



Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE AU EN LOS PARÁMETROS FOTOVOLTAICOS DE CELDAS SOLARES

Autora

Sandra Cuadra Ruiz

Directora

Belén Villacampa Naverac

FACULTAD DE CIENCIAS

Graduado en Física

Universidad de Zaragoza

2020 - 2021

Índice

1. Introducción	3
1.1. Celdas solares fotovoltaicas	3
1.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante	4
1.3. Objetivos del trabajo	5
2. Métodos experimentales	6
2.1. Espectroscopia de absorción y de reflectancia	6
2.2. Perfilómetro de contacto	6
2.3. Microscopia	6
2.3.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	6
2.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	7
2.4. Determinación de las curvas J-V	7
2.5. Eficiencia de conversión de los fotones incidentes a corriente o IPCE	9
3. Materiales	10
3.1. Fotoánodo	10
3.1.1. Pasta TiO_2	10
3.1.2. Colorantes	10
3.1.3. Suspensiones de nanopartículas de oro recubiertas de SiO_2	11
3.2. Cátodo	11
3.2.1. Pasta de platino (PT1)	11
4. Preparación de los electrodos	12
4.1. Electrodo de trabajo o ánodo	12
4.1.1. Preparación de la pasta de TiO_2 con nanopartículas de oro	13
4.2. Contraelectrodo de platino	14
5. Caracterización de los electrodos	15
5.1. Medida de reflectancia de los electrodos	15
5.2. Caracterización de los electrodos mediante SEM	17
6. Preparación de las celdas solares	18
7. Resultados obtenidos	19
7.1. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento grueso	19
7.2. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento fino heterogéneo	21
7.3. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento delgado	24
8. Conclusiones	26
Bibliografía	27

A. Anexo de figuras	28
A.1. Caracterización de los electrodos mediante SEM	28
A.2. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento grueso	30
A.3. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento fino heterogéneo	32
A.4. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento delgado	35

1. Introducción

Vivimos en un época en la que las necesidades energéticas son muy grandes y muestran una tendencia creciente, motivada por el desarrollo económico, tecnológico y social. A pesar de la gran variedad de fuentes energéticas renovables que podemos encontrar, hoy en día se sigue haciendo un uso extensivo de los combustibles fósiles, lo que se asocia a graves problemas medioambientales.[1] El progresivo ascenso de la temperatura se ha convertido en uno de los grandes desafíos del siglo XXI y una de las claves para superar dicho problema es la progresiva sustitución de las energías no renovables por otras renovables. Su uso reduce significativamente los gases de efecto invernadero, por lo que supondrá un avance utilizarlas en sustitución de los combustibles fósiles. Existe una gran variedad de fuentes de energía renovable como pueden ser: la energía hidroeléctrica, la energía geotérmica, la energía eólica o la energía solar, entre otras.[2]

Uno de los recursos energéticos permanentes más abundantes de los que se dispone es la energía solar¹; de cuyo aprovechamiento mediante dispositivos fotovoltaicos nos ocuparemos en este trabajo.

1.1. Celdas solares fotovoltaicas

El efecto fotovoltaico implica la conversión de luz en energía eléctrica. Es el fundamento en el que se basan diversos dispositivos, entre los que destacan las celdas solares fotovoltaicas diseñadas para convertir los fotones que llegan en corriente eléctrica. Una celda solar típica está formada por la unión de dos capas delgadas de distintos materiales semiconductores, uno de los cuales es tipo P y el otro es un semiconductor de tipo N (unión PN). En la figura 1 se muestra el esquema de bandas de un semiconductor, mostrando la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (parcialmente ocupada); a esa diferencia se la conoce como “energía del gap” (E_g).

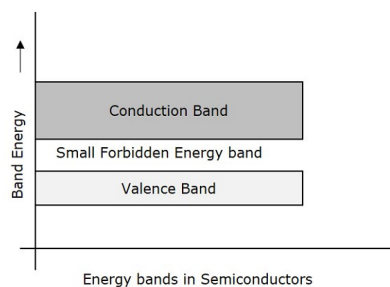


Figura 1: Bandas de energía de un semiconductor. Fuente: Tutorialspoint

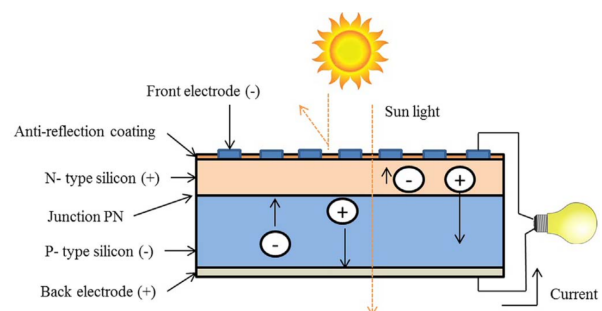


Figura 2: Efecto fotovoltaico. Fuente: [1]

Los fotones con una energía superior a E_g que inciden sobre el semiconductor N, hacen que los electrones sean excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, generando un par electrón hueco, (figura 2). Los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia son móviles; los electrones pueden ser “extraídos” a través de un circuito externo

¹El Consejo Mundial de la Energía dijo que “La radiación solar anual total que cae sobre la tierra es 7500 veces más que el consumo total de la energía, 450 EJ”. [3]

(generando por tanto una corriente) si existe un gradiente de potencial dentro de la celda (el debido a la propia unión PN). [4]

A lo largo de la historia se han ido desarrollando distintos tipos de dispositivos fotovoltaicos, los cuales se pueden agrupar en distintas familias según los materiales y la tecnología en la que se basan. En el diagrama de NREL [5] recogido en la figura 3 se muestra la evolución temporal de un gran número de dispositivos. Es habitual clasificarlos en distintas generaciones: la primera sería la de las celdas convencionales, como las basadas en silicio cristalino que presentan una gran eficiencia y dominado el mercado (más del 90 %); una segunda generación correspondería a las celdas de lámina delgada, fabricadas a partir de silicio amorfo u otros semiconductores inorgánicos, como el CdTe o el CIGS (siglas del inglés Copper Indium Gallium Selenide). Aunque son más baratas, no alcanzan la eficiencia de las primeras. Finalmente, se habla de una tercera generación, que corresponde a tecnologías que no se han comercializado y que siguen en desarrollo, también conocidas como tecnologías fotovoltaicas emergentes. Este último grupo engloba a las celdas solares sensibilizadas por colorantes, conocidas como DSSC (del inglés Dye Sensitized Solar Cells) de las que nos ocuparemos en este trabajo.

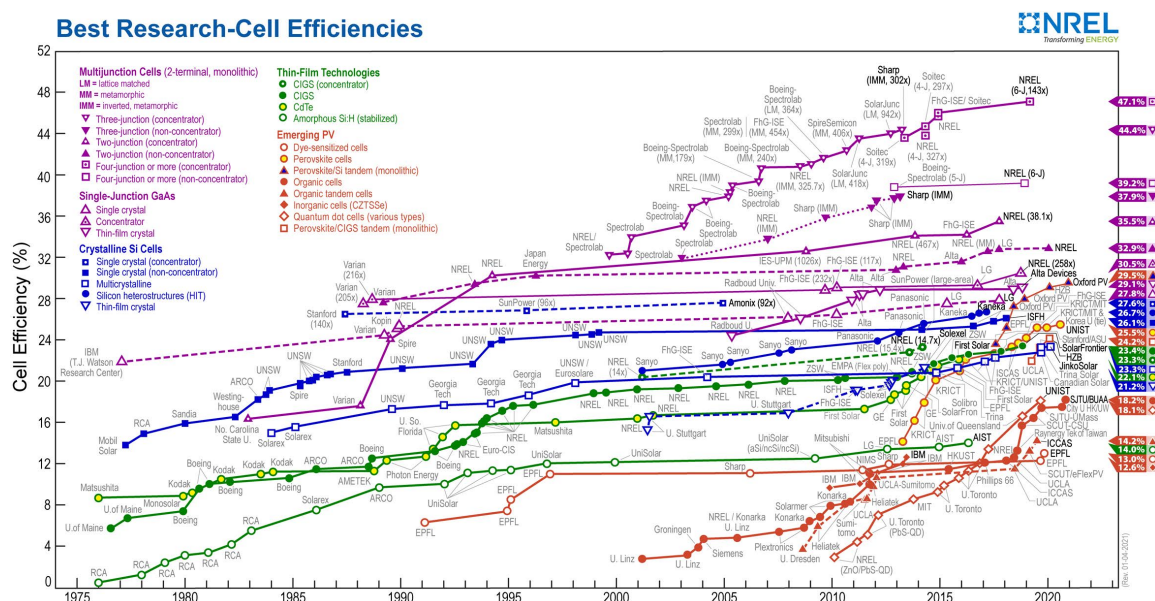


Figura 3: Diagrama del Nacional Renewable Energy Laboratory (NREL). Link a página web

1.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante

La primera celda solar sensibilizada por colorante fue sugerida por Michael Gratzel y Brian O'Regan[6]. Lo que las diferenciaba de las celdas convencionales era el uso de un colorante (dye) como elemento responsable de la absorción óptica, de forma que los mecanismos de captación de luz y transporte de los portadores de carga se realizan en distintos componentes de la celda. En la figura 4 podemos ver la estructura típica de una DSSC. Está constituida por un fotoánodo, fabricado a partir de una película mesoporosa de un semiconductor, típicamente TiO_2 ; las moléculas de colorante se adsorben en la superficie de las partículas del semiconductor. La celda se completa con un contraelectrodo y el electrolito.

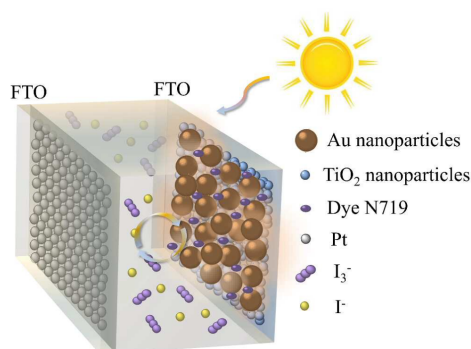


Figura 4: Estructura de una DSSC. Fuente: [7]

Cuando al absorber un fotón se produce la excitación de la molécula de colorante, se inyecta un electrón a la banda de conducción del TiO₂, quedando el colorante en un estado oxidado; puede volver a su estado original gracias al electrolito (sistema redox). De esta forma se bloquea la recaptura del electrón de la banda de conducción por el colorante oxidado.

Desde su invención por Gratzel y O'Regan, se ha destacado que las DSSCs presentan bajos costes de fabricación y otras características atractivas con las que introducirse en el mercado. [8] En particular, pueden prepararse con una gran variedad de colorantes, tanto orgánicos como organometálicos, lo que permite aprovechar una zona amplia del espectro solar. [9] Sin embargo, pese a las ventajas de las DSSCs, la eficiencia máxima alcanzada (cerca del 15%) [10] está lejos de las celdas de silicio (que superan el 25%), por lo que se sigue investigando en cómo mejorar su respuesta fotovoltaica, además de explorar usos alternativos, como es el trabajo en condiciones de baja luminosidad o con luz artificial. Una de las vías exploradas para mejorar la capacidad de captación de luz de las DSSCs se basa en la incorporación de nanopartículas (NPs) de metales nobles, con objeto de aprovechar los efectos plasmónicos. [11]

Uno de los posibles efectos beneficiosos se ha relacionado con que en el entorno de las nanopartículas de oro se produce una intensificación del campo eléctrico de la radiación en un rango concreto de longitudes de onda, correspondiente a la absorción del plasmón de superficie localizado de las nanopartículas. Eso se traduciría en un incremento de la absorción de las moléculas cercanas. También se ha descrito que el efecto dispersor de las nanopartículas puede aumentar el recorrido de luz en el electrodo, favoreciendo que un número mayor de moléculas puedan ser excitadas. [12]

1.3. Objetivos del trabajo

En este trabajo se plantea el estudio del efecto de la incorporación de nanopartículas de oro en la eficiencia de las celdas. Para ello, se prepararán celdas solares cuyos fotoánodos contengan distintos contenidos de nanopartículas de Au, analizándose además el efecto del tamaño y la morfología de las mismas. La evaluación de la respuesta fotovoltaica de esas celdas solares y su comparación con la de celdas preparadas según procedimientos estándar (sin nanopartículas) permitirá comprobar como influyen las nanopartículas en los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares.

2. Métodos experimentales

En esta sección se presentan las técnicas experimentales que se han empleado en este trabajo, tanto las usadas en la caracterización de los electrodos como en el estudio de la respuesta fotovoltaica de las celdas solares.

2.1. Espectroscopia de absorción y de reflectancia

La curva del espectro de absorción óptica nos muestra la radiación electromagnética absorbida en función de la longitud de onda, desde la región del infrarrojo cercano (NIR) hasta la región del ultravioleta.

Para obtener los espectros de absorción hemos utilizado un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000i, donde se compara la intensidad de un haz de luz que se mide antes y después de la interacción con la muestra, observando la cantidad de luz que es absorbida.

La absorbancia o densidad óptica corresponde a la expresión que se muestra a continuación:

$$D.O. \equiv ABS = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (1)$$

En la ecuación 1, I_0 se corresponde con la intensidad incidente y la I_t con la intensidad transmitida. El espectro de absorción de las nanopartículas nos permite obtener la longitud de onda del máximo de absorción del plasmón y su densidad óptica.

Para la caracterización óptica de muestras opacas se han realizado medidas de reflectancia. En este caso, se detecta la luz dispersada por la muestra en todas las direcciones. Al analizar la intensidad en función de la longitud de onda, una disminución en la reflectancia se identificará con la absorción por parte de la muestra.

2.2. Perfilómetro de contacto

Una característica importante de las celdas solares y que hay que controlar es el espesor del electrodo. Para medir el espesor se ha utilizado un perfilómetro de contacto (Dektak XT). Además, también permite comprobar la calidad en cuanto a la rugosidad de la superficie, homogeneidad, etc.

Con este perfilómetro controlaremos que los electrodos con los que se vayan a realizar las celdas tengan el mismo grosor, tanto los que incorporan nanopartículas como los electrodos convencionales, para que estén en las mismas condiciones y pueda compararse su respuesta fotovoltaica.

2.3. Microscopia

Las medidas de microscopia electrónica han sido realizadas en las instalaciones de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. (Servicio de Microscopia Electrónica)

2.3.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones para visualizar objetos muy pequeños, hasta escala nanométrica (en nuestro caso las nanopartículas). El haz de electro-

nes incide sobre la muestra, muy delgada, y tras interactuar con los átomos que la constituyen, se forma la imagen a partir de los electrones que atraviesan la muestra.

2.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido está basado en un sistema de reflexión. En nuestro caso las medidas de SEM permiten visualizar las nanopartículas incorporadas en la pasta de TiO_2 , si hay agregación o no, y comprobar si están distribuidas de manera homogénea.

A modo de ejemplo, se muestran 2 imágenes de las nanopartículas que se obtienen a través de estas técnicas.

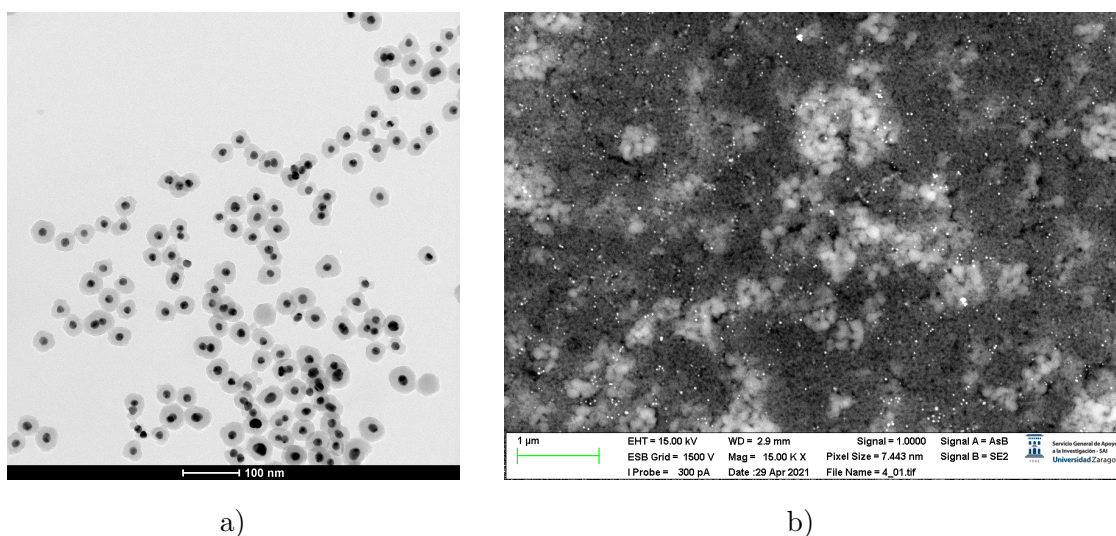


Figura 5: Imágenes de nanopartículas obtenidas mediante a) TEM y b) SEM

La figura 5 a) corresponde a una imagen obtenida con el microscopio electrónico de transmisión donde se muestran las nanopartículas recubiertas de SiO_2 para su incorporación a celdas. La imagen 5 b) corresponde a un electrodo con nanopartículas, visualizado mediante SEM (electrones retrodispersados).

Una vez descritas las técnicas usadas en la caracterización de los electrodos, pasamos al estudio de las celdas. La caracterización básica de un dispositivo solar se realiza mediante dos tipos de medidas: determinación de la curva de la densidad de corriente frente a voltaje (J-V) y determinación de la curva que nos muestra la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente (IPCE).

2.4. Determinación de las curvas J-V

La determinación de las curvas de J-V se basa en medir la corriente generada por la celda bajo iluminación frente a un voltaje aplicado. La curva J-V, se registra bajo iluminación utilizando un simulador solar de ABET[©] Technologies de 150 W, usando unos filtros apropiados que aseguran una distribución espectral de la radiación solar incidente de 1,5 AM. Para la calibración

del simulador solar se usa un fotodiodo calibrado de silicio para fijar la intensidad de la luz incidente en $1000 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. En cuanto a la medición de la corriente generada en la celda se realiza con un multímetro digital de alta precisión, Keithley modelo 2400. Mediante un programa desarrollado por el Servicio de Instrumentación Electrónica de la Universidad de Zaragoza se realiza el registro y procesado de los datos obtenidos. Mediante la curva J-V se pueden obtener los parámetros fotovoltaicos característicos del dispositivo:

- **Voltaje en circuito abierto (V_{oc}):** se corresponde con el máximo valor de voltaje que se registra cuando la celda está iluminada y se encuentra en condiciones de circuito abierto, ($R = \infty$ e $I = 0$). Este valor depende de los constituyentes de la celda que está condicionado por el grado de iluminación y los procesos de recombinación en la celda.
- **Densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}):** determina el máximo valor de corriente que se genera en la celda iluminada en condiciones de circuito cerrado, es decir $V = 0$, $R = 0$. Este valor depende de la interacción entre el colorante y el semiconductor y, de los procesos de regeneración de la forma oxidada del colorante.
- **Factor de llenado o fill factor (FF):** describe cómo de cuadrada es la curva y su valor corresponde al cociente de las áreas de los rectángulos marcados en la figura 6.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} = \frac{V_{mp} \cdot J_{mp}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (2)$$

Donde P_{max} es la máxima potencia generada por la celda.

- **Eficiencia de conversión (η):** corresponde al porcentaje de energía solar convertida en energía eléctrica. También se la conoce como PCE (de las siglas en inglés de Power Conversion Efficiency). Puede obtenerse directamente de los parámetros extraídos de la curva J-V, donde obtenemos el porcentaje de energía solar convertida en energía eléctrica.

$$\eta = \frac{P_{max}}{I_0} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{I_0} \quad (3)$$

Este es el parámetro que se da para caracterizar la eficiencia global del dispositivo.

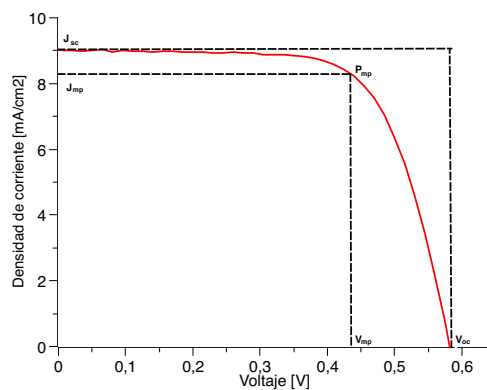


Figura 6: Curva J-V indicando los principales parámetros fotovoltaicos.

2.5. Eficiencia de conversión de los fotones incidentes a corriente o IPCE

La curva de eficiencia de conversión de los fotones incidentes a corriente o IPCE (del inglés incident photon to current conversion efficiency), proporciona la relación entre el número de electrones que fluyen por el circuito externo y el número de fotones incidentes para cada longitud de onda. La forma curva de IPCE dependerá de la eficiencia para absorber fotones en cada longitud de onda. Por su parte, la integración del espectro de IPCE con el espectro AM 1.5G de radiación solar corresponde a la densidad de corriente eléctrica de cortocircuito (J_{sc}). Para realizar estas medidas se utiliza una fuente de luz blanca, lámpara (Oriel) de Xenón de 150 W, un monocromador que permite seleccionar cada longitud de onda y un multímetro digital de precisión (Keithley modelo 2400) para poder registrar los cambios en la fotocorriente. A su vez el sistema se calibra con un fotodiodo de silicio con filtro KG-5.

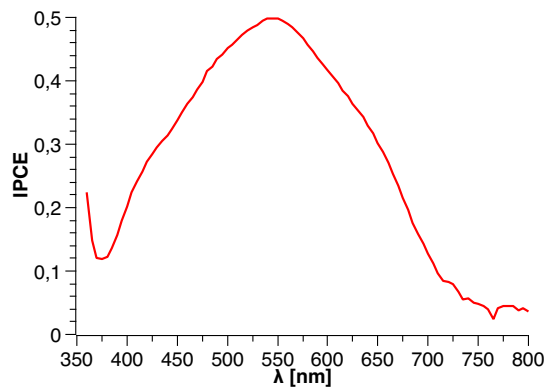


Figura 7: Curva IPCE

3. Materiales

Los materiales que se han utilizado para la realización de las DSSCs han sido dos tipos de pastas comerciales donde diferenciamos la pasta de TiO_2 , que es el material semiconductor de nuestra celda y la pasta PT1, que es de platino, el colorante y, por último, las nanopartículas de oro recubiertas (NPsAu@SiO_2). A continuación se detallan las características de los componentes del fotoánodo y del cátodo.

3.1. Fotoánodo

3.1.1. Pasta TiO_2

Para la preparación del fotoánodo de las DSSCs se usa una pasta del semiconductor de TiO_2 , 18NR-AO de la empresa Dyesol. En esta pasta hay nanopartículas de tamaño medio de 20 nm junto con una porción de partículas dispersantes del orden de 200 nm. Este semiconductor tiene una banda de energía prohibida $E_g=3,2$ eV.

Es un semiconductor de tipo N sensible a la luz y de muy bajo coste por lo que reduce los costes de fabricación respecto a los de las celdas convencionales. El TiO_2 presenta distintas fases cristalinas: rutilo, anatasa o broquita, siendo la anatasa la que corresponde a esta pasta. Se usa porque facilita una mayor absorción del colorante, un transporte eficiente de los electrones y genera una mayor estabilidad a lo largo del tiempo. Es interesante destacar que también hace que se alcance un mayor valor de voltaje en circuito abierto, V_{OC} . [13]

3.1.2. Colorantes

Una de las partes más importantes de la celda solar es el colorante (Dye). Este juega un papel crucial para el rendimiento de las DSSC, ya que es responsable de la captación de luz y de la transferencia de electrones al TiO_2 . La transferencia de electrones inducida por la luz desde el colorante al semiconductor depende principalmente de la naturaleza del colorante, es decir, de su estructura química y de las posiciones de los niveles de energía en relación a los del TiO_2 y el electrolito.[14]

En este trabajo se va a utilizar el colorante comercial N719 con el que se obtiene un rendimiento bastante elevado.

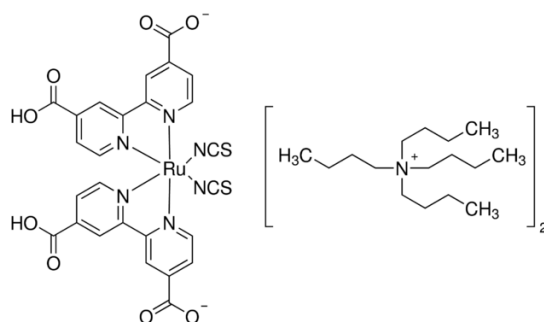


Figura 8: Molécula del colorante N719. Fuente: Aldrich

3.1.3. Suspensiones de nanopartículas de oro recubiertas de SiO₂

Para la realización de este trabajo se han utilizado suspensiones de nanopartículas de distinto diámetro² para observar el efecto de la introducción de estas en las celdas dependiendo de su tamaño. Además, las nanopartículas tienen recubrimiento de SiO₂, a modo de capa externa alrededor del oro, de manera que en el momento de realizar la celda solar el electrolito no corroa la nanopartícula y la convierta en inutilizable.

En la figura 9 se muestran unos ejemplos de espectros de absorción de algunas de las nanopartículas usadas en este trabajo. La intensa banda corresponde a la absorción del plasmón. El espectro nos permite obtener la longitud de onda que se corresponde al máximo de absorción y, a su vez su densidad óptica.

Puede verse que de acuerdo con lo esperado, las nanopartículas de mayor diámetro presentan la banda de absorción desplazada al rojo. Puede notarse que la densidad óptica de estas suspensiones es muy elevada. Realmente se miden suspensiones diluidas y se extrapola para conocer la densidad óptica de cara a la incorporación de cantidades conocidas de nanopartículas a los electrodos.

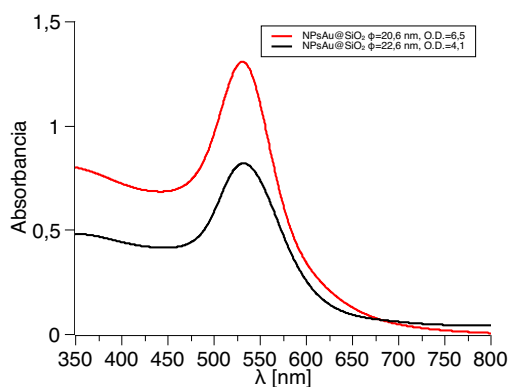


Figura 9: Espectro de absorción de las nanopartículas

Mediante medidas de microscopía electrónica de transmisión podemos observar la estructura de estas nanopartículas como hemos explicado en la sección 2.3.1, (figura 5 a) y las que se muestran en los anexos).

3.2. Cátodo

3.2.1. Pasta de platino (PT1)

Las DSSCs están formadas a su vez por un contraelectrodo, constituido por una capa fina de platino que se depositará sobre un vidrio conductor. Para la realización de esta capa se usará la pasta comercial PT1 de la empresa Dyesol. Nos proporcionará una capa muy transparente con una alta actividad para la reducción electroquímica, ya que la función del contraelectrodo en las celdas con electrolito líquido como las que se preparan en este trabajo es reducir la especie oxidada del electrolito.[13] [15]

²Las nanopartículas utilizadas en este trabajo han sido sintetizadas en el grupo de investigación en el que se ha realizado el trabajo.

4. Preparación de los electrodos

Por una parte tenemos el electrodo de trabajo al que llamaremos fotoánodo y, por otra el contraelectrodo o electrodo de platino.

El procedimiento utilizado se basa en descripciones de la bibliografía especializada y ha sido optimizado en el laboratorio del grupo de Materiales Electro y Fotoactivos de la Universidad de Zaragoza.[13]

4.1. Electrodo de trabajo o ánodo

El electrodo de trabajo o fotoánodo está formado por un sustrato de vidrio con una película transparente de material semiconductor nanoestructurado, en este caso óxido de estaño dopado con flúor, FTO (TEC15 Dyesol).

Para la preparación del ánodo primero realizaremos un tratamiento de limpieza que consta de varias etapas.

La primera etapa consiste en una limpieza en ultrasonidos, inicialmente con agua MilliQ y una disolución de detergente durante 15 minutos, después solo con agua MilliQ durante 15 minutos y, por último con etanol 15 minutos más. A continuación, se secan mediante aire a presión.

La siguiente etapa es la “activación” que consta de un tratamiento que se realiza en un horno en el cual se realiza un calentamiento a 500°C y tienen una duración de aproximadamente 4 horas; posteriormente se enfría hasta llegar a temperatura ambiente.

A continuación, se somete a los vidrios un tratamiento con ozono durante 30 minutos.

Tras este tratamiento se introducen en una disolución de TiCl_4 40 mM durante 30 minutos a 90°C . Esta inmersión en TiCl_4 genera una capa bloqueante, la cual sirve para homogeneizar la superficie de forma que reduce los procesos de recombinación. Posteriormente se lavan con agua y etanol y se secan con aire a presión.

El siguiente proceso consiste en el depósito de la capa de TiO_2 sobre estos vidrios. El método de “screen printing” consiste en colocar la pasta de nanopartículas deseada en cada momento de forma homogénea sobre el electrodo haciendo uso de pantallas de serigrafía, las cuales tienen una zona porosa de dimensión de 5 mm x 5 mm.



Figura 10: Proceso screen printing

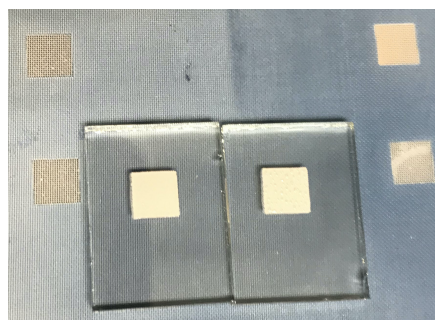


Figura 11: Resultado screen printing

Una vez que el proceso de “screen printing” ha finalizado se pasa a la etapa de sinterizado,

la cual hace que se establezca contacto entre las nanopartículas de la pasta TiO_2 . Esto consiste en un calentamiento gradual llegando a alcanzar los $500\text{ }^\circ\text{C}$ y dejando enfriar libremente.

Tras la etapa de sinterizado se realiza de nuevo la inmersión en la disolución de TiCl_4 40 mM durante 30 minutos a 90°C . Se lavan con agua y etanol y se secan con aire a presión. Con esto ya están los electrodos listos para medir su espesor en el perfilómetro y seleccionar los adecuados según su espesor y homogeneidad.

La preparación de los electrodos con nanopartículas se realiza de la forma que se acaba de describir, con la particularidad de que previamente se ha dispersado en la pasta comercial de TiO_2 una cantidad conocida de nanopartículas de oro.

Para eso, se añade a una cierta cantidad de pasta de TiO_2 un volumen controlado de la correspondiente suspensión de las NPs en etanol. Tras mezclar bien para conseguir una distribución de las NPs lo más homogénea posible, se procede a preparar los electrodos. El cálculo aproximado del contenido se hace a partir de los datos de absorción óptica de la suspensión.

4.1.1. Preparación de la pasta de TiO_2 con nanopartículas de oro

En la preparación de los electrodos de las celdas solares hemos utilizado la pasta de TiO_2 descrita en la sección 3.1.1, a la que se incorporan las nanopartículas previamente caracterizadas ópticamente y mediante el microscopio electrónico de transmisión.

Conocido el diámetro y la densidad óptica de la suspensión de nanopartículas se ajusta el volumen de suspensión a incorporar a la pasta, ya que hay que controlar el contenido en oro que se añade en cada caso. El volumen añadido varía según el diámetro de las nanopartículas, la densidad óptica y el porcentaje de oro que queramos tener en cada tipo de electrodo.

A continuación, en la tabla 1 se muestran algunos ejemplos de pastas que se han preparado, indicando las características de las nanopartículas y las cantidades usadas.

Diámetro NPs [nm]	Grosor SiO_2 [nm]	O.D.	Pasta TiO_2 [mg]	Volumen de AuNPs [μL]	Au [%]
20,2	12,9	6,5	140	250	0,05
13,7	12,2	23	180	200	0,12
			180	400	0,25
22,7	16,2	28,6	100	470	0,57

Tabla 1: Cantidades para la preparación de electrodos.

También se realizan electrodos blancos, es decir sin añadir nanopartículas a la pasta de TiO_2 , con los que se realizarán celdas solares de referencia. En este caso también se añade una cantidad controlada de etanol para así reproducir las mismas condiciones que en los electrodos con nanopartículas de oro.

4.2. Contraelectrodo de platino

Los contraelectrodos también se preparan con vidrios de FTO de distinta resistencia (TEC8 Dyesol), a los cuales se les realiza previamente un agujero por el que más tarde, durante el montaje de las DSSCs, se introducirá el electrolito (descrito en la sección 6).

Una vez perforados los vidrios se procede a hacer el mismo tratamiento de limpieza que hemos realizado en la sección 4.1, a excepción del tratamiento con ozono. Tras esto, se realiza el “screen printing”, usando la pasta PT1, de la empresa Dyesol.

A continuación se someten a un tratamiento térmico que llega hasta los 420°C. De esta manera ya estarán listos para usarse en el proceso de preparación de DSSCs.

5. Caracterización de los electrodos

5.1. Medida de reflectancia de los electrodos

Cuando la luz que llega al electrodo tiene la misma frecuencia que la oscilación de los electrones de conducción en las nanopartículas se produce la resonancia de plasmones de superficie localizados. El tamaño de las nanopartículas de oro que se integran en los electrodos influye en la localización de esa resonancia al igual que se ha visto en las medidas de absorción de las suspensiones.[11]

Una forma efectiva de observar la localización del plasmón en los electrodos opacos es midiendo el espectro de reflectancia³. Se han estudiado electrodos con distinto contenido de nanopartículas de distinta dimensión. Hay que tener en cuenta que un valor bajo de reflectancia implica un valor alto de absorción. Además de medir los electrodos con nanopartículas también se mide un electrodo “blanco” de TiO_2 con el cual haremos la comparación de estos espectros.

Podemos observar en la siguiente figura 12 los espectros de reflectancia de varios electrodos, observándose claramente el plasmón. La composición y las características de las nanopartículas está expuesta en la sección 7.1. En la figura podemos analizar los espectros de reflectancia según el tamaño de las nanopartículas para diferentes contenidos.

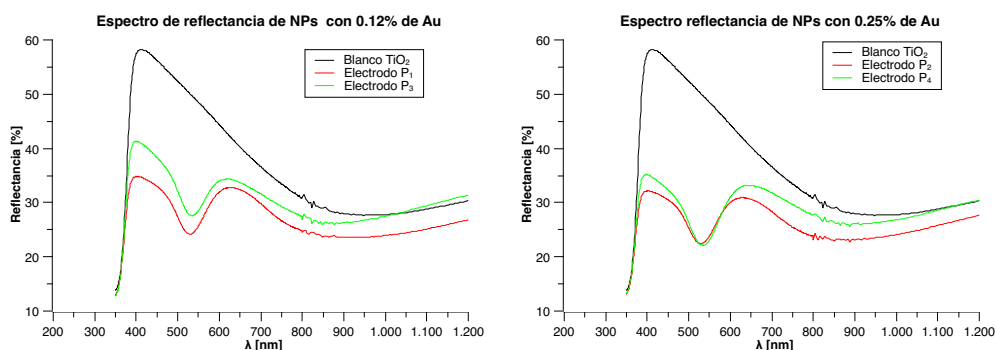


Figura 12: Espectros de reflectancia según el contenido de oro

En la figura de la izquierda, que corresponde a electrodos cuyo contenido en oro es de 0,12%, se puede apreciar que para el electrodo P_1 , nanopartículas con $\phi=13,7$ nm, el máximo de absorción ocurre en 530 nm y para el electrodo P_3 , nanopartículas con $\phi=22,7$ nm, se obtiene en 535 nm. Se observa por tanto que para el electrodo que tenía nanopartículas de un diámetro mayor se observa el esperado desplazamiento al rojo.

En cuanto a los espectros con un contenido de oro del 0,25%, se puede observar que para los electrodos P_2 , mismas nanopartículas que P_1 , la longitud de onda del plasmón es 529 nm, mientras que para los electrodos de la pasta P_4 , mismas que P_2 , ocurre en 535 nm. De nuevo se observa un corrimiento al rojo poniendo de manifiesto que la posición de la banda viene marcada por la naturaleza de las nanopartículas y no por su contenido.

Por otra parte también podemos realizar un análisis de electrodos con distinto contenido de nanopartículas del mismo tamaño.

³Al tratarse de electrodos opacos no puede realizarse medidas de absorción, ya que no hay prácticamente luz transmitida.

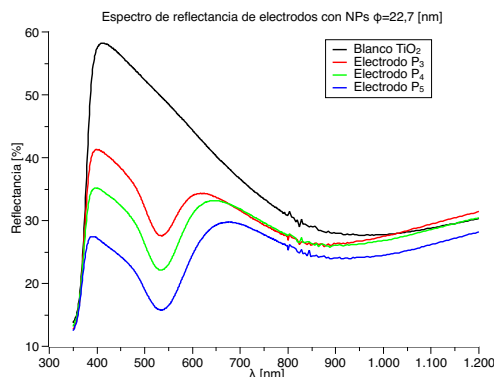


Figura 13: Espectros de reflectancia de electrodos con distinto contenido de nanopartículas

Nos fijamos en el espectro de los electrodos con nanopartículas de diámetro $\phi=22,7$ nm y vemos que obtenemos para las pastas P_3 y P_4 , la cual tiene el doble de contenido que la P_3 , el máximo de absorción en la misma longitud de onda, 535 nm. En cuanto a la pasta P_5 , tiene el cuádruple de contenido de nanopartículas que P_3 , se obtiene el máximo ligeramente desplazado a menor longitud de onda. Aunque la posición no cambia prácticamente con el contenido, se observa una disminución más acusada en la reflectancia de los electrodos conforme aumenta la concentración de nanopartículas, lo que corresponde a una mayor absorción conforme el contenido de oro en las pastas es mayor.

Una característica importante de los electrodos es la energía del gap, que describe la energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción. Como mencionamos en la sección 3.1.1, la energía del gap del TiO_2 es $E_g=3.2$ eV. Debido a que en las pastas de los electrodos se introducen nanopartículas de oro, se analizó el valor de E_g obtenido para un electrodo blanco y otro con nanopartículas. Respecto a la obtención del valor resultante hacemos uso del método de Tauc plot. Con el espectro de reflectancia y los cálculos descritos en la bibliografía [8] se obtiene la figura 14 y realizamos un ajuste lineal para obtener la energía del gap de los electrodos.

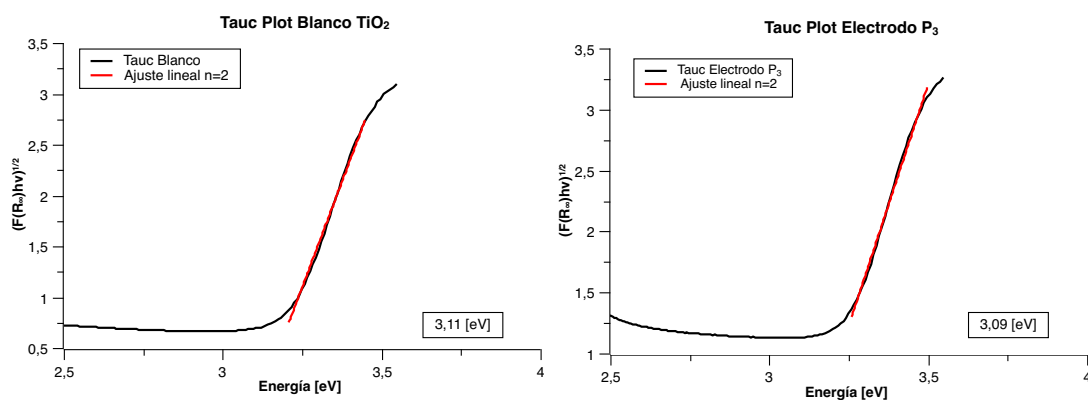


Figura 14: Método de Tauc Plot para determinar la energía de gap

En relación al valor de la energía del gap podemos ver como para ambos casos, la energía del gap que se obtiene es muy similar, próxima al valor nominal para el TiO_2 anatasa.

5.2. Caracterización de los electrodos mediante SEM

En lo que respecta a la caracterización de los electrodos mediante microscopía, podemos visualizar cómo se ha realizado la incorporación de las nanopartículas de oro en las pastas que hemos realizado. En particular es importante observar si la distribución de las nanopartículas ha sido homogénea. A continuación mostramos algunas de las imágenes de SEM obtenidas.

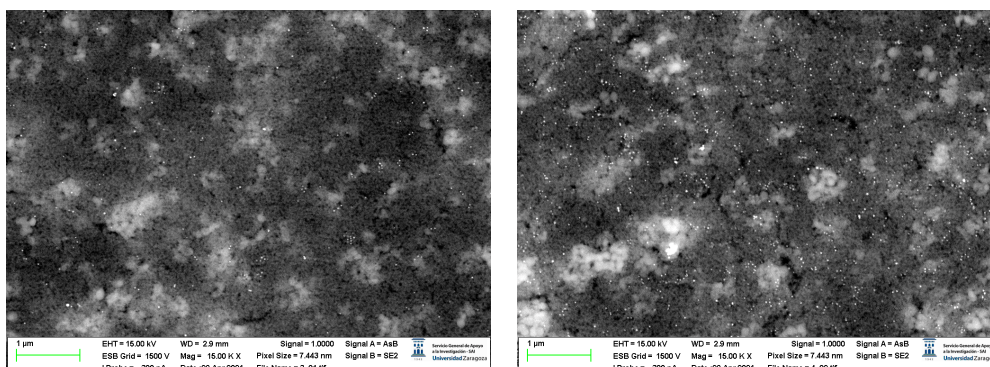


Figura 15: Electrodos con contenido de oro 0,12 % (izq) y 0,25 % (dch)

En estas dos imágenes se pueden apreciar dos electrodos realizados con el mismo tipo de nanopartículas, en este caso con $\phi=22,7$ nm y un recubrimiento de SiO_2 de 16,2 nm. Uno de los factores que las diferencia es el contenido de oro en el electrodo, ya que el de la izquierda está constituido por un 0,12% de oro mientras que el de la derecha contiene un 0,25%. En la figura 15 podemos ver que están distribuidas las nanopartículas de forma bastante homogénea y se observa una mayor concentración de estas en la de 0,25%. Por otro lado, también podemos obtener información de la morfología de los electrodos y observar como están integradas las nanopartículas dentro de la pasta.

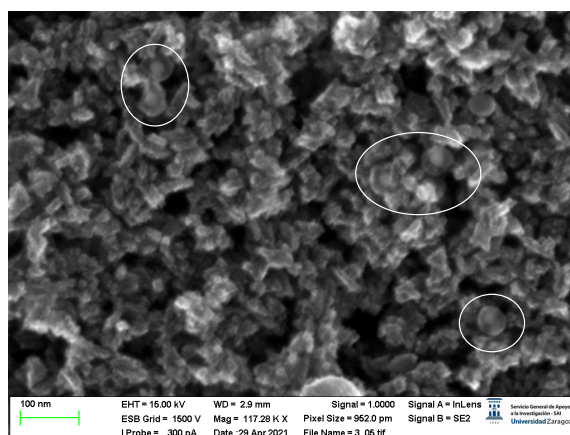


Figura 16: Morfología del electrodo

En la figura 16 se puede apreciar que las nanopartículas están integradas y, a su vez, podemos comprobar su tamaño y el espesor del recubrimiento de las mismas.

6. Preparación de las celdas solares

Previamente al ensamblaje de las celdas debemos haber hecho lo explicado en la sección 4, es decir, la limpieza de vidrios y la deposición de las pastas de TiO_2 y de TiO_2 con nanopartículas sobre el vidrio.

A continuación se sumerge durante 24 horas el electrodo en una disolución de colorante, en este caso el ya mencionado N719. Durante la inmersión, las moléculas de colorante son adsorbidas sobre las partículas de TiO_2 .

Una vez finalizada la inmersión y con el contraelectrodo recién activado se pasa al ensamblaje de la celda: se une el fotoánodo con el contraelectrodo mediante un polímero termoplástico (Surlyn), aplicando calor y presión.

Una vez ensamblado, se introduce el electrolito a través del agujero del contraelectrodo aplicando vacío al agujero con ayuda de una pequeña bomba.

Tras esto se procede al sellado de la celda solar, con un cubreobjetos y un trozo de Surlyn. Aplicándole calor fundimos el polímero y queda totalmente sellado.

Por último, se aplica una capa de Tipp-Ex en la parte del contraelectrodo de forma que cuando realicemos las medidas, la luz que incide por la parte del electrodo no salga por detrás. Además pondremos en los extremos conductores de la celda una aleación metálica de forma que la electricidad conduzca mejor.

Una vez que ya están ensambladas las celdas solares se guardan en un lugar oscuro y con la parte del electrodo boca abajo con el fin de que el electrolito se pueda extender mejor por toda la celda solar.

En la figura 17 se puede observar cual es el resultado de una celda solar preparada en este trabajo.

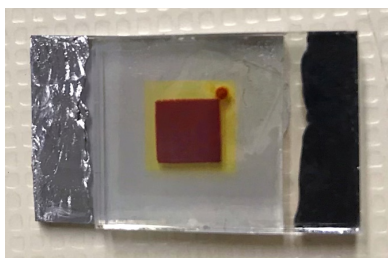


Figura 17: Celda solar tipo DSSC

7. Resultados obtenidos

7.1. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento grueso

Para la realización de estas celdas solares hacemos uso de dos síntesis de nanopartículas de distinto tamaño, $\phi=13,7$ nm con O.D.=23 y $\phi=22,7$ nm con O.D.=28,6.

En las figuras 18 y 19 se muestran las imágenes de TEM de estas nanopartículas. Podemos observar el diámetro de las nanopartículas y el grosor del recubrimiento. Para el caso de las nanopartículas que tienen diámetro $\phi=13,7$ nm se observa que el recubrimiento de SiO_2 es bastante grueso en relación al diámetro, lo que como veremos no es adecuado para el objetivo que buscamos.

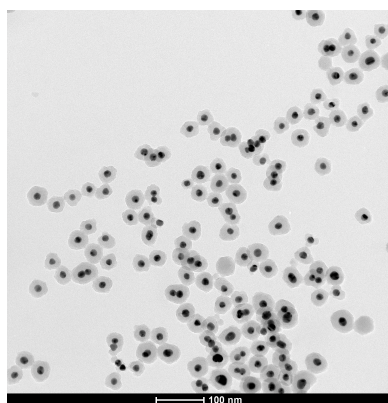


Figura 18: Nanopartículas $\phi=13,7$ nm

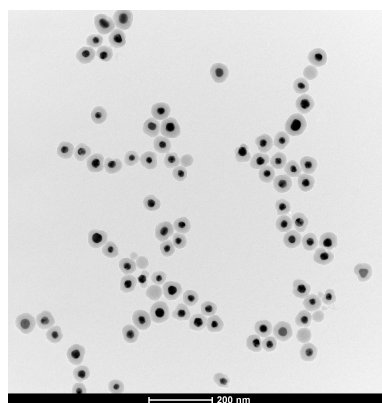


Figura 19: Nanopartículas $\phi=22,7$ nm

Haciendo uso de estas nanopartículas se realizan 5 tipos de pastas con distintos contenidos de oro. Las pastas de TiO_2 con nanopartículas usadas son las que se muestran en la tabla 2:

	Diámetro NPs [nm]	Grosor SiO_2 [nm]	O.D.	Pasta TiO_2 [mg]	Volumen de AuNPs [μL]	Au [%]
P ₁	13,7	12,2	23	180	200	0,12
P ₂				180	400	0,25
P ₃	22,7	16,2	28,6	170	180	0,12
P ₄				170	350	0,25
P ₅				100	470	0,57

Tabla 2: Pastas de la preparación de electrodos con nanopartículas de $\phi=13,7$ nm y $\phi=22,7$ nm

Con estas pastas se realizan mínimo 3 celdas solares de cada tipo. Se seleccionan electrodos del mismo espesor (en este caso de $8 \mu\text{m}$) y se sumergen estos electrodos en el colorante N719 durante 24 horas, para garantizar que se produzca la máxima adsorción de colorante.

En cuanto a los resultados obtenidos al medir las curvas J-V de estas celdas, se muestran en la tabla 3. Se muestran los valores medios de los parámetros fotovoltaicos medidos para 3-4 celdas (tanto con nanopartículas como celdas de referencia de TiO_2).

Celdas	V_{oc}	J_{sc}	FF [%]	η [%]
Blanco	$0,73 \pm 0,003$	$12,8 \pm 0,22$	$68,67 \pm 0,5$	$6,51 \pm 0,08$
P₁	$0,73 \pm 0,005$	$11,31 \pm 0,15$	$69,06 \pm 0,8$	$5,66 \pm 0,04$
P₂	$0,72 \pm 0,002$	$11,01 \pm 0,09$	$69,48 \pm 0,4$	$5,53 \pm 0,06$
P₃	$0,72 \pm 0,004$	$12,58 \pm 0,11$	$68,61 \pm 0,3$	$6,24 \pm 0,08$
P₄	$0,72 \pm 0,001$	$11,75 \pm 0,23$	$68,95 \pm 0,4$	$5,87 \pm 0,10$
P₅	$0,72 \pm 0,007$	$10,51 \pm 0,18$	$69,05 \pm 0,8$	$5,27 \pm 0,17$

Tabla 3: Medidas J-V de las celdas solares con nanopartículas de $\phi=13,7$ nm y $\phi=22,7$ nm

Analizando la tabla se observa que en ningún momento la eficiencia de las celdas solares con nanopartículas superan a las celdas solares de referencia.

Con respecto a la cantidad de oro en el electrodo vemos que conforme añadimos más contenido de oro la corriente en cortocircuito, J_{sc} , disminuye y por tanto su eficiencia también. Esto puede deberse a una saturación de nanopartículas en la pasta haciendo que el alto contenido de estas disminuya la cantidad de colorante adsorbido.

Se estudió este efecto realizando una desorción del colorante adsorbido en electrodos blancos y con nanopartículas. Se comprobó que los electrodos que tenían nanopartículas adsorben menos cantidad, hasta un 8 % menos de colorante que los que no contienen nanopartículas. Este efecto genera que los electrodos con nanopartículas tengan más dificultados en el proceso de absorción de luz.

Además debemos remarcar que de las dos síntesis se obtienen mejores valores para el caso de las nanopartículas con mayor diámetro, (P₃ y P₅).

Por último vamos a discutir los resultados que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido mostrados en la figura 15, también podemos encontrarlas ampliadas en el anexo A.1. En la figura de la derecha podemos ver esa mayor cantidad de nanopartículas distribuidas más homogéneamente que en la figura de la izquierda, como ya comentamos en la sección 5.2. Estas figuras nos permiten descartar que estos resultados sean debido a un problema de agregación de las nanopartículas, ya que se ve una distribución homogénea para ambos contenidos.

Asimismo, en la figura 16 podemos observar la morfología del electrodo, mostrando cómo de integradas están las nanopartículas en la pasta de TiO₂.

7.2. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento fino heterogéneo

Realizamos nuevas series de celdas solares a partir de dos síntesis de nanopartículas distintas con un diámetro de aproximadamente 20 nm y con un recubrimiento de SiO_2 más delgado.

En la figura 20 vemos las nanopartículas con diámetro $\phi=22,6$ nm y una densidad óptica de $\text{O.D.}=4,1$.

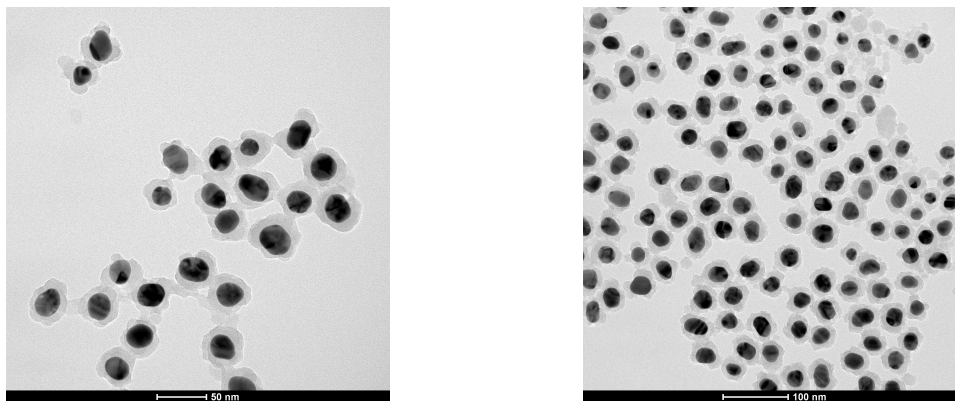


Figura 20: Nanopartículas con $\phi=22,6$ nm y recubrimiento 8,3 nm

Se aprecia que el recubrimiento de estas nanopartículas no es realmente perfecto ya que estas no tienen una forma exactamente redondeada, habiendo algunas con forma ovalada. A su vez, podemos ver que a pesar de ser un recubrimiento fino, 8,3 nm de SiO_2 , no es completamente uniforme ya que existen partes con cierta rugosidad.

Por otra parte la segunda síntesis de nanopartículas, se muestra en la figura 21. Las nanopartículas tienen un diámetro $\phi=20,2$ nm y una densidad óptica de $\text{O.D.}=6,5$.

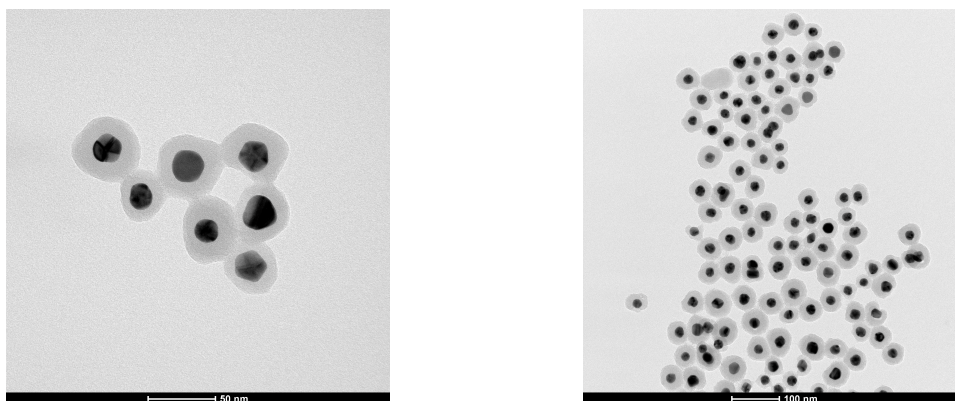


Figura 21: Nanopartículas $\phi=20,2$ nm y recubrimiento 12,9 nm

Se observa que estas nanopartículas tienen una forma más redondeada y, a su vez, el recubrimiento SiO_2 es más uniforme aunque es más grueso que en las nanopartículas mostradas en la figura 20.

Con las suspensiones de nanopartículas descritas se realizan pastas para realizar los electrodos, cuya composición es la que se muestra en la tabla 4.

	Diámetro NPs [nm]	Grosor SiO₂ [nm]	O.D.	Pasta TiO₂ [mg]	Volumen de AuNPs [μL]	Au [%]
P₁	22,6	8,3	4,1	120	400	0,056
P₂	20,2	12,4	6,5	140	250	0,05
P₃				140	650	0,13

Tabla 4: Contenido de nanopartículas en los electrodos utilizados

Los resultados obtenidos para estas 3 pastas con nanopartículas así como para electrodos blancos se muestran en la tabla 5.

Celdas	V_{oc}	J_{sc}	FF [%]	η [%]
Blanco	0,73 ± 0,014	12,72 ± 0,38	67,92 ± 2,7	6,26 ± 0,09
P₁	0,71 ± 0,007	13,36 ± 0,26	66,26 ± 1,4	6,29 ± 0,14
P₂	0,70 ± 0,009	12,82 ± 0,77	66,76 ± 1,1	6,01 ± 0,22
P₃	0,70 ± 0,012	13,32 ± 0,19	66,76 ± 1,0	6,18 ± 0,21

Tabla 5: Medidas J-V de las celdas solares con nanopartículas de $\phi=22,6$ nm y $\phi=20,2$ nm y recubrimientos de grosor intermedios

A partir de estos resultados podemos analizar que para el caso de las celdas que contienen las nanopartículas con un recubrimiento más delgado, P₁, se obtienen un valor de corriente de cortocircuito, J_{sc}, superior a la de las celdas blancas (sin nanopartículas). Se puede llegar a la conclusión de que a pesar de no ser un recubrimiento perfecto, al ser más delgado que los obtenidos anteriormente, ha dado lugar a la obtención de una mayor de corriente de cortocircuito y un valor de eficiencia equivalente al de las celdas sin nanopartículas. A pesar de obtener una mejora en la eficiencia en las celdas con nanopartículas el valor del voltaje en circuito abierto sigue siendo menor que en las celdas blancas.

En cuanto a las celdas P₂ y P₃ que contienen el mismo tipo de nanopartículas, se observa que se obtienen mejores resultados para el caso de las que cuentan con un mayor contenido de nanopartículas de oro.

Cabe destacar el error tan grande que se obtienen en la corriente de cortocircuito para el caso de las celdas con la pasta P₂, ya que obtuvimos dos celdas con valores en torno a 14 mA/cm³ y otras dos celdas con valores en torno a 12 mA/cm³.

Debido a los resultados obtenidos con un cierto aumento de J_{sc} se estudia la curva de la eficiencia de conversión de los fotones incidentes a corriente, (IPCE). En la figura 22 se muestran las curvas de las celdas que mejores resultados han dado, la celda P₁, y la celda blanca.

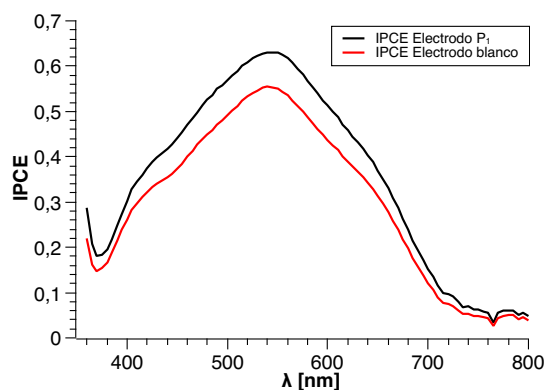


Figura 22: Curva de IPCE para celda blanca y celda P₁

Puede verse que el área bajo la curva es superior en el caso de la celda P₁, lo que concuerda con el mejor valor de J_{sc} extraído de las curvas J-V.

Se realizó el estudio de la morfología de los electrodos con las pastas P₂ y P₃, que podemos ver en las figuras 23 y 24. Se puede apreciar claramente que la distribución de las nanopartículas en ambas pastas es homogénea pero existe un mayor número de estas en la pasta P₃. También a través de estas figuras se descarta la posibilidad de que estén agregadas las nanopartículas.

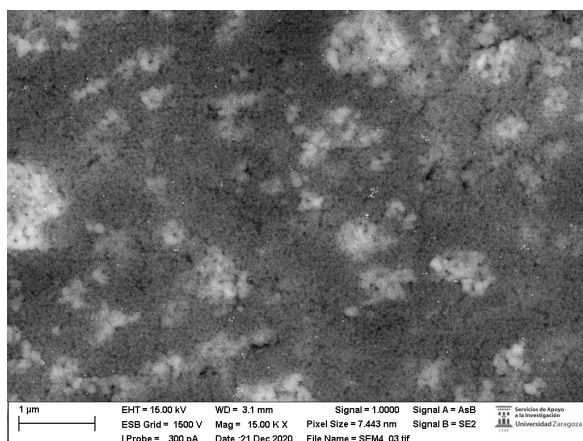


Figura 23: Pasta P₂, 0,05 % oro.

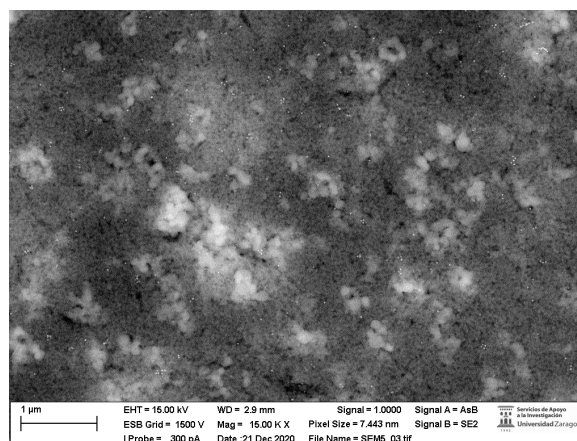


Figura 24: Pasta P₃, 0,13 % oro.

Se puede apreciar claramente que la distribución de las nanopartículas en ambas pastas es homogénea pero existe un mayor número de estas en la pasta P₃. También a través de estas figuras se descarta la posibilidad de que estén agregadas las nanopartículas en el electrodo.

7.3. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento delgado

Atendiendo a los resultados previos, se preparan nuevas celdas con nanopartículas más grandes y con recubrimientos más delgados.

Se utilizaron nanopartículas con un máximo de absorción en 528,9 nm y una densidad óptica de 10, tal y como se muestra en la figura 25.

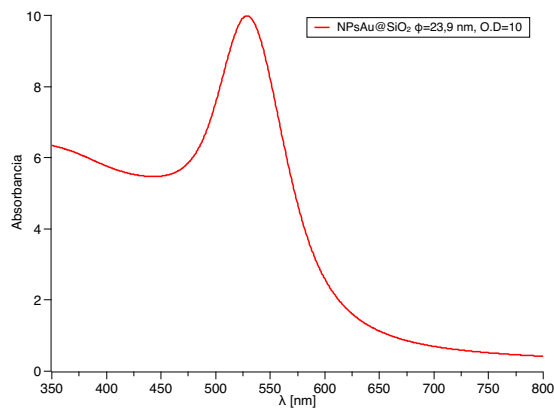


Figura 25: Espectro de absorción

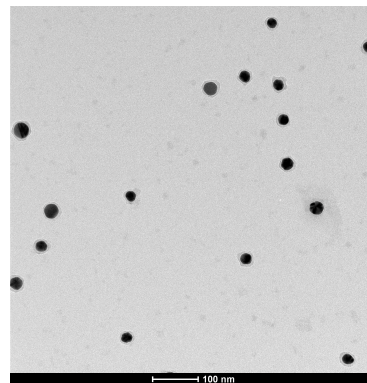


Figura 26: Nanopartículas $\phi=23,9$ nm

Las nanopartículas tienen un diámetro de $\phi=23,9$ nm y un recubrimiento de TiO_2 de grosor 4,8 nm. Según las dimensiones de las nanopartículas, al ser un diámetro mayor que en las anteriores pruebas y, a su vez, un recubrimiento bastante delgado se puede prever que estas celdas solares darán un mayor valor de eficiencia.

Se realizan electrodos con 3 pastas distintas cuyo contenido de nanopartículas es el que se muestra en la tabla 6:

	Diámetro NPs [nm]	Grosor SiO_2 [nm]	O.D.	Pasta TiO_2 [mg]	Volumen de AuNPs [μL]	Au [%]
P₁	23,9	4,8	10	120	180	0,06
P₂				120	300	0,12
P₃				120	520	0,20

Tabla 6: Contenidos usados en los electrodos con nanopartículas

Con estas pastas realizamos celdas solares con electrodos del grosor de 8 μm y en inmersión en el colorante de N719 durante 24 horas. Los valores que se obtienen son los que se muestran en la tabla 7:

Celdas	V_{oc}	J_{sc}	FF [%]	η [%]
Blanco	$0,76 \pm 0,01$	$14,5 \pm 0,2$	$69,48 \pm 0,45$	$7,62 \pm 0,16$
P₁	$0,74 \pm 0,02$	$15,9 \pm 0,2$	$67,10 \pm 0,72$	$7,91 \pm 0,13$
P₂	$0,74 \pm 0,01$	$16,0 \pm 0,4$	$66,41 \pm 0,72$	$7,90 \pm 0,07$
P₃	$0,75 \pm 0,01$	$15,5 \pm 0,2$	$65,32 \pm 2,34$	$7,64 \pm 0,15$

Tabla 7: Medidas J-V de las celdas solares con nanopartículas de $\phi=23,9$ nm

Se observa, a través de estos resultados, que se obtiene una eficiencia mayor para el caso de las celdas con nanopartículas, llegando a obtener valores en la corriente de cortocircuito un 10 % mayores.

Ese aumento J_{sc} no se traduce en un aumento equivalente de eficiencia; en parte es debido a que los valores de “Fill Factor” descienden para el caso de las celdas solares con nanopartículas. Este problema puede atribuirse a que el proceso de incorporación de las nanopartículas al electrodo es muy manual y en general todo el proceso de fabricado.

Por otra parte hay que recordar que la cantidad total de nanopartículas incorporada era previsiblemente menor en los electrodos con nanopartículas, con lo que realmente todo apunta a que la incorporación de nanopartículas es un mecanismo efectivo para mejorar la respuesta fotovoltaica en particular la corriente de J_{sc} .

8. Conclusiones

A partir de los estudios realizados en este trabajo se han obtenido una serie de conclusiones que se detallan a continuación.

En distintas etapas se ha ido modificando la cantidad de nanopartículas de oro en las celdas solares, de forma que se ha acotado el contenido de oro que proporciona mejores valores de eficiencia, en particular mayores corrientes de cortocircuito. Así, para los tamaños de las nanopartículas analizadas, contenidos de oro superiores al 0,25 % no han dado lugar a mejoras. Se ha comprobado que la incorporación de nanopartículas de oro en los electrodos, inhibe en parte la adsorción de moléculas del colorante sobre el TiO_2 . Es un factor a tener en cuenta ya que eso hace que haya menos moléculas de colorante que puedan absorber la radiación.

Se ha puesto de manifiesto que se obtienen mejores resultados con nanopartículas de diámetro superior a los 20 nm y con grosores de recubrimiento lo más delgados posibles pero garantizando la cobertura completa de la nanopartícula. Los intentos de usar nanopartículas sin recubrir dieron lugar a electrodos que no eran operativos.

En cuanto a las posibles vías de mejora, sería deseable que el proceso de preparación de los electrodos fuera más automatizado, ya que depende mucho del factor humano haciendo que haya problemas en la reproducibilidad.

Además se debe seguir acotando el valor del contenido de oro en los electrodos, ya que aún tenemos un amplio rango de contenido que investigar.

Por tanto, aunque se han alcanzado algunos resultados interesantes, la investigación en este campo de las celdas solares con nanopartículas queda abierta para futuros estudios y para la consecución de nuevos avances.

Para acabar podemos decir que los resultados obtenidos para las nanopartículas de mayor diámetro y menor recubrimiento son prometedores y que la incorporación de nanopartículas puede constituir un mecanismo eficaz de mejora la respuesta fotovoltaica de las DSSCs.

Bibliografía

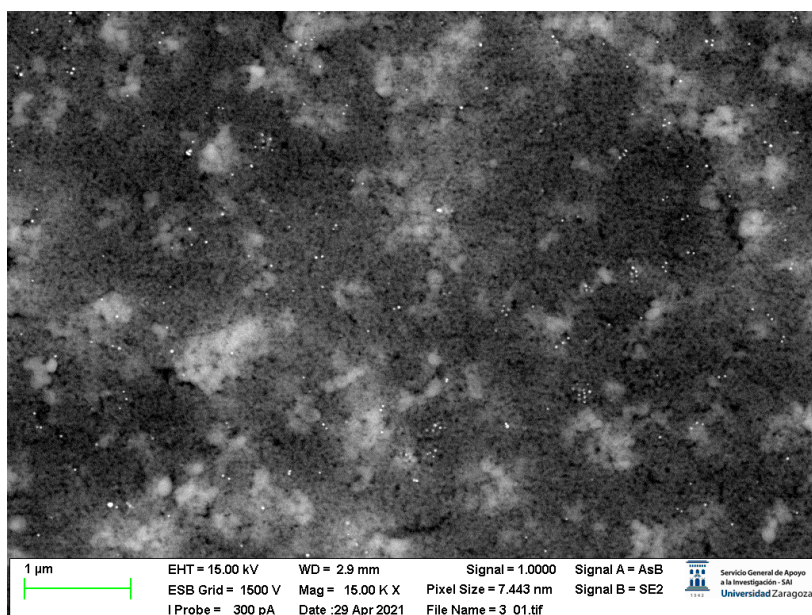
- [1] Priscila Gonçalves Vasconcelos Sampaio and Mario Orestes Aguirre González. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74(March):590–601, 2017.
- [2] Phebe Asantewaa Owusu and Samuel Asumadu-Sarkodie. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering*, 3(1), 2016.
- [3] Frauke Urban and Tom Mitchell. Climate change, disasters and electricity generation. *Institute of Development Studies*, page 33, 2011.
- [4] K A Khan, S Paul, A Zobayer, and ... A Study on solar photovoltaic conversion. *International Journal of Scientific Engineering Research*, 4(3):1–12, 2013.
- [5] Best Research-Cell Efficiency Chart, 2020.
- [6] Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2):145–153, 2003.
- [7] Lu Zhang and Zhong-Sheng Wang. Gold Nanoparticles as an Ultrathin Scattering Layer For Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(207890):3777, 2020.
- [8] Patrycja Makuła, Michał Pacia, and Wojciech Macyk. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23):6814–6817, 2018.
- [9] Michael Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(November):338–344, 2001.
- [10] Khushboo Sharma, Vinay Sharma, and S. S. Sharma. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters*, 13, 2018.
- [11] Abdul Kariem Bin Mohd Arof and Mohd Hamdi Bin Ali Buraidah. Plasmonic Effect in Photoelectrochemical Cells. *Intech*, 32:137–144, 2018.
- [12] Wenbo Hou, Prathamesh Pavaskar, Zuwei Liu, Jesse Theiss, Mehmet Aykol, and Stephen B. Cronin. Plasmon resonant enhancement of dye sensitized solar cells. *Energy and Environmental Science*, 4(11):4650–4655, 2011.
- [13] Raquel Pérez Tejada. *Diseño, síntesis y estudio de nuevos sistemas Push-Pull para su aplicación en dispositivos solares*. PhD thesis, 2016.
- [14] Ewelina Krawczak and Agata Zdyb. The influence of the dye adsorption time on the DSSC performance. *E3S Web of Conferences*, 100(April 2009), 2019.
- [15] Dyesol. Dyesol catalogue. 2008.

A. Anexo de figuras

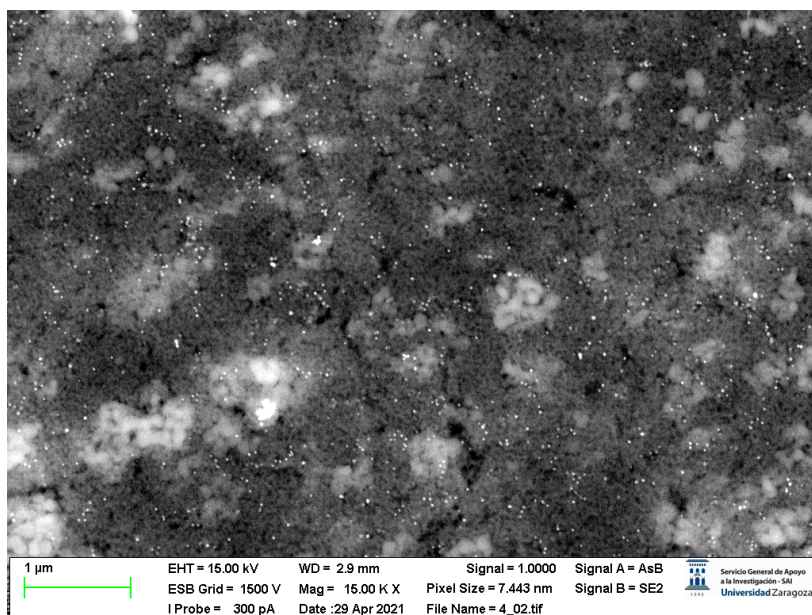
En este anexo se muestran algunas de las figuras recopiladas a lo largo del trabajo de forma más detallada para la realización de una mejor visualización de las mismas.

A.1. Caracterización de los electrodos mediante SEM

Figura 15:

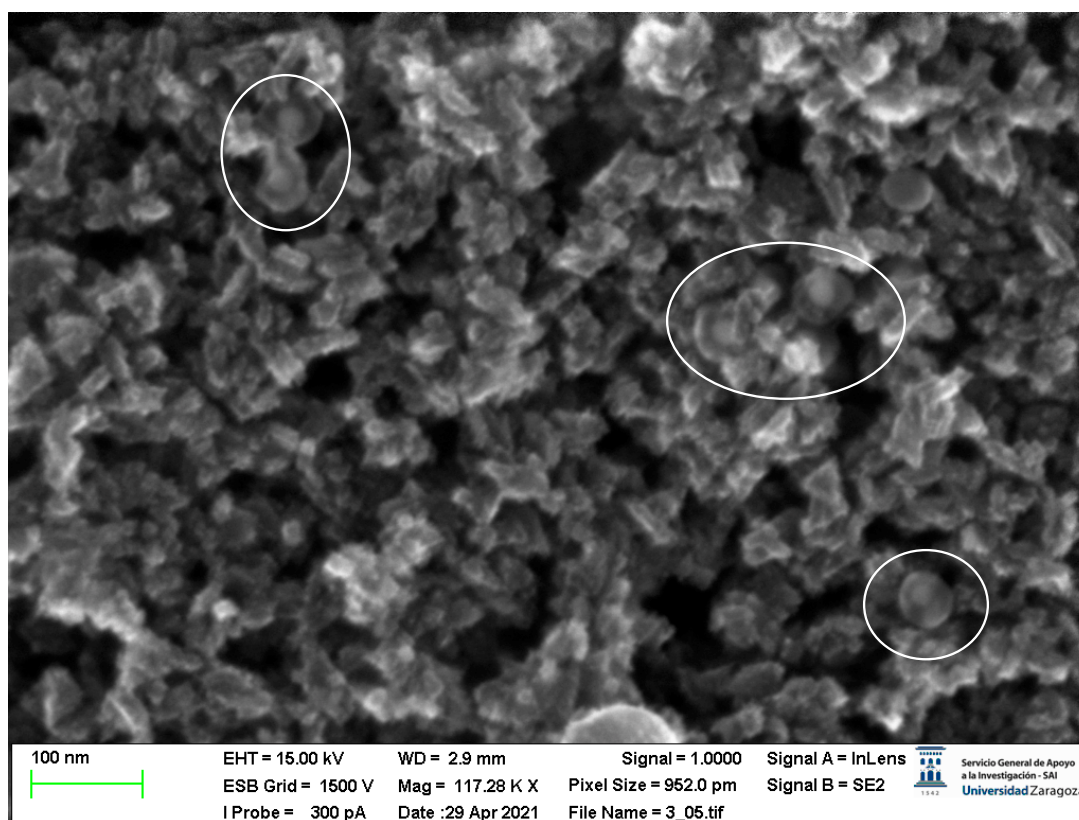


Izquierda



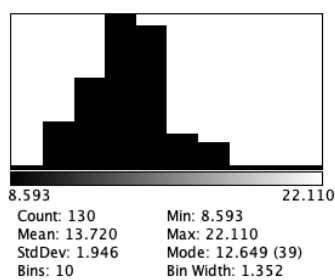
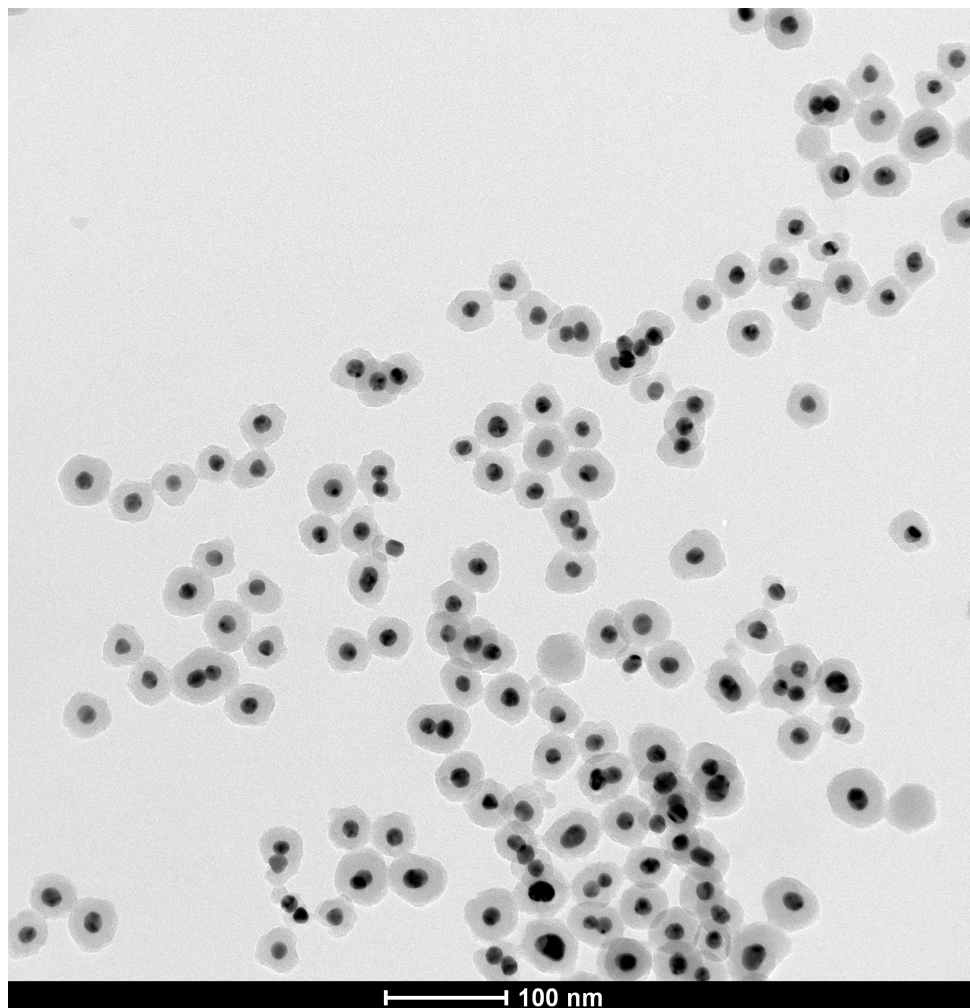
Derecha

Figura 16:

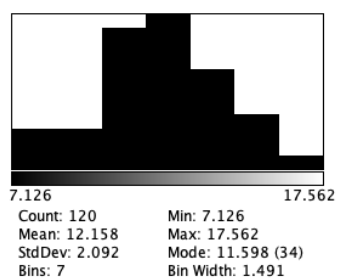


A.2. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento grueso

Figura 18: Nanopartículas $\phi=13,7$ nm

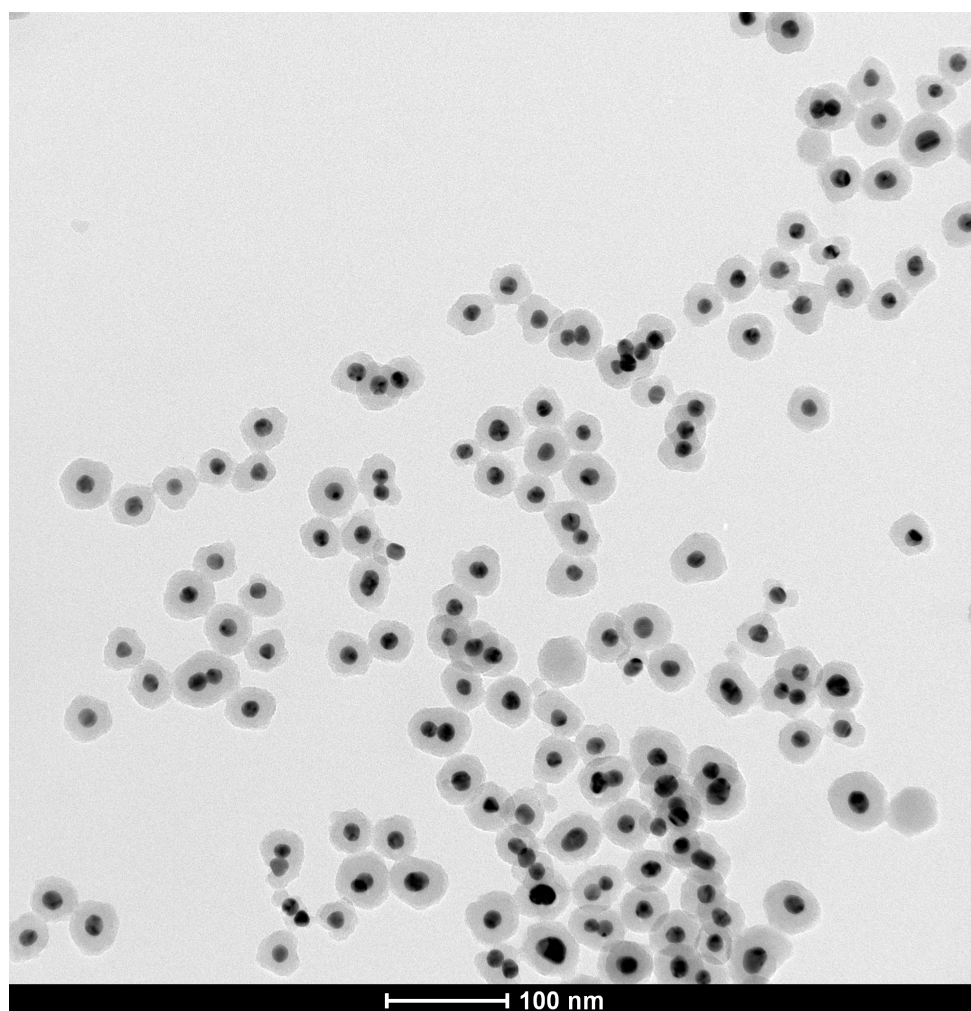


Nanopartícula



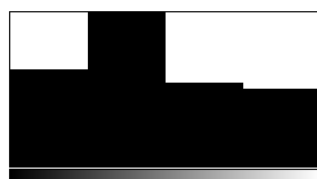
Recubrimiento

Figura 19: Nanopartículas $\phi=22,7$ nm



Count: 61	Min: 17.369
Mean: 22.660	Max: 28.739
StdDev: 2.837	Mode: 21.917 (17)
Bins: 5	Bin Width: 2.274

Nanopartícula

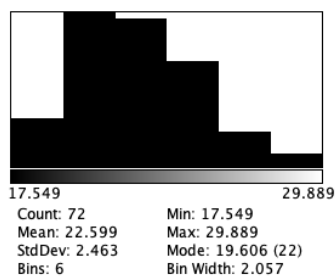
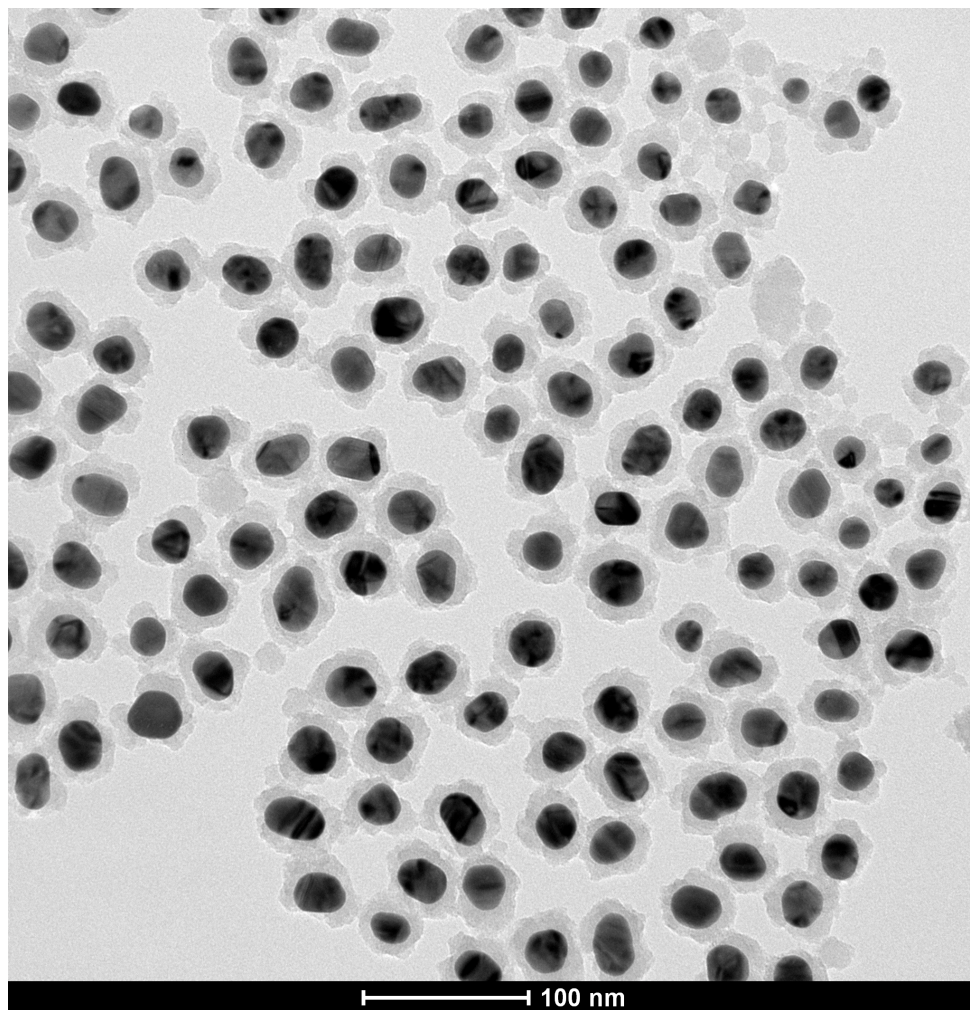


Count: 64	Min: 11.730
Mean: 16.171	Max: 21.510
StdDev: 2.568	Mode: 14.175 (24)
Bins: 4	Bin Width: 2.445

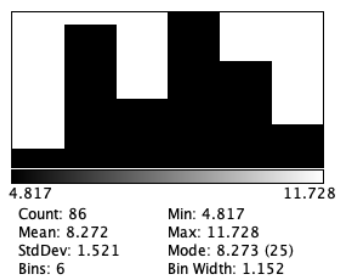
Recubrimiento

A.3. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento fino heterogéneo

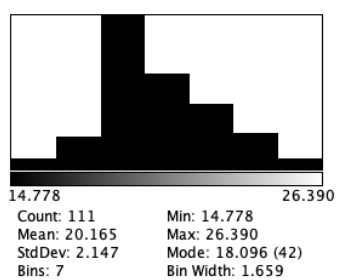
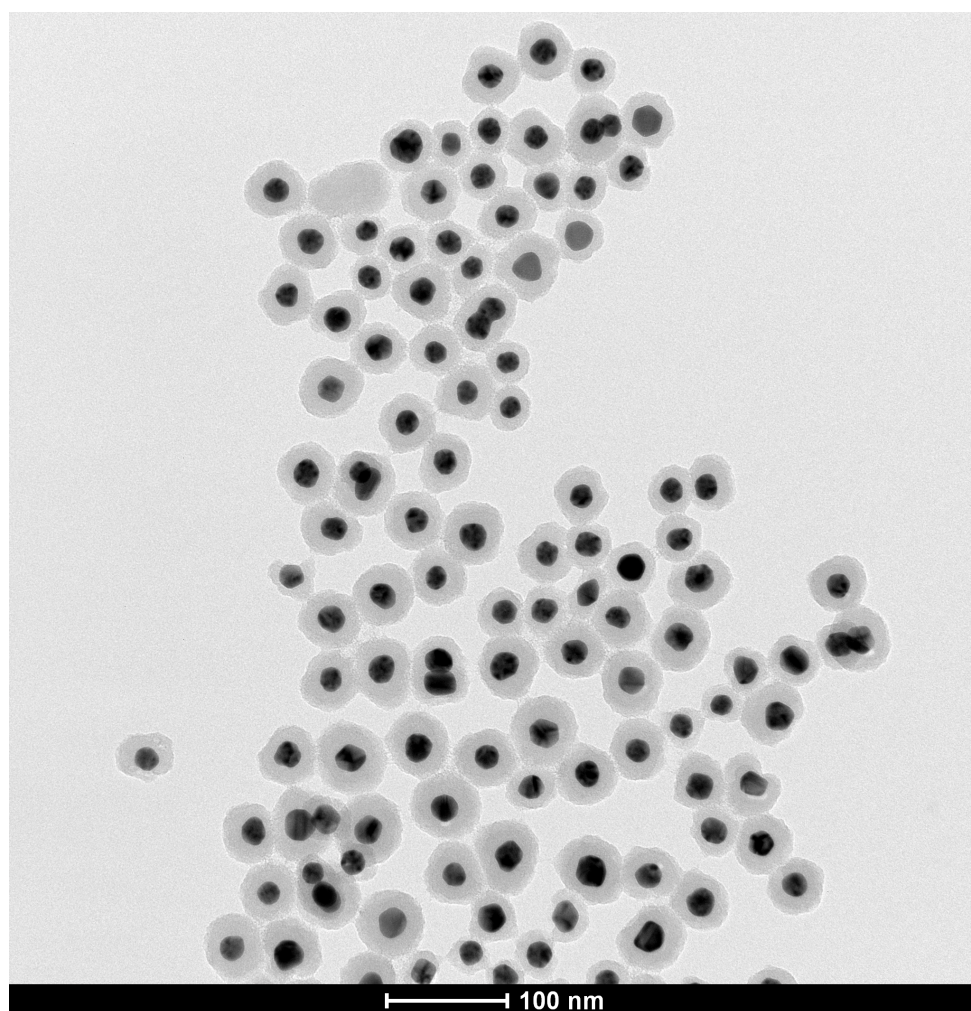
Figura 20: Nanopartículas $\phi=22,6$ nm



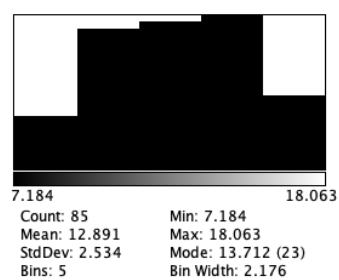
Nanopartícula



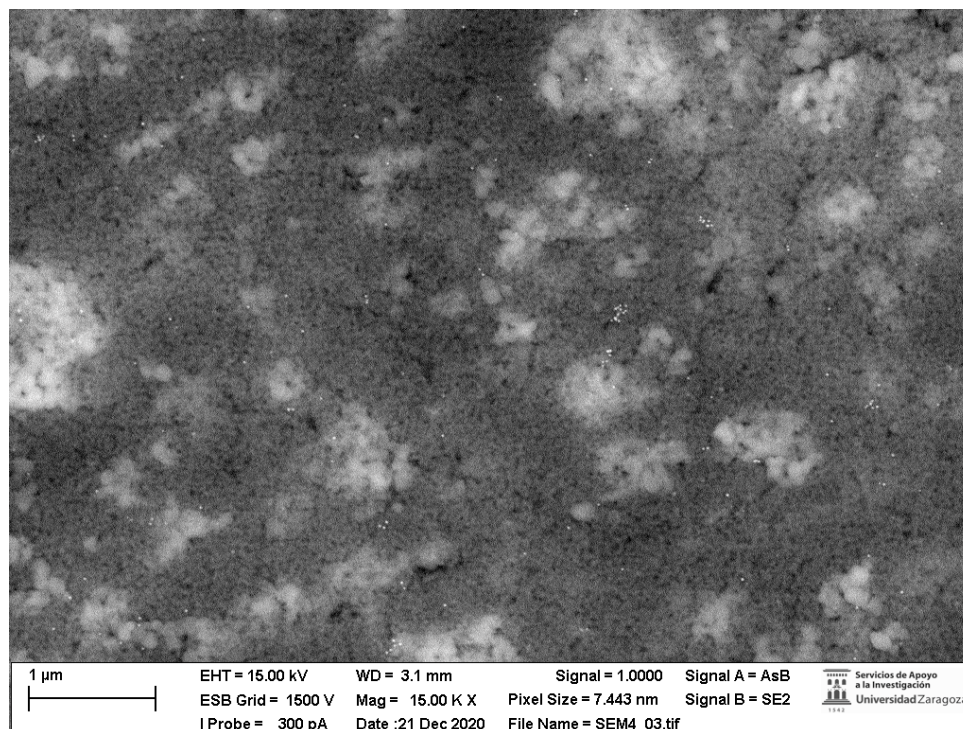
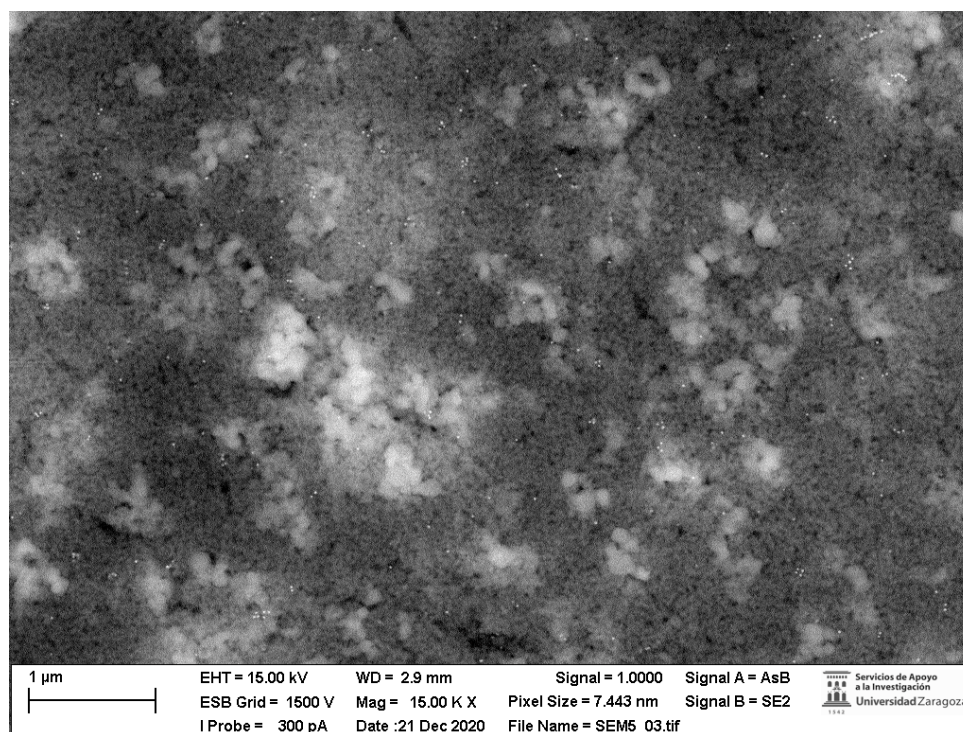
Recubrimiento

Figura 21: Nanopartículas $\phi=20,2$ nm

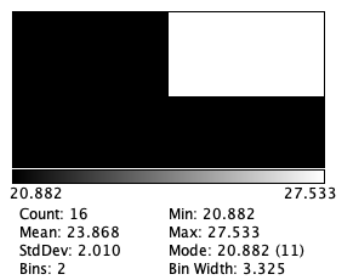
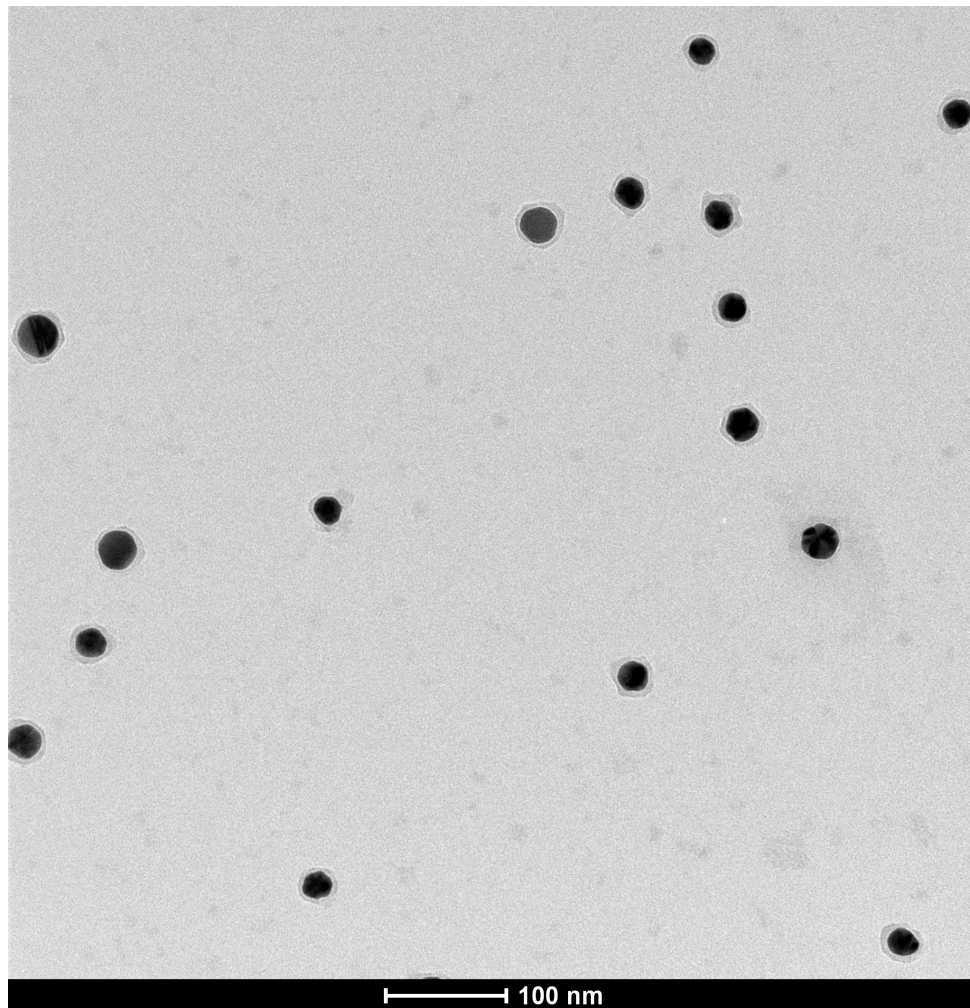
Nanopartícula



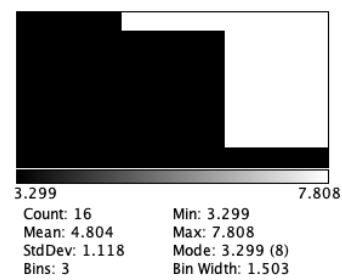
Recubrimiento

Figura 23: Bajo contenido de oro, pasta P₂.Figura 24: Alto contenido de oro, pasta P₃.

A.4. Celdas solares con nanopartículas con recubrimiento delgado

Figura 26: Nanopartículas $\phi=23,7$ nm

Nanopartícula



Recubrimiento