado

Mediante esta técnica cuantitativa es posible tener una aproximación bastante fiable de la composición elemental de las muestras que se evalúan, siendo este el caso de la cantidad de Cu en las muestras de TiO₂:%atCu. Se puede observar en la tabla 5 cómo la cantidad de dopaje %atCu es bastante aproximada a la descrita de forma teórica. Esto fácilmente puede ser explicado al error inerte humano, margen de error en instrumental de laboratorio, etc. (Michalak et al., 2018) obtuvo valores de error bastante cercanos en iones metálicos. Se incluyó la muestra de TiO₂ prístino como muestra testigo en el análisis ICP-OES.

Tabla 5. Resultados obtenidos de análisis ICP-OES en muestras de TiO₂:%atCu

MUESTRA	CONCENTRACIÓN OBTENIDA POR ICP-OES
TiO ₂ prístino	0 %
TiO ₂ :0.1%Cu	0.14 %
TiO ₂ :0.5%Cu	0.69 %
TiO ₂ :1.0%Cu	1.32 %

4.3 Espectroscopía de absorción UV-Vis

Con los resultados de espectroscopía se obtienen los espectros de absorción de las muestras de TiO₂:%atCu y un valor aproximado de la brecha de energía, utilizando la función Kubelka-Munk. Se muestran los espectros de absorción en la figura 23, donde se observa que en la región de luz visible, la muestra de TiO₂:0.5%Cu es superior y

4 RESULTADOS

todas las muestras de TiO_2 :%atCu superan en esta región a la muestra de TiO_2 prístino, por lo que el funcionamiento del dopaje es comprobado con este comportamiento. Las brechas de energía (figura 24, tabla 6) presentan un comportamiento similar, teniendo un intervalo de 2.99 eV a 3.31 eV, donde las muestras de TiO_2 :%atCu presentan una disminución de la brecha de energía en comparación de TiO_2 prístino, destacando la muestra de TiO_2 :0.5%Cu que presentó la brecha de energía más baja.

La muestra de TiO_2 :1.0%Cu a pesar de presentar una disminución a comparación de TiO_2 prístino, aumenta con respecto a las muestras anteriores. Esto se puede deber a distintos factores: a medida que aumenta la concentración de dopaje, pueden formarse estados defectuosos adicionales dentro del intervalo de banda, los cuales pueden actuar como centros de recombinación para electrones y huecos, lo que puede afectar negativamente a la eficiencia fotocatalítica a pesar de tener un intervalo de banda menor; y más allá de una concentración óptima, mayores concentraciones pueden provocar agrupamiento de átomos dopantes o efectos de saturación donde los dopantes adicionales no contribuyen de manera efectiva a la modificación de la brecha de energía, además de que pueden obstaculizar las propiedades electrónicas deseadas al crear estados de defecto más grandes o alterar negativamente la estructura cristalina (Kanoun et al., 2024).

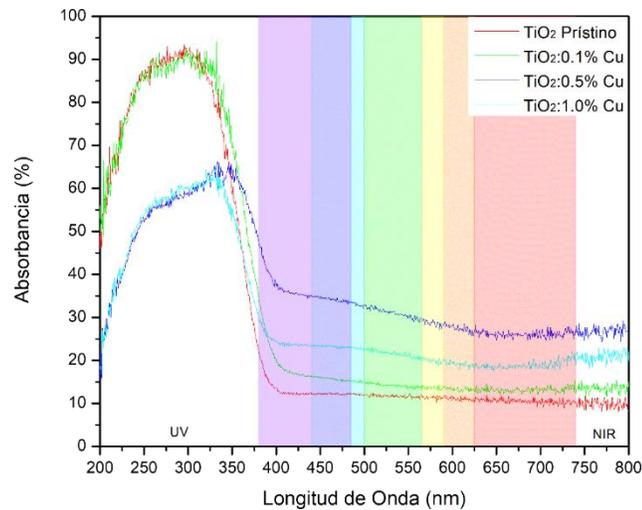


Figura 23. Espectros de absorción UV-Vis de muestras de TiO_2 :%atCu

4 RESULTADOS

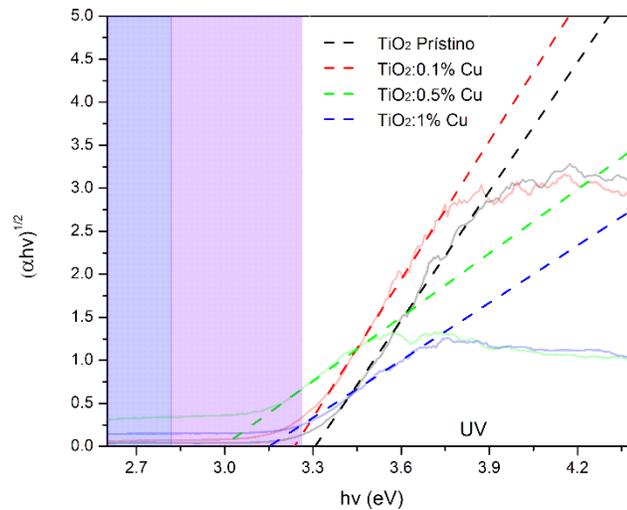


Figura 24. Aproximación de brecha de energía por método Tauc de TiO_2 :%atCu

Tabla 6. Resultados obtenidos de brecha energía por método Tauc de TiO_2 :%atCu

MUESTRA	BRECHA DE ENERGÍA [eV]
TiO₂ prístino	3.31
TiO₂:0.1%Cu	3.24
TiO₂:0.5%Cu	2.99
TiO₂:1.0%Cu	3.15

4.4 Difracción de rayos X

Se presentan los patrones de difracción de las muestras comparándolos con los reportados en la carta cristalográfica de TiO_2 (JCPDS 21-1272), se puede asegurar que se obtiene TiO_2 únicamente en su fase cristalina anatasa, presentando sus picos principales (101), (004) y (200), esto se asegura porque comparando con la carta cristalográfica del rutilo (JCPDS 75-1537) no se encontraron coincidencias. Este análisis se realizó usando los softwares Match! y QualX. Por otro lado, no parece encontrarse fases para Cu metálico (JCPDS 04-0836) u óxido de cobre (CuO) (JCPDS 41-0254), ya que (Sokoidanto et al., 2020) explicaron que las fases secundarias llegan a aparecer en concentraciones superiores, excediendo el 6%atCu de dopaje, por ejemplo, donde se observa un pico de difracción que se presume es de CuO , atribuido a que se excede el límite de dispersión de Cu. En el trabajo de (Prajapat et al., 2024) se resaltó que la ausencia de estos picos de dopaje se debe a que los iones de Cu^{2+} se integran eficazmente en los sitios primarios de la estructura de TiO_2 , además que por la ausencia de otras fases cristalinas como el rutilo y la brookita, la inclusión de este

4 RESULTADOS

ion en la red cristalina no genera alteraciones de la fase. Otros picos secundarios fueron observados en 28.75° y 33.45° , pero no se encontraron coincidencias con ningún compuesto que pudiera salir resultante de alguno de los reactivos utilizados en la síntesis (véase la figura 25).

Se obtuvieron los tamaños de cristales de los materiales sintetizados mediante la ecuación de Scherrer, obteniendo valores desde 8.49 nm hasta 11.23 nm; además se obtuvieron aproximaciones de los parámetros de red de los materiales (véase la tabla 7). En el trabajo de (Prajapat et al., 2024) se obtuvieron valores similares en tamaños de cristal, observando que la concentración de Cu afecta directamente en las dimensiones de cristales, aunque no de manera significativa y explicaron que la introducción de Cu en la red cristalina da como resulta la ocupación de sitios específicos, lo que causa alteraciones en los radios iónicos de las redes de los iones Cu y Ti, ya que la presencia de Cu altera el crecimiento de las partículas, comprobando así que los iones Cu se incorporen con éxito a la matriz de TiO_2 , pudiendo observarse también en los cambios en los parámetros de red.

Por otro lado, también se obtuvieron los valores de micro deformación de los materiales, para obtener información sobre la red cristalina y su estabilidad estructural, los cuales se ven disminuidos en comparación a TiO_2 prístino, observando el valor mínimo en $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$. La disminución en el valor de micro deformación se puede explicar por diversos factores: (Boontan et al., 2023; Mei et al., 2024) mencionan que la introducción de dopaje puede crear una distribución más uniforme de la tensión dentro de la red, disminuyendo eficazmente la deformación, la cual surge de defectos y dislocaciones de la estructura; también concluyen que la presencia de dopantes puede influir en los mecanismos de nucleación y crecimiento durante la síntesis, promoviendo una nucleación más uniforme y controlando el crecimiento de las partículas, contribuyendo a la síntesis de materiales más homogéneos con menos defectos lo que reduce la micro deformación y permite el aumento de los parámetros de red debido a las estructuras cristalinas expandidas; (Rodriguez-Mena et al., 2024) comentan que el dopaje puede estabilizar fases cristalinas de TiO_2 , que a su vez se relaciona con la disminución de la micro deformación, ya que una fase estable suele tener menos defectos y dislocaciones.

4 RESULTADOS

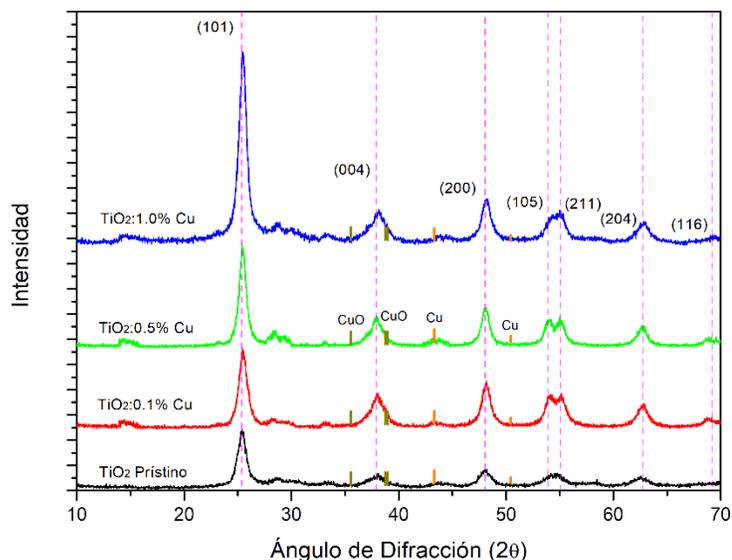


Figura 25. Difractómetros de muestras de TiO_2 :%atCu

Tabla 7. Resultados de tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos de las muestras

MUESTRA	TAMAÑO DE CRISTAL [NM]	PARÁMETROS DE RED [Å]		MICRO DEFORMACIÓN [$\text{E} \times 10^{-3}$]
		a=b	c	
TiO ₂ prístino	9.49	3.774	9.454	1.892
TiO ₂ :0.1%Cu	8.49	3.778	9.477	1.722
TiO ₂ :0.5%Cu	10.54	3.782	9.482	1.566
TiO ₂ :1.0%Cu	11.23	3.776	9.440	1.709

4.5 Análisis de Fisorción de Nitrógeno

El análisis de las isotermas de adsorción mediante la ecuación BET se realizó para obtener información sobre la porosidad de las muestras de TiO_2 :%atCu, como el área específica, el tamaño de poro y volumen de poro, parámetros que (Zouhri et al., 2022) ha descrito de gran interés en el rendimiento de celdas solares, debido a que la porosidad tiene influencia en la eficiencia exérgica. El área específica se encuentra en un rango de $88.72 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta $234.82 \text{ m}^2/\text{g}$ (véase la tabla 8), esto aparentemente en incremento con la incorporación del dopaje con excepción de TiO_2 :1.0% Cu, donde se obtuvo el valor más pequeño, esto influenciado por lo mencionado en la sección 4.1, ya que los iones metálicos inhiben el crecimiento de las partículas, lo que provoca que cierta cantidad de iones Cu provoque alteraciones estructurales en la red cristalina. Por otro lado, el área específica más grande se obtuvo en la concentración de TiO_2 :0.5%Cu, a comparación de TiO_2 prístino y TiO_2 :0.1%Cu, además de que el volumen y el

4 RESULTADOS

diámetro de poro tienen una relación inversamente proporcional, donde $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}$ presenta los poros más pequeños. (Cheng et al., 2019) describe que las áreas específicas más grandes permiten una absorción de la luz más efectiva, logrando una mayor interacción y mejorando la eficiencia en proceso de conversión de energía; también ayudan a reducir las tasa de recombinación de pares electrón-hueco generados, permitiendo una separación y transporte de carga más efectivos; y su estabilidad mecánica se ve mejorada, reduciendo la probabilidad de colapso de la estructura, logrando a su vez mantener el rendimiento a largo plazo. (Cui et al., 2021) menciona que los poros más pequeños contribuyen al crecimiento del área específica, mejorando la capacidad del material de interactuar y reaccionar, lo que permite que mayor incidencia de luz solar pueda ser aprovechada. Observando los resultados obtenidos en la sección 4.1, donde el tamaño de partículas se ve disminuido con la inclusión del dopaje, se pueden relacionar algunos factores para explicar el aumento en el área superficial: (Csicsák et al., 2023) menciona que el dopaje puede alterar los patrones normales de crecimiento durante la síntesis, disminuyendo el tamaño de partículas y modificando la estructura de la red cristalina, lo que conduce a un aumento del área específica.

Tabla 8. Resultado de análisis de fisisorción en muestras de $\text{TiO}_2:\% \text{atCu}$

MUESTRA	ÁREA ESPECÍFICA [m ² /g]	VOLUMEN DE PORO [cc/g]	DIÁMETRO DE PORO [nm]
TiO₂ prístino	122.75	0.615	20.02
TiO₂:0.1%Cu	161.36	0.514	12.76
TiO₂:0.5%Cu	234.82	0.489	8.26
TiO₂:1.0%Cu	88.72	0.373	16.82

A partir de estos resultados y los obtenidos en las secciones anteriores, se decidió construir los fotoánodos y electrodos con las muestras de TiO_2 prístino (principalmente como punto de comparación para la inclusión de dopaje) y $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}$ debido a las características que mostró en comparación a las demás concentraciones.

4.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Mediante esta técnica, se puede determinar la presencia de grupos funcionales presentes en los fotoánodos construidos, específicamente después de la reducción del

4 RESULTADOS

GO, asociado con la remoción de grupos funcionales oxigenados. La reducción de GO aproxima sus propiedades aislantes a las del grafeno, que se comporta como un semiconductor-conductor. En los espectros se aprecian las bandas características de GO, además de algunas asociadas a TiO_2 , y su posible interacción con el material carbonoso, como se observa en la figura 26. La banda a $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a los grupos funcionales de Ti-O-Ti y Ti-O-C que comprueban la unión entre los dos materiales, siendo los materiales de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-20 \text{ min}$ y $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{GO}$ que presentan una disminución en la intensidad de la banda; la segunda banda localizada a $\sim 1,080 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al grupo funcional alcoxi (C-O-C) donde se obtuvo una disminución de intensidad en las muestras de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-5 \text{ min}$ y $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-20 \text{ min}$, la tercera banda a $\sim 1,440 \text{ cm}^{-1}$ valida la presencia del grupo funcional carboxilo (C-OH) con una menor intensidad en las muestras $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-20 \text{ min}$ y $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-10 \text{ min}$; la cuarta banda de interés se observó a $\sim 1,600 \text{ cm}^{-1}$, que comprende el grupo funcional alqueno (C=C) con menor intensidad en las muestras nuevamente de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-20 \text{ min}$ y $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-10 \text{ min}$; finalmente la última banda ancha que comprende una amplia brecha entre $\sim 3,000 - 3,700 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al grupo hidroxilo (OH, oxidrilo), observándose una disminución de la intensidad en las muestras de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-10 \text{ min}$ y $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-20 \text{ min}$ (véase la figura 27); estos resultados concuerdan con a los presentados por (Ickecan et al., 2017; Zhang et al., 2018) que obtuvieron espectros con bandas en posiciones similares. De manera general, la muestra de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}/\text{rGO}-20 \text{ min}$ parece tener la mayor disminución de intensidad en la mayoría de las bandas, lo que se traduce en una reducción exitosa del GO, además que en el resto de las muestras también se obtuvieron resultados congruentes en comparación a GO.

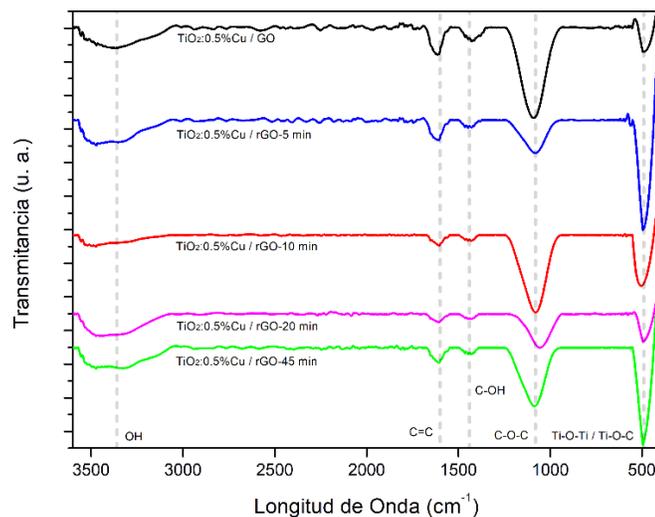


Figura 26. Espectros FTIR de $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu} / \text{GO}$ y $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu} / \text{rGO}$

4 RESULTADOS

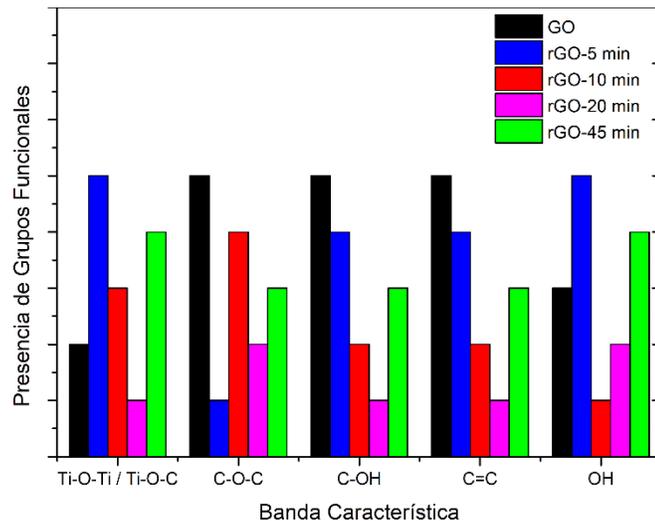


Figura 27. Comparativa de presencia de grupos funcionales en bandas característicos de muestras con GO y rGO

4.7 Tamaño de partículas

Se analizaron dos muestras para determinación de tamaño de partículas: TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$; esto para comprobar los tamaños obtenidos por análisis de microscopía electrónica de barrido que se describen en la sección 4.1 donde se realizó un promedio con la evaluación visual y a escala. Se puede observar en la tabla 9 como la presencia de iones metálicos Cu^{2+} disminuye el tamaño de las partículas de TiO_2 , como se explicó anteriormente en la sección 4.1. Además, la muestra de $\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$ presentó una menor desviación estándar, lo que se traduce en que las partículas presentaron una menor dispersión de tamaño en comparación con las de TiO_2 prístino. Al comparar los resultados con los obtenidos en la sección 4.1, se obtuvieron medidas bastante similares y concordantes, por lo que se comprueban los tamaños obtenidos a partir de las imágenes SEM y que la inclusión de Cu provocó la disminución del tamaño de las estructuras basadas en TiO_2 .

4 RESULTADOS

Tabla 9. Resultados tamaños de partícula de TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$

MUESTRA	PRIMER CUARTIL [nm]	SEGUNDO CUARTIL [nm]	TERCER CUARTIL [nm]	MEDIA ARITMÉTICA [nm]	DESVIACIÓN ESTÁNDAR [nm]
TiO_2 prístino	1,944	2,661	3,270	2,712	1,031
$\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$	1,635	2,176	2,750	1,846	849

4.8 Microscopía electrónica de transmisión

Mediante análisis por HRTEM se puede observar las modificaciones a nivel nanométrico de las estructuras cristalinas sintetizadas, así como el cambio en la distancia interplanar de estos (véase la figura 28). Las imágenes presentan una morfología granulosa y porosa, como se observa en la sección 4.1, además de presentar un aumento mínimo en la distancia interplanar de $\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$ en comparación con TiO_2 prístino, lo cual se determinó a través del software ImageJ como se observa en la tabla 10. La investigación de (Liyanaarachchi et al., 2023) obtuvo valores similares para TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2:\text{at}\%\text{Cu}$ en las distancias, mencionando que el pico principal de TiO_2 anatasa (101) es de ~ 0.35 nm, por lo que aunado a la sección 4.4, se comprueba la fase cristalina. (Tang et al., 2021) menciona que el ligero aumento en la distancia interplanar se debe a que, aunque los iones de Cu^{2+} son lo suficientemente cercanos en tamaño a los de Ti^{4+} para sustituirlos en la red cristalina, estos son ligeramente más grandes lo que provoca que la red se expanda ligeramente en las regiones observadas; por otro lado, al tratarse de una concentración relativamente baja de iones cobre, no produce distorsiones o malformaciones en la red cristalina. No se encontraron distancias interplanares correspondientes a picos característicos de Cu o derivados, que abarcan ~ 0.11 nm (Cu) y ~ 0.13 nm (Cu_2O) como mencionan (Fernández-Arias et al., 2020); o ~ 0.15 (CuO) reportado por (Živković et al., 2022). Esto puede deberse a las razones explicadas en la sección 4.4.

4 RESULTADOS

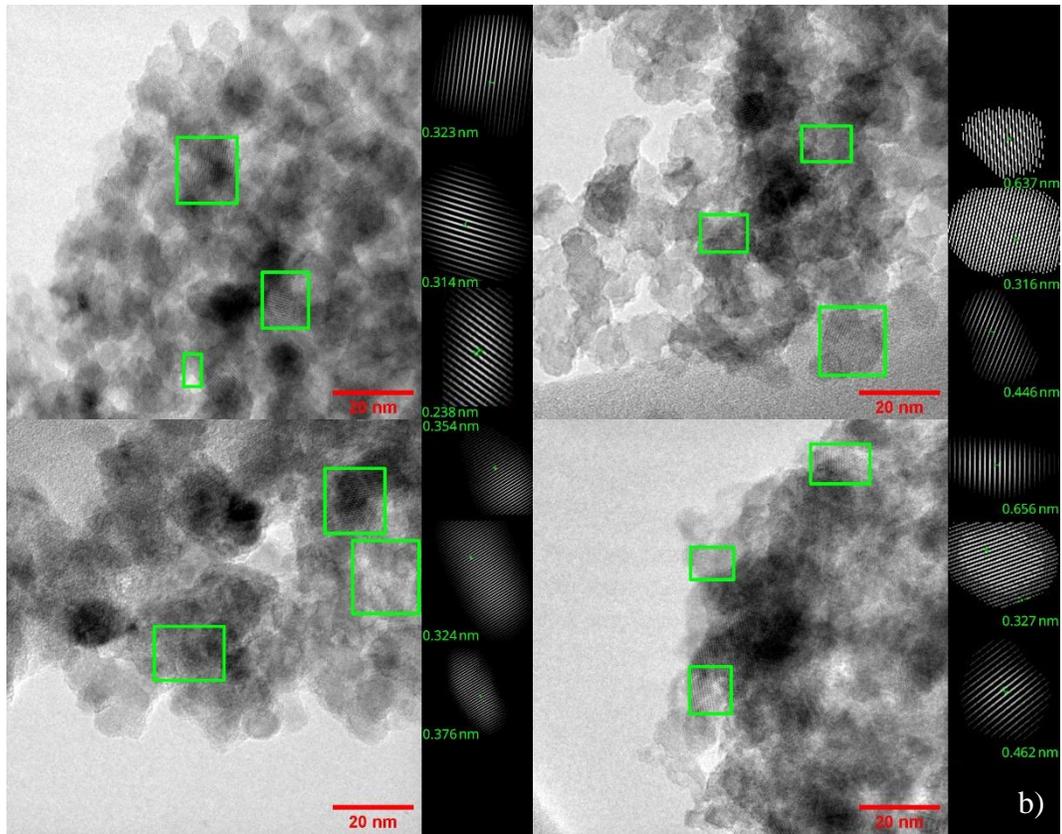


Figura 28. Imágenes TEM de muestras de a) TiO_2 prístino y b) $\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$ y distancias interplanares

Tabla 10. Resultados distancias interplanares de TiO_2 prístino y $\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$

MUESTRA	PRIMER CUARTIL [nm]	SEGUNDO CUARTIL [nm]	TERCER CUARTIL [nm]	MEDIA ARITMÉTICA [nm]	DESVIACIÓN ESTÁNDAR [nm]
TiO_2 prístino	0.294	0.316	0.436	0.357	0.113
$\text{TiO}_2:1.0\%\text{Cu}$	0.292	0.341	0.422	0.369	0.114

4.9 Técnicas fotoelectroquímicas

Las pruebas de cronoamperometría se realizaron con el fin de determinar el funcionamiento de los materiales bajo iluminación solar a través de distintas variables para así determinar una configuración de películas mejoradas y establecer los parámetros que controlan la generación de potencia eléctrica. Los resultados muestran

4 RESULTADOS

que, bajo iluminación, presentan un aumento en la generación de corriente a comparación a cuando están en oscuridad, lo que demuestra su fotoactividad. Se establecieron los parámetros de depósito y reducción de GO, alternando los valores de voltaje aplicado y tiempo de depósito (variables adicionales en Apéndice B). Para la determinación de voltaje aplicado, se construyeron fotoánodos de $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$ con los parámetros mencionados en la sección 3.2.3, y se depositó GO durante 30 min a distintos voltajes y se redujo durante 20 min utilizando los mismos voltajes para observar los cambios en las respuestas. Se puede observar en la figura 29 cómo la mayor fotorespuesta se obtiene en el voltaje de 25 V, por lo que este voltaje se utilizaría para el depósito de GO en las películas de TiO_2 debido a su desempeño. Por otro lado, para determinar el tiempo adecuado de depósito se realizaron fotoánodos similares a la prueba anterior, pero ahora fijando el voltaje de depósito de GO en 25 V y variando el tiempo de depósito de este. Como resultado, en la figura 30 se obtiene un mayor fotorespuesta y estabilidad en el depósito de 30 min, por lo que la configuración de depósito y reducción de GO se estableció en 30 minutos y a 25 V. Se evaluó también un fotoánodo en los tiempos de depósito únicamente con $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$ sin depósito de GO para evaluar el efecto del decorado de rGO, observándose que en todos los casos el decorado aumento la fotorespuesta de los fotoánodos.

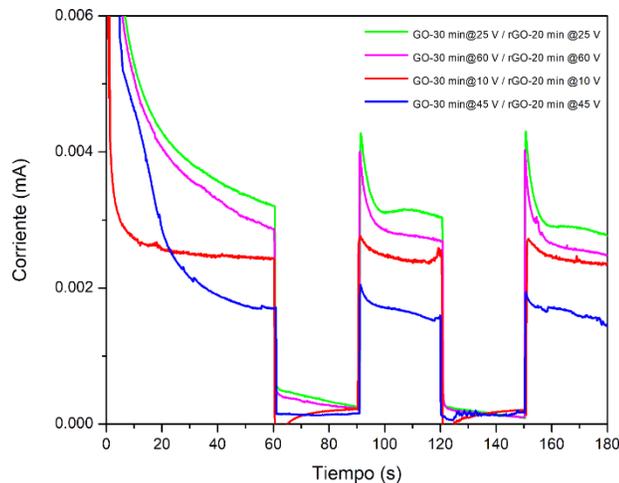


Figura 29. Fotocorriente generada en cronoamperometría por fotoánodos con distintos voltajes de depósito de GO

Lámpara de Xenón de 70W, electrodo de vidrio FTO, contraelectrodo de acero inoxidable, área de trabajo de 0.25 cm^2 , voltaje constante de 0.8 V, electrolito de Na_2SO_4 a 0.5 M y HCl a 0.25 M

4 RESULTADOS

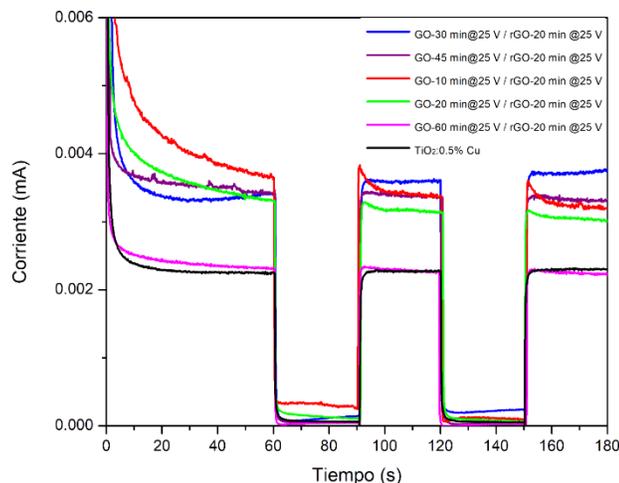


Figura 30. Fotocorriente generada en cronoamperometría por fotoánodos con distintos tiempos de depósito de GO

Lámpara de Xenón de 70W, electrodo de vidrio FTO, contraelectrodo de acero inoxidable, área de trabajo de 0.25 cm^2 , voltaje constante de 0.8 V, electrolito de Na_2SO_4 a 0.5 M y HCl a 0.25 M

4.10 Parámetros eléctricos de celdas construidas

Se construyeron 8 tipos diferentes de configuraciones de celdas por triplicado para obtener los parámetros eléctricos de estas, en dos principales categorías: 1) influencia en el tiempo de reducción de GO y eficiencia del decorado de rGO; y 2) efecto de la configuración de la construcción de la celda en parámetros eléctricos (véase la tabla 11).

En la primera categoría se realizaron electrodos como se describieron en la sección 3, variando el tiempo de reducción de GO y sin la reducción de este, utilizando $\text{TiO}_2:0.5\% \text{Cu}$ como película semiconductor a través de la técnica de deposición electroforética. Observando la figura 31 y la tabla 12, se obtuvieron parámetros superiores en la configuración de 20 min de reducción de GO, concordando con la sección 4.6 y 4.9, alcanzando una eficiencia promedio de 1.13%, además de presentar un incremento en todos los parámetros eléctricos con el aumento en el tiempo de reducción, con excepción de las celdas con reducción de 45 min (1.07%). Las celdas de 10 min y 20 min tuvieron resultados prometedores en comparación a todas las mediciones realizadas (0.13% y 1.11%, respectivamente), por lo que se comprueba que

4 RESULTADOS

el decorado de rGO mejora las características optoelectricas de la capa semiconductor y de la celda en general.

En la segunda sección se construyeron celdas con distintos materiales y técnicas de depósito: $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$ con la técnica de deposición electroforética y TiO_2 prístino con las técnicas de deposición electroforética y screen printing; esto con el objetivo de determinar cuál de los materiales y técnicas resultaba más eficiente en las celdas. Comparando los resultados obtenidos entre TiO_2 prístino (0.72%) y $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$ (0.96%), se comprueba lo observado en las secciones 4.1, 4.3 y 4.5 que el dopaje con Cu mejora la fotoactividad de TiO_2 y presenta mejoras en los parámetros eléctricos de las celdas construidas; y comparando los resultados de las técnicas utilizadas para el depósito del semiconductor, se observa una mejora en el uso de la deposición electroforética (0.71%) en comparación de screen printing (0.48%), por lo que además de presentar una disminución en el impacto ambiental por el tipo de procesamiento que ocupa, también presenta mejoras en la eficiencia de materiales depositados por esta técnica.

Tabla 11. Abreviaturas de celdas construidas por categoría (muestra, técnica y tiempo de reducción)

CELDA	MUESTRA	TÉCNICA	TIEMPO DE REDUCCIÓN
TIEMPO DE REDUCCIÓN			
(1)	$\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$	EPD	0 min
(2)	$\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$	EPD	5 min
(3)	$\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$	EPD	10 min
(4)	$\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$	EPD	20 min
(5)	$\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$	EPD	45 min
CONFIGURACIÓN DE CELDA			
(6)	$\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$	EPD	/
(7)	TiO_2	EPD	/
(8)	TiO_2	Screen Printing	/

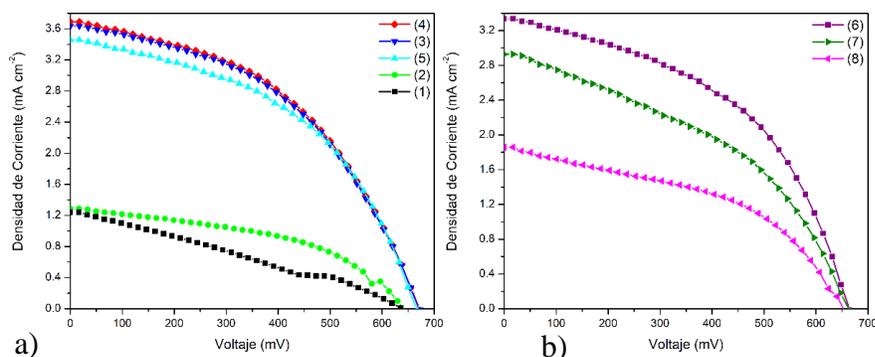


Figura 31. Curvas J-V de celdas construidas
a) resultados de tiempo de reducción, b) resultados de configuración

4 RESULTADOS

Tabla 12. Parámetros eléctricos obtenidos de celdas construidas

CELDA	Voc [mV]	Jsc [mA/cm²]	F.F. [%]	EFICIENCIA [%]
TIEMPO DE REDUCCIÓN				
(1)	0.6374 ±0.0008	1.3256 ±0.0805	25.4601 ±2.0910	0.2119 ±0.0063
(2)	0.6380 ±0.0053	1.1918 ±0.0412	41.5687 ±3.4683	0.3190 ±0.0371
(3)	0.6696 ±0.0011	3.5809 ±0.0269	46.3298 ±0.2076	1.1107 ±0.0053
(4)	0.6708 ±0.0005	3.6617 ±0.0151	46.0484 ±0.1195	1.1311 ±0.0026
(5)	0.6673 ±0.0008	3.3966 ±0.2772	47.2617 ±0.1604	1.0712 ±0.0049
CONFIGURACIÓN DE CELDA				
(6)	0.6589 ±0.0036	3.2121 ±0.0603	45.4085 ±1.3202	0.9615 ±0.0372
(7)	0.6626 ±0.0010	2.5639 ±0.1723	42.1867 ±0.3847	0.7157 ±0.0435
(8)	0.6539 ±0.0017	1.6303 ±0.1032	45.4913 ±0.2611	0.4846 ±0.0292

Observando las eficiencias obtenidas, se obtuvieron aumentos en las eficiencias dependiendo de los factores incluidos en las celdas construidas. Cuando se comparan la técnica de depósito de screen printing con la deposición electroforética, se observa un aumento del 47.69% con respecto a la primera técnica; comparando TiO₂ prístino con TiO₂:0.5%Cu se obtiene un aumento del 34.34%; y comparando TiO₂:0.5%Cu con el mismo material con el decorado de rGO que presentó mayor eficiencia, se obtuvo un aumento del 17.64%. En la tabla 13 se observan algunas publicaciones con técnicas, materiales y/o configuraciones similares a la hecha, donde se observan aumentos de eficiencias relativamente parecidas a las obtenidas, además de las diferencias de síntesis, configuración y construcción en lo publicado.

4 RESULTADOS

Tabla 13. Resultados de publicaciones similares

TÍTULO	DOI URL	GENERALIDADES	INCREMENTOS	
			EFICIENCIA	AUMENTO
Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with layered structure graphitic carbon nitride and reduced graphene oxide modified TiO ₂ photoanodes (Lv et al., 2017)	https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.126	- Utilizan técnica screen printing. - Reducción por tratamiento térmico. - Concentración de rGO de 0.25 wt%. - TiO ₂ (1), TiO ₂ /rGO (2).	3.87%	
			4.51%	16.54%
Cu-doped TiO ₂ nanoparticles/graphene composites for efficient dye-sensitized solar cells (Dhonde et al., 2021)	https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.072	- Utilizan 6wt% de grafeno y dopaje de Cu de 1(2), 3(3), y 5 wt%(4) con pristino. - Técnica de screen printing.	6.66%	
			8.28%	24.32%
Synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite material via the incorporated hydrothermal co-precipitation method for fabricating photoanode in dye-sensitized solar cell (Dang et al., 2021)	https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116919	- Se utiliza GO en coprecipitación hidrotermal. - Concentración de GO de 0.2(1), 0.4 (2), 0.6(3), 0.8(4) y 1 wt%(5). - Uso de screen printing.	6.66%	
			6.41%	-3.75%
Effect of reducing agents on coprecipitation synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide composite materials for upgrading the performance of dye-sensitized solar cells (Van Cuong et al., 2022)	https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118145	- Se utilizan diferentes agentes reductores para GO en coprecipitación. - Concentración de GO a 1 wt%, utilizando glucosa (1), ácido ascórbico (2), citrato de sodio (3), hidracina (4) y borohidruro de sodio (5). - Técnica de screen printing.	5.96%	
			7.16%	20.13%
Room-temperature preparation of TiO ₂ /graphene composite photoanodes for efficient dye-sensitized solar cells (Cao et al., 2021)	https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.096	- Deposición electroforética TiO ₂ /Grafeno a 60 V 10 min en acetona/etanol/yodo. - Pristino (1) a TiO ₂ /G (2).	5.96%	
			4.66%	-22.81%
Stacked rGO-TiO ₂ photoanode via electrophoretic deposition for highly efficient dye-sensitized solar cells (Peiris et al., 2018)	https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.05.059	- Depósito de TiO ₂ 4 V en cátodo y rGO 10 V en ánodo. - Depósito de rGO de 30(1), 60(2), 180(3) y 300 s(4).	6.82%	
			4.63%	-32.11%
Este trabajo	/	- Depósito de TiO ₂ :0.5%Cu 10 min y GO 30 min a 25 V en ánodo mediante deposición electroforética. - Reducción de GO mediante misma técnica en cátodo durante diferentes tiempos: 5(1), 10(2), 20(3) y 45(4), comparado con técnica tradicional.	6.82%	1.76%
			6.94%	-18.77%
			6.82%	3.81%
			5.54%	5.13%
			7.08%	
			6.82%	
			7.17%	
			0.27%	25.93%
			0.34%	
			4.4%	22.73%
			5.4%	
			4.4%	36.36%
			6%	
			4.4%	20.45%
			5.3%	
			4.4%	-9.10%
			4%	
			0.48%	-33.33%
			0.32%	
			0.48%	131.25%
			1.11%	
			0.48%	135.42%
			1.13%	
			0.48%	122.92%
			1.07%	

5

Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se desarrolló con éxito la implementación de la técnica de deposición electroforética para decorado de materiales semiconductores con rGO para su implementación en celdas solares. Se realizó la caracterización general de materiales y sus respectivos fotoánodos, así como su uso en celdas solares por diversas técnicas para obtener información de las características de estos, logrando así validar los aspectos teóricos investigados para el desarrollo de la investigación, cumpliendo además con la hipótesis planteada al inicio del desarrollo de tesis. Derivado de la investigación, se obtuvieron resultados concluyentes, que pueden ser replicados y aplicados a nuevas vías de investigación, continuando con un desarrollo sostenible, novedoso y eficiente de celdas solares de tercera generación. Se desarrolló una configuración de celdas que no solo presenta mejoras y cambios a las vistas en la actualidad, sino que también se desarrollaron con una metodología enfocada al lado ambiental de la fabricación y construcción de materiales fotosensibles. Los resultados obtenidos muestran que la

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

técnica de deposición electroforética es factible y eficiente para su implementación en la creación de películas para DSSCs. Así mismo, se determinó que el grado de reducción del rGO es un factor determinante en la capacidad de fotorespuesta de los materiales de $\text{TiO}_2:\text{atCu/rGO}$. Además, se concluye que, con la incorporación del dopado de 0.5%Cu y el decorado de rGO con un tiempo de reducción de 20 min, se obtienen los mejores parámetros eléctricos de celda. Estos resultados son comparables en cuanto a incremento de eficiencias en comparación a lo publicado en el estado de arte, obteniendo valores de aumento competentes y que pueden ser replicados para comprobar su factibilidad.

5.2 Recomendaciones

Partiendo de los resultados obtenidos, las recomendaciones para complementar la caracterización y mejora de los materiales y celdas solares son las siguientes:

- Se puede estudiar la posibilidad de evaluar e implementar otros iones como material dopante, para así tener un panorama más extenso sobre cómo este afecta en la mejora de las características optoeléctricas.
- Realizar una caracterización fotoelectroquímica más extensa para así entender mejor las interacciones entre las capas de materiales en las configuraciones de los fotoánodos y obtener mejores variables de fabricación.
- Probar con algún otro método de reducción de GO, para así evaluar qué tan efectiva es la reducción por electroforesis en celdas solares.
- Evaluar la posibilidad de incluir materiales más biocompatibles, no solo en el electrodo de trabajo, sino también en los demás componentes que conforman la estructura de una DSSC.

Referencias

- Abd-Elnaiem, A. M., Almokhtar, M., & Mohamed, Z. E. A. (2023). Structural parameters, optical band gap, and catalytic performance of anodized molybdenum. *Materials Chemistry and Physics*, *302*, 127683. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2023.127683>
- Alvarado-de la Vega, M. A., Meza-Gordillo, R., Villalobos-Maldonado, J. J., Pola-Albores, J. F., Enciso-Sáenz, S., Alvarado-de la Vega, M. A., Meza-Gordillo, R., Villalobos-Maldonado, J. J., Pola-Albores, J. F., & Enciso-Sáenz, S. (2021). EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE DIÓXIDO DE TITANIO INMOVILIZADO EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE PÚRPURA DE BROMOCRESOL. *Revista internacional de contaminación ambiental*, *37*, 589–599. <https://doi.org/10.20937/RICA.54008>
- Bader, S., Ma, X., & Oelmann, B. (2014). On the Modeling of Solar-Powered Wireless Sensor Nodes. *Journal of Sensor and Actuator Networks 2014, Vol. 3, Pages 207-223*, *3*(3), 207–223. <https://doi.org/10.3390/JSAN3030207>
- Benehkoal, N. P., & Demopoulos, G. P. (2014). Green-Engineered All-Substrate Mesoporous TiO₂ Photoanodes with Superior Light-Harvesting Structure and Performance. *ChemSusChem*, *7*(3), 813–821. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201301139>
- Bhattacharya, S., & Acharya, A. (2020). Experimental tools for characterizations of glass nanocomposites containing metal oxides. *Metal Oxide Glass Nanocomposites*, 51–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817458-6.00004-4>
- Boontan, A., Barimah, E. K., Steenson, P., & Jose, G. (2023). Stabilization of the VO₂(M2) Phase and Change in Lattice Parameters at the Phase Transition Temperature of WXV1-XO₂ Thin Films. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *15*(44), 51606–51616. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.3C11484/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM3C11484_M004.GIF
- Bužančić Milosavljević, M., Perić Bakulić, M., Sanader Maršić, Ž., Mravak, A., & Bonačić-Koutecký, V. (2024). Enhancing Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells by Coinage Metal Doping of Cyanidin-Silver Trimer Hybrids at TiO₂ Support Based on Theoretical Study. *Nanomaterials*, *14*(12), 1034. <https://doi.org/10.3390/NANO14121034/S1>
- Calixto, G. M. F., Bernegossi, J., De Freitas, L. M., Fontana, C. R., Chorilli, M., & Grumezescu, A. M. (2016). Nanotechnology-Based Drug Delivery Systems for

5 REFERENCIAS

- Photodynamic Therapy of Cancer: A Review. *Molecules* 2016, Vol. 21, Page 342, 21(3), 342. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES21030342>
- Cao, D., Wang, A., Yu, X., Yin, H., Zhang, J., Mi, B., & Gao, Z. (2021). Room-temperature preparation of TiO₂/graphene composite photoanodes for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 586, 326–334. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2020.10.096>
- Cheng, F., Lin, G., Hu, X., Xi, S., & Xie, K. (2019). Porous single-crystalline titanium dioxide at 2 cm scale delivering enhanced photoelectrochemical performance. *Nature Communications* 2019 10:1, 10(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11623-w>
- Csicsák, D., Szolláth, R., Kádár, S., Ambrus, R., Bartos, C., Balogh, E., Antal, I., Köteles, I., Tózsér, P., Bárdos, V., Horváth, P., Borbás, E., Takács-Novák, K., Sinkó, B., & Völgyi, G. (2023). The Effect of the Particle Size Reduction on the Biorelevant Solubility and Dissolution of Poorly Soluble Drugs with Different Acid-Base Character. *Pharmaceutics*, 15(1), 278. <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS15010278/S1>
- Cubas, J., Pindado, S., & De Manuel, C. (2014). Explicit Expressions for Solar Panel Equivalent Circuit Parameters Based on Analytical Formulation and the Lambert W-Function. *Energies* 2014, Vol. 7, Pages 4098-4115, 7(7), 4098–4115. <https://doi.org/10.3390/EN7074098>
- Cui, X., Chen, H., Ye, Q., Cui, X., Cui, X., Cui, H., Shen, G., Li, M., Lin, J., & Sun, Y. (2021). Porous Titanium Dioxide Spheres for Drug Delivery and Sustained Release. *Frontiers in Materials*, 8, 649237. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2021.649237>
- Dahlan, D., Md Saad, S. K., Berli, A. U., Bajili, A., & Umar, A. A. (2017). Synthesis of two-dimensional nanowall of Cu-Doped TiO₂ and its application as photoanode in DSSCs. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 91, 185–189. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSE.2017.05.003>
- Dang, C. L. T., Le, C. Van, Le, N. T. T., Nguyen, M. T. T., Tran, D. C., Pham, K. T., Nguyen, H. T., Pham, C. T. L., Hoang, N. M., Mai, P. T., & Nguyen, H. H. (2021). Synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide nanocomposite material via the incorporated hydrothermal co-precipitation method for fabricating photoanode in dye-sensitized solar cell. *Synthetic Metals*, 281, 116919. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2021.116919>
- Décima, S., Díaz, E. N., Fuentes, A. S., & Filippin, F. Á. (2022). Propiedades semiconductoras del óxido de Ti sobre sustratos vidrio/Ti y chapa de Ti en contacto con una solución de 0,5 M de HClO₄. *Revista Tecnología y Ciencia*, 45, 14–30. <https://doi.org/10.33414/RTYC.45.14-30.2022>
- Dhonde, M., Sahu, K., & Murty, V. V. S. (2021). Cu-doped TiO₂ nanoparticles/graphene composites for efficient dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 220, 418–424. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2021.03.072>
- Dhonde, M., Sahu, K., Murty, V. V. S., Nemala, S. S., & Bhargava, P. (2017). Surface plasmon resonance effect of Cu nanoparticles in a dye sensitized solar cell. *Electrochimica Acta*, 249, 89–95. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.07.187>

5 REFERENCIAS

- Dhonde, M., Sahu, K., Murty, V. V. S., Nemala, S. S., Bhargava, P., & Mallick, S. (2018). Enhanced photovoltaic performance of a dye sensitized solar cell with Cu/N Co-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(8), 6274–6282. <https://doi.org/10.1007/S10854-018-8605-3/TABLES/1>
- Esgin, H., Caglar, Y., & Caglar, M. (2022). Photovoltaic performance and physical characterization of Cu doped ZnO nanopowders as photoanode for DSSC. *Journal of Alloys and Compounds*, 890, 161848. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.161848>
- Fernández-Arias, M., Boutinguiza, M., Del Val, J., Riveiro, A., Rodríguez, D., Arias-González, F., Gil, J., & Pou, J. (2020). Fabrication and Deposition of Copper and Copper Oxide Nanoparticles by Laser Ablation in Open Air. *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 300, 10(2), 300. <https://doi.org/10.3390/NANO10020300>
- Fernández-Sánchez, M. L. (2019). Atomic Emission Spectrometry | Inductively Coupled Plasma. *Encyclopedia of Analytical Science*, 169–176. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14542-1>
- Gething, B., & Puckett, K. (2013). *Design for climate change* (First). RIBA Publishing. <https://www.routledge.com/Design-for-Climate-Change/Puckett-Gething/p/book/9781859464489>
- Gorjian, S., & Ebadi, H. (2020). Introduction. *Photovoltaic Solar Energy Conversion: Technologies, Applications and Environmental Impacts*, 1–26. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819610-6.00001-6>
- Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J., & Ho-Baillie, A. W. Y. (2018). Solar cell efficiency tables (version 52). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(7), 427–436. <https://doi.org/10.1002/PIP.3040>
- Gupta, A., Sahu, K., Dhonde, M., & Murty, V. V. S. (2020). Novel synergistic combination of Cu/S co-doped TiO₂ nanoparticles incorporated as photoanode in dye sensitized solar cell. *Solar Energy*, 203, 296–303. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2020.04.043>
- Hao, D., Qi, L., Tairab, A. M., Ahmed, A., Azam, A., Luo, D., Pan, Y., Zhang, Z., & Yan, J. (2022). Solar energy harvesting technologies for PV self-powered applications: A comprehensive review. *Renewable Energy*, 188, 678–697. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2022.02.066>
- Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. (2023). Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 968, 171914. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.171914>
- Huang, L., & Gan, Y. (2024). A review on SEM imaging of graphene layers. *Micron*, 187, 103716. <https://doi.org/10.1016/J.MICRON.2024.103716>
- Ickecan, D., Zan, R., & Nezir, S. (2017). Eco-Friendly Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide. *Journal of Physics: Conference Series*, 902(1), 012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/902/1/012027>
- Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A., & Kim, K. H. (2018). Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 894–900. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.09.094>

5 REFERENCIAS

- Kandasamy, S. K. (2022). Graphene oxide. *Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, 155–172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85457-3.00024-4>
- Kanoun, M. B., Ahmed, F., Awada, C., Jonin, C., & Brevet, P. F. (2024). Band gap engineering of Au doping and Au – N codoping into anatase TiO₂ for enhancing the visible light photocatalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 907–913. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.10.244>
- Kaur, H., Garg, R., Singh, S., Jana, A., Bathula, C., Kim, H. S., Kumbar, S. G., & Mittal, M. (2022). Progress and challenges of graphene and its congeners for biomedical applications. *Journal of Molecular Liquids*, 368, 120703. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.120703>
- Kim, S. R., Parvez, M. K., & Chhowalla, M. (2009). UV-reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dye-sensitized solar cells. *Chemical Physics Letters*, 483(1–3), 124–127. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2009.10.066>
- Ko, K. H., Lee, Y. C., & Jung, Y. J. (2005). Enhanced efficiency of dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSC) by doping of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 283(2), 482–487. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2004.09.009>
- Liyanaarachchi, H., Thambiliyagodage, C., Liyanaarachchi, C., & Samarakoon, U. (2023). Efficient photocatalysis of Cu doped TiO₂/g-C₃N₄ for the photodegradation of methylene blue. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(6), 104749. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2023.104749>
- Lv, H., Hu, H., Cui, C., Lin, P., Wang, P., Wang, H., Xu, L., Pan, J., & Li, C. (2017). Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with layered structure graphitic carbon nitride and reduced graphene oxide modified TiO₂ photoanodes. *Applied Surface Science*, 422, 1015–1021. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.06.126>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LI VESLIDES.MP4
- Mattsson, K., Jovic, S., de Lima, J. A., Hansson, L. A., & Gondikas, A. (2024). Nanoplastics in aquatic environments—Sources, sampling techniques, and identification methods. *Microplastic Contamination in Aquatic Environments: An Emerging Matter of Environmental Urgency*, 381–397. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15332-7.00003-X>
- Mei, H., Wang, W., Zhao, J., Zhong, W., Qiu, M., Xu, J., Gao, K., Liu, G., Liang, J., & Gong, W. (2024). Effect of Bias Voltage on the Microstructure and Photoelectric Properties of W-Doped ZnO Films. *Nanomaterials 2024, Vol. 14, Page 2050*, 14(24), 2050. <https://doi.org/10.3390/NANO14242050>
- Miao, C., Sui, Y., Cui, Y., Wang, Z., Yang, L., Wang, F., Liu, X., & Yao, B. (2024). Insight into the Role of Rb Doping for Highly Efficient Kesterite Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Solar Cells. *Molecules 2024, Vol. 29, Page 3670*, 29(15), 3670. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES29153670>

5 REFERENCIAS

- Michalak, I., Mironiuk, M., & Marycz, K. (2018). A comprehensive analysis of biosorption of metal ions by macroalgae using ICP-OES, SEM-EDX and FTIR techniques. *PLOS ONE*, *13*(10), e0205590. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0205590>
- Muchuweni, E., Martincigh, B. S., & Nyamori, V. O. (2020). Recent advances in graphene-based materials for dye-sensitized solar cell fabrication. *RSC Advances*, *10*(72), 44453–44469. <https://doi.org/10.1039/D0RA08851J>
- Navas, J., Fernández-Lorenzo, C., Aguilar, T., Alcántara, R., & Martín-Calleja, J. (2012). Improving open-circuit voltage in DSSCs using Cu-doped TiO₂ as a semiconductor. *physica status solidi (a)*, *209*(2), 378–385. <https://doi.org/10.1002/PSSA.201127336>
- Nikolskaia, A., & Shevaleevskiy, O. (2017). Dye-Sensitized Solar Cells. *Handbook of Solid State Chemistry*, 61–74. <https://doi.org/10.1002/9783527691036.HSSCVOL6004>
- Obikoya, G. D., Soman, A., Das, U. K., & Hegedus, S. S. (2023). Investigation into fill factor and open-circuit voltage degradations in silicon heterojunction solar cells under accelerated life testing at elevated temperatures. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *263*, 112586. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2023.112586>
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* *1991* *353*:6346, *353*(6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- Pandey, A. Kumar. (2022). *Dye-sensitized solar cells : emerging trends and advanced applications*. Academic Press, an imprint of Elsevier. <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780128182062/dye-sensitized-solar-cells>
- Pathipati, S. R., Pavlica, E., Treossi, E., Palermo, V., & Bratina, G. (2020). The role of charge transfer at reduced graphene oxide/organic semiconductor interface on the charge transport properties. *Organic Electronics*, *77*, 105499. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2019.105499>
- Patle, L. B., & Chaudhari, A. L. (2016). Performance of DSSC with Cu Doped TiO₂ Electrode Prepared by Dip Coating Technique. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, *7*(8). <http://www.ijser.org>
- Peiris, D. S. U., Ekanayake, P., & Petra, M. I. (2018). Stacked rGO–TiO₂ photoanode via electrophoretic deposition for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics*, *59*, 399–405. <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2018.05.059>
- Prajapat, K., Mahajan, U., Dhonde, M., Sahu, K., & Shirage, P. M. (2024). Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles: Unraveling the influence of copper doping on structural, surface morphology, and optical properties. *Chemical Physics Impact*, *8*, 100607. <https://doi.org/10.1016/J.CHPHI.2024.100607>
- Raglend, J., Tech Ghanishtha Bhatti, B., Jose, S., Herald Wilson, V., Belwin Edward, J., Sitharthan, R., Ghanishtha, B., Swaminathan, J., Vincent, W. H., & Belwin, E. (2022). Perspectiva actual de las redes de sensores inalámbricos para la

5 REFERENCIAS

- captación de energía solar. *Revista Ingenio*, 19(1), 16–21.
<https://doi.org/10.22463/2011642X.3039>
- Ramya, M., Nideep, T. K., Nampoory, V. P. N., & Kailasnath, M. (2021). The impact of ZnO nanoparticle size on the performance of photoanodes in DSSC and QDSSC: a comparative study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(3), 3167–3179. <https://doi.org/10.1007/S10854-020-05065-0/METRICS>
- Reddy, K. M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M. M., & Manorama, S. V. (2005). S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: Synthesis, characterization and redox charge transfer study. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11), 3352–3358. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2005.08.016>
- Rodriguez-Mena, E. Y., Alcalá-Varilla, L. A., & Ortiz-Romero, J. D. (2024). First-Principles Study of the Consequences of Cerium Doping on the Photocatalytic Activity of Zinc Oxide. *International Journal of Molecular Sciences 2024, Vol. 25, Page 13033*, 25(23), 13033. <https://doi.org/10.3390/IJMS252313033>
- Sastry, S. S. M., Panjekar, S., & Raman, R. S. (2021). Graphene and Graphene Oxide as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors. *Nanotechnology, Science and Applications*, 14, 197–220. <https://doi.org/10.2147/NSA.S334487>
- Sawicka-Chudy, P., Sibiński, M., Rybak-Wilusz, E., Cholewa, M., Wisz, G., & Yavorskyi, R. (2020). Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells. *AIP Advances*, 10(1), 10701. <https://doi.org/10.1063/1.5125433/1036810>
- Shaji, A., & Zachariah, A. K. (2017). Surface Area Analysis of Nanomaterials. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, 3, 197–231. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00009-8>
- Sharma, K., Sharma, V., & Sharma, S. S. (2018). Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters 2018 13:1*, 13(1), 1–46. <https://doi.org/10.1186/S11671-018-2760-6>
- Singh, B. P., Goyal, S. K., & Kumar, P. (2021). Solar PV cell materials and technologies: Analyzing the recent developments. *Materials Today: Proceedings*, 43, 2843–2849. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.01.003>
- Sokoidanto, H., Taufik, A., & Saleh, R. (2020). Structural and optical study of Cu-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1442(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1442/1/012008>
- Tang, M., Yang, D., Wang, J., Zhou, Q., Zhu, X., & Jiao, Y. (2021). Effects of Cu doping on the phase transition and photocatalytic activity of anatase/rutile mixed crystal TiO₂ nanocomposites. *Materials Research Express*, 8(8), 085007. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AC1BCD>
- Van Cuong, L., Lam Tuan Cuong, D., Tran Trung Nghia, L., Khac Hung, L., Thai Hoang, N., Tan Nhiem, L., Trong Liem Chau, P., Thanh Phong, M., & Huu Hieu, N. (2022). Effect of reducing agents on co-precipitation synthesis of titanium dioxide/reduced graphene oxide composite materials for upgrading the

5 REFERENCIAS

- performance of dye-sensitized solar cells. *Chemical Engineering Science*, 264, 118145. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2022.118145>
- Yao, L., Tian, L., Zhang, S., Tian, Y., Xue, J., Peng, S., & Wang, R. (2023). Low-dose transmission electron microscopy study on halide perovskites: Application and challenges. *EnergyChem*, 5(5), 100105. <https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2023.100105>
- Zhang, H., Wang, X., Li, N., Xia, J., Meng, Q., Ding, J., & Lu, J. (2018). Synthesis and characterization of TiO₂/graphene oxide nanocomposites for photoreduction of heavy metal ions in reverse osmosis concentrate. *RSC Advances*, 8(60), 34241–34251. <https://doi.org/10.1039/C8RA06681G>
- Zhou, L., Wei, L., Yang, Y., Xia, X., Wang, P., Yu, J., & Luan, T. (2016). Improved performance of dye sensitized solar cells using Cu-doped TiO₂ as photoanode materials: Band edge movement study by spectroelectrochemistry. *Chemical Physics*, 475, 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2016.05.018>
- Živković, A., Mallia, G., King, H. E., De Leeuw, N. H., & Harrison, N. M. (2022). Mind the Interface Gap: Exposing Hidden Interface Defects at the Epitaxial Heterostructure between CuO and Cu₂O. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14(50), 56331–56343. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C16889/ASSET/IMAGES/LARGE/AM2C16889_0004.JPEG
- Zou, X., Vadell, R. B., Liu, Y., Mendalz, A., Drillet, M., & Sá, J. (2022). Photophysical Study of Electron and Hole Trapping in TiO₂ and TiO₂/Au Nanoparticles through a Selective Electron Injection. *Journal of Physical Chemistry C*, 126(50), 21467–21475. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.2C07021/ASSET/IMAGES/LARGE/JP2C07021_0004.JPEG
- Zouhri, K., Spencer, M., nolph, kayla, Appiah-Kubi, P., & Shiral Fernando, K. A. (2022). Experimental and theoretical study of TiO₂ porosity effect on the exergy efficiency of dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, 241, 343–360. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2022.05.050>

Apéndice A

Cálculo de porcentaje de dopaje de Cu

A partir del volumen utilizado de TTIP y la pureza del mismo, se establece la cantidad de TTIP utilizado en realidad, convirtiéndolo en g con la densidad de TTIP:

$$\text{Masa de TTIP puro} = 20.73 \text{ mL impuro} \frac{97\% \text{ TTIP}}{100\% \text{ impuro}} \frac{0.96 \text{ g}}{\text{mL}} = 19.3 \text{ g} \quad \text{Eq. 5}$$

A partir del peso molecular del TTIP y el peso atómico de Ti, se puede obtener el porcentaje de Ti en TTIP:

$$\text{Porcentaje de Ti en TTIP} = 47.86 \text{ g Ti mol}^{-1} \frac{100\% \text{ TTIP}}{284.22 \text{ g TTIP mol}^{-1}} = 16.8 \% \quad \text{Eq. 6}$$

Utilizando el porcentaje de Ti en TTIP y el volumen real de TTIP utilizado, se obtiene la masa de Ti en dicho volumen:

APÉNDICE A. CÁLCULO DE PORCENTAJE DE DOPAJE DE CU

$$\text{Masa de Ti en volumen utilizado} = 19.304 \text{ g TTIP} \frac{16.841\% \text{ Ti}}{100\% \text{ TTIP}} = 3.25 \text{ g} \quad \text{Eq. 7}$$

Utilizando el número de Avogadro, la masa de Ti utilizado y el peso atómico de Ti podemos obtener la cantidad de átomos de Ti que habría en el volumen utilizado:

$$\begin{aligned} \text{Número de átomos de Ti en el volumen} &= 3.251 \text{ g Ti} \frac{6.022E23 \text{ átomos mol}^{-1}}{47.867 \text{ g Ti mol}^{-1}} \quad \text{Eq. 8} \\ &= 4.09 \times 10^{22} \text{ átomos} \end{aligned}$$

Observando a TiO_2 , triplicamos la cantidad de átomos considerando a la molécula completa:

$$\text{Número de átomos de TiO}_2 = 1.23 \times 10^{23} \text{ átomos} \quad \text{Eq. 9}$$

El porcentaje de dopaje de algún material está determinado por la relación entre la cantidad de átomos de dopaje y la cantidad de átomos del material a dopar:

$$\text{Porcentaje de Dopaje [\%]} = \frac{\text{átomos de dopaje (100)}}{\text{átomos de material a dopar}} \quad \text{Eq. 10}$$

Por lo que, en el caso de dopar a 0.1%Cu, se obtiene la cantidad de átomos del dopante:

$$\text{Porcentaje de Dopaje [\%]} = \frac{\text{átomos de dopaje (100)}}{\text{átomos de material a dopar}} = 1.23 \times 10^{20} \text{ átomos} \quad \text{Eq. 11}$$

De forma inversa, ahora se obtendrá la masa del material dopante a partir del número de átomos, del número de Avogadro y del peso atómico, en este caso el dopante es Cu:

$$\begin{aligned} \text{Masa de Cu a utilizar} &= 1.23E20 \text{ átomos} \frac{63.546 \text{ g Cu mol}^{-1}}{6.022E23 \text{ átomos mol}^{-1}} \quad \text{Eq. 12} \\ &= 0.013 \text{ g} \end{aligned}$$

De manera similar, ahora se calcula el porcentaje de Cu en su precursor $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con sus respectivos pesos:

APÉNDICE A. CÁLCULO DE PORCENTAJE DE DOPAJE DE CU

$$\begin{aligned} \text{Porcentaje de Cu en CuSO}_4 &= 63.546 \text{ g Cu mol}^{-1} \frac{100\% \text{ CuSO}_4}{249.684 \text{ g CuSO}_4 \text{ mol}^{-1}} \quad \text{Eq. 13} \\ &= 25.45 \% \end{aligned}$$

A partir de aquí, podemos obtener la cantidad de masa de CuSO₄ que se debe utilizar para obtener el dopaje deseado, mediante la masa de dopaje y el porcentaje de Cu en CuSO₄:

$$\text{Masa de CuSO}_4 \text{ a utilizar} = 0.013 \text{ g Cu} \frac{100\% \text{ CuSO}_4}{25.451\% \text{ Cu}} = 0.05 \text{ g} \quad \text{Eq. 14}$$

Debido a que la pureza del material no es del 100%, se deben compensar las impurezas aumentando la masa del precursor del dopaje, utilizando la pureza del reactivo:

$$\text{Masa de CuSO}_4 \text{ a utilizar} = 0.013 \text{ g Cu} \frac{100\% \text{ CuSO}_4}{25.451\% \text{ Cu}} = 51.08 \text{ mg} \quad \text{Eq. 15}$$

Así, obtenemos la masa que se debe utilizar del material precursor del dopaje.

Apéndice B

Variables de deposición electroforética

Se realizó una evaluación de distintas variables en la deposición y reducción de GO: electrodo donde se realiza, técnica de depósito y tiempo de reducción. Se utilizó la técnica de screen printing para depositar TiO_2 prístino y se depositó el GO por EPD durante 30 minutos o durante 1 día en suspensión. Se obtuvo una mejor fotorespuesta en el fotoánodo donde se depositó el GO en el ánodo durante 30 min y la reducción se realizó en el cátodo durante 20 min. De manera general, se obtuvieron mejores resultados cuando el GO se depositó en el ánodo y se redujo en el cátodo.

APÉNDICE B. VARIABLES DE DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

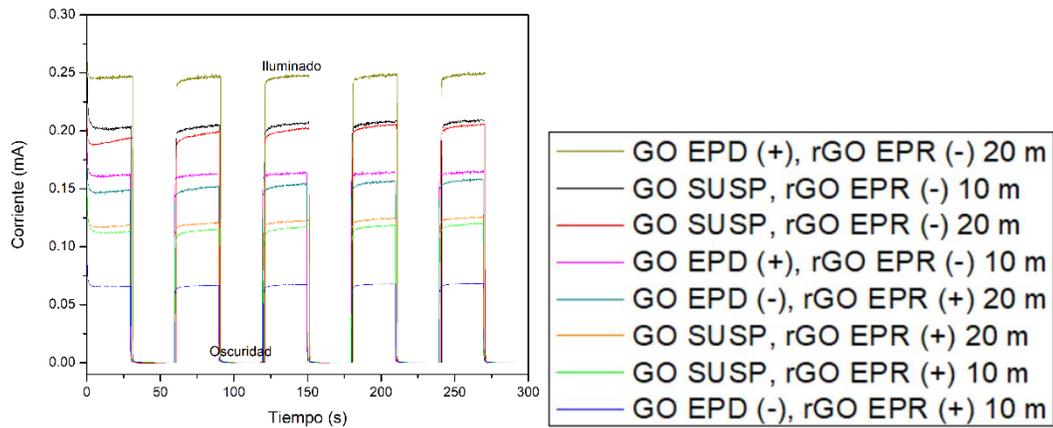


Figura 32. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintas técnicas, electrodos y tiempos de reducción de GO

Lámpara de Xenón de 70W, electrodo de vidrio FTO, contraelectrodo de acero inoxidable, área de trabajo de 0.25 cm^2 , voltaje constante de 0.8 V, electrolito de Na_2SO_4 a 0.5 M y HCl a 0.25 M

Después, se evaluó el electrodo donde se debería depositar el $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$, utilizando el cátodo y el ánodo para evaluar la mayor fotorespuesta. Se aplicó un voltaje de 60 V para realizar su depósito durante 10 min. Se observa que la mayor fotorespuesta se encuentra cuando el $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$ se deposita en el ánodo, a comparación del depósito en el cátodo.

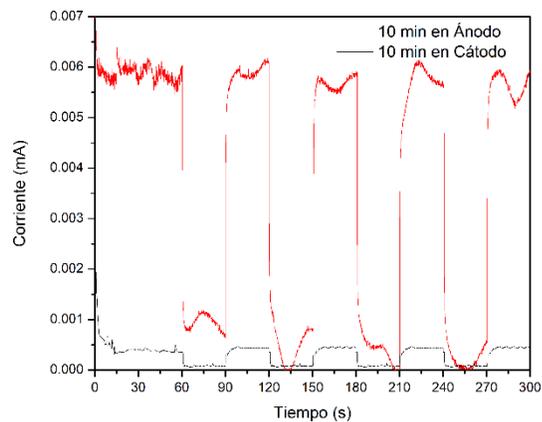


Figura 33. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintas polaridades de $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$

Lámpara de Xenón de 70W, electrodo de vidrio FTO, contraelectrodo de acero inoxidable, área de trabajo de 0.25 cm^2 , voltaje constante de 0.8 V, electrolito de Na_2SO_4 a 0.5 M y HCl a 0.25 M

Finalmente, se evaluó el voltaje aplicado y tiempo de depósito de $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$, variando estos parámetros para obtener la mejor configuración de depósito del semiconductor. Se fijó el tiempo de depósito en 10 minutos y se varió el voltaje

APÉNDICE B. VARIABLES DE DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

aplicado en el ánodo. Se obtuvo una mejor fotorespuesta en el voltaje de 25 V, a diferencia del utilizado anteriormente de 60 V, además se comparó con la técnica de screen printing, obteniendo mejores resultados con EPD. Se fijó después el voltaje de 25 V en el ánodo y se varió el tiempo de depósito de $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$; se obtuvo un mejor rendimiento en el depósito de 10 min, coincidiendo con la prueba de polaridad anterior.

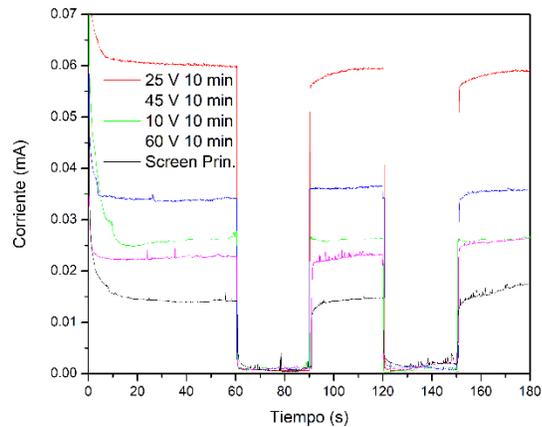


Figura 34. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintos voltajes aplicados de $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$

Lámpara de Xenón de 70W, electrodo de vidrio FTO, contraelectrodo de acero inoxidable, área de trabajo de 0.25 cm^2 , voltaje constante de 0.8 V, electrolito de Na_2SO_4 a 0.5 M y HCl a 0.25 M

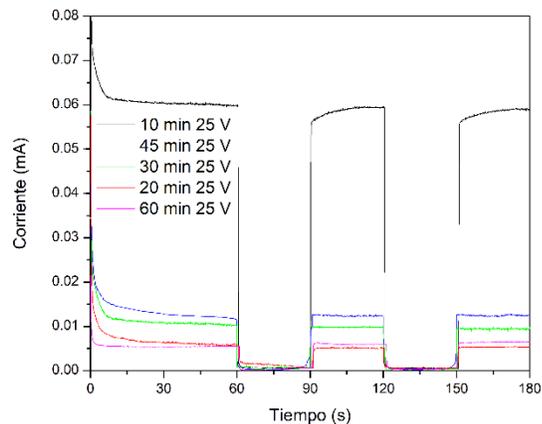


Figura 35. Fotocorriente generada por cronoamperometría en fotoánodos con distintos tiempos de depósito de $\text{TiO}_2:0.5\%\text{Cu}$

Lámpara de Xenón de 70W, electrodo de vidrio FTO, contraelectrodo de acero inoxidable, área de trabajo de 0.25 cm^2 , voltaje constante de 0.8 V, electrolito de Na_2SO_4 a 0.5 M y HCl a 0.25 M

Así, a través de todas las pruebas realizadas, la configuración final de las celdas sería:

APÉNDICE B. VARIABLES DE DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

Tabla 14. Configuración de construcción de electrodos de trabajo

Material	Electrodo	Tiempo	Voltaje
TiO ₂ :0.5%Cu	Ánodo	10 min	25 V
GO	Ánodo	30 min	25 V
rGO	Cátodo	Variable	25 V