



**Universidad**  
Zaragoza

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

**EFFECTOS DEL TAMAÑO Y  
CONCENTRACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS  
PLASMÓNICAS EN LAS  
PROPIEDADES DE ELECTRODOS  
PARA CELDAS SOLARES**

Size and concentration effects of plasmonic nanoparticles on the properties of solar cell electrodes

**Autor**

Juan Zueco Vincelle

**Directores**

M.Belén Villacampa Naverac

Daniel Barrios González

Máster en Física y Tecnologías Físicas

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

Curso 2021-2022







# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción y conceptos previos</b>	<b>1</b>
1.1	Nuevas fuentes de energía . . . . .	1
1.2	Celdas solares . . . . .	1
1.3	Celdas solares sensibilizadas con colorante . . . . .	3
1.3.1	Componentes de una DSSC y materiales . . . . .	3
1.3.2	Procesos de transferencia de electrones . . . . .	4
1.3.3	Nanopartículas de metálicas en DSSC: efectos plasmónicos . . . . .	5
1.4	Objetivos . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Método experimental y técnicas de caracterización</b>	<b>7</b>
2.1	Preparación de electrodos . . . . .	7
2.1.1	Preparación de los fotoánodos . . . . .	7
2.1.2	Incorporación de nanopartículas de oro . . . . .	7
2.1.3	Inmersión en el colorante . . . . .	8
2.2	Montaje de las celdas . . . . .	8
2.3	Técnicas de caracterización de las nanopartículas plasmónicas . . . . .	9
2.3.1	Absorbancia UV-Vis . . . . .	9
2.3.2	Microscopia Electrónica de Transmisión . . . . .	10
2.4	Técnicas de caracterización de electrodos . . . . .	11
2.4.1	Absorbancia y reflectancia UV-Vis-NIR . . . . .	11
2.4.2	Perfilometría . . . . .	12
2.4.3	Microscopia Electrónica de Barrido . . . . .	12
2.5	Técnicas de caracterización de las celdas . . . . .	13
2.5.1	JV e IPCE . . . . .	14
2.5.2	Espectroscopia de impedancias . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Presentación y discusión de resultados</b>	<b>16</b>
3.1	Celdas con colorante N719 y electrolito $I^-/I_3^-$ . . . . .	16
3.1.1	Preparación y caracterización de electrodos con NPs incorporadas en todo el volumen . . . . .	16
3.1.2	Optimización del tiempo de inmersión en el colorante N719. . . . .	18
3.1.3	Curvas JV e IPCE de celdas con NPs en el volumen . . . . .	19
3.1.4	Preparación y caracterización de electrodos con NPs incorporadas mediante depósito superficial . . . . .	21
3.1.5	Curvas JV e IPCE de las celdas con NPs incorporadas en la superficie . . . . .	24
3.2	Celdas con colorante Z907 y electrolito $Co^{2+}/Co^{3+}$ . . . . .	25
3.2.1	Optimización del tiempo de inmersión en el colorante Z907. . . . .	25
3.2.2	Caracterización fotovoltaica. Estudio de la concentración y tamaño de las NPs. . . . .	26
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>28</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>31</b>



## Índice de Figuras

1.1	Formación de un par electrón-hueco en un semiconductor . . . . .	2
1.2	Unión PN y zona de depleción . . . . .	2
1.3	Estructura de una celda de semiconductor . . . . .	3
1.4	Imagen de las moléculas de los colorantes . . . . .	4
1.5	Estructura tridimensional de una DSSC . . . . .	4
1.6	Procesos de transferencia electrónica en una DSSC . . . . .	5
1.7	Efectos plasmónicos . . . . .	6
2.1	Esquema del proceso de montaje de una DSSC . . . . .	9
2.2	Esquema de una medida de absorción óptica. . . . .	10
2.3	Absorbancia de una disolución de NPs . . . . .	10
2.4	Imagen de TEM de una disolución de NPs . . . . .	11
2.5	Esquema de la medida de reflectancia . . . . .	12
2.6	Perfilometría . . . . .	12
2.7	Esquema de distintas configuraciones de medidas de SEM. . . . .	13
2.8	Imagen SEM de la superficie del TiO <sub>2</sub> . . . . .	13
2.9	Ejemplo de una curva JV. . . . .	14
2.10	Ejemplo de una curva IPCE . . . . .	15
3.1	Absorción de los electrodos con las NPs incorporadas en la todo el volumen del electrodo . . . . .	17
3.2	Imágenes de SEM de electrodos con NPs en todo el volumen del electrodo . . . . .	18
3.3	Reflectancia de electrodos opacos con las NPs incorporadas en la pasta . . . . .	18
3.4	Evolución de adsorción del colorante N719 al TiO <sub>2</sub> . . . . .	19
3.5	Curvas JV e IPCE de celdas con las NPs incorporadas en la pasta y colorante N719 . . . . .	20
3.6	Absorción de los electrodos con las NPs incorporadas en la superficie . . . . .	22
3.7	Imágenes de SEM en los que las NPs se han incorporado mediante depósito superficial . . . . .	23
3.8	Evolución de la adsorción del colorante Z907 al TiO <sub>2</sub> . . . . .	25
3.9	Curvas JV e IPCE de las celdas con las NPs incorporadas en la superficie y colorante Z907 . . . . .	27
3.10	Espectroscopia de impedancias . . . . .	28

## Índice de Tablas

1	Parámetros fotovoltaicos de celdas con NPs en el volumen y colorante N719 . . . . .	19
2	Parámetros fotovoltaicos de celdas transparentes y opacas . . . . .	20
3	Estimación por diferentes métodos de la concentración de NPs en los electrodos . . . . .	23
4	Parámetros fotovoltaicos de celdas con NPs en la superficie y colorante N719 . . . . .	24
5	Parámetros fotovoltaicos para celdas con colorante Z907 y electrodos de 3,5 $\mu m$ de espesor con NPs de diferentes diámetros en la superficie y para diferentes concentraciones. . . . .	26
6	Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos de las celdas con Z907 . . . . .	26





# 1. Introducción y conceptos previos

## 1.1. Nuevas fuentes de energía

La sociedad actual se encuentra inmersa en un proceso de transición desde un modelo basado en la obtención de energía a partir de combustibles fósiles hacia otro en el que la energía proceda de fuentes renovables y más respetuosas con el medio ambiente. Además, también existe una creciente demanda de producción energética a nivel mundial, lo que hace necesario buscar nuevas tecnologías aparte de las ya existentes para que esta transición sea posible. Entre las energías renovables, la solar, y en particular la fotovoltaica, está siendo muy investigada gracias a su potencial y rápido desarrollo. Desde que surgieron las primeras celdas solares, se está buscando formas más eficientes y asequibles de convertir la energía solar en energía eléctrica utilizable [1, 2]. En general, las celdas solares fotovoltaicas se clasifican según el semiconductor en que están basadas y suele hablarse de tres generaciones de dispositivos: los de la primera (que incluye las conocidas como celdas convencionales) se basan en el uso de silicio cristalino y dominan el mercado actual de producción de energía fotovoltaica [3, 4, 5]. La segunda generación buscaba disminuir el grosor de las celdas convencionales y para ello se diseñaron celdas hechas de películas delgadas de otros semiconductores, como telururo de cadmio (CdTe) o seleniuro de cobre, indio y germanio (CIGS) o de silicio amorfo [4]. Aunque su producción es menos costosa que las de primera generación, son menos eficientes. Por último, la tercera generación, o también llamada “tecnología fotovoltaica emergente”, abarca una amplia variedad de materiales y diseños cuyo potencial aún se considera que es grande y está aún en desarrollo [6]. Entre estas nuevas tecnologías se encuentran las celdas solares orgánicas, las basadas en puntos cuánticos o las celdas solares sensibilizadas con colorante [7] (DSSCs, por sus siglas en inglés), objeto de estudio de este trabajo.

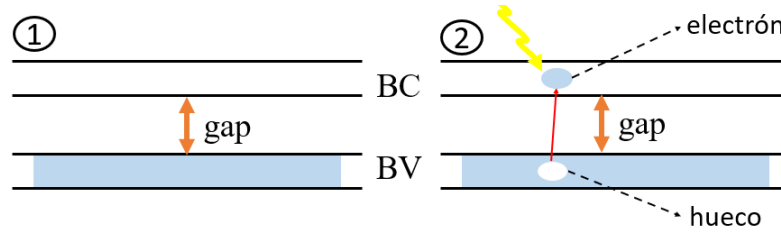
Al igual que las celdas solares convencionales, las DSSCs transforman la energía solar en energía eléctrica, aunque los mecanismos básicos son diferentes. Mientras que las primeras producen la corriente eléctrica a partir del movimiento de portadores libres generados al iluminar una unión PN en un material semiconductor, las DSSCs son dispositivos que generan energía eléctrica a través de transformaciones electroquímicas no permanentes. Estas celdas presentan una serie de potenciales ventajas respecto a las convencionales, entre las que se encuentran una elevada eficiencia en ambientes con iluminación difusa, en interiores o en ambientes con alta temperatura, además de tener un grado de transparencia o colorido modulables. Aunque en los últimos años se han conseguido mejoras sustanciales, todavía presentan una serie de desventajas y retos que superar y aún tienen prestaciones inferiores con respecto a las celdas convencionales. Para intentar mejorar la eficiencia, diferentes estudios [8, 9, 10] han sugerido la incorporación de nanopartículas (NPs) metálicas en las DSSCs. La mejora vendría causada por el incremento de la captación de luz asociado a fenómenos plasmónicos, como los efectos de resonancia de plasmones localizados de superficie [11].

A continuación, se presenta brevemente el principio de funcionamiento de las celdas solares de semiconductor y se detalla el de las DSSCs para comprender sus diferencias; además se describirá el papel que desempeñan las nanopartículas de metales nobles en las celdas.

## 1.2. Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos que generan una corriente eléctrica a partir de la radiación electromagnética (EM) incidente. Tal y como hemos comentado anteriormente, las celdas solares convencionales están fabricadas de un material semiconductor, típicamente silicio cristalino o amorfo. Los semiconductores se caracterizan por la existencia de una zona de energía prohibida (*gap*) entre las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC). Cuando un fotón con una energía

mayor que la energía del gap incide sobre el semiconductor, se produce una excitación de los electrones de la BV, que adquieren energía suficiente para pasar a la BC. Al ser excitados, los electrones dejan un hueco en la BV, formándose un par electrón hueco.



**Figura 1.1:** Formación de un par electrón-hueco en un semiconductor

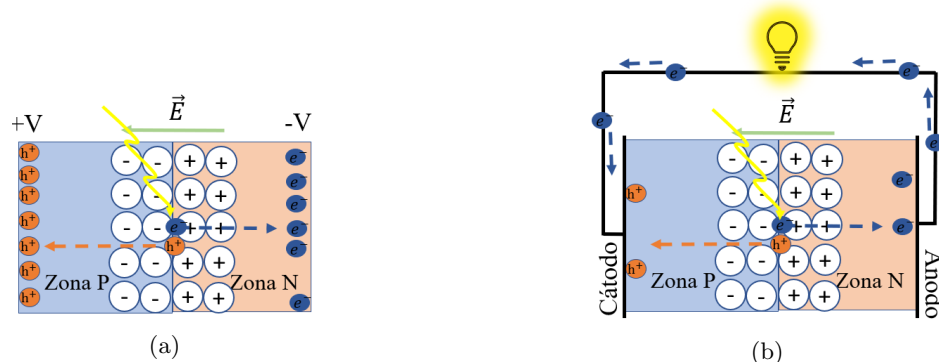
En ausencia de acciones externas, el electrón y el hueco se recombinan rápidamente, pero ese proceso puede ser parcialmente suprimido mediante un campo eléctrico que separe espacialmente a ambos tipos de portadores.

Eso es lo que se consigue en las uniones PN (ver Figura 1.2a). Cuando a un semiconductor (como el Si), se le añaden impurezas de un elemento con un número menor de electrones de valencia (por ejemplo, el B) queda con un exceso de huecos (tipo P). Si, por el contrario, se añaden impurezas de un elemento que tiene un mayor número de electrones, se obtiene un semiconductor tipo N. Cuando en un mismo semiconductor se produce un dopado que crea una zona de tipo P y otra de tipo N, se forma la denominada unión PN. Debido a la diferente concentración de portadores mayoritarios de carga a ambos lados de la unión PN se produce una difusión de huecos a la zona N y de electrones a la P; como consecuencia, en las inmediaciones de la unión se forma una zona con carga neta (iones positivos en la zona N y negativos en la P), y, por tanto, hay un campo eléctrico en esa zona (existe una barrera de potencial) como se indica en la Figura 1.2b. La zona con carga neta en la que existe un campo eléctrico interno recibe el nombre de zona de depleción.



**Figura 1.2:** (a) Unión PN. (b) Barrera de potencial en la zona de depleción.

Cuando una onda EM incide en la unión PN y se genera un par electrón-hueco, al existir campo se produce una separación de ambos tipos de portadores de carga (los electrones (huecos) generados son “arrastrados” a la zona N (P)), dificultando la recombinación. Esto es justamente el principio de una celda fotovoltaica, ya que al verse obligados los electrones y los huecos a avanzar hacia lados opuestos, se producirá una diferencia de potencial entre las dos partes del material (+V en la parte P y -V en la parte N), como se indica en la Figura 1.3a. Si se conectan unos conductores a los extremos de la unión, la fotocorriente generada es aprovechable por un circuito externo (Figura 1.3b). Por el contrario, si se produce un par electrón hueco fuera de la zona de depleción, lo más probable es que se recombinen y no hay contribución a la corriente.



**Figura 1.3:** (a) Unión PN iluminada. (b) Estructura de una celda solar de semiconductor. Los electrones generados aparecen en color azul oscuro y los huecos en color naranja, mientras que las líneas de puntos de los mismos colores indican los caminos que realizan

### 1.3. Celdas solares sensibilizadas con colorante

Las DSSCs (del inglés *Dyes Sensitized Solar Cells*) se encuentran entre las celdas solares de tercera generación. Son dispositivos fotoelectroquímicos, que generan energía eléctrica mediante una reacción electroquímica inducida por efecto fotoeléctrico [12]. Una de sus características distintivas (respecto a las que se acaban de describir) es que los procesos de absorción de luz y transporte de carga se asocian a distintas partes de la celda. A continuación, se describirá su estructura, los elementos que las componen y su principio de funcionamiento.

#### 1.3.1. Componentes de una DSSC y materiales

Los elementos fundamentales de una DSSC son: un material semiconductor, cuya misión es el transporte de electrones hasta los contactos con el circuito externo; las moléculas de colorante, ancladas al semiconductor, encargadas de atrapar la luz solar e inyectar electrones al semiconductor; y un electrolito, que tiene como función el aporte de electrones para la regeneración del colorante[7]. Estos componentes están dispuestos en la celda de manera estratificada, tal y como se puede ver en la Figura 1.5: en la parte inferior se tiene el semiconductor con el colorante anclado a su superficie, constituyendo el fotoánodo. A continuación puede verse el electrolito (líquido), que impregna el fotoánodo y finalmente la estructura se completa con el contraelectrodo o cátodo.

**Semiconductor.** Aunque existen DSSCs basadas en diferentes semiconductores, el más utilizado y que presenta muy buenos resultados es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Es un óxido estable y no tóxico, de precio relativamente económico, que absorbe en el rango ultravioleta (UV) siendo su gap de 3,2 eV [13]. De las posibles estructuras cristalinas que presenta el  $\text{TiO}_2$  la óptima para aplicaciones en DSSCs es la anatasa. Se utiliza en forma granular con objeto de tener fotoánodos mesoporosos, lo que garantiza una gran superficie a la que puede anclarse el colorante y de esta manera se mejora la transferencia electrónica al  $\text{TiO}_2$ .

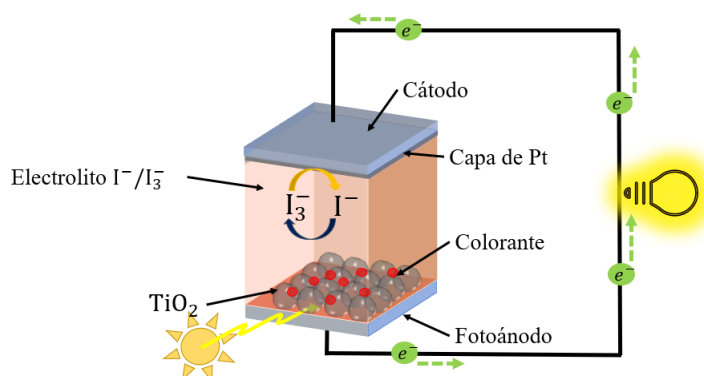
**Colorante.** Los colorantes son moléculas orgánicas u órgano-metálicas que poseen una gran absorción de luz en la zona visible (Vis) e infrarrojo cercano (NIR) del espectro y con un grupo funcional que garantice una buena adhesión al  $\text{TiO}_2$  [13]. Aunque el propio semiconductor es capaz de producir electrones libres, su absorción está limitada al ultravioleta, por lo que el colorante es fundamental para conseguir una buena captación de luz.



**Figura 1.4:** Estructura de dos colorantes basados en complejos de rutenio, utilizados habitualmente como referencias (a) N917 y (b) Z907.

**Electrolito.** La función del electrolito es regenerar rápidamente la molécula del colorante después de que este haya cedido electrones al  $\text{TiO}_2$ , para evitar las recombinaciones debidas al retorno de los electrones desde el semiconductor al colorante [13]. Los electrolitos suelen basarse en pares redox, entre los que pueden mencionarse los de  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  o  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ; uno de los retos para las DSSCs con electrolito líquido es evitar su evaporación, lo que repercute en la estabilidad de la respuesta.

**Contraelectrodo.** El contraelectrodo o cátodo está compuesto por un vidrio recubierto por una capa de un óxido conductor, típicamente óxido de estaño e indio (ITO) u óxido de estaño y flúor (FTO). Sobre este vidrio se deposita una delgada capa de platino. El cátodo cierra el circuito compuesto por el fotoánodo, el electrolito y la carga externa, pero además la capa de Pt es fundamental porque cataliza la reacción de reducción de la especie oxidada del par redox del electrolito.



**Figura 1.5:** Esquema de la estructura tridimensional de una DSSC. Se muestra la estructura mesoporosa del  $\text{TiO}_2$  (en color gris), con el colorante anclado (en rojo) lo que constituye el fotoánodo; el electrolito se muestra en color naranja y el cátodo, con la capa de Pt en la que se produce la reacción redox, de color azul.

### 1.3.2. Procesos de transferencia de electrones

En este apartado se explican los mecanismos internos que tienen lugar en una DSSC y mediante los cuales se genera la corriente eléctrica [13, 14]. Todos los procesos están esquematizados, junto a los niveles energéticos relevantes del colorante, semiconductor y electrolito, en la Figura 1.6.

**Reacciones 1 y 2. Excitación del colorante e inyección de los fotoelectrones:** el proceso comienza cuando un fotón incide sobre el colorante y se produce una transición electrónica

en la molécula desde su nivel fundamental a uno excitado (HOMO  $\rightarrow$  LUMO; de *Higher Occupied* y *Lower Unoccupied Molecular Orbital*, respectivamente). Tras esto se puede producir la cesión de un electrón desde el colorante a la BC del TiO<sub>2</sub>, quedando la molécula en un estado oxidado.

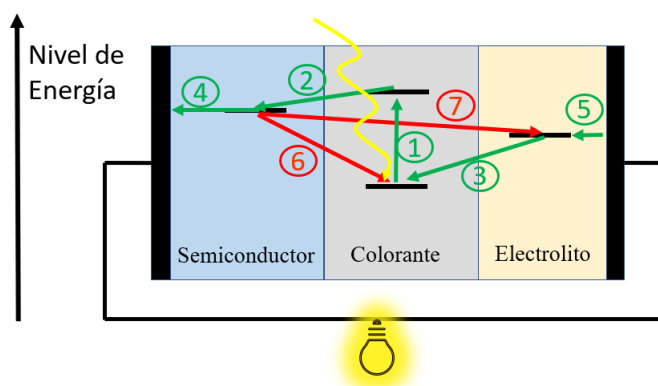
**Reacción 3. Regeneración del colorante oxidado:** al producirse la inyección de un electrón al semiconductor, es necesaria la intervención de una especie que propicie regeneración del colorante, entrando en juego el electrolito. Gracias a la transferencia de carga desde el electrolito al colorante, este queda en estado neutro nuevamente. Es muy importante que este proceso sea más rápido y probable que el retroceso del electrón desde el semiconductor al colorante, puesto que estas recombinaciones hacen disminuir la eficiencia de la celda.

**Reacción 4. Transporte electrónico en el semiconductor:** debido a la existencia de un gradiente de electrones, se producirá un movimiento por difusión hasta el FTO a través de los granos conectados de la estructura mesoporosa que forma el TiO<sub>2</sub>. Al tratarse de un proceso de difusión, el movimiento de los electrones será relativamente lento respecto al resto de procesos.

**Reacción 5. Transporte del mediador redox y reacciones en el contraelectrodo:** en este punto, el electrolito se encuentra oxidado, ya que ha cedido carga electrónica al colorante en la reacción 3. Su regeneración se produce gracias a la captación de un electrón en el contraelectrodo de Pt. Con esto, el circuito queda cerrado entre el colorante, el semiconductor, el electrolito, los contactos y el circuito externo.

Junto a estos procesos existen una serie de reacciones que disminuyen la eficiencia de las celdas.

**Reacciones 6 y 7. Recombinación electrónica con el colorante oxidado y el electrolito:** durante el proceso de difusión de los electrones a través del semiconductor, se pueden producir recombinaciones del electrón hacia el colorante oxidado (reacción 6) o con la forma oxidada del par redox del electrolito (reacción 7), disminuyendo la corriente generada por la DSSC, por lo que son efectos no deseados.



**Figura 1.6:** Esquema de los procesos de transferencia de electrones en una DSSC. Los números del 1 al 7 se refieren a las reacciones mencionadas anteriormente. Las líneas negras en cada parte de la celda indican la energía de los distintos niveles relevantes. En color verde aparecen los procesos que favorecen la corriente y el color rojo los que disminuyen la eficiencia.

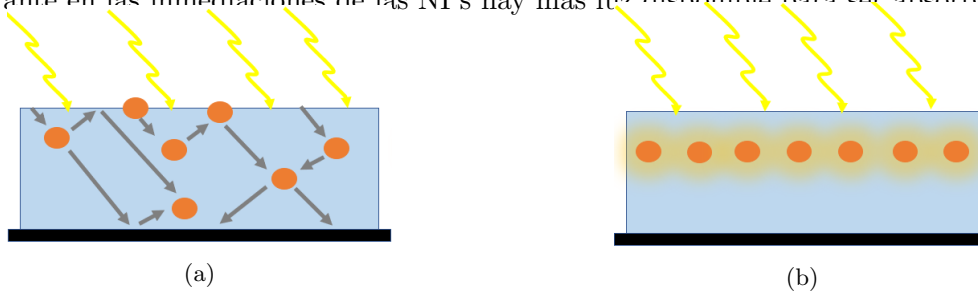
### 1.3.3. Nanopartículas de metálicas en DSSC: efectos plasmónicos

Para mejorar las prestaciones de este tipo de celdas se han investigado diferentes estrategias para aumentar la captación de luz. Además de buscar colorantes con una absorción mejorada

(más intensa/más extendida espectralmente) o plantear la combinación de varios colorantes mediante técnicas de cosensibilización [15] para cubrir mayor rango espectral, una alternativa es la incorporación de nanoestructuras metálicas con el objetivo de aprovechar efectos plasmónicos [11, 16, 17]. Desde un punto de vista clásico, un plasmón corresponde a las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción de un metal [18]. También se describe como el cuanto energético de las oscilaciones de cargas libres en un plasma [19]. El plasmón puede acoplarse con la radiación EM en un determinado rango de frecuencia. Se habla de resonancia plasmónica superficial localizada para referirse a las oscilaciones de los electrones cuando las estructuras metálicas son muy pequeñas, como ocurre con las nanopartículas, y está caracterizada por una frecuencia de resonancia conocida como  $\omega_{LSPR}$ . Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia de oscilación de los electrones, se origina una resonancia que amplifica el campo local existente en el entorno de la nanopartícula [19]. En el caso de las NPs de oro, eso ocurre en el rango visible [20]. Se han descrito distintos efectos de las NPs sobre la eficiencia de celdas solares [17], entre los que mencionaremos los dos más probables para el tamaño de las nanopartículas estudiadas en este trabajo (esferas de entre 20 y 40 nm de diámetro):

**Efectos de dispersión de la luz.** Al producirse dispersión de los fotones en las NPs, aumenta el recorrido de la luz que atraviesa el material, lo que hace más probable que se produzca una absorción del fotón por parte del material.

**Aumento de campo cercano.** Las nanopartículas generan a su alrededor fuertes campos EM, mayores que el de la radiación incidente, como consecuencia del efecto de resonancia descrito. Ese campo decae bastante rápidamente ( $r^{-6}$ ) con la distancia [21], pero para las moléculas de colorante en las inmediaciones de las NPs hay más luz disponible para ser absorbida.



**Figura 1.7:** (a) La dispersión de los fotones incidentes (color amarillo) en las NPs en color naranja aumenta el trayecto recorrido por la luz (color gris) (b) Aumento de campo local. Los fotones incidentes excitan LSPR ( de color amarillo intenso en torno a las NPs), lo que provoca un aumento de la absorción en esa zona.

Las propiedades de los plasmones superficiales dependen fuertemente de las propiedades geométricas de las nanoestructuras [22]. En este trabajo se han utilizado nanoesferas de oro de diferentes diámetros. Las NPs esféricas de Au se caracterizan por tener el pico de absorción óptica asociado a la resonancia de plasmón superficial localizado en torno a 520 nm. La posición de este pico cambia con el diámetro de las NPs, experimentando un pequeño desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (es decir, hacia menor energía) cuando aumenta el tamaño. La posición de este pico también es sensible al entorno y, por tanto, depende del medio dieléctrico en que estén inmersas.

## 1.4. Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo analizar la influencia de las NPs en aquellas propiedades de los electrodos más relevantes en la respuesta fotovoltaica de las DSSCs. Los electrodos son caracterizados mediante técnicas ópticas (absorbancia y reflectancia UV-Vis-NIR), lo que permite analizar tanto la presencia de oro en el fotoánodo como si la incorporación del colorante al

TiO<sub>2</sub> se ve afectada por la presencia de NPs. Las medidas de perfilometría de contacto permiten examinar la topografía (y determinar el espesor) y mediante microscopía electrónica se estudia el contenido y la distribución de las NPs. Con las configuraciones de electrodos más prometedoras se preparan DSSCs, con objeto de analizar la influencia del contenido y del método de incorporación de las NPs en los parámetros fotovoltaicos de las celdas.

## 2. Método experimental y técnicas de caracterización

En esta sección se explican los procesos de preparación de los electrodos de TiO<sub>2</sub>, el montaje de las DSSCs y diversas técnicas de caracterización tanto de los componentes, en particular del fotoánodo, como de los dispositivos solares finales.

### 2.1. Preparación de electrodos

#### 2.1.1. Preparación de los fotoánodos

Se parte de una pasta comercial que contiene nanogranos de TiO<sub>2</sub>, con objeto conseguir un electrodo con estructura mesoporosa. La pasta se deposita sobre un sustrato de vidrio recubierto con una capa de óxido conductor transparente. A lo largo de este trabajo se han utilizado vidrios FTO (del inglés *Fluorine Tin Oxide*) con una resistencia de 8Ω/□). A continuación, se explica el proceso de preparación de los electrodos de TiO<sub>2</sub>:

1. Se comienza realizando una limpieza con ultrasonidos de los vidrios FTO con una disolución de detergente, seguido de agua destilada (Milli-Q) y finalmente etanol. A continuación, se les somete a un tratamiento térmico a 500°C durante tres horas y media. Para acabar con el proceso de limpieza, los vidrios se colocan en un fotorreactor de ozono durante veinticinco minutos, con objeto de mejorar la adhesión.
2. Los electrodos se sumergen durante media hora en una disolución de tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) 40 mM a una temperatura de 90°C. Una vez transcurrido este tiempo, se aclaran con agua y etanol. Esta inmersión crea una capa sobre el FTO que se ha demostrado dificulta los procesos de recombinación con el electrolito.
3. Inmediatamente después se deposita la pasta de TiO<sub>2</sub> sobre el electrodo mediante la técnica de serigrafía, haciendo pasar la pasta a través de una malla con unos patrones definidos (en nuestro caso cuadrados de 5 mm × 5 mm). Para preparar electrodos transparentes se utiliza una pasta con un tamaño de partículas de TiO<sub>2</sub> de unos 20 nm, mientras que la pasta usada para los opacos contiene un cierto porcentaje de partículas de unos 200 nm.
4. A continuación se procede a aplicar otro tratamiento térmico, a 500°C, con objeto de establecer conexiones entre los granos de TiO<sub>2</sub> (proceso conocido como sinterizado), seguido de un último tratamiento con TiCl<sub>4</sub>.

Tras este proceso, los electrodos ya pueden caracterizarse y almacenarse durante un tiempo. En cualquier caso, antes de la inmersión en el colorante deseado hay que someterlos a un último tratamiento térmico de activación para mejorar la adsorción del colorante en la superficie del TiO<sub>2</sub>.

#### 2.1.2. Incorporación de nanopartículas de oro

A lo largo de este trabajo, las NPs de Au se han incorporado de diferentes maneras a los electrodos de TiO<sub>2</sub>.

**1. Incorporación en todo el volumen.** En este caso, la pasta de  $\text{TiO}_2$  se mezcla de manera homogénea con una cantidad predeterminada de NPs. Por tanto, esto se debe hacer entre los puntos 2 y 3 del proceso de preparación de los fotánodos que se acaba de describir en 2.1.1).

A la hora de calcular la concentración de Au en el electrodo (sobre todo para la comparación con los casos en que se depositan las NPs en superficie) es necesario tener en cuenta que durante el sinterizado una parte muy significativa de la masa de la pasta se pierde por evaporación al realizar el último tratamiento térmico.

**2. Depósito superficial.** Una vez que el  $\text{TiO}_2$  ya está depositado sobre el vidrio FTO, la disolución de NPs se deposita sobre el semiconductor, quedando las NPs en la superficie del mismo. Esto se ha realizado de tres formas diferentes:

- **Depósito superficial “en húmedo”:** la disolución de NPs se deposita con una micropipeta sobre el electrodo de  $\text{TiO}_2$  antes del sinterizado.
- **Depósito superficial “en seco”:** la disolución de NPs se deposita de modo análogo al caso anterior pero sobre el electrodo de  $\text{TiO}_2$  ya sinterizado.
- **Inmersión en disolución de NPs:** El electrodo se sumerge durante varias horas en una disolución de NPs con la intención de que estas queden adheridas a la superficie del semiconductor y, en su caso, penetrar algo en la estructura mesoporosa.

### 2.1.3. Inmersión en el colorante

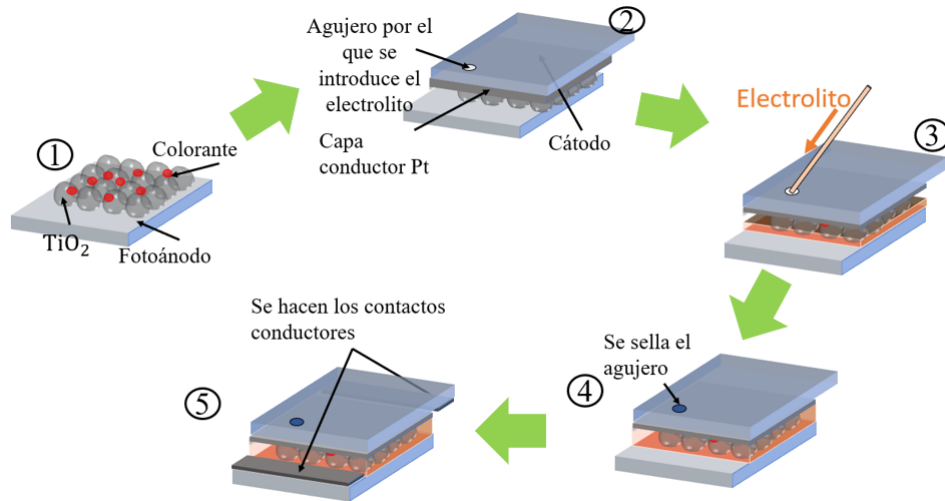
Una vez que el  $\text{TiO}_2$  ya está depositado sobre el vidrio FTO, es necesario incorporar el colorante al fotoánodo. Para eso, se sumergen los electrodos en una disolución del colorante elegido (con una concentración en el rango 0,1-0,3 mM típicamente) durante un tiempo que hay que optimizar. Durante la inmersión el colorante queda anclado al  $\text{TiO}_2$ , lo que requiere un tiempo determinado. La estructura mesoporosa del  $\text{TiO}_2$  hace que la superficie de anclaje sea muy grande, lo que resulta fundamental para aumentar la cantidad de colorante que puede ser adsorbido.

## 2.2. Montaje de las celdas

En este punto se ensamblan los diferentes elementos que componen una DSSC: fotoánodo, cátodo y electrolito, siguiendo el proceso descrito a continuación y cuyo esquema se muestra en la Figura 2.1:

- Nada más terminar el proceso de inmersión, se coloca el cátodo sobre el fotoánodo sensibilizado. Es importante comprobar que la capa de platino del cátodo quede en la parte interior de la celda, puesto que como se ha dicho es en ella donde se produce la reacción de reducción de la especie oxidada del electrolito. En el cátodo se ha perforado un pequeño agujero para poder incorporar el electrolito.
- La estructura se sella utilizando una lámina de material termoplástico, que funde a unos 100 °C.
- A continuación se introduce el electrolito a través del agujero, asegurándose de que se llena completamente y se sella inmediatamente dicho agujero para que el electrolito no se pierda.
- En la parte del cátodo y del ánodo que ha quedado fuera se depositan sendos contactos (usando un soldador con ultrasonidos) para facilitar la conducción hacia el circuito externo.





**Figura 2.1:** Esquema del proceso de montaje de una DSSC

Antes de poder medir las propiedades de las celdas, es necesario esperar al menos 24 h desde la finalización del montaje para permitir que el electrolito impregne bien el fotoánodo y, en general, para que el sistema se estabilice.

### 2.3. Técnicas de caracterización de las nanopartículas plasmónicas

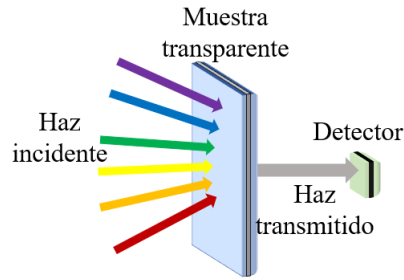
Aunque la síntesis de las NPs de oro no forma parte de este trabajo, sí que ha sido necesario caracterizar algunas de las propiedades más relevantes de cara a su incorporación a los electrodos. En concreto, se han realizado medidas de absorción óptica (en el rango UV-Vis) y de microscopía de transmisión de electrones (TEM).

#### 2.3.1. Absorbancia UV-Vis

Las medidas de absorbancia de las NPs se han realizado utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR CARY-5000. Estas medidas permiten determinar la densidad óptica ( $OD \equiv Abs$ ) de la muestra en función de la longitud de onda empleada para iluminarla. La absorbancia se define como:

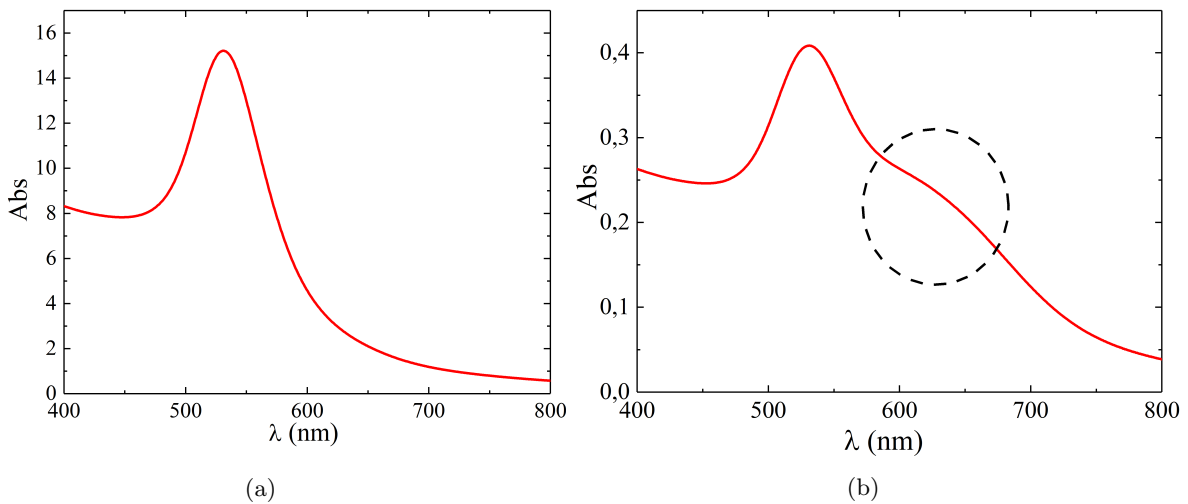
$$OD \equiv Abs = \log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right)$$

donde  $I$  representa la intensidad del haz transmitido (tras atravesar la muestra) e  $I_0$  la del haz incidente. La absorción de la muestra en una región se manifiesta como una banda en su espectro, donde la intensidad del haz transmitido es mínima, lo que maximiza la absorbancia. En la Figura 2.2 se puede ver un esquema de las medidas de absorción.



**Figura 2.2:** Esquema de las medidas de absorción óptica. La muestra es iluminada con luz monocromática y se detecta la intensidad transmitida (para incidencia normal) en función de la longitud de onda de excitación.

El número de picos de absorción, su posición en el espectro EM y su forma depende de la composición, de la forma y de la calidad de las NPs, así como del medio que las rodea. Por ejemplo, en la Figura 2.3a se tienen nanopartículas esféricas de Au, que presentan un máximo de absorción en torno a 520 nm. La posición de ese máximo depende del diámetro de las NPs (cuanto mayor sea, mayor es la longitud de onda a la que absorben) y la anchura da información sobre la distribución de tamaños en la suspensión. También se puede obtener información sobre la calidad de la disolución de NPs, ya que la observación de bandas deformadas o con estructuras inesperadas apunta a que el proceso de síntesis no se ha controlado bien o que se ha producido agregación de las NPs (las NPs se agrupan en lugar de estar aisladas, distribuidas uniformemente en la disolución). Esto se ilustra en la Figura 2.3b donde se muestra el espectro de una suspensión de NPs de buena calidad y otro con una alteración que aparece rodeada respecto a la Figura 2.3a. Por último, pero muy importante, la densidad óptica en el máximo nos permite determinar la concentración de oro [23], algo que resulta fundamental para controlar la cantidad de suspensión que debe añadirse a los electrodos.



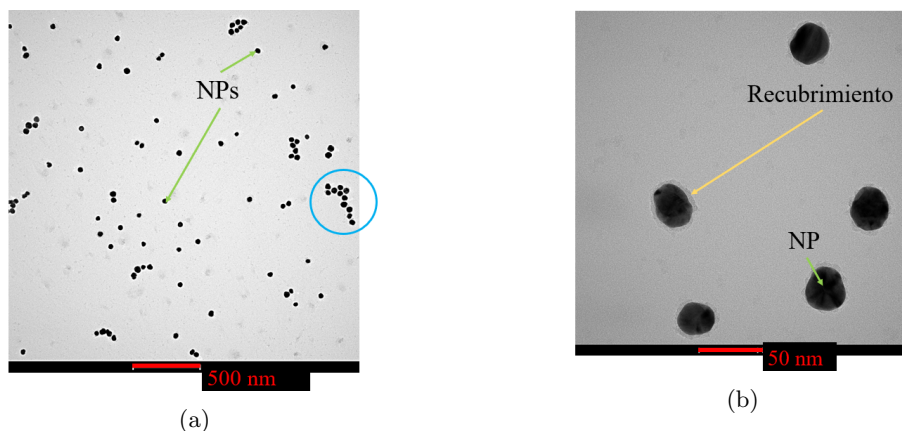
**Figura 2.3:** (a) Absorción de una disolución de NPs de 34 nm de diámetro, bien distribuidas. (b) Absorción de una disolución de NPs en la que hay agregación.

### 2.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

En las medidas de microscopía de transmisión de electrones un haz de electrones atraviesa la muestra, de manera que el análisis de la señal captada por los detectores al otro lado nos permite visualizar en nuestro caso las NPs. Esta técnica permite determinar el diámetro de las NPs y analizar su distribución, así como observar el grosor de los recubrimientos de sílice, incorporados con objeto de proteger las NPs de la corrosión [10].

Todas las medidas se han realizado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

Aunque la medida de absorción proporciona información sobre el tamaño, la determinación del diámetro de las NPs se realiza a partir del análisis de las imágenes de TEM. En la Figura 2.4a se muestra una imagen de TEM representativa de una de las tandas de NPs utilizadas en este estudio. En la imagen de la derecha se muestra el detalle del recubrimiento de sílice incorporado para protegerlas de la degradación.



**Figura 2.4:** (a) Imagen de TEM en la que se pueden ver un número representativo de NPs. Las agrupaciones observadas (como la marcada en azul), están asociadas probablemente al proceso de preparar la muestra para la medida. (b) Imagen de TEM en la que se observa el recubrimiento de las NPs.

Conocido el diámetro de las NPs y el valor de la absorbancia de la disolución de NPs en el máximo se calcula la concentración de NPs en dicha disolución.

## 2.4. Técnicas de caracterización de electrodos

La caracterización de los electrodos se centra, por un lado, en la determinación de sus propiedades ópticas, en concreto absorbancia y reflectancia en el UV-Vis-NIR. El estudio del espesor, la topografía de la superficie del  $\text{TiO}_2$  y el análisis de la rugosidad se realiza mediante perfilometría de contacto. Las medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) permiten observar la estructura mesoporosa de los electrodos y comprobar la homogeneidad de la distribución de las NPs de oro.

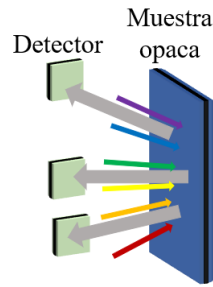
### 2.4.1. Absorbancia y reflectancia UV-Vis-NIR

La caracterización óptica de los electrodos transparentes se ha realizado mediante estudios de absorbancia utilizando el mismo equipo (espectrofotómetro CARY-5000) mencionado anteriormente. El procedimiento es análogo al descrito en la sección 2.3.1 para la caracterización de NPs.

Las medidas de reflectancia, utilizadas principalmente para caracterizar electrodos opacos, también se realizan con el mismo espectrofotómetro al que se acopla un accesorio específico que incluye una esfera integrante. En reflectancia se recoge la luz que no ha sido absorbida por la muestra y es reflejada en todas las direcciones y por lo tanto la absorción se corresponde con un mínimo en el espectro registrado. La reflectancia se define como:

$$R(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

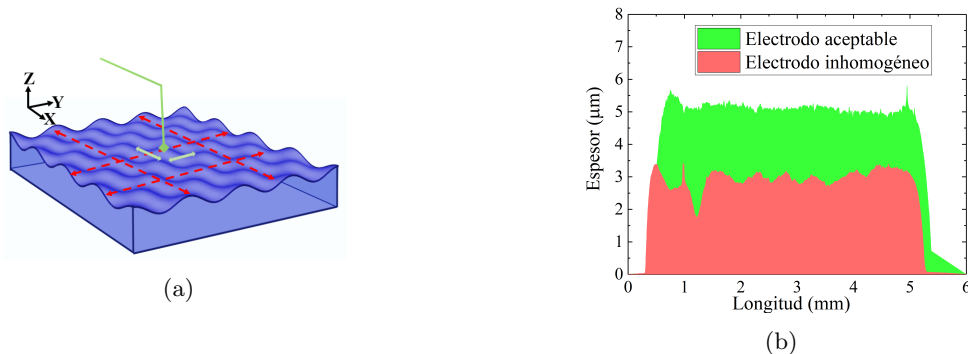
Se puede ver un esquema para las medidas de la absorción en la Figura 2.2 y para las de reflectancia en la Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Esquema de las medidas de reflectancia. La muestra es iluminada con luz monocromática y se detecta la intensidad reflejada en todas las direcciones en función de la longitud de onda de excitación.

### 2.4.2. Perfilometría

La perfilometría de contacto permite determinar el espesor, la rugosidad y la ondulación del electrodo. Se ha utilizado un perfilómetro de contacto Dektak-XT. Con esta técnica se recorre con una punta la superficie del electrodo, que sube o baja en función de si se encuentra con zonas de mayor o menor espesor. Para asegurarse de que el electrodo tiene un espesor (esencialmente) uniforme, es necesario realizar diferentes medidas tanto en el eje X como en el eje Y, tal y como se indica en la Figura 2.6a. En la Figura 2.6b se muestra como ejemplo un perfil homogéneo y otro en el que se observan cambios significativos de espesor de unas zonas a otras.



**Figura 2.6:** (a) La punta (de color verde) realiza varios recorridos (de color rojo) a lo largo de los ejes del electrodo (de color azul). (b) Ejemplo de un electrodo con perfil homogéneo (verde) y uno con inhomogéneo (rojo). Se muestran dos electrodos de diferente espesor para visualizar mejor la diferencia.

### 2.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido

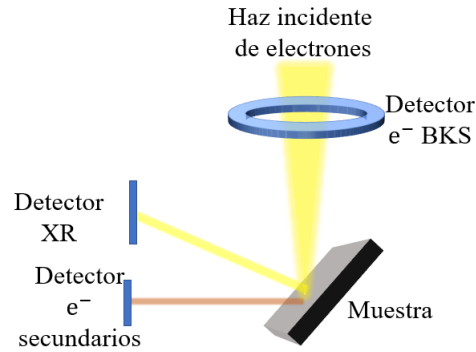
La microscopía electrónica de barrido (SEM), utiliza un haz de electrones que incide sobre la muestra y que interacciona con su superficie. Los electrones recogidos tras la interacción permiten crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición. Los distintos efectos producidos en esa interacción pueden ser visualizados en función de la configuración del equipo utilizada en cada caso.

- **Electrones secundarios:** se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, haciendo que uno o varios electrones interiores salgan fuera de la muestra. Proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.
- **Electrones retrodispersados (BKS):** se miden con un detector angular y aportan contraste químico, generando imágenes más o menos brillantes en función de la composición

química superficial.

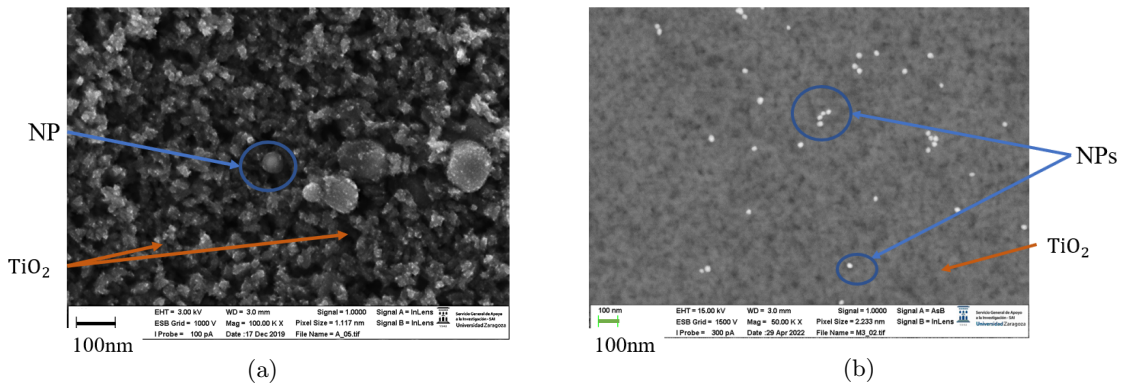
- **Rayos X (XR):** se detectan los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra, aportando información sobre la composición.

En nuestro caso, además de visualizar la estructura nanoporosa de los electrodos, permite ver cómo se entremezclan las NPs de Au en la estructura del  $\text{TiO}_2$ , y determinar si las NPs se distribuyen de forma homogénea. En la Figura 2.7 se puede ver un esquema.



**Figura 2.7:** Esquema de distintas configuraciones de medidas de SEM.

En la Figura 2.8a se puede ver una imagen de la superficie de un electrodo de  $\text{TiO}_2$  con NPs de Au en la superficie, mientras que en la Figura 2.8b (electrones retrodispersados) se observa la distribución de las NPs de Au en el electrodo, claramente distinguibles contra el fondo de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 2.8:** (a) Imagen de la superficie de  $\text{TiO}_2$  con NPs obtenida mediante electrones secundarios. (b) Imagen de electrones retrodispersados mostrando las NPs de Au como puntos brillantes sobre el  $\text{TiO}_2$ .

Todas las medidas se han realizado en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

## 2.5. Técnicas de caracterización de las celdas

El parámetro básico que caracteriza una celda solar es su eficiencia de conversión, que corresponde al porcentaje de energía solar incidente que es convertida en electricidad utilizable. Su valor puede obtenerse a partir del análisis de las curvas características densidad de corriente frente a voltaje (conocidas como curvas JV), medidas en unas condiciones estándar.

### 2.5.1. JV e IPCE

Para conocer la corriente de cortocircuito y el voltaje en circuito abierto de una celda se registran las curvas JV. En estas gráficas se representa la densidad de corriente fotogenerada en función del voltaje y pueden distinguirse una serie de valores característicos [14, 24]:

**Voltaje en circuito abierto ( $V_{oc}$ ):** es la diferencia de potencial que se produce entre el cátodo y el ánodo de la celda cuando está iluminada y no se permite el flujo de electrones, es decir, no circula corriente. Si nos referimos a la Figura 1.3a corresponde a la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo en ausencia de un circuito externo, cuando ya no se pueden acumular más portadores en los extremos.

**Densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ):** es la densidad de corriente generada cuando la celda está iluminada y cortocircuitada, con sus electrodos al mismo potencial. En la Figura 1.3b, sería la corriente que circula entre el cátodo y ánodo cuando el circuito externo se sustituye por un cable ideal sin caída de potencial.

A partir de la medida de las curvas es posible determinar otros parámetros:

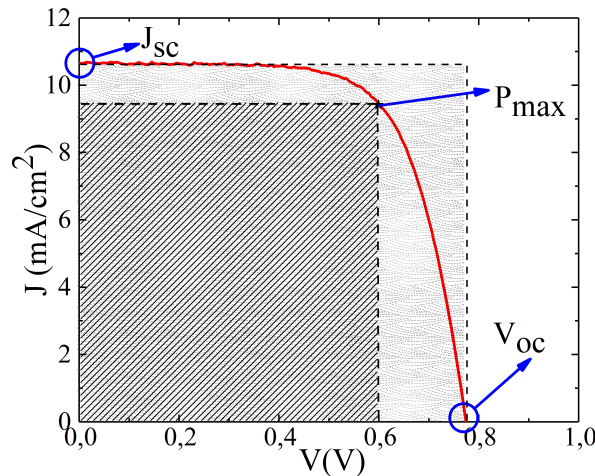
**Factor de llenado (ff):** se define a partir del cociente entre la potencia máxima  $P_{max} = J_{mp} \times V_{pm}$  suministrada por la celda y el producto  $V_{oc} \times J_{sc}$  [24].

$$ff(\%) = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \times 100 = \frac{J_{mp} \times V_{pm}}{V_{oc} \times J_{sc}} \times 100$$

**Eficiencia de conversión ( $\eta$ ):** se define respecto a una intensidad de radiación determinada,  $I_0$ , mediante la expresión:

$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times ff}{I_0}$$

En la Figura 2.10 se pueden ver los diferentes parámetros



**Figura 2.9:** Ejemplo de una curva JV. Se puede ver que  $V_{oc}=0,78 \text{ V}$ ,  $J_{sc}=10,7 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . El ff viene dado por el cociente entre las áreas del rectángulo que forman  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  de color gris claro y el rectángulo rayado que determina la potencia máxima.

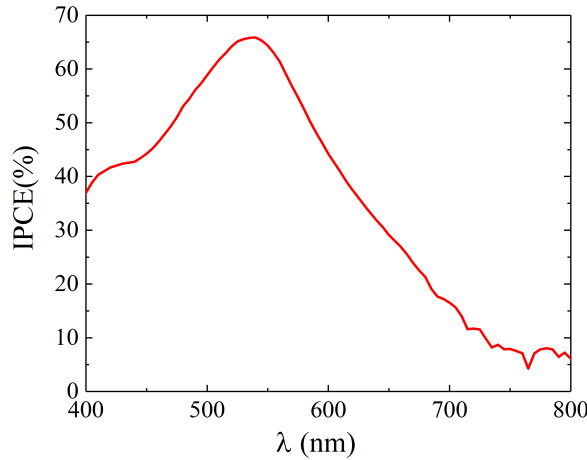
Como la eficiencia depende de las condiciones, los resultados se refieren habitualmente a unas condiciones estándar (AM 1,5), que corresponden a una irradiancia de  $1000 \text{ W}/\text{m}^2$  y una distribución espectral equivalente a la de la luz solar cuando ha atravesado 1,5 veces la atmósfera

terrestre.

El otro parámetro que complementa la caracterización es la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE, por sus siglas en inglés *Incident Photon to Current conversion Efficiency*). Hace referencia al número de electrones ( $e^-$ ) que circulan en un circuito dividido entre el número de fotones incidentes ( $\gamma$ ) de una determinada energía (y por tanto, de una determinada longitud de onda). Viene dada por la expresión

$$\text{IPCE} = \frac{\text{número de } e^-}{\text{número de } \gamma} \times 100$$

Para medir la curva de IPCE se dispone de una lámpara de Xenon (como en las curvas JV), pero cuya emisión atraviesa un monocromador para poder seleccionar diferentes longitudes de onda (habitualmente se mide desde 360 nm hasta 800 nm). En la Figura se puede ver la curva IPCE para una DSSC.



**Figura 2.10:** Ejemplo de una curva de IPCE, mostrando la respuesta espectral.

A partir de la integración de la curva de IPCE es posible calcular la corriente eléctrica máxima fotogenerada por una celda mediante la expresión

$$J_{ph} = \int_{\lambda} \text{IPCE}(\lambda) q \phi_{ph,AM1,5}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

donde  $q$  es la carga del electrón y  $\phi_{ph,AM1,5}(\lambda)$  es el flujo de fotones que llegan a la superficie de la Tierra cuando la luz ha atravesado 1.5 veces la atmósfera terrestre.

El flujo de fotones es el número de fotones que por unidad de superficie y de tiempo, de manera que a través de la curva de IPCE, se puede saber cuantos electrones se generan para cada longitud de onda:

$$\text{número de } e^- = \text{IPCE} \times \text{número de } \gamma$$

de manera que el producto  $\text{IPCE} \times \phi_{ph,AM1,5}(\lambda)$  da el flujo de electrones para una  $\lambda$  dada. La integral de la IPCE a todo el espectro electromagnético se correlaciona con la corriente total máxima que puede generar la celda (conocida como corriente de cortocircuito). Por tanto, la curva IPCE da información de la respuesta espectral y permite realizar un calculo aproximado de  $J_{sc}$ .

### 2.5.2. Espectroscopia de impedancias

La espectroscopia de impedancia (IS) es una técnica que permite analizar, en determinadas circunstancias, los procesos electroquímicos relacionados con la inyección, transporte, almacenamiento o recombinación de cargas en el dispositivo [25, 26]. Durante las medidas se aplica a la

celda un voltaje continuo, al que se superpone una pequeña señal alterna; la frecuencia de esta señal sinusoidal cambia durante el experimento y se mide la respuesta de la celda (corriente). La respuesta tiene la misma frecuencia que la señal aplicada, pero su fase está desplazada. Tanto  $V$  como  $I$  se utilizan para calcular la impedancia  $Z(\omega, t)$  en función de la frecuencia:

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)}$$

En esta técnica se miden la componente real ( $Z'(\omega, t)$ ) e imaginaria ( $Z''(\omega, t)$ ) de la impedancia. Los resultados se suelen representar en dos diagramas complementarios. Por un lado, se obtiene un diagrama de Nyquist, en el que se representa ( $Z'(\omega, t)$ ) en el eje OX y  $-(Z''(\omega, t))$  OY. Por su parte, en el diagrama de Bode se muestra el módulo de la impedancia  $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  en función de la frecuencia. Las interpretaciones de estos diagramas (que puede ser bastante complicada en sistemas complejos como las DSSCs) se basan en suponer un circuito equivalente, que de entrada parezca adecuado a las características del dispositivo y a las condiciones de medida [27]. Estas pueden ser muy diferentes, dependiendo de si se hacen en oscuridad o iluminando con diferentes intensidades, y según sea el voltaje DC aplicado. En este trabajo se ha realizado un estudio limitado a unas condiciones determinadas, a efectos de comparación con los resultados obtenidos de las curvas JV.

### 3. Presentación y discusión de resultados

En este trabajo se han hecho tres estudios diferentes. En el primero de ellos se han analizado electrodos tanto opacos como transparentes (debido a las distintas características de la pasta de  $\text{TiO}_2$  utilizada) en los que unos son de referencia (sin NPs) y otros con NPs (distinto contenido) distribuidas en todo el volumen del electrodo. El sensibilizador utilizado en este estudio es el complejo de rutenio comercial N719 junto con el electrolito basado en el par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  ya que es el electrolito con el que más experiencia previa se contaba en el grupo. Tras la caracterización de los electrodos, se han fabricado celdas y se ha medido su respuesta fotovoltaica.

A continuación se han fabricado electrodos transparentes en los que se han incorporado distintas concentraciones de NPs mediante depósito superficial. Para poder comparar ambas técnicas se ha continuado utilizando el colorante N719 y electrolito  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ .

Por último, se han fabricado celdas con electrodos en los que también se han incorporado NPs de Au mediante depósito superficial, pero se ha usado un complejo de rutenio diferente, el Z907, y el electrolito de yodo ha sido sustituido por otro basado en el par ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ) puesto que este electrolito presenta mejores resultados con el nuevo colorante [28]. Se han hecho estudios con NPs de diferentes diámetros, con diferentes concentraciones y diferentes espesores de electrodos. En estas celdas se han realizado medidas de JV, IPCE y espectroscopia de impedancias.

#### 3.1. Celdas con colorante N719 y electrolito $\text{I}^-/\text{I}_3^-$

Estudios previos realizados en el grupo apuntaban a que si la capa protectora de  $\text{SiO}_2$  tenía un grosor sensiblemente superior a los 10 nm, el efecto de las NPs no era significativo. Por ese motivo, en este trabajo se plantea directamente utilizar recubrimientos de unos pocos nm de espesor. Se comenzará describiendo los resultados correspondientes a electrodos con las NPs distribuidas en todo el volumen para continuar con lo obtenido al depositar las NPs como una capa superficial.

##### 3.1.1. Preparación y caracterización de electrodos con NPs incorporadas en todo el volumen

En este estudio se han utilizado dos series de NPs de diámetros en el rango entre 35 y 40 nm. La caracterización se ha realizado a partir de imágenes de TEM, lo que se puede ver en el Anexo



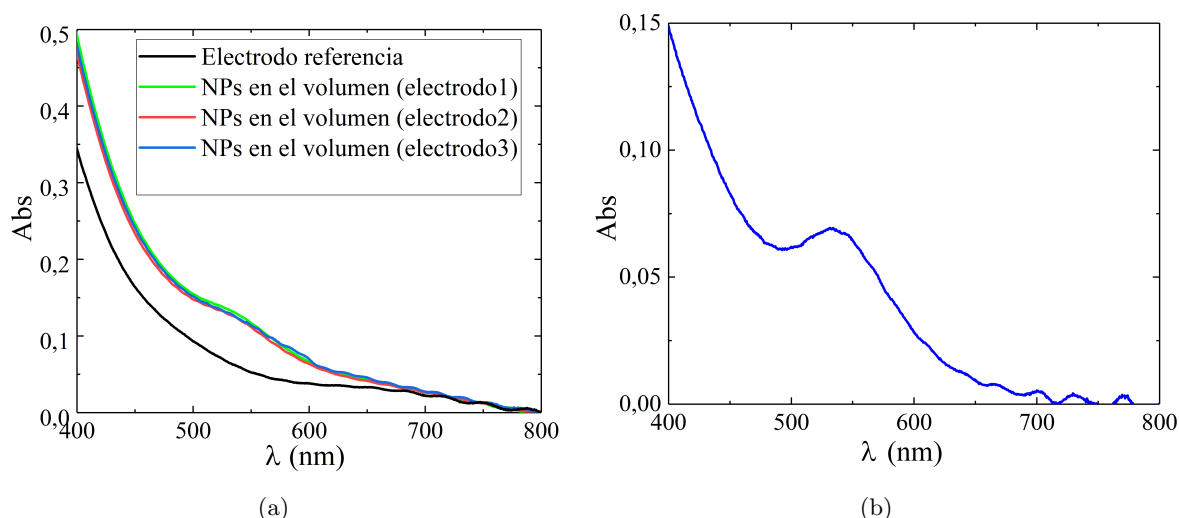
A. Con la primera serie ( $38 \pm 5$  nm), se han preparado dos series de electrodos transparentes con concentraciones de NPs de aproximadamente el 0,05 % y 0,1 % en masa respectivamente. A la vista de los resultados, se prepararon nuevas series de electrodos con un contenido en torno al 0,05 % con NPs de  $36 \pm 5$  nm de diámetro. Para comparar el efecto de las diferencias en la pasta de  $\text{TiO}_2$  utilizada, se prepararon electrodos transparentes y opacos. En ambos casos las NPs utilizadas tienen un recubrimiento de sílice de pequeño grosor (inferior a 5 nm) y son de características similares.

A continuación se presentan los resultados de los estudios realizados.

**Perfilometría** Los electrodos preparados en este apartado tiene un espesor aproximado de 6  $\mu\text{m}$ . En cuanto a sus propiedades de ondulación y rugosidad, se han podido establecer una serie de diferencias en función del tipo de electrodo con el que se trabaja (transparente u opaco) y según la presencia o no de NPs:

- Los electrodos opacos son sistemáticamente más rugosos y ondulados que los transparentes (con rugosidades en torno a 110 y 35 nm y ondulaciones de 137 y 200 nm respectivamente).
- Los electrodos de referencia (tanto transparentes como opacos) son menos ondulados y rugosos que los que tienen NPs.

**Absorbancia** En la Figura 3.1a se representan los espectros de absorción de un electrodo de referencia y tres electrodos transparentes con 0,05 % de Au.



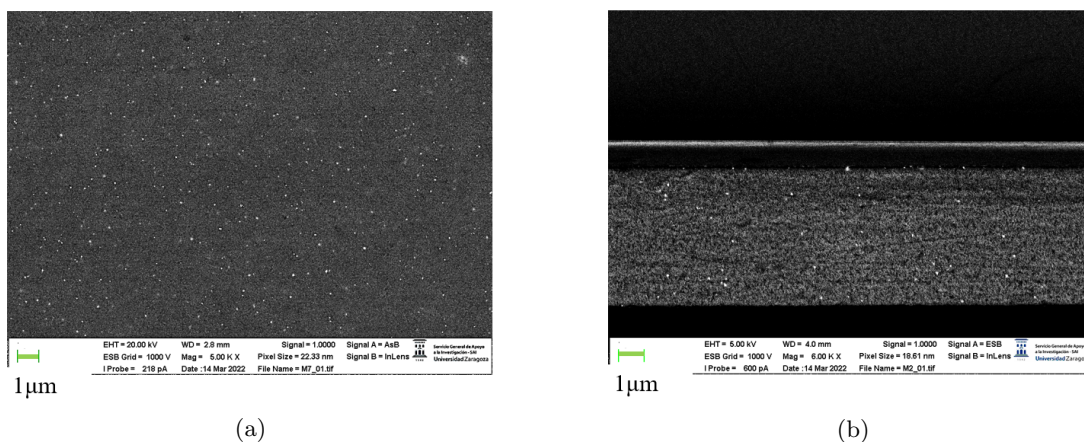
**Figura 3.1:** (a) Absorción de los electrodos con las NPs incorporadas en el volumen. Se han utilizado NPs con un diámetro de 38 nm y una concentración en masa del 0,05 %. (b) Resta de la absorbancia de un electrodo con NPs y del blanco, lo que permite ver el aumento asociado al efecto plasmónico con un máximo en 536 nm.

Se pone de manifiesto que esta técnica de incorporación de las NPs a la pasta permite obtener electrodos con una buena reproducibilidad. Los espectros son bastante similares, observándose en todos ellos una absorción asociada a las NPs en el rango de 500-600 nm, a diferencia del espectro del electrodo de referencia. Este efecto confirma que las NPs incorporadas mantienen sus propiedades, lo que se traduce en una mayor absorbancia del electrodo.

Para observar mejor la banda asociada a las NPs se ha calculado la diferencia entre el espectro del electrodo con NPs y el del electrodo de referencia, de manera que el resultado se asocia a la absorción del plasmón mencionada anteriormente. En la Figura 3.1b se observa claramente la

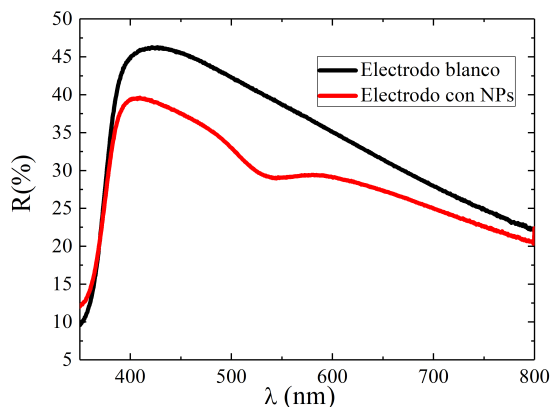
absorción del plasmón, con el máximo a una longitud de onda  $\lambda = 536$  nm.

Por otra parte, en cuanto a las medidas de SEM, permiten comprobar si la distribución de las NPs es uniforme. En las imágenes de la Figura 3.2, se puede ver que la distribución de NPs es homogénea tanto en la superficie como en el volumen. Para ver la distribución en volumen se ha realizado un corte transversal en un electrodo (Figura 3.2b)



**Figura 3.2:** Imágenes de los electrodos (electrones retrodispersados) para (a) vista plana de la superficie y (b) todo el volumen de electrodo. Las NPs son los puntos brillantes que aparecen sobre el fondo oscuro.

**Medidas de reflectancia.** En la Figura 3.3 se puede ver los valores de reflectancia para un electrodo de referencia y uno con NPs



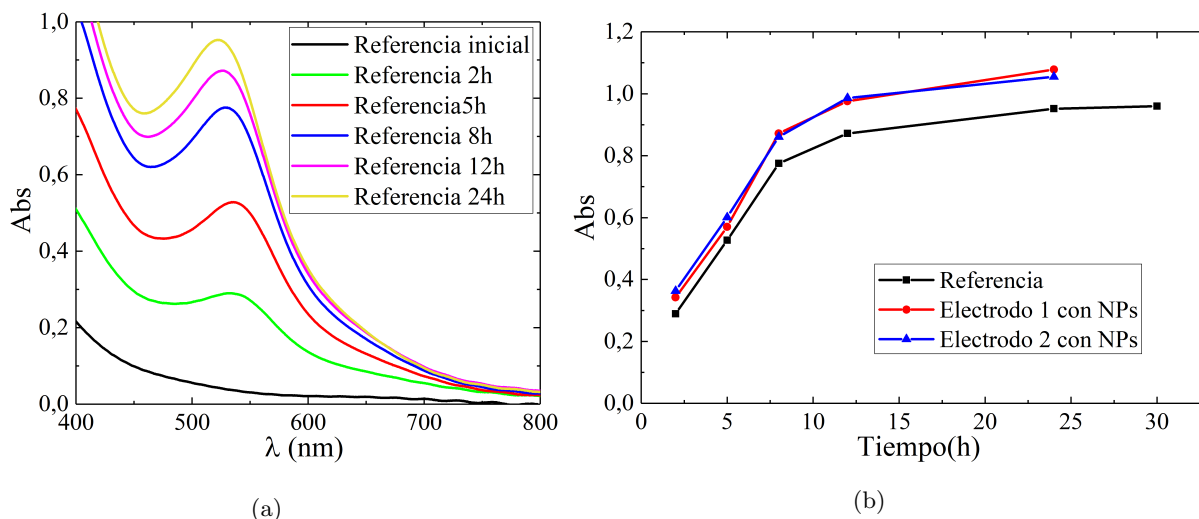
**Figura 3.3:** Reflectancia de dos electrodos opacos, uno de ellos de referencia y uno con NPs en una concentración aproximada de 0,05 % en masa. La absorción del plasmón corresponde al mínimo de la reflectancia, cerca de 540 nm.

Recordemos que en las medidas de reflectancia el máximo de absorción corresponde a la región donde la reflectancia es menor. Se ve que también para los electrodos opacos se mantiene la absorción característica de las NPs plasmónicas.

### 3.1.2. Optimización del tiempo de inmersión en el colorante N719.

Tal y como se ha mencionado en la sección 2.1.3, es necesario sumergir el electrodo en el colorante elegido para la fabricación de las celdas. Cada colorante tiene un tiempo de adhesión al  $\text{TiO}_2$  determinado, por lo que es necesario realizar un estudio a lo largo del tiempo de cómo evoluciona la absorción máxima del electrodo conforme se va anclando el colorante. En la figura

siguiente se muestran los valores máximos de absorbancia en función del tiempo para el colorante N719.



**Figura 3.4:** (a) Espectros de absorción del electrodo de referencia para diferentes tiempos de inmersión en una disolución del colorante N719 en una mezcla de acetonitrilo y terbutanol. (b) Valores máximos de absorbancia para diferentes electrodos (uno de ellos de referencia y los otros dos con NPs) según el tiempo de inmersión en el colorante N719.

A partir de esta gráfica se puede deducir que los tiempos de inmersión del electrodo en este colorante son bastante largos, ya que la absorción aumenta a lo largo 24 horas, aunque el ritmo se ralentiza con el tiempo. Por otra parte, en general tampoco es recomendable dejar el electrodo demasiado tiempo sumergido porque se puede producir agregación de las moléculas (lo que se visualiza como un desplazamiento de la banda). Si hay agregación de las moléculas de colorante no se produce un incremento efectivo de la captación de luz aunque se incorporen más moléculas. Como la absorción tras 30 horas apenas ha aumentado, y la evolución es similar para los distintos tipos de electrodos, se adopta hacer inmersiones de 24 horas de cara a preparar las celdas.

### 3.1.3. Curvas JV e IPCE de celdas con NPs en el volumen

Se ha medido la respuesta fotovoltaica de la serie de celdas descritas. En la Tabla 1 se muestran los parámetros obtenidos para las celdas de referencia (sin NPs) y para las celdas P1 y P2, que corresponden a contenidos del 0,05 % y 0,1 % de Au en masa, respectivamente. Las medidas se han realizado a las 24 horas del ensamblado de la celda y a las 72 horas.

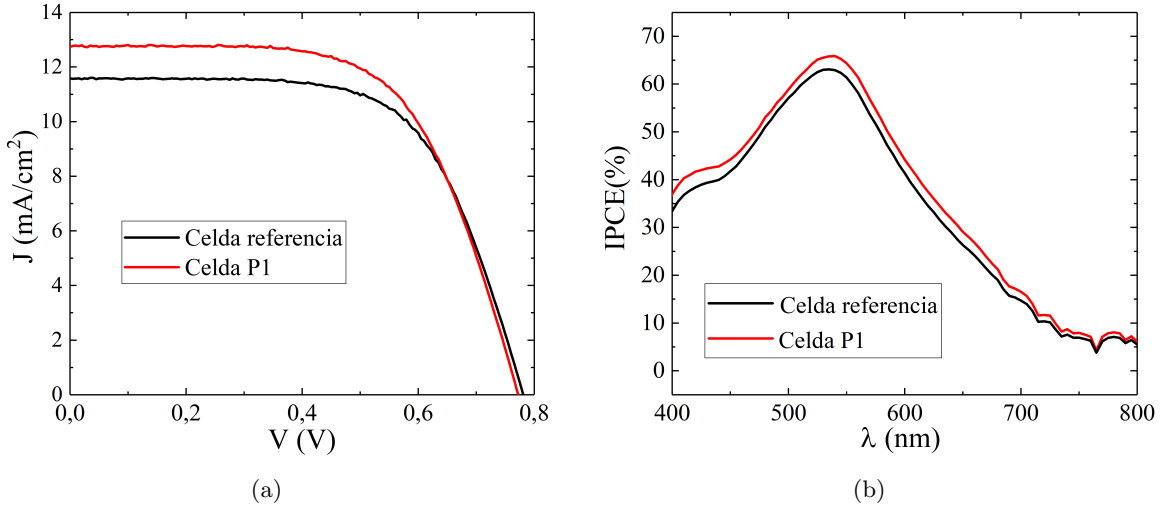
Celda	Tiempo (h)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ff(%)	$\eta$ (%)
Referencia	24	$0,793 \pm 0,003$	$11,4 \pm 0,2$	$64,4 \pm 1,3$	$5,8 \pm 0,1$
	72	$0,779 \pm 0,005$	$11,6 \pm 0,02$	$63,9 \pm 0,8$	$5,8 \pm 0,1$
P1	24	$0,785 \pm 0,001$	$12,5 \pm 0,5$	$65,0 \pm 1,4$	$6,4 \pm 0,2$
	72	$0,774 \pm 0,002$	$12,6 \pm 0,2$	$64,2 \pm 1,9$	$6,3 \pm 0,1$
P2	24	$0,774 \pm 0,004$	$11,4 \pm 0,1$	$68,5 \pm 0,2$	$6,03 \pm 0,01$
	72	$0,768 \pm 0,006$	$11,1 \pm 0,2$	$68,6 \pm 0,5$	$5,9 \pm 0,1$

**Tabla 1:** Parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas JV para electrodos de 6  $\mu\text{m}$  con distinto contenido de NPs en masa: P1 con 0,05 % (equivalente a 0,5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) y P2 con 0,1 % (1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) en masa para medidas hechas 24 h y 72 h después de la preparación de las celdas. En la tabla se muestran los valores medios de 3 celdas, cada una de las cuales se mide dos veces, y su desviación.

Uno de los problemas que pueden presentar las DSSCs es la rápida disminución de la eficiencia a lo largo del tiempo (por ejemplo, debido a un sellado accidentalmente deficiente, o a problemas

más profundos de degeneración de alguno de los componentes). Observando los parámetros de la Tabla 1 se pone de manifiesto que la eficiencia no cambia de forma significativa entre las dos medidas, lo que indica que el proceso de fabricación es adecuado.

En la Figura 3.5a se muestra una curva JV representativa de una celda del grupo de referencia y de otra celda del tipo P1 con sus correspondientes curvas de IPCE en la Figura 3.5b. La curva de IPCE es algo más intensa para la celda P1, lo que concuerda con el mayor valor para la corriente de cortocircuito extraído de las medidas de J/V.



**Figura 3.5:** (a) Curva JV de dos celdas, de color negro sin NPs en la pasta y de color rojo con una concentración de 0,05 % de Au. Ambas celdas contienen un electrodo de 6  $\mu\text{m}$  de grosor. (b) IPCE correspondiente a las celdas que se muestra su IPCE.

Estos resultados apuntan a que la incorporación de un contenido menor de NPs (P1) da mejores resultados, en especial debido al aumento de la corriente de cortocircuito. En este punto se decide realizar un estudio complementario de celdas con electrodos transparentes y opacos, y una concentración de Au de alrededor de 0,05 % en masa, con objeto de comparar el comportamiento de los diferentes electrodos y contrastar la reproducibilidad de los resultados anteriores. Los datos se muestran en la Tabla 2.

Celdas	Concentración (% en masa)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ff (%)	$\eta$ (%)
Transparentes	Referencia	$0,765 \pm 0,008$	$12,4 \pm 0,4$	$68 \pm 1$	$6,4 \pm 0,1$
	0,05	$0,768 \pm 0,006$	$12,2 \pm 0,2$	$68 \pm 1$	$6,4 \pm 0,1$
Opacas	Referencia	$0,793 \pm 0,008$	$15,1 \pm 0,2$	$65 \pm 1$	$7,8 \pm 0,1$
	0,05	$0,760 \pm 0,007$	$14,8 \pm 0,3$	$66 \pm 1$	$7,4 \pm 0,2$

**Tabla 2:** Parámetros fotovoltaicos de celdas transparentes y opacas para electrodos de referencia y con una concentración de Au de 0,05 % en masa.

Puede observarse en la Tabla 2 que la eficiencia de las celdas con electrodos opacos es mayor que la de los transparentes, algo esperado ya que los granos de TiO<sub>2</sub> de mayor tamaño (unos 200 nm), presentes en la pasta opaca, actúan como centros dispersores mejorando la captación de luz. Sin embargo, no se observa el esperado aumento de la eficiencia asociado a la presencia de NPs.

Ante los resultados anteriores, que no corroboran que se produzca una mejora significativa de la respuesta fotovoltaica atribuible a la incorporación de NPs, similar a lo reportado en otros estudios [8], se decide explorar a fondo otros métodos de incorporación de NPs en el semiconductor. Este estudio se describe en la sección 3.1.4.

#### 3.1.4. Preparación y caracterización de electrodos con NPs incorporadas mediante depósito superficial

Se opta por la técnica de depósito superficial, explicada en la sección (2.1.2), aplicada a electrodos transparentes. Además de sus potenciales ventajas para su uso en sistemas “apilables”, su caracterización óptica resulta más sencilla.

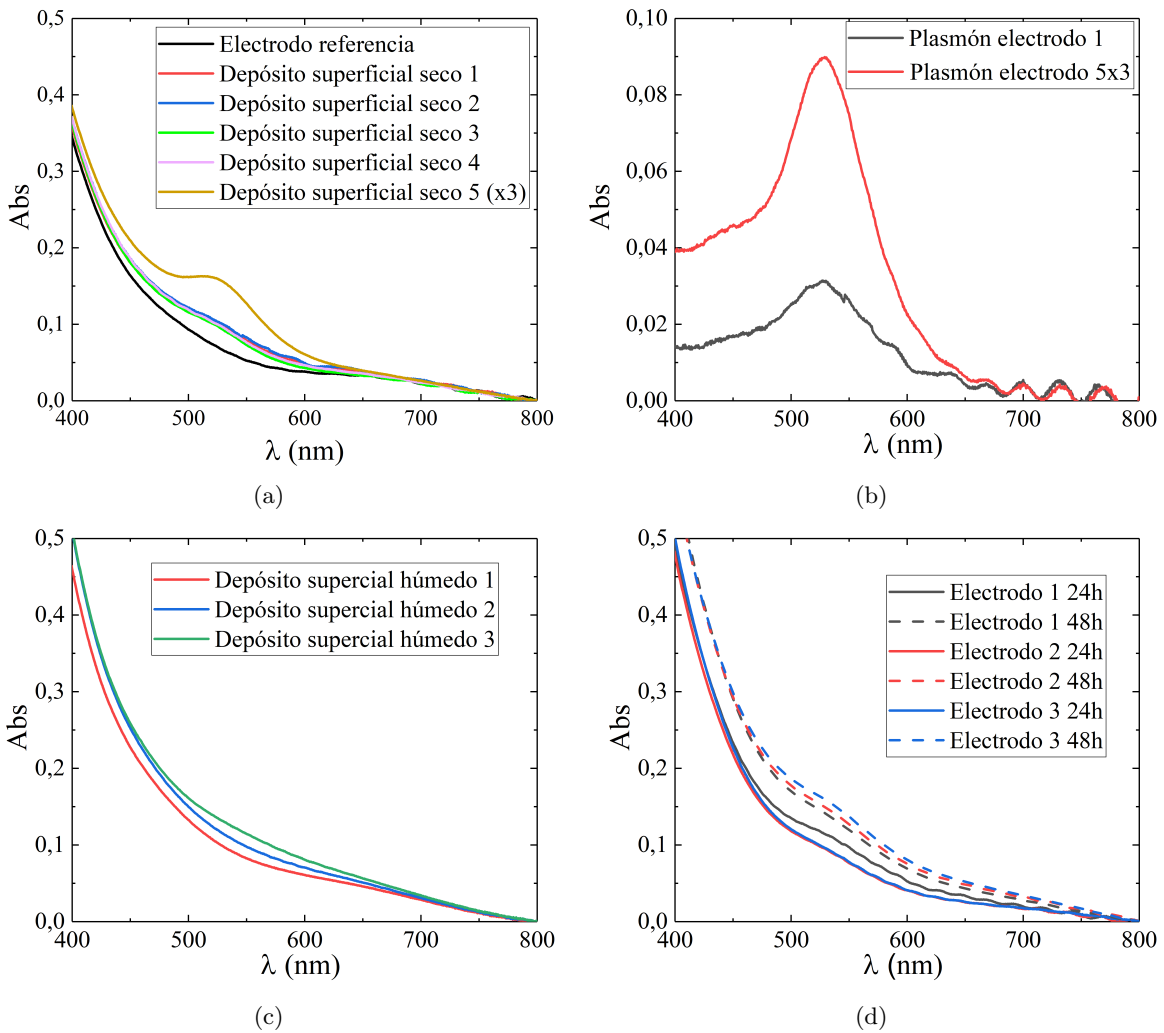
**Características de las NPs.** Las NPs utilizadas tienen un diámetro  $32 \pm 4$  nm, recubrimiento delgado (inferior a 5 nm de capa de SiO<sub>2</sub>) y una ABS máxima de 8,8.

**Perfilometría** Dado que en este estudio solo se usa pasta de TiO<sub>2</sub> “transparente” que no se modifica con la adición de NPs (estas se añaden después de preparar los electrodos), las características de rugosidad de los electrodos son similares. Los espesores de los electrodos usados para analizar las distintas técnicas de depósito son:

- depósito de NPs sobre electrodo sinterizado: 4,5  $\mu\text{m}$ .
- depósito de NPs sobre electrodo húmedo: 6,8  $\mu\text{m}$ .
- inmersión en disolución de NPs: 6  $\mu\text{m}$ .

**Absorbancia.** En la Figura 3.6 se muestran los espectros de absorción de electrodos preparados por cada uno de los tres métodos.

El gráfico 3.6a muestra el espectro de tres electrodos con las NPs depositadas tras el sinterizado (con una concentración de  $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) y un cuarto electrodo con el triple de contenido ( $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Se incluye un electrodo de referencia a efectos de comparación. Se pone de manifiesto que mediante esta técnica se pueden preparar electrodos con propiedades reproducibles y que el aumento del contenido de Au se traduce en el correspondiente aumento de absorción de luz debida a efectos plasmónicos.



**Figura 3.6:** (a) Absorción de los electrodos con las NPs en la superficie sobre el electrodo seco. (b) Resta de la absorbancia de un electrodo con NPs y del blanco, lo que permite ver el aumento debido al efecto plasmónico. (c) Absorción de los electrodos con las NPs en la superficie sobre el electrodo húmedo. (d) Absorción de los electrodos con las NPs en la superficie incorporadas mediante inmersión en disolución de NPs durante 24 h y 48 h.

En la Figura 3.6b se ha destacado la absorción del plasmón para las dos concentraciones mencionadas en el punto anterior, restando el fondo de un electrodo sin NPs. Se ve que la magnitud de la absorción correlaciona esencialmente con la cantidad de Au en la superficie del electrodo.

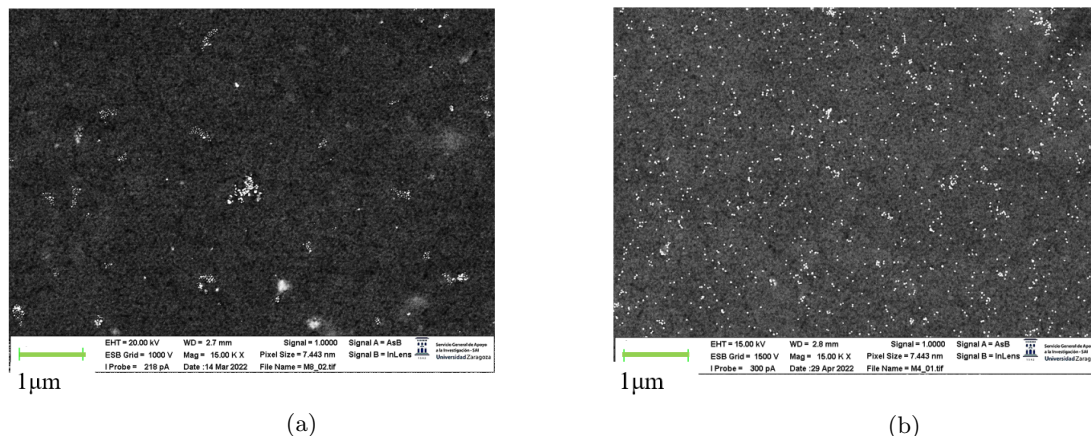
Figura 3.6c muestra la absorción para los electrodos en los que las NPs se han incorporado antes del sinterizado (depósito superficial “en húmedo”). Los resultados son menos reproducibles que en el caso anterior y, de hecho, no se ve definida una banda de absorción atribuible a las NPs bien distribuidas por el electrodo.

Por último, en la Figura 3.6d se puede ver la absorción para tres electrodos diferentes en los que las NPs se han incorporado por inmersión en una disolución de NPs durante 24 y 48 h. Debido a la escasa reproducibilidad entre electrodos y a la falta de control en la cantidad de NPs incorporadas, se considera poco probable que este método permita obtener buenos resultados.

Para complementar los análisis de absorción, se han realizado estudios de SEM de los electrodos preparados mediante las distintas técnicas. Cuando las NPs se depositan sobre el electrodo



antes del sinterizado, las medidas de SEM muestran que se produce una agregación significativa de las NPs con los tratamientos térmicos posteriores; por el contrario, cuando las NPs se incorporan después del sinterizado se tiene una distribución razonable, tal y como se puede ver en la Figura 3.7



**Figura 3.7:** Imágenes de SEM en los que las NPs se han incorporado mediante las técnicas de (a) depósito superficial sobre electrodo húmedo y (b) depósito superficial sobre electrodo ya sinterizado.

Hay que tener en cuenta que el contenido de Au en el electrodo de la Figura 3.7b es el triple que en el de la figura 3.7a, pese a lo cual la distribución es sensiblemente mejor. Por último, aunque en los electrodos en los que se han incorporado las NPs por inmersión las imágenes de SEM muestran una distribución es bastante homogénea (véase Anexo B), la falta de reproducibilidad puesta de manifiesto en las medidas ópticas hace que esta técnica sea tomada con precaución.

Para comprobar si realmente las NPs quedan distribuidas de manera homogénea mediante el depósito superficial realizado después del sinterizado, se plantea comparar la concentración calculada a partir de las imágenes de SEM con la predeterminada (a partir del volumen de suspensión añadido y conociendo su ABS máxima y el tamaño de las NPs) (mencionado en el apartado 2.3). Para ello, se preparan electrodos con diferentes contenidos superficiales de Au y se realiza un conteo de NPs en una serie de regiones de área conocida en varias imágenes de SEM. En la Tabla 3 se indica el volumen de disolución depositado sobre cada electrodo y las respectivas concentraciones (masa de oro por unidad de superficie) calculadas a partir de la densidad óptica y diámetro de las NPs. En la tercera columna aparece el número de NPs por  $\mu\text{m}^2$  extraído de las imágenes de SEM. Utilizando la densidad del Au ( $19,3 \text{ g/cm}^3$ ) y sabiendo que las NPs tienen  $32 \text{ nm}$  de diámetro, se calcula la concentración (expresada como masa de Au por unidad de superficie) a partir del número de NPs por unidad de superficie. Si se comparan los valores obtenidos a partir del análisis de las imágenes de SEM con los calculados por el otro método recogidos en la tabla 3, puede verse que para el contenido más bajo (electrodo 1) se tiene una gran discrepancia. En este caso parte de la disolución de NPs se derramó fuera del electrodo, por lo que la concentración estimada con SEM es mucho menor que lo que correspondería si todo el volumen hubiera quedado sobre el  $\text{TiO}_2$ .

Electrodo	Cantidad depositada ( $\mu\text{L}$ )	Concentración depositada ( $\mu\text{g/cm}^2$ )	Nº de NPs / $\mu\text{m}^2$	Concentración estimada ( $\mu\text{g/cm}^2$ )
Electrodo 1	0,7*	0,8	$11 \pm 1$	0,4
Electrodo 2	1,2	1,4	$39 \pm 8$	1,5
Electrodo 3	3,6	4,2	$123 \pm 17$	4,7

**Tabla 3:** Correlación concentración NPs con cantidad de disolución de NPs de diámetro  $32 \pm 3 \text{ nm}$ .

En los otros dos electrodos se obtiene un acuerdo mejor, en particular en el de contenido intermedio, donde las NPs están mejor distribuidas. (Para contenidos más altos no se puede descartar que haya algo de agregación). Como los contenidos que se espera den buenos resultados están justamente en torno a  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  [29], esta técnica es adecuada para tener una distribución homogénea y de una cantidad controlada de NPs en la superficie, aunque el depósito debe realizarse con extremo cuidado.

### 3.1.5. Curvas JV e IPCE de las celdas con NPs incorporadas en la superficie

Los parámetros fotovoltaicos para las celdas construidas a partir de las series de electrodos descritas se recogen en la Tabla 4

Celda	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	ff(%)	$\eta$ (%)
<b>Referencia seca</b>	$0,775 \pm 0,004$	$10,7 \pm 0,1$	$67,7 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,01$
<b>Depósito seco</b>	$0,768 \pm 0,002$	$10,9 \pm 0,3$	$68,5 \pm 0,8$	$5,7 \pm 0,1$
<b>Referencia húmeda</b>	$0,757 \pm 0,002$	$13,7 \pm 0,1$	$67,3 \pm 0,9$	$7,0 \pm 0,1$
<b>Depósito húmedo</b>	$0,736 \pm 0,005$	$14,2 \pm 0,2$	$67,4 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,1$
<b>Referencia inmersión</b>	$0,753 \pm 0,005$	$12,6 \pm 0,1$	$67,6 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,2$
<b>Inmersión</b>	$0,760 \pm 0,002$	$11,8 \pm 0,01$	$69,1 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,02$

**Tabla 4:** Parámetros fotovoltaicos de celdas con electrodos con NPs en la superficie. El primer grupo de celdas tienen un espesor de  $4,5 \mu\text{m}$ ; el segundo  $6,8 \mu\text{m}$  y el último es con electrodos de  $6 \mu\text{m}$ . En la tabla se muestran los valores medios de 3 celdas y su error estándar.

A primera vista puede llamar la atención los distintos valores de eficiencia para las celdas de referencia, pero hay que recordar que los electrodos tienen distinto espesor. Los más gruesos (de casi  $7 \mu\text{m}$ ) son los de depósito “húmedo” por lo que serán los que mayor absorción de luz presenten y, aunque  $V_{oc}$  sea inferior al medido en las celdas con los electrodos más delgados, la eficiencia es mayor. En cuanto al efecto de la incorporación de las NPs, los valores de eficiencia son prácticamente iguales para las celdas con y sin NPs (dentro del error experimental). En principio, el aumento de  $J_{sc}$  observado cuando el depósito se hace sobre el electrodo antes del sinterizado (depósito húmedo) sería reseñable (aunque no tan notable como otros descritos en la bibliografía [29]), pero se ve contrarrestado por una clara disminución de  $V_{oc}$ . Sin embargo, como se comenta a continuación, las diferencias observadas son difícilmente atribuibles a efectos plasmónicos. [30].

Debido a que no se ha visto una mejora clara en la respuesta fotovoltaica de las celdas que pueda ser atribuida sin lugar a dudas a la presencia de las NPs, se decide realizar un estudio para determinar si alguno de los otros elementos constituyentes de la celda afectan a las propiedades de las NPs. Para ello, se prepararon electrodos con NPs por las distintas técnicas, y se depositó una pequeña cantidad de electrolito. A simple vista se ha podido observar que el color rosado (en ocasiones tirando a morado) desaparecía, lo que se explica por la acción corrosiva del electrolito basado en  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ . La acción corrosiva del yodo es bien conocida, pero autores de referencia [10] habían reportado que delgados recubrimientos de un aislante como el  $\text{SiO}_2$  eran suficientes para protegerlas.

Ante la más que probable degradación de las NPs en las celdas debido al electrolito utilizado hasta el momento, se decide cambiar a un electrolito basado en  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ , mucho menos corrosivo. Aunque este nuevo electrolito produce en general peores resultados en cuanto a la eficiencia de la celda, se escoge tras comprobar que no afecta a las NPs. También se cambia el colorante N719 por otro complejo de rutenio comercial, el conocido como Z907 (cuya molécula se puede ver en la Figura 1.4), que según la revisión bibliográfica (véase por ejemplo [28]) presenta mejores resultados que el N719 con el electrolito de cobalto.



### 3.2. Celdas con colorante Z907 y electrolito $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$

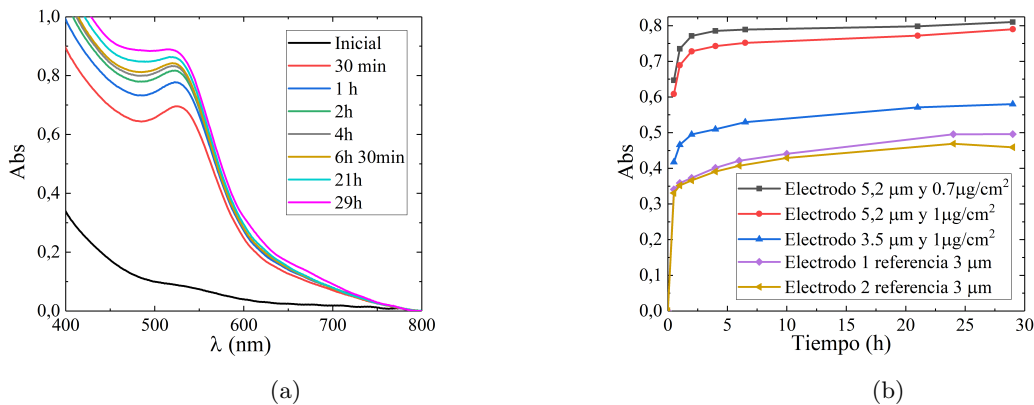
Con objeto de analizar el efecto del tamaño y de la concentración de NPs en una nueva serie de celdas solares, y tras comprobar que no se produce corrosión del Au asociada al electrolito, se han planteado dos estudios:

- Primero, se utilizan NPs del mismo diámetro y recubrimiento que los estudios anteriores ( $36 \pm 5$  nm y recubrimiento delgado de  $\text{SiO}_2$ ) y se comparan diferentes concentraciones en electrodos de  $3,5 \mu\text{m}$  de espesor. Además, se utilizan NPs de un diámetro sensiblemente menor (en torno a  $21 \pm 2$  nm) para estudiar la influencia del tamaño de las NPs en las propiedades de la celda.
- Finalmente, se preparan celdas con electrodos de mayor espesor ( $5,1 \mu\text{m}$ ) y distintos contenidos de NPs.

En todos ellos la incorporación de las NPs se hace mediante depósito superficial seco. Estos análisis se ven en el apartado siguiente al estudio de la evolución de la adsorción del nuevo colorante al  $\text{TiO}_2$ .

#### 3.2.1. Optimización del tiempo de inmersión en el colorante Z907.

Para establecer las condiciones de preparación de las celdas, es necesario estudiar cómo se adsorbe el nuevo colorante en el electrodo, al igual que se hizo con el N719. Se han escogido electrodos de diferente espesor, sin NPs y con distinto contenido de Au (depósito superficial tras el sinterizado) para determinar si alguno de estos parámetros influye en el tiempo de adsorción. En la Figura 3.8a se muestra, a modo de ejemplo, la evolución del espectro con el tiempo de inmersión para uno de los tipos de electrodos, mientras que en la figura 3.8b puede verse para todos ellos la evolución del máximo de absorción con el tiempo.



**Figura 3.8:** (a) Bandas de absorción para diferentes tiempos de inmersión en el colorante Z907 de un electrodo de  $5,2 \mu\text{m}$  y una concentración de Au de  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . (b) Valores máximos de absorbancia para diferentes electrodos según el tiempo de inmersión en el colorante Z907.

Como hay electrodos de espesor diferente, su absorbancia también es diferente (Figura 3.8). Sin embargo, en todos ellos se puede observar una tendencia similar (las curvas son bastante coincidentes si se escalan por el espesor): en principio puede parecer que como la absorción aumenta hasta las 24 h o incluso más, se requerirían tiempos similares a los del N719. Sin embargo, dado el ensanchamiento de la banda de absorción, claramente visible ya en la medida de 21 h y más en la de 29 h, se decide hacer inmersiones de 16 h, tiempo para el que se ha incorporado bastante colorante y presumiblemente la agregación no es relevante. (Figura 3.8a).

### 3.2.2. Caracterización fotovoltaica. Estudio de la concentración y tamaño de las NPs.

Una vez estudiada la absorción, se procede al análisis de las celdas fabricadas con los electrodos sobre los que se han depositado las NPs de diferente diámetro y con diferente concentración.

Diámetro NPs (nm)	Concentración ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	ff (%)	$\eta$ (%)
36	Referencia	$0,606 \pm 0,005$	$9,8 \pm 0,3$	$65 \pm 1$	$3,9 \pm 0,2$
	1,6	$0,574 \pm 0,005$	$8,4 \pm 0,6$	$61,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,2$
	3,2	$0,553 \pm 0,005$	$7,7 \pm 0,5$	$59 \pm 2$	$2,5 \pm 0,2$
20	Referencia	$0,59 \pm 0,06$	$9,3 \pm 0,2$	$65 \pm 1$	$3,6 \pm 0,1$
	2,3	$0,56 \pm 0,01$	$7,6 \pm 0,3$	$57 \pm 3$	$2,4 \pm 3$

**Tabla 5:** Parámetros fotovoltaicos para celdas con colorante Z907 y electrodos de  $3,5 \mu\text{m}$  de espesor con NPs de diferentes diámetros en la superficie y para diferentes concentraciones.

Las eficiencias son menores que las obtenidas para N719 y el electrolito de yoduro, pero los valores están en el rango de los recogidos en la bibliografía [28, 31]. Como puede verse en la Tabla 5, en ningún caso se produce una mejora, independientemente del tamaño de las NPs. En cuanto a la influencia del contenido, los peores resultados se obtienen para las celdas con una mayor concentración superficial de Au. Por este motivo, se plantea un estudio complementario con electrodos análogos a los que se acaban de describir y un contenido menor de Au. Debido al deterioro de la que se había usado hasta la fecha, se utiliza una nueva pantalla para el serigrafiado de los electrodos, obteniéndose en general grosores de  $\text{TiO}_2$  mayores, no disponiendo de electrodos delgados de buena calidad. No obstante, se sigue con la idea de muestrear contenidos más bajos, por lo que se preparan celdas con estos electrodos sobre los que se depositan bien  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , bien  $0,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Las celdas preparadas con electrodos de menor espesor (inhomogéneos en las medidas con el perfilómetro), dieron muy malos resultados, con factores de llenado muy bajos en comparación con los del resto del estudio y en algún caso con  $V_{oc}$  muy fuera del rango. Por ese motivo solo se muestran en la tabla los resultados obtenidos con los electrodos de  $5 \mu\text{m}$ , que aunque tampoco son de buena calidad dieron resultados algo más reproducibles. Se incluye en la tabla el estudio de su evolución temporal.

**JV y evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos.** Se realiza un estudio de las propiedades de las celdas de  $5,2 \mu\text{m}$ , 24 y 120h (5 días) después del montaje

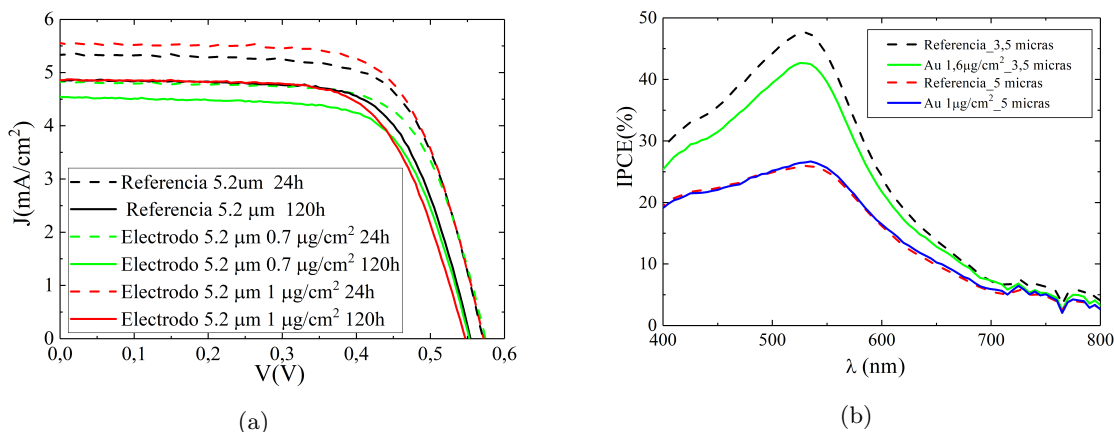
Concentración ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	Tiempo (horas)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	ff (%)	$\eta$ (%)
Referencia	24	$0,579 \pm 0,004$	$5,2 \pm 0,4$	$69 \pm 1$	$2,1 \pm 1$
	120	$0,560 \pm 0,007$	$4,89 \pm 0,04$	$68,7 \pm 0,3$	$1,88 \pm 0,03$
0,7	24h	$0,569 \pm 0,006$	$4,8 \pm 0,3$	$69,1 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$
	120	$0,553 \pm 0,004$	$4,52 \pm 0,03$	$68,8 \pm 0,1$	$1,72 \pm 0,02$
1	24	$0,573 \pm 0,005$	$4,7 \pm 0,7$	$68 \pm 1$	$1,8 \pm 0,3$
	120	$0,555 \pm 0,007$	$4,85 \pm 0,01$	$67,2 \pm 0,5$	$1,81 \pm 0,03$

**Tabla 6:** Evolución temporal de los parámetros fotovoltaicos de las celdas con Z907 y de  $5,2 \mu\text{m}$  para medidas hechas 24 y 120h después del montaje

Puede verse que los valores obtenidos son sensiblemente menores a los recogidos en la tabla 5, lo que se atribuye a que las condiciones del nuevo sistema de impresión de los electrodos no están optimizadas. En cuanto al efecto de las NPs, sigue sin verse una mejora en la serie, aunque hay que tener en cuenta que la insuficiente calidad de los electrodos no permite extraer conclusiones generales. Por otra parte, y aunque se trate de un estudio muy preliminar, las medidas a 72

h ponen de manifiesto que la estabilidad temporal es uno de los aspectos a los que habrá que prestar especial atención si se continúa trabajando con estos sistemas.

En la Figura 3.9a se muestran las curvas JV para las celdas hechas con electrodos de  $5,2 \mu\text{m}$  y medidas a dos tiempos distintos tras el montaje.

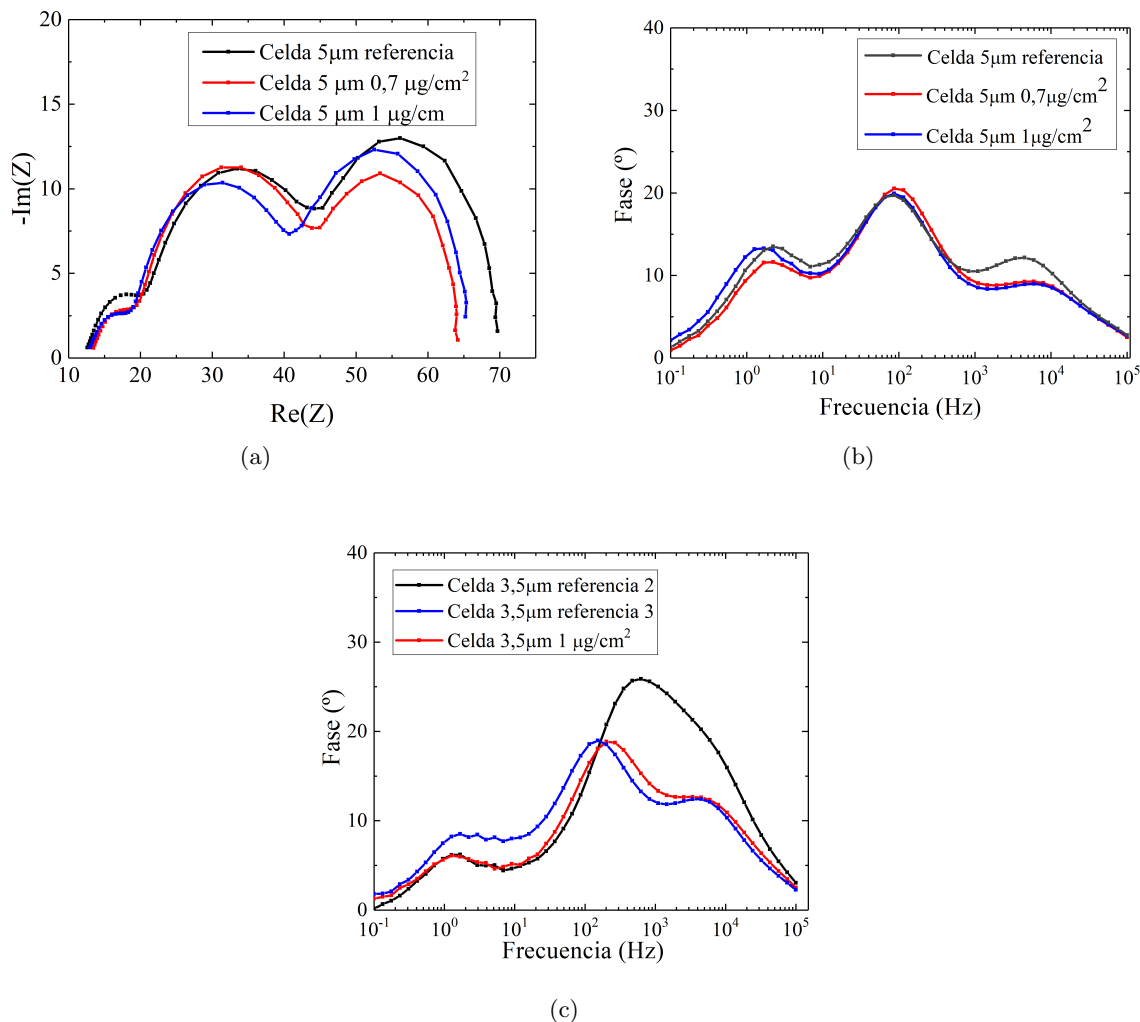


**Figura 3.9:** (a) Curvas JV para las celdas hechas con electrodos de  $5,2 \mu\text{m}$  medidas 24 h y 120 h después del montaje de las celdas. (b) Comparación de las curvas de IPCE (corresponden a 24 h después de su montaje) de celdas hechas con electrodos de  $3,5 \mu\text{m}$  (de buena calidad, cuyos parámetros fotovoltaicos se dan en la tabla 5; se muestran una celda de referencia y otra con contenido de  $1,6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) y celdas hechas con electrodos de  $5,2 \mu\text{m}$  de este último estudio.

En la Figura 3.9b se puede ver que la IPCE es mayor en las celdas de  $3,5 \mu\text{m}$  que en las de  $5,2 \mu\text{m}$ . Esto coincide con los valores de la  $J_{sc}$  de la Tabla 3.9. En teoría, cuanto mayor grosor tiene el electrodo que forma la DSSC, mayor debería ser la cantidad de luz absorbida y por tanto mayor la corriente producida, lo que se traduciría también en una mayor IPCE. Como ya se ha dicho, la explicación de esta inconsistencia puede estar en la peor calidad de los electrodos de la última tanda, que presentan peores parámetros en cuanto a rugosidad y ondulación, respecto a su espesor. Por tanto, puede haber peores contactos entre el fotoánodo y el resto de componentes de la celda. Una conclusión que se puede extraer es que para que las celdas tengan buenas prestaciones, es imprescindible que los electrodos tengan la menor ondulación posible.

**Espectroscopia de impedancias** En la Figura 3.10 se muestran algunos ejemplos de los resultados obtenidos mediante espectroscopia de impedancias para las celdas de este estudio. En los diagramas de Nyquist, como por ejemplo el de la Figura 3.10a, pueden observarse tres arcos, que en las DSSCs se asocian a diferentes procesos de transferencia de carga: el de baja frecuencia corresponde a procesos en las intercaras Pt/electrolito y FTO/electrolito; el central se asocia a la difusión de electrones en el  $\text{TiO}_2$  y a la recombinación con la especie redox oxidada en la interfase  $\text{TiO}_2$ /electrolito; el tercer, en la región de baja frecuencia se relaciona con la difusión de la especie oxidada en el electrolito. De modo análogo, en los diagramas de Bode se ven, en general, tres máximos a las frecuencias características de los procesos de transferencia de carga mencionados (de mayor a menor frecuencia: transferencia de carga Pt/electrolito, recombinación en la interfase  $\text{TiO}_2$ /electrolito y difusión iónica en el electrolito). Los parámetros del circuito equivalente se obtienen a partir del ajuste a los datos experimentales, pero es posible extraer información interesante de la observación directa de los diagramas (en particular de la anchura de los semicírculos y de la frecuencia de los máximos en el diagrama de Bode). Puede observarse que el comienzo del diagrama de Nyquist, en la zona de alta frecuencia (representa una resistencia en serie, asociada a los contactos eléctricos) esencialmente coincide, como corresponde a un mismo método de preparación de las celdas. La similitud de los diagramas de Bode en las celdas de  $5 \mu\text{m}$  se corresponde con que la respuesta fotovoltaica obtenida es muy similar. En el

caso de las celdas más delgadas (que ya se ha discutido no eran de buena calidad), se ve una característica notable en el diagrama de Bode. (Figura 3.10c). El pico en el rango intermedio de frecuencias aparece muy desplazado para una de las celdas (la denominada referencia 2), cuyo valor de  $V_{oc}$  fue anómalamente bajo, del orden de 0,45 V y mostró una respuesta muy deficiente. El pico tan desplazado en el diagrama de Bode se relaciona con tiempos de recombinación ( $\text{TiO}_2/\text{electrolito}$ ) más cortos y por tanto peores prestaciones del dispositivo, lo que concuerda con el comportamiento observado en JV, relacionado con la falta de calidad de esos electrodos.



**Figura 3.10:** (a) Diagrama de Nyquist de los electrodos de 5  $\mu\text{m}$ . (b) Diagrama de Bode de los electrodos de 5  $\mu\text{m}$ . (c) Diagrama de Bode de los electrodos de 3,5  $\mu\text{m}$ .

## 4. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha realizado un estudio de las propiedades de los fotoánodos para DSSCs con NPs de Au incorporadas, analizando el efecto que tienen en la eficiencia de los dispositivos. Para eso se han incorporado NPs de Au de diferentes diámetros, con concentraciones distintas y estudiado dos parejas de colorantes (complejos de Ru N719 y Z907/electrolito  $\text{I}^- - \text{I}_3^-$  y  $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$ ).

De los diferentes métodos para incorporar las NPs al fotoánodo, se ha comprobado que tanto el basado en la mezcla previa de la suspensión de NPs con la pasta de  $\text{TiO}_2$  como el depósito sobre la superficie del electrodo permite un buen control del contenido de oro incorporado lográndose una distribución homogénea. Además, se ha constado que se mantienen las propiedades de las NPs

después de realizar los distintos tratamientos térmicos, tanto en electrodos transparentes como opacos. Se ha comprobado que el electrolito clásico de  $I^- - I_3^-$  afecta a las NPs de forma negativa aún cuando estas tengan un recubrimiento de unos pocos nm. Una vía abierta es la búsqueda del grosor óptimo de este recubrimiento para que proteja a las NPs, sin comprometer la mejora en la absorción de los electrodos ligada a los fenómenos plasmónicos en las nanoestructuras de metales nobles. Esta optimización no se ha realizado porque quedaba fuera de los propósitos de este trabajo, pero abre una vía para intentar mejorar la eficiencia de los dispositivos. En su lugar, la estrategia ha sido cambiar el electrolito utilizado, lo que ha forzado el cambio del colorante. Se ha visto que esta nueva pareja electrolito  $Co^{2+} - Co^{3+}$ -colorante presenta peores resultados en cuanto a eficiencia, corriente fotogenerada y estabilidad de las celdas. Estos resultados pueden deberse, al menos en parte, a la propia naturaleza del electrolito; no obstante, también hay que tener en cuenta la limitada experiencia en su manipulación, ya que antes no se había trabajado con el de forma sistemática, al contrario de lo que ocurre con el  $I^- - I_3^-$ , por lo que es de esperar que con el tiempo se optimicen los procesos. No obstante, la respuesta fotovoltaica de celdas recién hechas son comparables o incluso superan algunos de los reportados en la literatura. Por otra parte, también se ha demostrado que para el comportamiento global de la celda es fundamental controlar la calidad de los electrodos utilizados, para lo que la perfilometría es una técnica básica. La calidad insuficiente puede estar en el origen de por qué algunas celdas de mayor espesor (lo que debería traducirse en una mayor absorción de luz) tienen un comportamiento peor que celdas más delgadas. Controlar la fabricación (quizás automatizando el proceso) es clave para tener electrodos con una topografía adecuada. Aunque no se han conseguido resultados que constaten una mejora sistemática y realmente significativa de la eficiencia de las DSSCs tras la incorporación de nanopartículas plasmónicas, se ha realizado un estudio bastante completo analizado posibles causas de este hecho y se han propuesto posibles vías de solución para encontrar este mejor rendimiento.



## Bibliografía

- [1] Nadarajah Kannan y Divagar Vakeesan. “Solar energy for future world:-A review”. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62 (2016), págs. 1092-1105.
- [2] Ehsanul Kabir y col. “Solar energy: Potential and future prospects”. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018), págs. 894-900.
- [3] Rajendra Singh. “Why silicon is and will remain the dominant photovoltaic material”. En: *Journal of Nanophotonics* 3.1 (2009), págs. 032503.
- [4] Jeyakumar Ramanujam y Udai P Singh. “Copper indium gallium selenide based solar cells—a review”. En: *Energy & Environmental Science* 10.6 (2017), págs. 1306-1319.
- [5] Bulent G. Akinoglu, Bilge Tuncel y Viorel Badescu. “Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. Recent advances and new emerging solar cells”. En: *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 46 (ago. de 2021). ISSN: 22131388. DOI: 10.1016/j.seta.2021.101287.
- [6] Askari Mohammad Bagher, Mirzaei Mahmoud Abadi Vahid y Mirhabibi Mohsen. “Types of solar cells and application”. En: *American Journal of optics and Photonics* 3.5 (2015), págs. 94-113.
- [7] Brian O’regan y Michael Grätzel. “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films”. En: *nature* 353.6346 (1991), págs. 737-740.
- [8] Yoon Hee Jang y col. “Plasmonic dye-sensitized solar cells incorporated with Au–TiO<sub>2</sub> nanostructures with tailored configurations”. En: *Nanoscale* 6.3 (2014), págs. 1823-1832.
- [9] S. Pillai y M.A. Green. “Plasmonics for photovoltaic applications”. En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94.9 (2010). PVSEC 18, págs. 1481-1486. ISSN: 0927-0248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.046>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024810001005>.
- [10] Michael D Brown y col. “Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles”. En: *Nano letters* 11.2 (2011), págs. 438-445.
- [11] Kosei Ueno y col. “Solid-state plasmonic solar cells”. En: *Chemical reviews* 118.6 (2017), págs. 2955-2993.
- [12] Michael Grätzel. “Photoelectrochemical cells”. En: (2011), págs. 26-32.
- [13] Anders Hagfeldt y col. “Dye-sensitized solar cells”. En: *Chemical Reviews* 110 (11 nov. de 2010), págs. 6595-6663. ISSN: 00092665. DOI: 10.1021/cr900356p.
- [14] A. J. (Augustin Joseph) McEvoy, T. Markvart y Luis. Castañer. *Practical handbook of photovoltaics : fundamentals and applications*. Academic Press, 2012, págs. 1244. ISBN: 9780123859341.
- [15] Md Akhtaruzzaman y col. “Enhancing spectral response towards high-performance dye-sensitized solar cells by multiple dye approach: A comprehensive review”. En: *Applied Materials Today* 25 (2021), págs. 101204.
- [16] Harry A. Atwater y Albert Polman. “Plasmonics for improved photovoltaic devices”. En: *Nature Materials* 9 (3 mar. de 2010), págs. 205-213. ISSN: 14761122. DOI: 10.1038/nmat2629.
- [17] Yoon Hee Jang y col. “Plasmonic solar cells: from rational design to mechanism overview”. En: *Chemical reviews* 116.24 (2016), págs. 14982-15034.
- [18] Charles Kittel, Paul McEuen y Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. Vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [19] Stefan A Maier y col. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Vol. 1. Springer, 2007.

- [20] Marco Notarianni y col. "Plasmonic effect of gold nanoparticles in organic solar cells". En: *Solar Energy* 106 (2014), págs. 23-37.
- [21] Suljo Linic, Phillip Christopher y David B Ingram. "Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy". En: *Nature materials* 10.12 (2011), págs. 911-921.
- [22] Matthew Pelton y Garnett W Bryant. *Introduction to metal-nanoparticle plasmonics*. John Wiley & Sons, 2013.
- [23] AKBM Arof y MHBA Buraidah. "Plasmonic effect in photoelectrochemical cells". En: *Plasmonic; Intech Open: London, UK* (2018), págs. 223-241.
- [24] Peter Würfel y Uli Würfel. *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*. John Wiley & Sons, 2016.
- [25] Juan Bisquert y Francisco Fabregat-Santiago. "Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells". En: *Dye-sensitized solar cells*. EPFL Press, 2010, págs. 477-574.
- [26] J Ross Macdonald y William B Johnson. "Fundamentals of impedance spectroscopy". En: *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications* (2018), págs. 1-20.
- [27] Motonari Adachi y col. "Determination of parameters of electron transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy". En: *The Journal of Physical Chemistry B* 110.28 (2006), págs. 13872-13880.
- [28] Edoardo Mosconi y col. "Cobalt electrolyte/dye interactions in dye-sensitized solar cells: a combined computational and experimental study". En: *Journal of the American Chemical Society* 134.47 (2012), págs. 19438-19453.
- [29] Lu Zhang y Zhong-Sheng Wang. "Gold nanoparticles as an ultrathin scattering layer for efficient dye-sensitized solar cells". En: *Journal of Materials Chemistry C* 4.16 (2016), págs. 3614-3620.
- [30] Hafiz Muhammad Asif Javed y col. "Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals, Recent Developments, and Future Perspectives". En: *ChemistrySelect* 6.34 (2021), págs. 9337-9350.
- [31] Yeru Liu y col. "Cobalt redox mediators for ruthenium-based dye-sensitized solar cells: a combined impedance spectroscopy and near-IR transmittance study". En: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.38 (2011), págs. 18847-18855.



