CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS BASADAS EN ZnO CON DIFERENTES TAMAÑOS DE NANOPARTÍCULA

DYE SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON ZnO WITH DIFFERENT NANOPARTICLE SIZE

Moreno-Laguna K.[1], Vega-Poot A. G.[2], Ramírez-Morales E.[1], Rojas-Blanco L [1], González-Solano M.[1], Martínez-Hernández D., Pérez-Hernández G.[1*]

[1] Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Avenida Universidad S/N, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Villahermosa, Centro, Tabasco 86040, México
[2]Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN, Mérida, Yucatán 97310, México

*gph08@hotmail.com

RESUMEN

Una manera novedosa de fabricar celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) se realiza empleando diferentes tamaños de nanopartículas (NPs) de óxido de zinc (ZnO) de ~20 nm (NPs-m) y ~35 nm (NP-M), sintetizadas por la técnica de microondas asistida, mediante la modificación de distintas condiciones de operación y reacción. Las NPs- m se usaron como película activa y de transporte, mientras que las NPs-M, como película dispersora de luz. Estas configuraciones dieron como resultado que las DSSC´s con doble capa de ZnO con NPs-m y NPs-M, presenten un mejor factor de forma (FF) de 0.61 comparado con las DSSC de una capa de NPs –m. Los valores de eficiencia (ɳ) determinados estuvieron en el rango de 2.77% a 2.11 %.

Palabras clave: Tamaños de nanopartículas, ZnO, DSSC, microondas

ABSTRACT

In the present work we show a novel way to manufacture solar cells sensitized by dye (DSSC). For the manufacture of DSSC we used different sizes of zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) of ~ 20 nm (NPs-m) and ~ 35 nm (NP-M). The NPs were synthesized by the assisted microwave technique, by modifying different operating and reaction

CC BY NC SA

conditions. We employed NPs-m as an active and transport film and NP-M as a light scattering film. These configurations resulted in DSSC's with a double layer of ZnO with NPs-m and NPs-M, showing a better form factor (FF) of 0.61 than to the single layer nanoparticles DSSC. The efficiency values (ɳ) determined were in the range of 2.77% to 2.11%.

Keywords: Nanoparticle sizes, ZnO, DSSC, synthesis by microwave

INTRODUCCIÓN

La luz solar, es la fuente de energía renovable más abundante, económica y limpia, que puede ser aprovechada mediante celdas solares, captando la luz solar y convirtiéndola en electricidad, mediante el efecto fotovoltaico. Han existido tres generaciones de tecnologías fotovoltaicas, la primera está basada en celdas solares de una sola unión, construidas con silicio cristalino y policristalino; en la segunda generación, se introdujo una película delgada, basada principalmente en Silicio amorfo (a-Si), reduciendo el costo de los materiales. Las actuales tecnologías fotovoltaicas de tercera generación incorporan uniones dobles y triples, así como nanotecnología en los métodos de fabricación de celdas solares, orientadas principalmente en mejorar la eficiencia de conversión de la energía solar [1].

Las DSSC´s forman parte de las tecnologías de tercera generación, en las que se tienen amplias expectativas como alternativa sobre las primeras, presentando: bajos costos, facilidad de fabricación, con características de estética modificables y algunos de sus componentes logran ser amigables con el ambiente [2]. Su funcionamiento está basado en la imitación del fenómeno natural de la fotosíntesis, en absorber la luz solar y convertirla en energía química o alimento para la planta, equivalente a

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2387

captar la luz solar y transformarla en energía eléctrica. Consta de cinco componentes principales: (1) un sustrato conductor trasparente; (2) una película de un óxido semiconductor mesoporoso; (3) un sensibilizador o colorante adherido a la superficie de la película nanocristalina mesoporosa; (4) un electrolito líquido que contenga un par redox (I^-/I^-_3) y penetre la película nanocristalina teñida; y (5) un contra electrodo platinizado [1].

En el año de 1991 O'Regan y Grätzel utilizaron TiO_2 en una DSSC, como óxido semiconductor nanocristalino de ~15 nm de diámetro como fotoelectrodo, obteniendo una eficiencia ~8% de conversión de energía [3]. Otros óxidos semiconductores también son extensamente estudiados para aplicaciones en las DSSC, tales como: ZnO, SnO_2, WO_3, Nb_2O_5, Fe_2O_3, Ta_2O_5 [4]; en especial el ZnO, presenta características similares al TiO_2, como su ancho de banda prohibida (3.37 eV), su eficiencia de inyección electrónica, la movilidad de electrones y el proceso de transferencia de electrones de los tintes en estado excitado. Particularmente presenta una menor velocidad de recombinación y un mayor tiempo de vida de los electrones [5]. A pesar de esto, aún se reportan eficiencias del 6.6% [6] de conversión de energía, por lo que los investigadores invierten recursos en este campo para aprovechar el potencial que el ZnO presenta.

Recientemente, se ha explorado nuevas estrategias para el mejoramiento de las DSSC basadas en ZnO, una de ellas consiste en variar la arquitectura de los fotoelectrodos, mediante el uso de capas intermedias de amortiguamiento y/o capas superiores como dispersores de la luz (*scattering*), variando el espesor de las capas aplicadas del material de ZnO,

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2160

así como los tamaños y las formas [4,7]. En especial, las nanopartículas (NPs) de ZnO presenta la ventaja de una gran área superficial [8], que aumentan la carga de colorante, y a su vez, en una mayor absorción de fotones. Considerando lo anterior, en el presente trabajo se enfoca a fabricar DSSC, con una arquitectura que involucra NPs de ZnO de dos tamaños diferentes de ~20 nm (NPs-m) y ~36 nm (NPs-M). Las NPs-m utilizadas como una película activa y de transporte y las de NPs-M como una película dispersora de luz.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de las NPs de ZnO

Las NPs de ZnO con los diferentes tamaños, fueron sintetizadas por la técnica de microondas asistida, reportada previamente [9]. Se usó como precursores de Zn^{+2}, acetato de zinc dihidratado, (Zn $(CH_3COO).2H_2O$; 98% Sigma-Aldrich); agua desionizada (18.2 MΩcm) como fuente de O^- y como solvente, etanol absoluto (C_2H_6O; 99.5%, J.T. Baker). Se prepararon soluciones a 0.4 M de acetato de zinc disueltas en 50 ml de etanol, variando la cantidad de agua y la temperatura de síntesis, a 720 µl y 120 °C para obtener las NPs –m de ZnO, y a 900 µl y 130 °C para las NPs-M de ZnO. Las muestras fueron sintetizadas a 200 W de potencia por 30 min el tiempo de reacción. Luego, el polvo obtenido, fue decantado y centrifugado por 10 min a 4500 rpm, con etanol y agua desionizada (3:1) para eliminar los residuos de la síntesis. Finalmente, el ZnO fue secado a temperatura ambiente.

Las NPs de ZnO, fueron caracterizadas por Espectroscopia Infrarroja (FTIR), (Shimadzu, Modelo A213750), donde se identificaron los grupos funcionales presentes y los enlaces Zn-O

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2387

característicos; por Difracción de Rayos X (XRD), (Siemens D-5000; CuKα, λ=1.5406 Å), para identificar la estructura cristalina del material y determinar el tamaño promedio del cristal; por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), (JEOL JSM-7600F) para conocer la morfología superficial del material sintetizado; para el estudio de la absorción óptica y la banda de energía, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (AGILENT, Modelo G1103A). Finalmente, para la composición química del material, se estudio por Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) (JEOL .JSM 6010).

Preparación de la pasta de ZnO y fabricación de las DSSC´s

Se prepararon pastas de las NPs de ZnO, dispersando 0.5 g del polvo de ZnO en 10 ml de etanol, (J.T. Baker 99,9%). Se disolvió etilcelulosa (Aldrich, viscosidad 100 cP, 48% etoxilo) en etanol, para obtener una proporción final del 30% con respecto al contenido de ZnO. Con el fin de equilibrar las propiedades viscoelásticas de la pasta final, se añadieron 4,06 g de terpineol (mezcla de isómeros, anhidro, Aldrich 99,5%) a la dispersión de ZnO. Después de mezclar con terpineol, la dos soluciones se unieron para formar una suspensión que se concentró hasta obtener una pasta, mediante la evaporación de etanol usando un evaporador rotatorio (Büchi, R-210). Este proceso se hizo para los dos tipos de NPs de ZnO, preparando dos tipos de pastas.

Luego de elaborar las pastas, con los dos tamaños NPs, fueron depositadas sobre un vidrio conductor SnO_2:F (FTO, TEC 8 Pilkington), por el método de serigrafía o screen printing, por ser capaz de aplicar capas del mismo nivel de forma

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2160

reproducible [10]. La impresión de la pantalla se realizó deslizando una escobilla de goma en un ángulo de 80° sobre la pantalla, cubriendo un área de 0.5 cm^2. Entre cada aplicación, el sustrato fue colococado sobre una parrilla de calentamiento durante 6 min a 125 °C, para acelerar el proceso de secado. La película con las NPs-m, alcanzó un espesor de ~13 µm (despues del secado). De igual manera, se combinaron los dos tipos de NPs, la primer película con NPs-m con un espesor de ~7 µm (despues del secado), y la segunda película con las NPs-M con un espesor aproximado de ~6 µm (despues del secado), que en conjunto formaron un espesor de ~13 µm. Luego de la aplicación de todas las capas, para los dos tipos de celdas, las películas se sinterizaron a 450 °C por 30 min y se dejaron enfriar lentamente hasta 80 °C. Después de lo anterior, se sensibilizaron con el colorante N-719 (Rutenio 535-bis TBA; Solaronix) por inmersión en una solución de 0.5 mM de tinta en etanol durante 2 horas a temperatura ambiente.

Las celdas solares se ensamblaron en una estructura en forma de sandwich empleando una película termoplastica de 60 mm de espesor (Surlyn®, DuPont), uniendo el fotoelectrodo sensibilizado (FTO/ZnO-colorante) y un contraelectrodo de vidrio FTO con una película de Platino como catalizador, que previamente habían sido perforados con orificios de 1 mm de diámetro y limpiados. Posteriormente, fue introducida una solución electrolítica basada en el par redox de I^-/I^-_3 en el espacio entre los electrodos por acción capilar, que consistió en DMPII 0.6 M (yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazolio), LiI 0.1 M (yoduro de litio), GuSCN 0.1 M (tiocianato de guanidina), I_2 50 mM y 4-terc-butilpiridina

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2387

0.5 M en acetonitrilo-valeronitrilo (85: 15 v / v%), para completar el dispositivo.

La eficiencia de la celda fue determinada usando una lámpara de Xenón (Oriel) calibrada a 1 sol (100 Mw cm^{-2}) y ajustando la intensidad de la luz con el filtro AM 1.5 en combinación con un filtro Schott KG 5. Posteriormente, fueron medidas las curvas corriente – voltaje (I-V) mediante un sistema Autolab PGSTAT128N. Se prepararon y caracterizaron los dos grupos de celdas de al menos 3 celdas con diferentes tamaños de las NPs de ZnO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del material de ZnO. En la **Figura 1** se muestra los patrones de DRX del material de ZnO obtenidos mediante la técnica de microondas asistida a 720 µl /120 °C y 900 µl /130 °C. Estos identifican al material como ZnO con estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita (ZnO JCPDS 36:1451). El tamaño de las NPs de ZnO fue determinado mediante el método de refinamiento Rietveld, a través del software TOPAS 4.2. Los tamaños promedio de cristal en las muestras presentan un incremento cuando la cantidad de agua y la temperatura en la síntesis es mayor, pasando de ~20 a ~26.5 nm de radio (NPs-m y NPs-M, respectivamente). Lo anterior puede ser debido a un incremento de las unidades de crecimiento $[Zn(OH)_4]^{2-}$ en el medio y a un sistema más ordenado para la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de ZnO, tal como se reporta por otros autores [11,12].

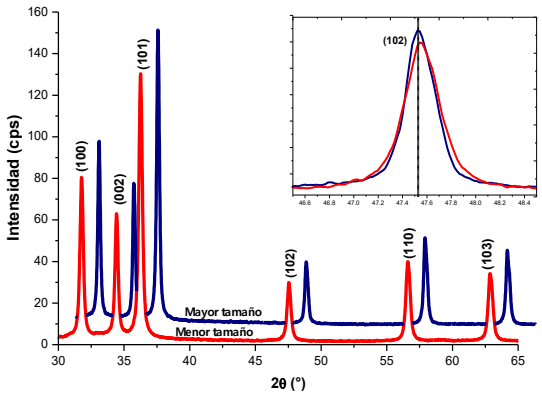


Figura 1. Patrón de DRX de las nanopartículas de ZnO

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2160

La **Figura 2**, muestra los espectros FTIR de las NPs-m y las NPs-M de ZnO, medidos en el rango de 3500 - 500 cm^{-1} para identificar algunos grupos funcionales e identificar impurificaciones moleculares sobre la superficie de las NPs. Las bandas de absorción centradas sobre el 3400 cm^{-1} se pueden asignar a las vibraciones de estiramiento O-H, mientras que las bandas de flexión O-H se pueden observar entre 1410 cm^{-1}, así mismo, las bandas centradas en 1580 cm^{-1} están relacionados con los C=O de las cetonas. En los números de onda bajos entre 400-700 cm^{-1} se nota la absorción característica de los enlaces del Zn-O.

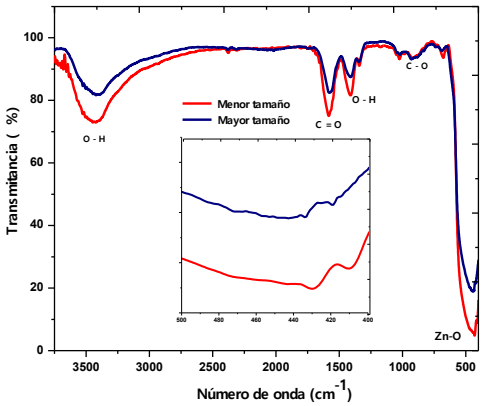


Figura 2. Espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO obtenidas.

En la **Figura 3** se presenta la primera derivada del espectro de absorción UV-Visible de las NPs de ZnO en función hv. La banda prohibida de energía presenta una ligera disminución de 3.32 a 3.30 eV al pasar de las NPs-M a las de NPs-m tamaño, manifestando una dependencia entre la banda prohibida obtenida y el tamaño de las partículas alcanzadas [13], es decir, cuanto más pequeñas sean las NPs, más se aproxima al valor de 3.37 eV reportado para el ZnO.

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2387

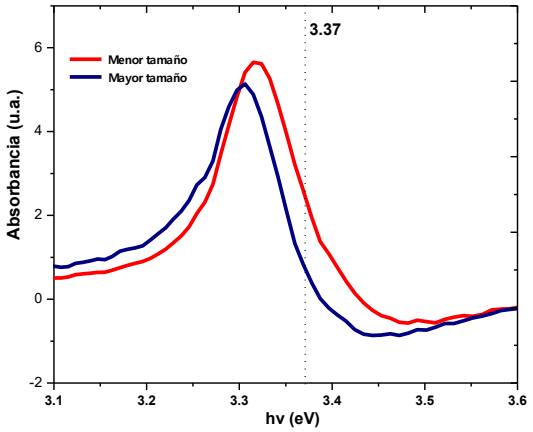


Figura 3. Comparación de la primera derivada del espectro de absorción UV-Visible de las nanopartículas de ZnO sintetizado.

Las imágenes SEM de las NPs se presentan en la **Figura 4,** observando en las NPs-m una distribución en forma de esferas muy cercanas en promedio, alcanzando un tamaño promedio de radio de ~22 nm. Así mismo, las NPs-M se observan aglomeradas en forma de racimos, alcanzando tamaños promedios de radio de ~36 nm. Lo anterior, concuerda con los resultados obtenidos en DRX mostrados en la **Figura 1**. La **Figura 4c**, muestra el espectro EDS representativo de las NPs de ZnO, indicando que sólo existen picos de Zn y O. La **Tabla 1,** presenta las composiciones elementales y el porcentaje atómico de las muestras obtenidas.

Tabla 1. Composición de peso elemental y porcentaje atómico del material sintetizado.

Muestras	Zinc (% Peso elemental)	Oxígeno (% Peso elemental)	Zn:O (% Atómico)
NPs-m	82.0	18.0	52.7 : 47.3
NPs-M	82.1	17.9	52.9 : 47.1

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2160

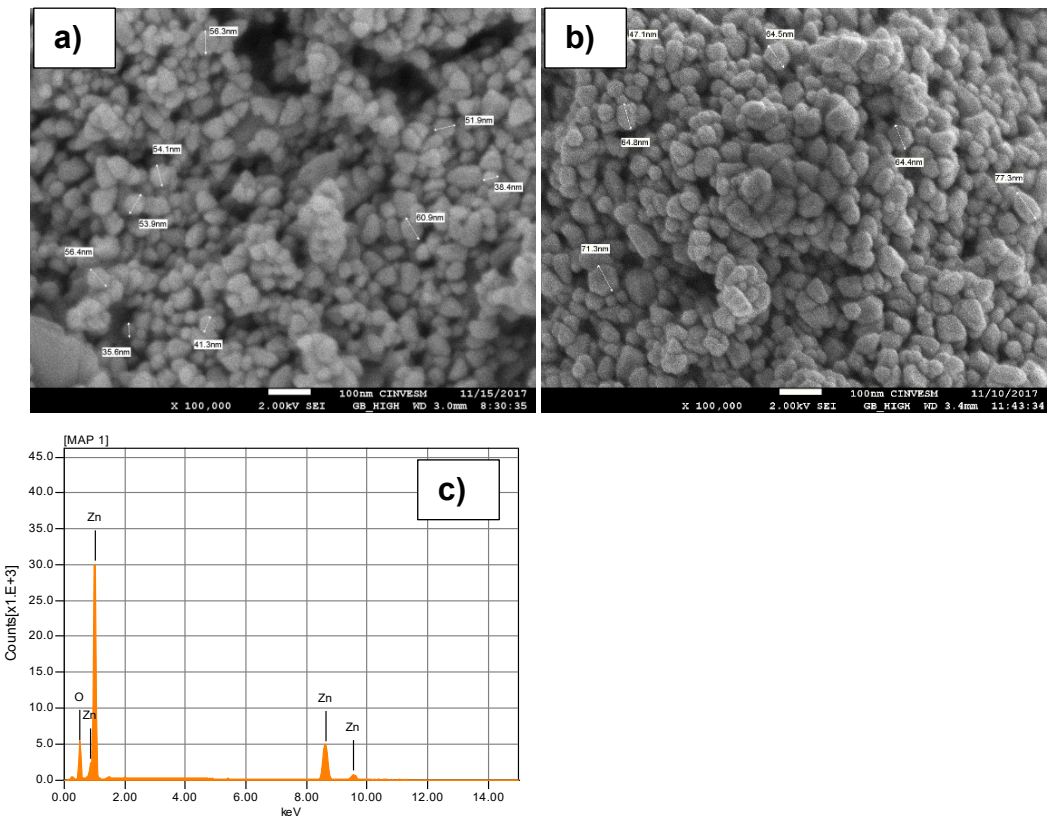


Figura 4. Imágenes SEM de las nanopartículas de ZnO con una magnificación de 100000X. (a) Nanopartículas de tamaño menor (NPs-m) y (b). Nanopartículas de tamaño mayor (NPs-M); (c) Espectro EDS característico de las nanopartículas obtenidas

Caracterización de la DSSC . En la **Figura 5** se observan las curvas I-V para las DSSC´s basadas en ZnO. Estos resultados ponen de manifiesto que para la celda con una capa de ZnO con NPs de ~20 nm y un espesor de 13 µm, los parámetros J_{sc}, V_{oc}, I_{sc}, FF y ɳ fueron de 7.22 mA/cm^2, 720.92 mV, 3.61 mA, 0.53 y 2.77 %, respectivamente. En relación a la celda con doble capa de ZnO, con NPs de ~20 nm para la primera capa y espesor de 7 µm, junto con las NPs-M de

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2387

~36 nm para la segunda capa con un espesor de 6 µm, formaron un espesor de 13 µm, los valores obtenidos de J_{sc}, V_{oc}, I_{sc}, FF y η fueron de 5.18 mA/cm^2, 667.48 mV, 2.59 mA, 0.61 y 2.11 %.

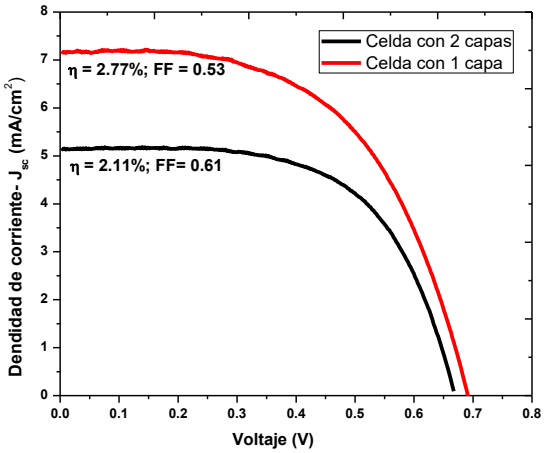


Figura 5. Curva I-V de las celdas fabricadas con una y doble capa de ZnO

Los resultados de FF, se muestran más favorecidos para la celda con doble capa, considerando este comportamiento a un mejor transporte de electrones, sobre la primera capa que tenía un espesor 7 µm y a una estructura granular bien interconectada que sirvió como un camino fácil para el transporte de estos, que junto con la segunda capa, provocaba una dispersión de la luz, ofreciendo un mayor FF. Sin embargo, la celda con una sola capa presentó una η superior a la celda con arquitectura de doble capa de ZnO con tamaños diferentes. Esto puede estar vinculado a una mayor área superficial que ofrecen las NPs de menor tamaño [4,8] y a una mejor carga de colorante y, lo que permitió una mayor absorción de fotones, dando como resultado una eficiencia más alta en relación a las que contaban con partículas pequeñas y grandes.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron NPs de ZnO con diferentes tamaños, mediante la técnica de microondas asistida, obteniendo con éxito tamaños promedios de radio de ~20 nm y ~36 nm, con números de onda entre 400-700 cm^{-1} y una banda prohibida entre 3.32 a 3.30 eV. Se observa el efecto de los tamaños diferentes de NPs de ZnO aplicados en DSSC´s, como

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2160

película activa y de transporte y como dispersora de luz, donde se verificó que la película dispersora con las NPs- M junto con la NPs-m, mejora el transporte de electrones dentro de la red de electrodos, aunque las NPs-m favorecen una mayor absorción de fotones. El avance clave es optimizar diferentes proporciones de mezclas de nanopartículas pequeñas y grandes, junto con el grosor de la capa dispersora de luz.

REFERENCIAS

[1] Azimah O. & Huda A. (2014). Electron transport analysis in zinc oxide-based dye-sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31: 140-157. DOI: 10.1016/j.rser.2013.11.031

[2] Mathew S., Yella A., Gao P., Humphry-Baker R., Curchod B. F. E., Ashari-Astani N., Tavernelli I., Rothlisberger U., Nazeeruddin M. K., Grätzel M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*: 242-247. DOI: :10.1038/NCHEM.1861

[3] O'Regan B. & Grätzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized collodal TiO_2 films. *Nature,* 353: 737-746.

[4] Kumar R., Umar A., Kumar G., Singh-Nalwa H., Kumar A., Akhtar M. S. (2017). Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells: Review. *J Mater Sci*, DOI: 10.1007/s10853-016-0668-z.

[5] Krishnapriya R. Praneetha S. & Murugan V. (2015). Energy efficient, microwave-hydro-/solvothermal synthesis of hierarchical flowers and rice-grain like ZnO nanocrystals as photoanodes for high performance dye-sensitized solar cells. CrystEngComm, 17, 8353-8367. DOI: 10.1039/C5CE01438G

[6] Sun H., Sun L., Sugiura T., White M. S., Standler P., Sariciftci N. S., Masuhara A & Yoshida T. (2017). Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis of Structure-controlled ZnO nanocrystals and their properties in Dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry*, 85(5): 253-261. DOI:10.5796/electrochemistry .85.253

[7] Pfau M. W., Kunzmann A., Segets D., Peukert W., Wallace G. G., Officer D. L., Clark T., Costa R. D. & Guldi M. D. (2017). Choosing the right nanoparticle size - designing novel ZnO electrode architectures for efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, 5: 7516-7522. DOI: 10.1039/C6TA11012F

[8] Ong C. B., Ng Y. L. & Mohammad A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis,

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2387

mechanisms and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 536–55. DOI: 10.1016/j.rser.2017.08.020

[9] Moreno-Laguna K., Ramírez-Morales E., Rojas-Blanco L., Álvarez-Ramírez J. G., González-Solano M., Pérez-Hernández G & Vega-Poot A.G. (2018). Effect of temperature and water in as precursor of oxygen synthesis ZnO by microwave.

[10] Lizama-Tzec F. I., García-Rodríguez R., Rodríguez-Gattorno G., Canto-Aguilar E. J., Vega- Poot A.G., Heredia-Cervera B.E., Villanueva-Cab J. Morales-Flores N., Pal U. & Oskam G. (2016). Influence of morphology on the performance of ZnO-based dye-sensitized solar cells. *RSC Adv*, 6: 37424–37433. DOI: 10.1039/c5ra25618f

[11] Al-Gaashani R., Radiman S., Tabet N., Razak-Daud A.(2011). Effect of microwave power on the morphology and optical property of zinc oxide nano-structures prepared via a microwave-assisted aqueous sol

ution method*. Materials Chemistry and Physics*, 125: 846–852. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.09.038

[12] Barreto G. P., Morales G., López-Quintanilla, M. L. (2013). Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles:Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development. *Hindawi:* 1-11 DOI: http://dx.doi.org/10.1155/2013/478681

[13] Brus L.E.(1984) Electron–electron and electronhole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys*, 80: 4403 –4409. DOI: 10.1063/1.447218.

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2160

Registro: ISSN 2448-8186
DOI:0.19136/jeeos.a1n3.2387