

Respuesta energética del colorante azoico rojo disperso 1 mezclado con grafeno reducido y óxido de grafeno en celdas solares sensibilizadas

Energy response of dispersed red 1 azo dye mixed with reduced graphene and graphene oxide in sensitized solar cells

Recibido: 18 de junio del 2016
Aceptado: 1° de febrero del 2018
Publicado: 3 de julio del 2018

Baltazar Vera, J. C. ^{***,****}, Fuentes-Ramírez, R. ^{*°}, Hernández V. A. ^{*}, Galindo Esquivel, I. R. ^{*}, Ruiz Camacho, B. ^{*}, Manríquez, J. ^{**}

Cómo citar:

Baltazar Vera, J. C., Fuentes-Ramírez, R., Hernández, V. A., Galindo Esquivel, I. R., Ruiz Camacho, B., & Manríquez, J. (2018). Respuesta energética del colorante azoico rojo disperso 1 mezclado con grafeno reducido y óxido de grafeno en celdas solares sensibilizadas. *Acta Universitaria*, 28(3), 9-16. doi: 10.15174/au.2018.1469

^{*} Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto. 36050, México. Correo electrónico: rosalba@ugto.mx
^{**} Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.
^{***} Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, Universidad de Guanajuato.
^{****} Departamento en Ingeniería en Agrotecnología, Universidad Politécnica del Bicentenario.
[°] Autor de correspondencia.

Palabras Clave:

Celda solar; colorante azoico; grafeno; óxido de grafeno.

Keywords:

Solar cell; azo dye; graphene; graphene oxide.

RESUMEN

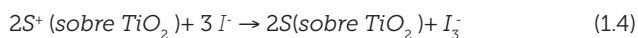
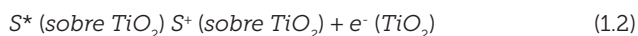
Se desarrollaron celdas solares sensibilizadas con un tinte tipo azoico (rojo disperso 1) mezclado con grafeno y óxido de grafeno, por el método de electroforesis en medio ácido aplicando un voltaje de 3V a un tiempo de 15 s, dichas condiciones permitieron depositar satisfactoriamente la capa semiconductor y posteriormente confinar adecuadamente el sensibilizador. Todas las celdas fueron termodinámicamente estables. Las celdas sensibilizadas con colorante rojo disperso 1 y rojo disperso 1 mezclado con grafeno y óxido de grafeno reportaron eficiencias globales de 0.12, 0.34 y 0.21 respectivamente. Las potencias máximas calculadas a partir de los datos de densidad de corriente y voltaje medidos para las celdas sensibilizadas con rojo disperso 1 y rojo disperso 1 mezclado con grafeno y óxido de grafeno fueron de $9.68 \text{ W/cm}^2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, $11.74 \text{ W/cm}^2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, $19.19 \text{ W/cm}^2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ de manera, respectiva. Todos los fotoelectrodos elaborados presentaron confinamiento estable entre el sensibilizador y la fase semiconductor.

ABSTRACT

Solar cells sensitized with an azo dye (dispersed red 1) mixed with graphene and graphene oxide by the electrophoresis method in acid medium applying a voltage of 3V at a time of 15 seconds were developed, these conditions allowed to deposit the layer satisfactorily semiconductor and subsequently properly confine the sensitizer. All cells were thermodynamically stable. The cells sensitized with dispersed red 1 and dispersed red 1 mixed with graphene and graphene oxide reported overall efficiencies of 0.12, 0.34 and 0.21 respectively. The maximum power calculated from the measured current density and voltage data for cells sensitized with dispersed red 1 and dispersed red 1 mixed with graphene and graphene oxide were $9.68 \text{ W/cm}^2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, $11.74 \text{ W/cm}^2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ and $19.19 \text{ W/cm}^2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ respectively. All photoelectrodes had stable confinement between the sensitizer and the semiconductor phase.

INTRODUCCIÓN

La celda solar tipo *Gratzel* es una celda de tercera generación debido al empleo de materiales nanoestructurados en su elaboración. En el fotoelectrodo de una celda *Gratzel*, la luz se absorbe por los tintes adsorbidos en una capa de un óxido de metal nanoestructurado y mesoporoso, de alta área superficial (fase semiconductor). El estado excitado del tinte (S^*), correspondiente a la reacción 1.1, transfiere un electrón a la banda de conducción del Óxido de Titanio que difunde hacia el colector (reacción 1.2) generando un hueco (S^+) en el sensibilizador (S). El sensibilizador se regenera por un donador de electrones en la contra fase, reacción 1.4. Finalmente, en la solución electrolítica, el aceptor que se genera (especie oxidada del par redox) se difunde hacia el contra-electrodo (Pt) para ser reducido otra vez regenerando el donador (especie reducida del par redox), reacción 1.3, y poder llevar a cabo la transferencia electrónica hacia el sensibilizador.



El proceso total es regenerativo y no hay ningún cambio químico neto. Debido a su constitución, las celdas *Gratzel* también son comúnmente conocidas como *Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes* (DSSC, por sus siglas en inglés). Una DSSC necesita una superficie en los electrodos de cierto espesor suficiente para la captación de energía, pero no mayor que evite la transferencia de electrones entre capa y capa. La Deposición Electroforética (DEP) es una técnica que por su eficacia puede ser empleada para lograr la formación de películas delgadas en diversos sustratos, utilizando soluciones en donde el precursor se encuentra de forma coloidal. Existen trabajos donde se reportan que la técnica electroforética en condiciones específicas (tipo de solución electroforética, voltaje, distancia entre electrodos y tiempo del proceso de depósito) ha contribuido sustancialmente en el aumento de la eficiencia en las DSSC (Razaei, Ali, Emsafi & Momeni, 2017). Aunado a lo anterior, la DEP ha permitido llevar a cabo el depósito de películas de grosor adecuado empleando materiales semiconductores con diversos tamaños de partícula lo que indica que dicha técnica es altamente eficiente en el desarrollo de superficies homogéneas empleando diversos materiales (Kawakami, Sato, Mori & Yoshikado, 2016).

Las DSSC han mostrado eficiencias del 11%, teniendo menores costos de producción y son ecológicamente más amigables que las celdas con mayor desarrollo tecnológico

a base de silicio (Grätzel & O'Regan, 1991). Su desarrollo es de interés mundial y se encuentra aún en proceso de desarrollo. Se vislumbran innovaciones importantes en el desarrollo de las DSSC, los estudios de investigación se dirigen principalmente a aumentar la eficiencia de estos dispositivos y a disminuir su costo de producción (Chou, Yang, Yeh & Lin, 2009).

Un gran número de colorantes sintéticos han sido empleados para la construcción de DSSC en electrodos de nanopartículas de TiO_2 . Complejos de rutenio y porfirinas se han empleado con éxito para el montaje de DSSC con eficiencias alrededor del 10% y 11% (Campbell, Burrell, Officer & Jolley, 2004; Wang et al., 2006). Sin embargo, los altos costos de los colorantes empleados, repercuten directamente en el costo total de estas DSSC. Con la finalidad de abatir los costos de preparación se han realizado nuevas investigaciones para encontrar otros sensibilizadores más económicos de calidad técnica. Esta búsqueda de sensibilizadores económicos para la construcción de DSSC ha motivado una gran cantidad de investigaciones debido a que los colorantes de bajo costo producen celdas con eficiencias inferiores.

Sensibilizadores orgánicos libres de metal incluyendo el grupo azo ($-N=N-$) han atraído la atención de grupos de investigación en todo el mundo, debido a que estas moléculas presentan señales de absorción en la región visible (Mahmood, Hussain, Irfan, Al-Sehemi & Al-Assiri, 2015). Los colorantes azoicos textiles son compuestos comercialmente disponibles con un costo menor al de otros colorantes orgánicos libres de metal (Bagheri & Majid, 2015). Estudios teóricos sobre colorantes azoicos como carbazol, fluoreno, entre otros, presentan información sobre la posible respuesta a la foto-excitación de estas moléculas, de acuerdo a estos estudios el empleo de dichos colorantes es viable para su uso en DSSC (Bagheri et al., 2015). En el 2015, Baltazar y colaboradores reportaron un trabajo en el cual se mostró que el colorante rojo disperso 1 posee propiedades de foto-excitación cuando se emplea como sensibilizador en una DSSC (Baltazar, Fuentes, Bustos, Carreño-Aguilera & Manríquez, 2015), lo anterior se debe al anclaje estable que se forma entre la fase semiconductor y el grupo nitro presente en la molécula del sensibilizador. Recientemente, se han reportado eficiencias para DSSC sensibilizadas con colorantes azoicos entre el 0% y el 3% (Alkuam, Mohammed & Chen, 2017). Con el fin de aumentar la eficiencia energética en DSSC se han desarrollado celdas que emplean moléculas denominadas azo-metal complejos, reportando eficiencias cercanas al 3% (Han et al., 2015).

El óxido de grafeno y el grafeno reducido por sus buenas propiedades electrocatalíticas y alta conductividad se han empleado como materiales en el contraelectrodo de la DSSC, trabajos recientes reportan que las eficiencias globales de las celdas aumentan (situándose en un rango

entre 0.5% y 2.5%) al emplear dichos materiales gráfiticos como contraelectrodos (Sahito, Chul, Ayoub, Bilal & Hoon, 2015; Jumeri *et al.*, 2015; Wan *et al.*, 2015). En relación al fotoanodo se han desarrollado trabajos en los cuales se genera una película compuesta con semiconductores y materiales gráfiticos (Kazmi, Hameed, Ahmaed, Arshad, & Azam, 2017; Sumana *et al.*, 2017), reportando eficiencias en un rango entre el 5% y el 8%. De acuerdo a esto, la idea de emplear grafeno reducido y óxido de grafeno para mejorar la transferencia electrónica en la interface electroli-to-fotoelectrodo es atractiva.

En esta investigación se utiliza el colorante rojo disperso 1 (figura 1) como sensibilizador adicionando materiales derivados del carbono (grafeno reducido y óxido de grafeno) depositados por medio electroforético. Se emplea como marco de referencia la DSSC sin materiales de carbono y se realiza un comparativo de la eficiencia observada en los distintos sistemas. Se utiliza la técnica DEP para tener un control riguroso del espesor de la película que se deposita sobre el sustrato (Vidrio conductor), tanto para el depósito de TiO_2 , como para el depósito de sensibilizador rojo disperso 1 -material de carbono.

Experimental

Construcción de la DSSC

El fotoelectrodo se preparó con una capa semiconductor de TiO_2 y colorante rojo disperso 1 como sensibilizador. La capa semiconductor se elaboró de la siguiente manera: fue depositado electroforéticamente a partir de una suspensión de TiO_2 (Degussa P25) al 10% v/v en HCl, empleando un voltaje de 3 V por un periodo de 15 s sobre un electrodo ópticamente transparente (OTE, por sus siglas en inglés, con dimensiones: 2.5 cm, 1.5 cm, 2.2 mm, resistividad $\sim 15\Omega\cdot sq$) tipo FTO (óxido de estaño dopado con flúor, TEC15 Low-E Pilkington). Se le dio un tratamiento térmico a 450 °C durante una hora (Van der Biest, Put, Anné & Vleugels, 2004). Terminado el tratamiento, se procedió a confinar la capa sensibilizadora también por el método electroforético en acetonitrilo empleando un voltaje de 3V y 15 s y aplicando tratamiento térmico de 1 h a 360 °C. El colorante utilizado fue rojo disperso 1 (RD1) grado industrial marca Mexibras y fue mezclado con óxido de grafeno (OG) y grafeno reducido (GR).

El (OG) fue sintetizado por el método de Hummers (Hummers & Offeman, 1958). El (GR) con ácido L-ascórbico (Fernández *et al.*, 2010). Las mezclas utilizadas para combinar con el sensibilizador fueron preparadas en relaciones: 1:0, 1:0.1, y de 1:0.2, hasta 1:2 en intervalos de 0.2 en masa tanto de RD1/OG como de RD1/GR generando 3 repeticiones de cada caso lo que da un total de 72 celdas. El electrolito se preparó empleando como medio carbonato de

propileno y como par redox I / LiI en proporción 0.015 M / 0.3 M (Sahito, Chul, Ayoub, Bilal & Hoon, 2015). El contraelectrodo fue preparado de la manera siguiente: 8 μL / cm^2 de una solución de 10 mM de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Strem Chemicals, 99.9%-Pt) en 2-propanol (J. T. Baker, 99.97%) fue homogéneamente esparcido sobre la fase conductora del OTE. Posteriormente a dichos electrodos se les aplica tratamiento térmico a 380 °C en cámara aérea por 30 min. (Pérez *et al.*, 2014).

La DSSC fue ensamblada en una disposición de tipo sándwich, una hoja de proyección de diapositivas (CG3700, 3M) de 5 mm de diámetro interno se empleó como separador entre electrodos, sobre la cual se deposita el medio electrolítico (Stathatos, Lianos, Zakeeruddin, Liska & Grätzel, 2003). La figura 2 muestra un esquema representativo de la DSSC construida en este trabajo, en dicha celda la energía fotónica fotoexcita electrones propios de la fase sensibilizadora, posteriormente se lleva a cabo la separación de carga en la fase semiconductor a la cual se transfiere al circuito externo y al contraelectrodo. En el contraelectrodo se lleva a cabo la transferencia electrónica hacia el electrolito, el cual contiene el par redox que a través de la reacción 1.3 y 1.4 regeneran al sensibilizador.

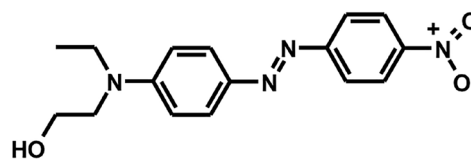


Figura 1

Estructura del colorante azo Rojo Disperso 1.
Fuente: Elaboración propia.

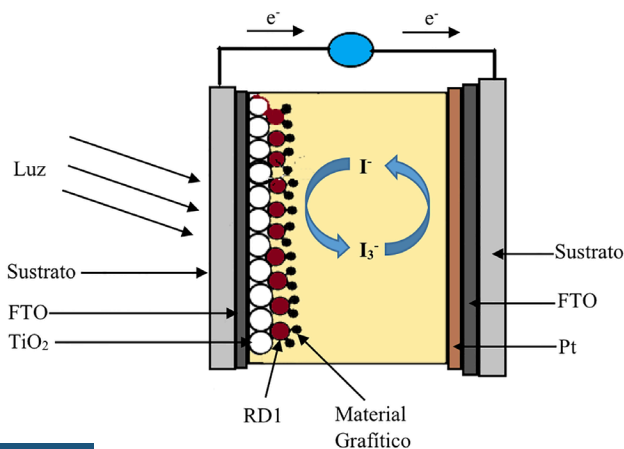


Figura 2

Esquema representativo correspondiente a la DSSC sensibilizada con rojo disperso 1 mezclado con materiales gráfiticos.
Fuente: Elaboración propia.

Estabilidad Termodinámica de la DSSC

Las pruebas de encendido/apagado a potencial a circuito se realizaron utilizando una lámpara MR-16 de halógenos de tungsteno de 50 W a 12 V y haz difuso constante (FL) marca GE. Se usaron ciclos sucesivos de encendido y apagado de 30 s de duración cada uno. La curva de descarga se elaboró empleando el mismo sistema de iluminación utilizado en curvas de energía de encendido -/- apagado. Este dispositivo utiliza una resistencia variable de 52k-ohm e iluminación difusa emitida por una lámpara MR16 50W-12V marca GE, equipada con un reflector dicróico (potencia de la fuente 9.21 m W/cm², aprox. 0.1 Sol) (Baltazar et al., 2015; Kazmi et al., 2017), figura 3. Dicho dispositivo es un arreglo serie paralelo donde se conecta un amperímetro, una resistencia variable y la DSSC. La DSSC se ilumina con una fuente luminica a una potencia específica y se varía la resistencia con la finalidad de registrar el comportamiento de descarga (voltaje y corriente) de la DSSC (Ren, Zhang, Gao, Fang & Cai, 2001).

Espectroscopia Infrarroja

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para TiO₂ / RD1, TiO₂ / RR2 y electrodos de TiO₂ desnudos por medio de un espectrómetro NexusThermo-Nicolet FT-IR, equipado con un accesorio de reflejo especular (30 ángulos, resolución máxima de 0.4 cm⁻¹) (Baltazar et al., 2015).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estabilidad Termodinámica de la DSSC

Las eficiencias globales de las DSSC utilizando el sensibilizador RD1/OG y RD1/GR se muestran en la figura 4, donde puede observarse que las eficiencias de las celdas con las diferentes mezclas de materiales grafíticos-sensibilizador fueron mayores que la eficiencia de la DSSC sensibilizada solo con rojo disperso 1. La celda RD1/OG con la relación 1:0.1 logró una eficiencia global de 0.21, lo cual es 1.77 veces respecto a la celda que usó solo colorante cuya eficiencia es de 0.12, en el caso de las celdas RD1/GR la eficiencia global fue de 0.34 para la relación 1:1 RD1/GR lo que representa 2.89 veces la obtenida en la celda sensibilizada solo con rojo disperso 1. Esto indica que al llevar a cabo mezclas entre la fase sensibilizadora con OG y GR se logra obtener una mejor colección fotónica y, por lo tanto, el nivel de foto excitación aumenta, lo cual es congruente con las curvas de descarga (figura 5), donde puede observarse que la corriente a corto circuito es mayor para las celdas con material grafítico que la celda sensibilizada con

RD1, sin embargo, el potencial a circuito abierto es mayor en la celda sensibilizada solo con RD1 lo que indica que la separación de carga en la celda es superior para este caso. Lo anterior puede ser explicado por medio de la presencia de grupos oxidados en los materiales grafíticos los cuales si bien poseen pares de electrones que pueden foto-excitarse, estos mismos pueden favorecer los procesos cinéticos recombinantes (secuestro de electrones por el par redox y secuestro de electrones por el semiconductor en la banda prohibida) disminuyendo la separación de carga en el sensibilizador. Los resultados de eficiencia oscilan en un rango entre 0% y 0.5% lo cual es comparable con trabajos donde se han modificado elementos constitutivos de las DSSC con el fin de aumentar la eficiencia energética (Alkuam et al., 2017).

La figura 5 muestra que las celdas RD1/OG y RD1/GR presentan una cinética de descarga menor que la celda con sensibilizada con RD1 lo cual indica que este sistema presenta mayores propiedades capacitivas con respecto a las celdas sensibilizadas con RD1 y compuestos grafíticos.

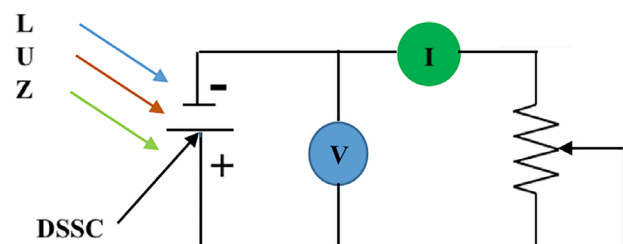


Figura 3

Esquema representativo correspondiente al dispositivo de medición de voltaje y corriente para prueba energética de la DSSC.
Fuente: Elaboración propia.

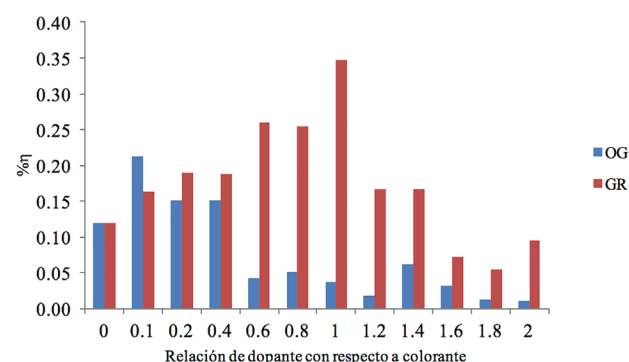


Figura 4

Comparación de eficiencias (% η) de DSSC's con diferentes relaciones de material dopante (OG y G).
Fuente: Elaboración propia.

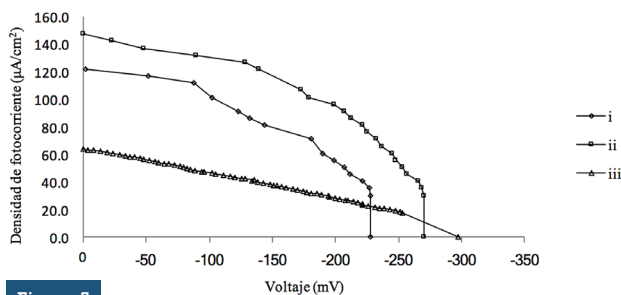


Figura 5

Espectro de respuesta energética en régimen policromático para DSSCs sensibilizadas con (i) 1:0.1 RD1/OG (ii) 1:1 RD1/GR (iii) TiO₂ / RD1.
Fuente: Elaboración propia.

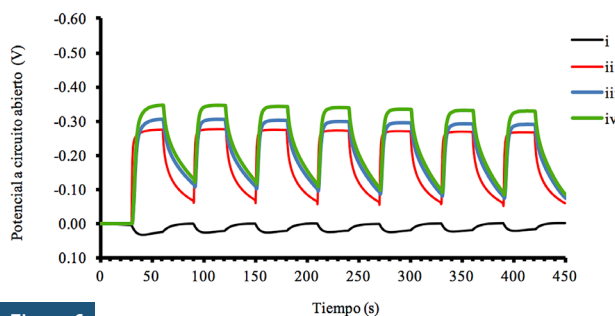


Figura 6

Transitorios de fotopotencial a circuito abierto en régimen policromático para DSSCs sensibilizadas con (i) TiO₂ (ii) 1:0.1 RD1/OG (iii) 1:1 RD1/GR (iv) TiO₂ / RD1.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 1 Datos de respuesta energética en régimen policromático para DSSC sensibilizadas con colorante rojo disperso 1 mezclado con óxido de grafeno

Relación RD1/OG	E _{oc} 1 × 10 ⁻³ (V)	j _{sc} 1 × 10 ⁻⁶ (A/cm ²)	Potencia máxima 1 × 10 ⁻³ (W/cm ²)	ff ^a	η ^b (%) RD1/OG
1:0.0	-370	41.43	9.68	0.4646	0.1200
1:0.1	-230	106.60	11.75	0.4790	0.2128
1:0.2	-208	96.45	8.32	0.0414	0.1507
1:0.4	-191	106.60	8.32	0.0408	0.1506
1:0.6	-98	86.30	2.39	0.0282	0.0432
1:0.8	-90	106.60	2.84	0.0296	0.0515
1:1.0	-61	71.07	2.07	0.0477	0.0375
1:1.2	-41	71.07	0.96	0.0330	0.0175
1:1.4	-75	126.90	3.41	0.0358	0.0620
1:1.6	-69	101.52	1.74	0.0247	0.0315
1:1.8	-46	65.99	0.75	0.0245	0.0135
1:2.0	-56	55.84	0.56	0.0178	0.0101

a El factor de llenado fue calculado usando la ecuación $ff = P_{max}/|VOC \times j_{sc}|$, donde P_{max} es la máxima potencia de salida de la celda, j_{sc} es la densidad de corriente a corto circuito y VOC es el potencial a circuito abierto (Pérez et al., 2014).

b La eficiencia global fue calculada usando la siguiente ecuación $\eta = P_{max}/0.62 \times P_{entrada}$, donde $P_{entrada}$ es la potencia de entrada proporcionada por la fuente luminosa (9.2mW/cm²). La constante 0.62 corresponde a la transmitancia fotónica efectiva a través del sistema FTO/Pt (Pérez et al., 2014).

Fuente: Elaboración propia.

Con las pruebas de curvas de encendido y apagado (figura 6) se reveló que tanto las celdas sensibilizadas con colorante únicamente, las celdas RD1/GR y las celdas RD1/OG son termodinámicamente estables y que el sensibilizador en su forma oxidada S⁺ es regenerado por los iones I⁻ a través de la reacción 1.4. Al igual que en el caso anterior, se puede observar que la separación de carga es mayor para el caso donde solo se usó RD1 como sensibilizador, sin embargo, las celdas que emplearon mezclas del colorante azoico y materiales gráficos presentan valores de potencial a circuito abierto aceptables. En este sentido se puede observar que la recombinación de carga se inhibe en mayor medida en el sistema TiO₂/RD1 seguido por los sistemas RD1/GR y RD1/OG, respectivamente. Lo anterior, sugiere que al aumentar los grupos oxidados en la fase sensibilizadora la recombinación y secuestro de electrones aumenta. La prueba muestra que las tres celdas poseen buenas propiedades capacitivas, debido a que en la fase oscura de la prueba de carga y descarga los tres tipos de celda no llegan a un potencial de 0 V, esto es congruente con trabajos que reportan que la banda prohibida es reducida al generar películas compuestas de TiO₂ con materiales gráficos (Kazmi et al., 2017).

En la tabla 1, se muestran los promedios de las diferentes celdas construidas, en dicha tabla se puede observar que la potencia máxima para el sistema RD1/OG con relación 1:0.1 es de $11.74 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$, lo cual es 1.21 veces la potencia registrada para la celda sensibilizada únicamente con rojo disperso 1 que generó una potencia máxima de $9.68 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$. En este sentido, la potencia máxima para el sistema RD1/GR con relación 1:1 (tabla 2) es de $19.19 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ lo que representa 1.98 veces la potencia máxima obtenida en la celda sensibilizada solo con rojo disperso 1, esto en ambos casos es congruente con el factor de llenado y el valor de la eficiencia global. Los resultados anteriores permiten dilucidar que el OG y GR produce una mejora en los parámetros relacionados con la eficiencia energética, lo cual puede ser explicado por medio de las propiedades conductoras y los grupos oxidados presentes en el OG y GR. Las primeras favorecen la transferencia electrónica en los diversos procesos cinéticos llevados a cabo en la celda y los segundos aumentan el número de electrones fotoexcitados en el proceso. Así mismo, se logra observar que cuando la DSSC se construye con relaciones bajas de OG con respecto al RD1 las eficiencias aumentan, no obstante, a partir de la relación 1:0.6 RD1/OG en adelante, la eficiencia baja considerablemente, este efecto puede deberse a que a relaciones altas se aumenta la película de OG generando una resistencia a la transferencia de carga hacia la fase semiconductor de la celda debido al aumento de grupos oxidados en el OG. Para la DSSC con GR se observa que en relaciones antes de 1:1.6 RD1/GR la eficiencia aumenta con respecto a la celda sensibilizada con RD1 solamente, lo anterior sugiere que al disminuir la presencia de grupos oxidados el GR puede ser empleado en mayor cantidad que el OG y favorecer la eficiencia energética de la celda.

Tabla 2

Datos de respuesta energética en régimen policromático para DSSC sensibilizadas con colorante rojo disperso 1 mezclado con grafeno

Relación RD1/ OG	E_{oc} 1×10^{-3} (V)	j_{sc} 1×10^{-6} (A/cm ²)	Potencia máxima 1×10^{-3} (W/cm ²)	ff ^a	η^b (%) RD1/GR
1:0.0	-370	41.43	9.68	0.4646	0.1200
1:0.1	-236	86.29	9.04	0.2927	0.1638
1:0.2	-254	101.52	10.50	0.1637	0.1902
1:0.4	-245	106.60	10.39	0.1616	0.1881
1:0.6	-268	126.90	14.38	0.0356	0.2606
1:0.8	-275	111.67	14.09	0.0469	0.2552
1:1.0	-270	147.21	19.19	0.0264	0.3477
1:1.2	-209	106.60	9.17	0.0219	0.1662
1:1.4	-224	91.37	9.24	0.0845	0.1674
1:1.6	-158	55.84	4.02	0.0998	0.0728
1:1.8	-122	50.76	3.01	0.0614	0.0546
1:2.0	-176	60.91	5.19	0.0264	0.0942

a El factor de llenado fue calculado usando la ecuación $ff = P_{max}/(VOC \times j_{sc})$, donde P_{max} es la máxima potencia de salida de la celda, j_{sc} es la densidad de corriente a corto circuito y VOC es el potencial a circuito abierto (Pérez et al., 2014).

b La eficiencia global fue calculada usando la siguiente ecuación $\eta = P_{max}/(0.62 \times P_{entrada})$, donde $P_{entrada}$ es la potencia de entrada proporcionada por la fuente luminosa (9.2mW/cm²). La constante 0.62 corresponde a la transmitancia fotónica efectiva a través del sistema FTO/Pt (Pérez et al., 2014).

Fuente: Elaboración propia.

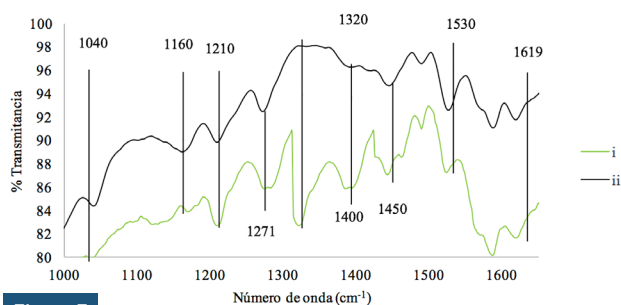


Figura 7

Espectro de Infrarrojo para DSSC sensibilizadas con rojo disperso 1 (i) TiO₂/RD1 antes de prueba (ii) TiO₂/RD1 después de prueba.

Fuente: Elaboración propia.

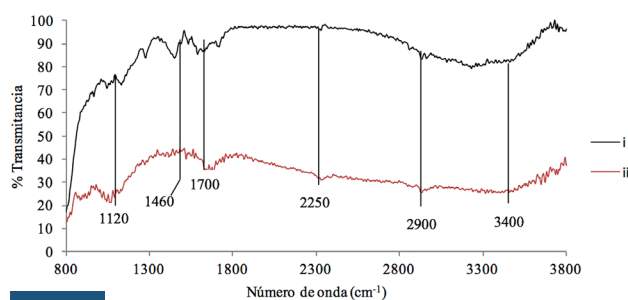


Figura 8

Espectro de Infrarrojo para DSSC sensibilizadas con rojo disperso 1 mezclado con óxido de grafeno (i) TiO₂/RD1/OG antes de prueba (ii) TiO₂/RD1/OG después de prueba.

Fuente: Elaboración propia.

Espectroscopia Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo para la celda sensibilizada con rojo disperso 1 que se presentan en la figura 7 muestran la comparación de la celda sensibilizada con rojo disperso 1 antes y después de prueba energética (la cual consiste en exponer la DSSC a una fuente lumínica con el fin de probar sus propiedades energéticas). Realizando una inspección de dichos espectros se muestra 4 señales, una señal a 1040 cm⁻¹ correspondiente a CO (estiramiento, alcohol primario), otra señal a 1160 cm⁻¹ CN (estiramiento, amina alifática terciaria), en 1210 cm⁻¹ se registra una señal correspondiente al grupo OH (deformación en el plano, alcohol primario) y en 1450 cm⁻¹ se observa una señal propia del grupo C-CH₃ (deformación simétrica), dichos grupos funcionales son característicos del colorante RD1 [9]. Evidencia del grupo azo (trans-azo, simétricos) se presenta con una señal de vibración alrededor de 1530 cm⁻¹. Un par de señales a 1619 cm⁻¹ y 1271 cm⁻¹ (estiramientos) corresponden al anclaje entre los grupos NO₂ y TiO₂, acuerdo a la literatura existente puede ser tipo puente (Baltazar et al., 2015). En la figura 7 se puede observar que las señales se mantienen en los espectros correspondientes a las celdas antes y después de la prueba energética evidenciando la estabilidad del anclaje obtenido. En el espectro de la DSSC antes de prueba se muestran una señal de alta intensidad a 1320 cm⁻¹ y una de baja intensidad a 1440 cm⁻¹, las cuales pueden corresponder a efectos de Torsión/ estiramiento del grupo Carbonilo, el cual puede ser aportado por algún compuesto presente en el colorante RD1 ya que este es grado industrial, en este sentido en el espectro correspondiente a la DSSC sensibilizada con RD1 después de prueba muestra que dichas señales disminuyen en gran medida lo cual sugiere la fotodegradación de este grupo funcional después prueba.

Para la celda RD1/OG el espectro de infrarrojo (figura 8) muestra una banda ancha de absorción en un rango de 3300 cm⁻¹ - 3000 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo. Se puede observar una banda ubicada en un rango aproximado de 2800 cm⁻¹ y 3000 cm⁻¹, la cual corresponde a la tensión del enlace C-H. Entre el rango de 2000 cm⁻¹ y 2500 cm⁻¹ se encuentra la señal característica del enlace O-H del grupo carboxílico. La señal que aparece en el ~1700 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo/ carboxilo (C = O) del grupo carboxilo ubicado en el óxido de grafeno, dichas señales corresponden a los grupos oxidados característicos del óxido de grafeno. Asimismo, se observa una señal a ~1460 cm⁻¹ la cual corresponde a la vibración de tensión del enlace CH₃ del rojo disperso 1. De igual forma una señal generada por la vibración de tensión del enlace C-N se encuentra en el rango de 1220 cm⁻¹ - 1020 cm⁻¹. Otra señal en el rango de 1250 cm⁻¹ - 1300 cm⁻¹ se puede atribuir al

enlace C-O del grupo carboxílico. Se puede observar que las señales correspondientes a los grupos característicos del RD1 y OG se encuentran presentes en los espectros correspondientes a la celda antes de prueba (figura 8i) y después de prueba (figura 8ii), lo que sugiere que el anclaje entre la fase semiconductor el RD1 y el OG es estable.

En el caso de la celda RD1/GR el espectro infrarrojo (figura 9) muestra una banda ancha de absorción que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo del enlace O-H, la cual se ubica en un rango de 3300 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} . También se puede observar un pico ubicado en un rango aproximado de 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , la cual corresponde al enlace C-H. Entre el rango de 2000 cm^{-1} y 2500 cm^{-1} se puede ubicar el enlace O-H característico del grupo carboxílico. La señal atribuida a los dominios aromáticos C=C se encuentra $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$. Asimismo, se observa un pequeño pico cercano a 1460 cm^{-1} , el cual corresponde a la vibración de tensión del grupo CH_2 del rojo disperso 1. La señal generada por la vibración de tensión del enlace C-N se encuentra en el rango de $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ - 1220 cm^{-1} . Del mismo modo, al observar que las señales correspondientes al GR y al RD1 se encuentran presentes tanto celda antes de prueba (figura 9i) y después de prueba (figura 9ii), es indicativo de la estabilidad del anclaje entre la fase semiconductor el RD1 y el GR.

Los espectros infrarrojos después de prueba presentan una disminución en el % de transmitancia, lo anterior puede ser consecuencia del contacto que tiene la fase sensibilizada del fotoelectrodo con la solución electrolítica, la cual puede causar alteraciones en la fase TiO_2 /Sensibilizador y por lo tanto alterar su respuesta a la energía infrarroja.

CONCLUSIONES

Foto ánodos nano estructurados de TiO_2 sintetizados con rojo disperso 1 y mezclado con grafeno reducido y óxido de grafeno fueron obtenidos satisfactoriamente por método electroforético. Las condiciones de depósito fueron a 3V y 15 s para todos los casos. La respuesta fotovoltaica muestra que los sistemas sensibilizados con RD1, RD1/OG y RD1/GR son termodinámicamente estables. Las celdas con grafeno reducido y óxido de grafeno presentan mejor nivel de colección fotónica y fotoexcitación con respecto a la celda sensibilizada con RD1. La eficiencia global aumentó al mezclar la fase sensibilizadora con grafeno reducido y óxido de grafeno siendo 1.77 veces el valor de la eficiencia global para las celdas RD1/OG en relación 1:0.1 con respecto a la celda donde se usó solo RD1 y 2.89 veces para la celda RD1/GR en relación 1:1 con respecto a la celda sensibilizada con RD1. Los espectros de infrarrojo revelan que los tres sistemas presentan confinamiento estable entre la fase semiconductor y el sensibilizador.

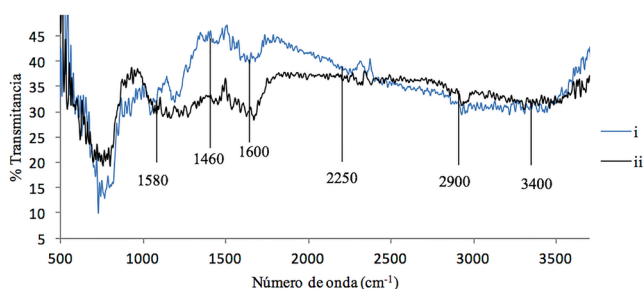


Figura 9

Espectro de Infrarrojo para DSSC sensibilizadas con rojo disperso 1 mezclado con grafeno (i) TiO_2 / RD1/GR antes de prueba (ii) TiO_2 / RD1/GR después de prueba. Fuente: Elaboración propia.

La potencia máxima aumentó en los sistemas RD1/OG y RD1/GR con respecto a la celda sensibilizada con rojo disperso 1 siendo para el sistema RD1/GR, con relación 1:1, 1.98 veces la celda sensibilizada solo con rojo disperso 1. La potencia máxima para el sistema RD1/OG con relación 1:0.1 fue 1.21 veces la potencia registrada para la celda sensibilizada únicamente con rojo disperso 1.

Las DSSC reportadas en este trabajo presentan bajas eficiencias, dichos valores pueden ser consecuencia de las impurezas contenidas en el sensibilizador ya que este es grado industrial, en este sentido debido a que las DSSC mostraron estabilidad termodinámica y al agregar materiales grafíticos su eficiencia global se vio favorecida, se puede proponer mejoras en estos dispositivos tales como: purificar el colorante azoico con la finalidad de mejorar la calidad del mismo, emplear materiales complementarios en la fase sensibilizadora que permita reducir la banda prohibida, los procesos recombinantes y de secuestro, emplear colorantes azoicos que posean grupos cromóforos y grupos de anclaje viables con la fase semiconductor, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Universidad de Guanajuato por el apoyo económico mediante el proyecto No. 08/2015 y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada N° de becario 226035.

REFERENCIAS

Alkuam, E., Mohammed, M., & Chen, T. (2017). Fabrication of CdS nanorods and nanoparticles with PANI for (DSSC dye-sensitized solar cells). *Solar energy*, 150, 317-324.

- Bagheri, S., & Majid, S. (2015). Density functional theory study of new azo dyes with different π -spacer for dye-sensitized solar cells. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 20-34.
- Baltazar-Vera, J. C., Fuentes-Ramírez, R., Bustos, E., Carreño-Aguilera, G., & Manríquez, J. (2015). Disperse red 1 and reactive red 2 – modified nanoparticulate TiO₂ films as photoanodes for studying photovoltaic properties of textile azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307-308, 68-78.
- Campbell, W., Burrell, A., Officer, D., & Jolley, K. (2004). Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14), 1363-1379.
- Chou, C., Yang, R., Yeh, C., & Lin, Y., (2009). Preparation of TiO₂/Nano-metal composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Powder Technology*, 194(1-2) 95-105.
- Fernández, M. J., Guardia, L., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Solís-Fernández, P., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2010). Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspension. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426-6432.
- Grätzel, M., & O'Regan, B. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740.
- Han, M., Zhang, X., Zhang, X., Liao, C., Zhu, B., & Li, Q. (2015). Azo-coupled zinc phthalocyanines: Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells. *Polyhedron*, 85, 864-863.
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339.
- Jumeri, F., Lim, H., Zainal, Z., Huang, N., Pandikumar, A., & Lim, S. (2015). Dual functional reduced graphene oxide as photoanode and counter electrode in dye-sensitized solar cells and its exceptional efficiency enhancement. *Journal of Power Sources*, 293, 712-720.
- Kazmi, S., Hameed, S., Ahmed, A., Arshad, M., & Azam, A. (2017). Electrical and optical properties of graphene-TiO₂ nanocomposite and its applications in dye sensitized solar cells (DSSC). *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 659-665.
- Kawakami, R., Sato, Y., Mori, Y., & Yoshikado, S. (2016). Composite thin films of titanium dioxide nanoparticles with particle size distribution prepared by electrophoresis. *Materials Chemistry and Physics*, 169, 28-39.
- Mahmood, A., Hussain, M., Irfan, A., Al-Sehemi, A., & Al-Assiri, M. (2015). Heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells: A quantum chemical study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1066, 94-99.
- Pérez, N. J., Méndez, P. F., Díaz-Acosta, C. M., Murcio-Hernández, S., Rodríguez, A., Rodríguez, F. J., Godínez, L. A., Bustos, E., Sepúlveda, S., & Manríquez, J. (2014). Controlling the interfacial concentrations of I₃⁻ and Li⁺ ions in illuminated ruthenium (II) complex-sensitized nanoparticulate TiO₂ photoanodes chemically coated by poly(amidoamide) dendrimers generation 4.0 for enhancing the performance of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 143, 247-256.
- Razaei, B., Mohammad, I., Ensafi, A., & Momeni, M. (2017). Enhanced efficiency of DSSC through AC-electrophoretic hybridization of TiO₂ nanoparticle and nanotube. *Electrochimica Acta*, 247, 410-419.
- Ren, Y., Zhang, Z., Gao, E., Fang, S., & Cai, S. (2001). A dye-sensitized nanoporous TiO₂ photoelectrochemical cell with novel gel network polymer electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(4), 445-447.
- Sahito, I., Chul, K., Ayoub, A., Bilal, M., & Hoon, S. (2015). Graphene coated cotton fabric as textile structured counter electrode for DSSC. *Electrochimica Acta*, 173, 164-171.
- Stathatos, E., Lianos, P., Zakeeruddin, S. M., Liska, P., & Grätzel, M. (2003). A quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid. *Chemistry of Materials*, 15(9), 1825-1829.
- Sumana, K., Sarojinijeeva, P., Karthick, R., Anantharaj, G., Saritha, G., Rajesh, B., Anandan, S., Amitava, P., Ragupathy, P., Selvaraj, M., Jeyakumar, D., & Vijayamohan, P. (2017). Enhancing the Efficiency of DSSCs by the Modification of TiO₂ Photoanodes using N, F and S, co-doped Graphene Quantum Dots. *Electrochimica Acta*, 242, 337-343.
- Van der Biest, O., Put, S., Anné, G., & Vleugels, J. (2004). Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects. *Journal of Materials Science*, 39(2), 779-785.
- Wan, L., Luo, T., Wang, S., Wang, X., Guo, Z., Xiong, H., Dong, B., Zhao, L., Xu, Z., Zhang, X., Li, J., Zhang, Q., & Wang, B. (2015). Pt/graphene nanocomposites with low Pt-loadings: Synthesis through one- and two-step chemical reduction methods and their use as promising counter electrodes for DSSCs. *Composites Science and Technology*, 113, 46-53.
- Wang, Q., Ito, S., Grätzel, M., Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Bisquert, J., Bessho, T., & Hachiro, I. (2006). Characteristics of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(50), 25210-25221.