



# Ánodo de RE/TiO<sub>2</sub> nanoestructurado para celdas solares sensibilizadas (DSSC)

## *RE/TiO<sub>2</sub> nanostructured cell anode sensitized solar (DSSC)*

Ramírez Rosillo Daniel, Trujillo Navarrete Balter , Verjan González Víctor,  
Félix Navarro Rosa María , Reynoso Soto Edgar Alonso 

Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Boulevard Alberto Limón Padilla y AV. ITR Tijuana s/n, Mesa de Otay, Tijuana, Baja California C.P. 22510, México.

**Autor de correspondencia:** Daniel Ramírez Rosillo, Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Boulevard Alberto Limón Padilla y AV. ITR Tijuana s/n, Mesa de Otay, Tijuana, Baja California C.P. 22510, México. E-mail: [danielramirezrosillo@gmail.com](mailto:danielramirezrosillo@gmail.com).

**Recibido:** 30 de Junio del 2017

**Aceptado:** 15 de Noviembre del 2018

**Publicado:** 01 de Enero del 2018

**Resumen.** - Actualmente resulta inherente la obtención de energía de fuentes alternas y renovables, dentro de estas, la energía solar se posiciona firmemente como una de las principales opciones para dar solución a esta problemática. La tercera generación de celdas solares, las sensibilizadas con colorante (DSSC), ofrece un amplio campo de oportunidad para la investigación. En este trabajo, se analiza el efecto, en el rendimiento de la celda, de la modificación estructural del semiconductor (TiO<sub>2</sub>) y el dopaje con Neodimio. En tanto al semiconductor se optó por llevar a cabo la síntesis del mismo sobre el vidrio conductor (FTO), que posteriormente conformaría el foto-ánodo, con una estructura unidimensional (nano-varillas cristalinas de dióxido de titanio en fase rutilo), recientes publicaciones han reportado las ventajas para transportar los electrones de las mismas. Se ha decidido dopar las varillas con un elemento del grupo de los lantánidos, el Neodimio, teniendo dos propósitos, por una parte, aumentar la inyección de electrones excitados, y de igual forma, disminuir la tasa de recombinación del par electrón hueco dentro de la celda.

**Palabras clave:** Energías Alternas; Celdas Solares; Nano-varillas; Neodimio; Dióxido de Titanio.

**Abstract.** - At present, it is inherent to obtain energy from alternative and renewable sources, within these, solar energy is firmly positioned as one of the main options to solve this problem. The third generation of solar cells, sensitized with dye (DSSC), offers a wide field of opportunity for research. In this work, the effect of the structural modification of the semiconductor (TiO<sub>2</sub>) and the doping with Neodymium in the cell performance is analyzed. In the semiconductor, it was chosen to carry out the synthesis of the same on the conducting glass (FTO), which would later conform the photo-anode, with a one-dimensional structure (nanocrystalline rods of titanium dioxide in rutile phase), recent publications have reported the advantages to transport electrons from them. It has been decided to dope the rods with one element of the lanthanide group, Neodymium, having two purposes, on the one hand, to increase the injection of excited electrons, and likewise, to decrease the recombination rate of the electron pair hollow within the cell.

**Keywords:** Renewable Energy; Solar Cells; Nano-rods; Neodymium; Titanium Dioxide.

## 1. Introducción

Las empresas La falta de energía es una de las problemáticas que definirán el destino de México y el mundo en el siglo que comienza. Lo que hagamos o dejemos de hacer a partir de ahora determinará nuestra capacidad para satisfacer los requerimientos energéticos del país en el futuro [1]. Se proyecta que las reservas de combustibles fósiles en todo el mundo sólo podrían durar 40

años para el petróleo, 60 años para el gas natural y 200 años para el carbón [2].

Atendiendo a esta problemática, una opción viable son las celdas solares (CS). Actualmente, se han desarrollado tres generaciones de CS. Donde sobresalen las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) de la última generación. Las cuales son un convertidor de energía solar a electricidad de bajo costo y



eficiencia alta [3]. La investigación ha avanzado a un ritmo rápido y se ha hecho una cantidad considerable de trabajo para mejorar la eficiencia del dispositivo que va desde 7.1% en 1991 a 13% en 2014 [2]. Las investigaciones iniciales se centraron en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  0-D (materia puntual) y mostraron excelentes resultados en celdas solares debido a su gran área superficial y a una brecha de banda ampliada. Desventajas tales como recombinación rápida de electrones y agujeros, transferencia de portadores de carga lenta y alto coste de reciclaje [4]. Aunque actualmente se han llevado a cabo investigaciones con estructuras 1-D, la motivación detrás de la síntesis de este tipo de materiales viene del hecho de que su forma 1-D da lugar a la aparición de nuevas propiedades ópticas y eléctricas que los hacen aún más beneficiosos para el uso mencionado anteriormente [5]. En este trabajo, nanovarillas de  $\text{TiO}_2$  fase rutilo fueron sintetizadas por el método hidrotérmico. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva de energía (EDS). Aunado, las curvas de corriente-voltaje permitieron conocer los parámetros característicos de la DSSC.

## 2. Metodología

### 2.1 Síntesis de nanovarillas de $\text{TiO}_2$

La síntesis de los materiales de  $\text{TiO}_2$  se llevó a cabo por el método hidrotérmico, mismo que consiste en elevar la temperatura de un sistema cerrado por encima del punto de ebullición del solvente (agua), elevando la presión y facilitando la interacción del solvente y el precursor. La proporción agua/ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ , 37%) fue 1:1 (v/v) para obtener condiciones súper ácidas. A la solución obtenida se agregó isopropóxido de titanio (IV) ( $\text{Ti} [\text{OCH} (\text{CH}_3)_2]_4$ , 99.9%) a temperatura ambiente con agitación magnética constante durante 10 minutos. La adición de los dopantes se realizó disolviendo el precursor de Nd ( $\text{Nd} (\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) manteniendo una agitación constante. La suspensión resultante se transfirió a un vial de teflón colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable a una temperatura de 150 °C durante 2 horas. Previamente, se colocó un soporte de vidrio (1.25 x 2) recubierto con una película de conductor transparente de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) dopado con flúor (FTO) fueron comprados a Solaronix®. Donde, el área de trabajo fue de 0.2  $\text{cm}^2$ . El resultado obtenido fue una película sobre FTO que se dejó enfriar a temperatura ambiente. En el proceso de síntesis la interfaz epitaxial del FTO puede favorecer la formación de las nanovarillas, donde se irán depositando cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , siendo naturalmente favorecida la estructura rutilo. Para esta estructura la tasa de crecimiento es mayor en la dirección (001), favoreciendo la formación de cristales anisótropos sobre el eje c, exhibiendo facetas (110). La presencia del ion  $\text{Cl}^-$  en la solución restringe el crecimiento ecuatorial de las facetas (110) actuando como un inhibidor [5, 6].

### 2.2 Fabricación de la celda

Los FTO recubiertos se utilizaron como fotoánodos. Estos se sumergieron en el colorante di-tetrabutylammonio cis-bis (isotiocianato) bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II)

( $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_2$ , N719) durante 24 horas. La sensibilización es un paso importante del ensamble de la DSSC, ya que permite ampliar el espectro de absorción se luz por parte del semiconductor. Los fotocátodos se prepararon con una pasta comercial a base de platino de nombre comercial PLASTISOL®. A continuación, los fotoelectrodos se ensamblaron por medio de un arreglo tipo “sándwich”. El electrolito de yoduro/triyoduro (par redox,  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) fue inyectado para posteriormente sellarlas.

### 2.3 Caracterización

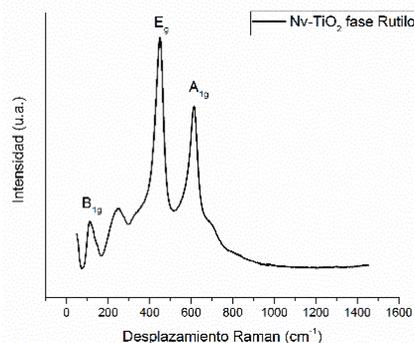
El análisis por medio de espectroscopia Raman se llevó a cabo directamente sobre la superficie del vidrio conductor donde se encontraba el material sintetizado. En un espectrómetro Thermo Scientific® DXR SmartRaman. Se utilizó un SEM marca Tescan® modelo Vega3, el cual permitió estudiar la morfología de las Nv- $\text{TiO}_2$ , dimensiones tales como espesor de la capa, diámetro y espacio entre varillas. Finalmente, se realizó un análisis elemental por EDS utilizando un detector de estado sólido marca Bruker®, el cual se encuentra acoplado al SEM.

### 2.4 Caracterización electroquímica

La evaluación de la DSSC, se realizó en un potenciostato/galvanostato (EC-Lab, VMP300). El cual fue acoplado a un simulador solar Solar (Oriol, LCS-100) con calibrador Newport bajo irradiación 100  $\text{mWcm}^2$  y un 1 sol de distancia. Los parámetros analizados fueron la densidad de corriente ( $J_{sc}$ ), potencial de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), porcentaje de eficiencia ( $\eta$ ) y el factor de llenado (FF).

## 3. Resultados

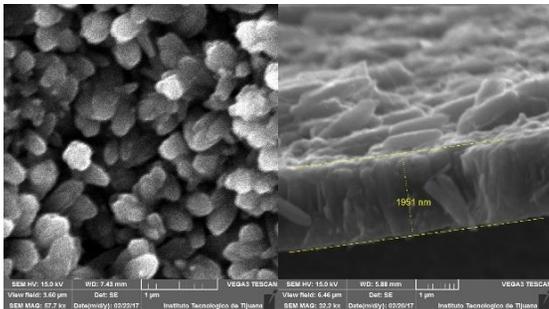
En la Figura 1 se muestra el espectro Raman de los materiales sintetizados. Donde los picos más prominentes están asociados a tres de los cuatros modos activos en Raman para el  $\text{TiO}_2$  fase rutilo nanocrystalino: 113  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ), 449  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) y 613  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) (Típicamente 447  $\text{cm}^{-1}$  para  $E_g$  y 612  $\text{cm}^{-1}$  para  $A_{1g}$ ), expresados como  $B_{1g} + E_g + A_{1g}$  [7, 8]. Los desplazamientos en las bandas (con respecto a estudios similares) y el ensanchamiento de los picos puede asociarse con modificaciones en la morfología, tales como variaciones en el modo  $A_{1g}$  asociado al eje c y el modo  $B_{1g}$  asociado con variaciones sobre el eje a [9].



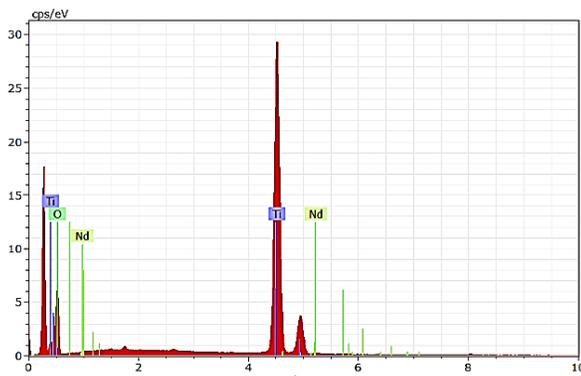
**Figura 1.** Espectro Raman de las Nanovarillas de  $\text{TiO}_2$  sobre el FTO mostrado los picos característicos de la fase rutilo de la Titania.



La Figura 2 muestra las micrografías de SEM. Se puede observar nanovarillas de TiO<sub>2</sub> que se han formado con orientación perpendicular a la superficie. Esto verifica el crecimiento unidimensional del material sobre el sustrato. Cabe mencionar que se observa un crecimiento mínimo de nano flores.



**Figura 2.** Arreglo de nanovarillas de TiO<sub>2</sub> vista superior (izq), longitud de una nanovarilla aislada(der).



**Figura 3.** Espectro de EDS de las nanovarillas.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las mediciones obtenidas del equipo de simulación solar: densidad de corriente ( $J_{sc}$ ), potencial de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), porcentaje de eficiencia ( $\eta$ ) y el factor de llenado ( $FF$ ), donde  $\eta$  es uno de los parámetros más importantes, ya que es la eficiencia de conversión fotoeléctrica de la DSSC. Todas las mediciones se han realizado considerando como estándar la energía solar superficial de 1000.0 W/m<sup>2</sup>, un área superficial de 0.20 cm<sup>2</sup> y un tiempo de 10 minutos.

**Tabla 1.** Medición de las DSSC.

| Muestra                        | $J_{sc}$ (mA) | $V_{oc}$ (V) | FF (%) | Eficiencia (%) |
|--------------------------------|---------------|--------------|--------|----------------|
| Nv-TiO <sub>2</sub>            | 0.154         | 0.655        | ---    | 0.222          |
| Nv-TiO <sub>2</sub> (0.25% Nd) | 0.139         | 0.673        | ---    | 0.187          |
| Nv-TiO <sub>2</sub> (0.50% Nd) | 0.115         | 0.657        | 81.4   | 0.306          |
| Nv-TiO <sub>2</sub> (0.75% Nd) | 0.189         | 0.664        | 41.8   | 0.263          |
| Nv-TiO <sub>2</sub> (1.00% Nd) | 0.027         | 0.643        | 51.4   | 0.046          |

El efecto del dopaje con Nd<sup>3+</sup> sobre el mismo y conservando la morfología deseada del material, obteniendo como resultado la mayor eficiencia en la muestra con un dopaje del 0.5 %. Uno de los inconvenientes que ha presentado el material es la pobre adsorción de colorante, atribuyendo a esto, una de las causas del rendimiento pobre que ha presentado.

#### 4. Conclusiones

Se sintetizó exitosamente un arreglo ordenado de nanovarillas de TiO<sub>2</sub> fase rutilo en un área delimitada sobre un vidrio FTO, para el ensamble de una DSSC. Existe un efecto significativo del dopaje con Nd<sup>3+</sup> en el desempeño de la DSSC. Los hallazgos de este estudio permitirán continuar con trabajos futuros que involucren el uso de nanovarillas y material mesoporoso de TiO<sub>2</sub>.

#### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Instituto Tecnológico de Tijuana por la investigación. La cual fue apoyada por el Departamento de Educación Pública de México (SEP) a través del Programa de Desarrollo Profesional Docente (PRODEP) (No. ITIJ-PTC-009).

#### Referencias

[1] E. J. G. Albarracín and D. G. P. de Lema, "Impact of innovation on the performance of msms: An empirical study conducted in Colombia," *Estud. Gerenciales*, vol. 28, no. 122, pp. 11–27, 2012. [https://doi.org/10.1016/S0123-5923\(12\)70191-2](https://doi.org/10.1016/S0123-5923(12)70191-2).

[2] E. Arellano. "Revisión Bibliométrica sobre Administración Estratégica y Estrategia en base de datos Scopus Bibliometrics on strategic management and strategy in Scopus database", 2015. [10.13140/RG.2.1.2367.7200](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2367.7200). 2015.

[3] D. J. Teece, "Dynamic capabilities: a guide for managers," *Ivey Bus. J.*, vol. 75, no. 2, pp. 29–33, 2011. <https://notts.rl.talis.com/items/DE49C8C1-9E2B-9FE3-3D11-CA77094F47B5.html>.

[4] M. de L. Álvarez Medina, "Competencias centrales y ventaja competitiva: el concepto, su evolución y su aplicabilidad," *Contaduría y Adm.*, vol. 1, no. 209, pp. 5–22, 2003. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=39520902>.

[5] H. Chesbrough, "Business Model Innovation: Opportunities and Barriers," *Long Range Plann.*, vol. 43, no. 2, pp. 354–363, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.lrp.2009.07.010>.

[6] D. J. Teece, "Business Models, Business Strategy and Innovation," *Long Range Plann.*, vol. 43, no. 2, pp. 172–194, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.lrp.2009.07.003>.

[7] M. Delgado Fernández and F. Castro Díaz Balart, "Innovación tecnológica, estrategia corporativa y competitividad en la industria cubana," *Dir. y Organ. Rev. Dir. Organ. y Adm. Empres.*, vol. 0, no. 22, pp. 14–27, 1999. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=169902>.

[8] M. A. Morales-González and J. L. Pech-Vázquez, "Competitividad y estrategia: el enfoque de las competencias



esenciales y el enfoque basado en los recursos,” *Rev. Contaduría y Adm.*, no. 197, pp. 47–63, 2000. <https://www.biblioteca.org.ar/libros/91537.pdf>.

[9] R. Casadesus-Masanell and F. Zhu, “Strategies to Fight Ad-Sponsored Rivals,” *Manage. Sci.*, vol. 56, no. 9, pp. 1484–1499, Jul. 2010. <https://doi.org/10.1287/mnsc.1100.1199>.

[10] M. Ferreira, F. Serra, A. Torres, and M. Torres, *Administração Estratégica*. Elsevier Brasil, 2014. [http://redeotec.mec.gov.br/images/stories/pdf/proeja/administracao\\_estrat.pdf](http://redeotec.mec.gov.br/images/stories/pdf/proeja/administracao_estrat.pdf)

[11] M. P. Nunes and F. K. Steinbruch, “Internationalization and the need of business model innovation – A theoretical approach,” *Brazilian Bus. Rev.*, vol. 16, no. 3, pp. 207–221, 2019. <https://doi.org/10.15728/bbr.2019.16.3.1>

[12] M. Díaz Pérez, Y. de Liz Contreras, and S. Rivero Amador, “El factor humano como elemento dinamizador del proceso empresarial en la gestión de la información y conocimiento,” *Acimed*, vol. 20, no. 5, pp. 42–55, 2009. [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1024-94352009001100004&lng=es&tlng=es](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1024-94352009001100004&lng=es&tlng=es).

[13] S. Iammarino, M. Piva, M. Vivarelli, and N. Von Tunzelmann, “Technological Capabilities and Patterns of Innovative Cooperation of Firms in the UK Regions,” *Reg. Stud.*, vol. 46, no. 10, pp. 1283–1301, Nov. 2012. <https://doi.org/10.1080/00343404.2012.679259>

[14] M. G. Zoia, L. Barbieri, F. Cortelezzi, and G. Marseguerra, “The determinants of Italian firms’ technological competencies and capabilities,” *Eurasian Bus. Rev.*, vol. 8, no. 4, pp. 453–476, 2018. <https://doi.org/10.1007/s40821-018-0103-2>.

[15] A. Pourhasan Harandi. “The effect of Information technology systems on productivity in Electronic Company of Sistan and Baluchestan Province, Iran”, (unpublished Dissertation of M.A. of Management, Economics Collage), University of Sistan and Baluchestan, Iran. 2012. <https://www.ijmae.com/index.php?mod=journalman&act=18&pid=448>

[16] F. Mousavifard, M. Kazemi, and A. Ayoubi, “Employees’ Productivity and Automated Information System in

Telecommunication Organization in Iran,” *Int. J. Manag. Account. Econ.*, vol. 3, no. 3, 2016. [https://www.civilica.com/Paper-JR\\_IJMAE-JR\\_IJMAE-3-3\\_003.html](https://www.civilica.com/Paper-JR_IJMAE-JR_IJMAE-3-3_003.html)

[17] H. Zhou, R. Dekker, and A. Kleinknecht, “Flexible labor and innovation performance: evidence from longitudinal firm-level data,” *Ind. Corp. Chang.*, vol. 20, no. 3, pp. 941–968, Apr. 2011. <https://doi.org/10.1093/icc/dtr013>

[18] T. Wang and C. D. Zatzick, “Human Capital Acquisition and Organizational Innovation: A Temporal Perspective,” *Acad. Manag. J.*, vol. 62, no. 1, pp. 99–116, Mar. 2018. <https://doi.org/10.5465/amj.2017.0114>

[19] K. Lee and J. Yoo, “How does open innovation lead competitive advantage? A dynamic capability view perspective,” *PLoS One*, vol. 14, no. 11, p. e0223405, Nov. 2019. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0223405>

[20] C. Caldwell and V. Anderson, *Competitive Advantage: Strategies, Management and Performance*, 1st ed. Nova Science Publishers, Incorporated, 2017. <https://novapublishers.com/shop/competitive-advantage-strategies-management-and-performance/>

[21] B. Escrig-Tena, J. C. Bou-Llusar, V. Roca-Puig, and L. Beltrán-Martín, “Does quality management drive labour flexibility?,” *Total Qual. Manag. Bus. Excell.*, vol. 23, no. 2, pp. 159–176, 2012. <https://doi.org/10.1080/14783363.2012.647845>

[22] P. T. Preenen, R. Vergeer, K. Kraan, y S. Dhondt, “Labour productivity and innovation performance: The importance of internal labour flexibility practices,” *Econ. Ind. Democr.*, p. 0143831X15572836-, 2015. <https://doi.org/10.1177/0143831X15572836>.

[23] T. Melton, “The Benefits of Lean Manufacturing: What Lean Thinking has to Offer the Process Industries,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83, no. 6, pp. 662–673, 2005. <https://doi.org/10.1205/cherd.04351>

[24] G. Thomas and M. Thomas, “Lean Thinking,” *Construction Partnering & Integrated Teamworking*. pp. 159–163, 01-Aug-2005. <https://doi.org/10.1002/9780470759660>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

*Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de*

*Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por uso que hace de la obra.*

[Resumen de licencia - Texto completo de la licencia](#)