

## **FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE NiO**

María Galicia Toralva<sup>a</sup>, José L. Solís<sup>a</sup>, Mónica M. Gómez<sup>\*a</sup>

### **RESUMEN**

Electrodos de trabajo de celdas solares sensibilizadas de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) fueron modificados con nanopartículas de óxido de níquel (NiO), las cuales fueron sintetizadas a partir de cloruro de níquel (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). El depósito del electrodo de trabajo se realizó mediante la técnica del Doctor Blade y la sensibilización del mismo se realizó utilizando como fotosensibilizador al colorante comercial: Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), también conocido como N719. La caracterización estructural y morfológica de los electrodos de trabajo se realizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. La caracterización fotoelectroquímica de los electrodos de trabajo y de las celdas solares se realizó mediante la medición de la eficiencia de conversión fotón incidente-electrón generado (IPCE), y la caracterización corriente-voltaje, respectivamente. La presencia del Ni en el polvo TiO<sub>2</sub> se determinó mediante absorción atómica y se encontró en una concentración de 125 ppm. Las medidas de eficiencia como celda solar, reportan para las celdas obtenidas con TiO<sub>2</sub> modificado con NiO (TiO<sub>2</sub>.NiO) de forma óptima un valor de 3,7%, mayor que el correspondiente a la celda obtenida sólo con TiO<sub>2</sub>, que alcanzó una eficiencia de 1,4%.

**Palabras clave:** celdas solares sensibilizadas, dióxido de titanio, óxido de níquel, nanopartículas.

## **FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON TiO<sub>2</sub> MODIFIED WITH NiO NANOPARTICLES**

### **ABSTRACT**

Sensitized solar cells working electrodes of titania (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles were modified with nickel oxide (NiO), which were synthesized from nickel chloride (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). The deposit of the working electrode was performed by Doctor. Blade technique and the sensitization process was performed using commercial dye: Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú  
mgomez@uni.edu.pe.

(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), also known as N719. The structural and morphological characterization of the working electrodes was performed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The photoelectrochemical characterization of the working electrodes and solar cells was performed by measuring the Incident Photon to Current Efficiency (IPCE) and the current-voltage, respectively. Ni concentration in the  $\text{TiO}_2$  powder was 125 ppm as determined by atomic absorption. Efficiency measurements as solar cell, for  $\text{TiO}_2$  modified with NiO ( $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$ ) reached a value of 3.7%, greater than that obtained for solar cells base only on  $\text{TiO}_2$ , which reached an efficiency of 1, 4 %.

**Key words:** sensitized solar cells, titanium dioxide, nickel oxide, nanoparticles.

## INTRODUCCIÓN

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de bajo costo, no tóxico, que se utiliza como un pigmento blanco en pinturas de pared, pastas de dientes, y protectores solares. Se presenta principalmente en las fases de anatasa, rutilo y brookita, siendo sus fases cristalinas más relevantes las dos primeras. Para aplicaciones en celdas solares la fase cristalina anatasa es la más empleada debido a una mejor absorción de colorante, un transporte eficiente de electrones y una mayor estabilidad en el tiempo<sup>1</sup>.

En el presente trabajo se utilizó un polvo comercial de  $\text{TiO}_2$  denominado P25, de la empresa Dyesol, el cual posee un tamaño de partícula promedio de 21 nm<sup>2</sup> y una banda prohibida ( $E_g$ ) = 3,2 eV.

El NiO es un importante semiconductor tipo p con un valor de  $E_g$  en el rango de 3,6 a 4,0 eV<sup>3</sup>. Es considerado como un material prometedor, con aplicaciones potenciales en diversos campos, incluyendo catalizadores, dispositivos fotovoltaicos, electrodos de celdas de combustible, entre otros<sup>4,5</sup>.

La conversión de energía solar en energía eléctrica en una celda sensibilizada se puede explicar en dos etapas: primero la absorción de los fotones por parte de las moléculas del colorante, y segundo el transporte de electrones en el semiconductor<sup>6</sup>. Luego los electrones son llevados a través del semiconductor al vidrio conductor y después son canalizados a un circuito externo donde se produce la recolección de carga y donde puede realizar trabajo. Finalmente se dirigen al contraelectrodo donde realizan contacto con el electrolito, reduciendo el colorante que se encontraba oxidado, y se completa el circuito de la celda.

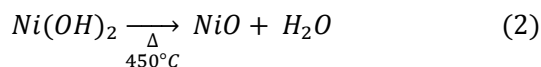
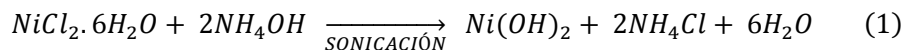
Se han estudiado diferentes modificaciones del electrodo de trabajo, lo que consistió en obtener el  $\text{TiO}_2$  modificado con otros óxidos semiconductores como  $\text{SnO}_2$ <sup>7</sup>,  $\text{MgO}$ <sup>8</sup>,  $\text{ZnO}$ <sup>9</sup> and  $\text{NiO}$ <sup>10</sup>.

Específicamente en el presente trabajo se utilizaron los métodos sonoquímico y la técnica del Dr. Blade<sup>11-14</sup>, que se caracterizan por ser económicas y versátiles para la obtención del óxido de níquel y el depósito del electrodo de trabajo, respectivamente.

La preparación del NiO se obtuvo empleando como precursor el  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el cual fue solubilizado en etanol en una proporción de 3:1. Se buscó la optimización de la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas de  $\text{TiO}_2$ , modificándolo con diferentes concentraciones de NiO ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$ ).

### PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis se realizó por el método sonoquímico<sup>15</sup> utilizando una solución 0,1 M de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en etanol y agua en la proporción de 3:1. A esta solución se le agregaron unas gotas de amoníaco concentrado hasta alcanzar un pH de 9, punto en el cual se formó una suspensión verdosa, que se expuso a radiación ultrasónica (42 kHz) durante 2h. Finalmente, la suspensión se centrifugó y el precipitado se secó a 80°C durante 30 min. y luego se sometió a tratamiento térmico de 450°C por 30 min obteniéndose así un polvo de color verde. Las ecuaciones 1 y 2 presentan las reacciones químicas propuestas para este proceso de síntesis<sup>16</sup>:



La preparación del electrodo de  $\text{TiO}_2$  se realizó empleando el polvo comercial P25<sup>17</sup>. Para ello se preparó una pasta empleando 0,5 g de dicho polvo con 2 ml de etanol, con una bagueta se homogenizó hasta no encontrar presencia de grumos. Luego de esto se sometió a agitación magnética por espacio de 30 min, en este punto se inició el proceso denominado *Mezcla Homogénea* que consistió en adicionar gotas de una suspensión de  $\text{Ni(OH)}_2$  obtenida para diferentes concentraciones de la solución  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Tabla 1). Durante este proceso de goteo la pasta se mantuvo en agitación y posteriormente se sometió a sonicación durante 15 min.

La preparación de los sustratos, donde se depositaron las películas, fueron lavados cuidadosamente y luego sobre ellos se colocó una máscara (con ayuda de la cinta Magic Tape), que dejó un área de trabajo cuadrada de 5 mm de lado, sobre la cual se depositó la pasta modificada de  $\text{TiO}_2$  por la técnica del Dr. Blade. El tratamiento térmico de la película se realizó a 450 °C durante 45 min obteniéndose la película de  $\text{TiO}_2$  modificado con NiO ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$ ).

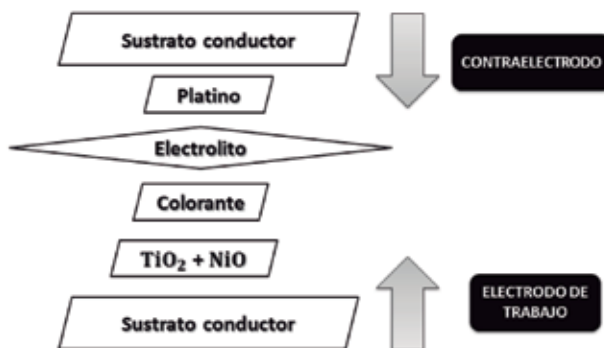
**Tabla 1.** Cuadro de concentraciones de las diluciones molares de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  empleadas para la preparación de la pasta a ser usada en el electrodo de trabajo y las concentraciones de Ni esperadas en cada uno de ellos.

N°	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mM)	Concentración Ni (ppm)
1	0	0
2	12,5	52,8
3	25,0	105,7
4	50,0	211,3
5	10,0	422,6

La sensibilización de las películas se realizó usando una solución 50 mM del colorante Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), también conocido como N719, en la cual se sumergieron durante 7 h, luego las películas fueron lavadas con alcohol para eliminar el exceso de colorante adsorbido en la superficie de las películas. Este tratamiento produjo películas de coloración carmín oscuro.

El contraelectrodo de la celda consistió en una película delgada de platino<sup>18</sup> que se depositó sobre un sustrato de vidrio conductor FTO usando la técnica del Dr. Blade, y fue sinterizado a una temperatura de 450 °C.

El armado de la celda (figura 1) se procedió colocando entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo una gota del electrolito correspondiente al par redox/ triyoduro ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) con código de producto EL-HSE.



**Figura 1.** Armado de la celda.

La caracterización estructural por difracción de rayos X de las partículas de Ni(OH)<sub>2</sub> y de NiO se realizó empleando un difractorímetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de 3°/min. Los estudios de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo se realizaron en un microscopio JEOL JSM-7100FT.

La determinación de la cantidad de Ni en el electrodo de trabajo se realizó mediante la técnica de absorción atómica mediante un espectrofotómetro Shimadzu AA-7000, empleando un cátodo para ese metal.

La evaluación fotoelectroquímica del electrodo de trabajo fotón incidente-electrón generado (IPCE de los términos en inglés *Incident Photon to Current Conversion Efficiency*) se realizó en un sistema como el mostrado en la figura 2, el cual estaba constituido por una lámpara de xenón de 1000 W (marca Oriel Instruments), un sistema óptico constituido por un monocromador Corner Stone, un divisor de haz, un fotodetector y un sistema de adquisición de datos. Se trabajó con un arreglo de 2 electrodos y considerando como el rango de longitudes de onda entre 400 y 700 nm.

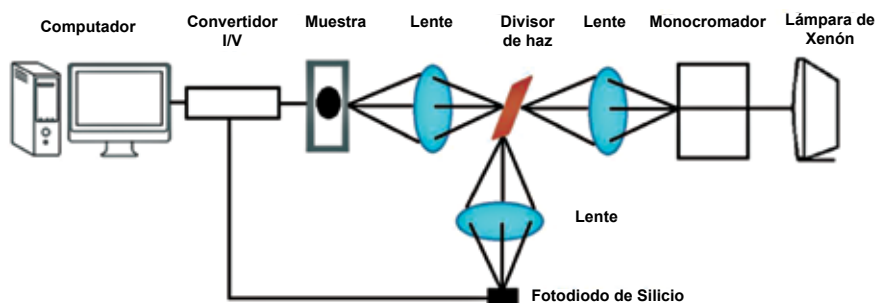


Figura 2. Esquema del sistema de IPCE.

Las evaluaciones como celda solar se realizaron en un montaje experimental como el presentado en la figura 3, el cual se ubicó en una cámara oscura y constó de una fuente de iluminación de 250 W, que brindó una irradiancia de 1000 W/m<sup>2</sup> sobre la celda evaluada, un banco óptico, un filtro IR, y un sistema de adquisición de datos voltaje-corriente.

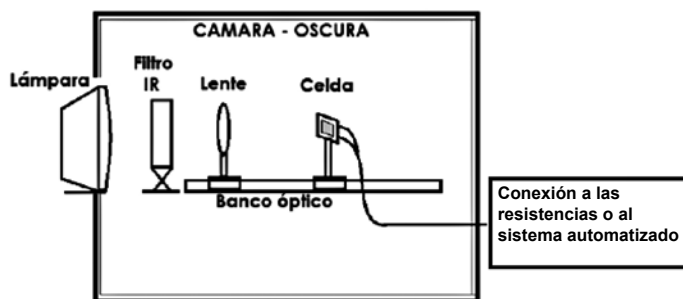


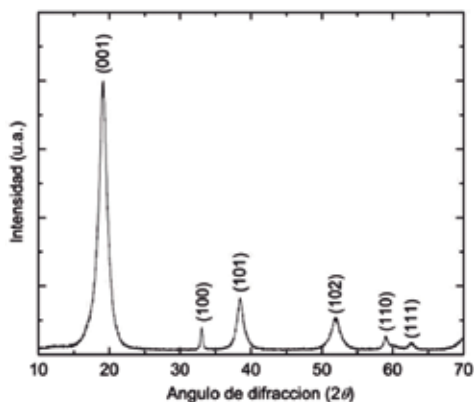
Figura 3. Montaje experimental para las medidas I-V de las celdas solares.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de obtener el material compuesto  $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$  se procedió a sintetizar el polvo de  $\text{NiO}$  y a caracterizarlo estructural y morfológicamente, considerando los mismos parámetros de sinterizado de las películas de  $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$ , dado que la cantidad de  $\text{NiO}$  en dichas películas, es tan pequeña que no será identificada por las técnicas utilizadas en el presente trabajo.

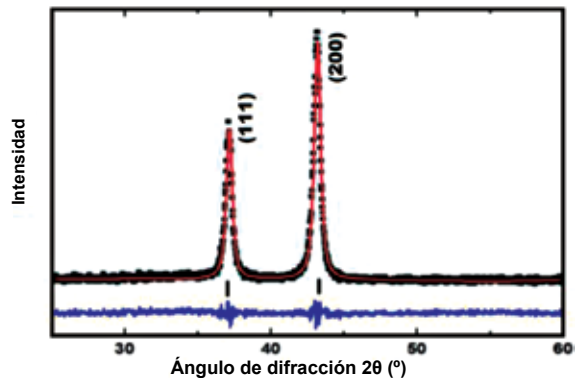
Durante el proceso de síntesis del  $\text{NiO}$ , el precipitado verdoso que se obtuvo luego de secar el material a  $80^\circ\text{C}$  fue analizado por difracción de rayos X y se confirmó la presencia del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , como lo muestra la figura 4.

De acuerdo a dicha gráfica se evidencia que los picos de difracción mostrados en la figura correspondieron al  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  debido a que los picos fueron asignados al patrón estándar de difracción presentado por la JCPDS (tarjeta N° 14-0117)<sup>19</sup>.



**Figura 4.** Caracterización por difracción de rayos X del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

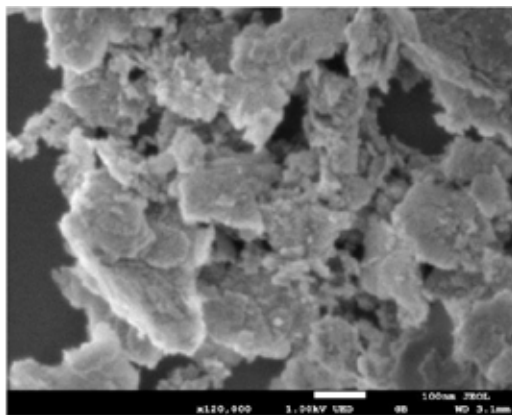
Luego de realizar un tratamiento térmico del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  se obtuvo el  $\text{NiO}$ , como se aprecia en el difractograma presentado en la figura 5. Donde se evidencian los picos de difracción a los ángulos  $2\theta$  de  $37,3^\circ$  y  $43,3^\circ$ , asignados a los planos de reflexión 111 y 200 de la fase cúbica, respectivamente<sup>20</sup>, según los datos JCPDS (tarjeta N° 47-1049)<sup>19</sup>. Como se observa en la figura 5, no se muestran picos correspondientes al  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , lo que significa, que luego del tratamiento térmico, la totalidad de ese compuesto se transformó en  $\text{NiO}$ .



**Figura 5.** Difractograma de rayos X del NiO empleado para la modificación del electrodo de trabajo de las celdas solares sensibilizadas.

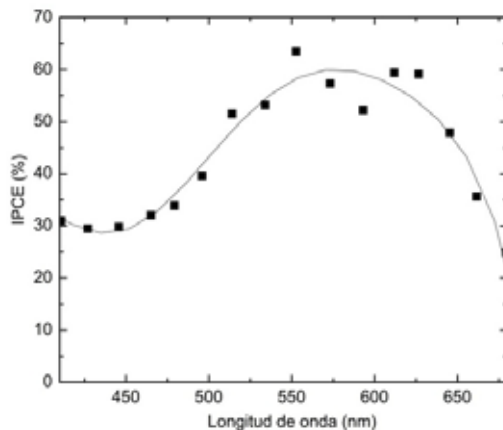
Para el cálculo del tamaño promedio del cristalito se refinó el difractograma empleando el método de Rietveld<sup>21</sup>, usando un programa comercial llamado TOPAS<sup>22</sup>, obteniendo un tamaño del cristalito de 20 nm.

En la figura 6 se observa el análisis de microscopía electrónica de barrido del NiO, evidenciándose conglomerados cristalinos laminares con gran heterogeneidad en distribución de tamaños, ya que se pueden encontrar entre los 20 y 250 nm.



**Figura 6.** Micrografía electrónica de barrido del polvo de NiO obtenido por sonoquímica.

La caracterización fotoelectroquímica para el electrodo de trabajo sensibilizado de  $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$  (concentración de 25mM de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) evaluado mediante la medición del IPCE, se presenta en la figura 7, donde se observa un valor por encima del 63% para una de longitud de onda de aproximadamente 530 nm, que está en concordancia con el máximo de absorción del colorante N719 empleado en este trabajo<sup>23</sup>.



**Figura 7.** Curva de IPCE de la celda solar construida con el electrodo de trabajo  $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$ .

La figura 8 muestra las medidas de la evaluación corriente-voltaje de la celda solar empleando como electrodo de trabajo  $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$  con diferentes concentraciones de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mostradas en la tabla 1.

Se observa que el voltaje de circuito abierto alcanza un valor promedio de 740 mV y la corriente en corto circuito presenta un máximo de 1,88 mA para cuando es sometido a la mezcla de  $\text{TiO}_2$  con una concentración de 25 mM de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Como se puede observar de acuerdo a la figura 8, se tiene un valor máximo para el caso que representa una concentración de 25 mM, decayendo las eficiencias luego de dicha concentración.

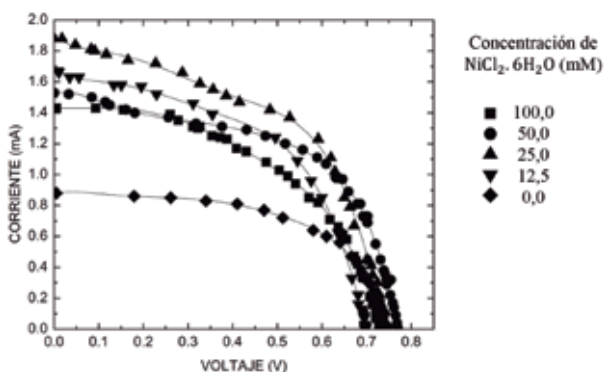
Para el análisis con la espectroscopía de absorción atómica se usó una mezcla en polvo de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{NiO}$  que se preparó de una solución de  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentración 25 mM. El análisis de absorción atómica se realizó a condiciones ambientales una temperatura de 26,6 °C y una humedad relativa de 61%. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos referentes a la cantidad de níquel en la muestra analizada.



**Tabla 2.** Resultado de ensayo de determinación de partes por millón de Níquel en muestra de polvo.

Descripción	Ensayo	Resultado (ppm)
Polvo de TiO <sub>2</sub> /NiO	Ni	125

Comparando con la tabla 1, se aprecia que la cantidad de Ni calculada teóricamente y experimentalmente varían en 19,3 ppm lo que representa un 16% del valor esperado.

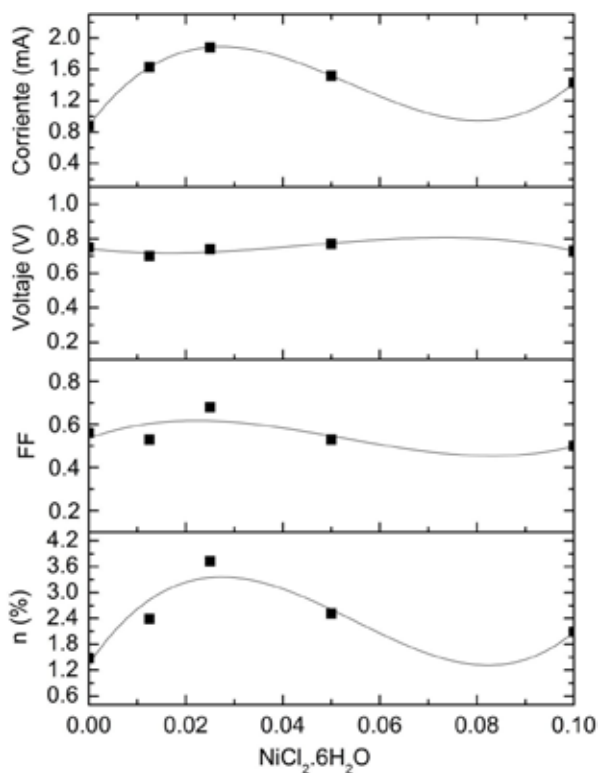
**Figura 8.** Característica corriente-voltaje para celdas solares construidas con electrodos de trabajo preparados con diferentes concentraciones de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

La figura 9 muestra la representación de los parámetros que determina el rendimiento de la celda solar ( $\eta$ ), como son: la corriente de corto circuito, voltaje, el voltaje de circuito abierto y el factor de forma (FF), en función de la concentración de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Se observa que a medida que la concentración del NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O disminuye el valor de la eficiencia solar aumenta, encontrándose el valor óptimo una concentración aproximada de 25 mM de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O.

A continuación se presentan los datos experimentales en la tabla 3, correspondientes a la figura 9, obtenidos a diferentes concentraciones de la *Mezcla Homogénea*.

**Tabla 3.** Cuadro comparativo de eficiencias de acuerdo a las concentraciones de las diluciones empleadas.

NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mM)	I <sub>sc</sub> (mA)	V <sub>oc</sub> (V)	FF	$\eta$ (%)
0	0,88	0,75	0,56	1,48
12,5	1,63	0,70	0,53	2,39
25,0	1,88	0,74	0,68	3,73
50,0	1,52	0,77	0,53	2,51
100,0	1,43	0,73	0,50	2,09



**Figura 9.** Gráfica de corriente, voltaje, factor de forma (FF) y eficiencia ( $\eta$ ) vs la concentración de dilución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (las líneas se han trazado como guías visuales).

De acuerdo a la gráfica anterior se puede evidenciar que la corriente es la encargada de definir el comportamiento de la eficiencia de la celda, se observa que la corriente presenta un valor mínimo de 0,88 mA para la celda convencional de  $\text{TiO}_2$ , con una eficiencia de 1,48%, y de un máximo de 1,88 mA para la celda que cuenta con una concentración de 25 mM de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que refiere a una eficiencia de 3,73%.

Se observa para los casos referentes al voltaje y al factor de forma no cambian significativamente con las modificaciones de NiO realizadas a las celdas; el voltaje en circuito abierto varía entre 0,70 y 0,75 V, mientras que el factor de forma se encuentra entre 0,50 y 0,68.

Se observa, a partir de los resultados, que a medida que se incrementa la concentración de NiO la eficiencia de la celda disminuye, dado que el NiO actuaría como un aislante evitando el transporte de electrones en el semiconductor.

## CONCLUSIONES

La modificación de la suspensión de TiO<sub>2</sub> con Ni(OH)<sub>2</sub>, afecta al rendimiento de la celda solar de diferentes maneras, dependiendo principalmente de la concentración de NiO presente en la composición del electrodo de trabajo de la celda solar.

El incremento de la eficiencia de la celda se atribuiría a los siguientes procesos:

a) Para las partículas de TiO<sub>2</sub>, cuyas superficies se encuentran total o parcialmente adheridas con NiO y que no lograron recubrirse directamente con el colorante; los electrones energizados pueden transferirse a la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> cruzando la banda prohibida del NiO por medio del efecto túnel<sup>24</sup>, ya que el nivel LUMO del colorante es inferior a la de banda de conducción del NiO (- 2,36 eV).

b) El NiO que se adhiere a la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub> actúa como un aislante o una barrera para evitar la recombinación de electrones, lo que lleva a una eficiencia de conversión de potencia mayor de DSSC.

Se evidenció que luego de obtener el pico máximo de eficiencia de las celdas, los valores obtenidos disminuyen debido a la cada vez menor concentración de NiO que no lograría generar el efecto buscado para el mejoramiento de la celda. Esto podría deberse a que la cantidad de NiO impide el paso de la corriente eléctrica, es decir el NiO actúa como un aislante ya que en referencia al colorante N719, el primero presenta una banda de conducción mayor al LUMO del colorante, lo que genera que no se pueda dar el salto electrónico a través de este semiconductor.

## AGRADECIMIENTO

Las autoras (M. Galicia y M. Gómez) agradecen al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por la financiación individual recibida.

Este trabajo ha sido desarrollado gracias al auspicio recibido por del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC) por medio de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Park N, Van de Lagemaat J, Frank A. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO<sub>2</sub> solar cells. *J Phys Chem B*. 2000; 104: 8989- 8994.
2. DyeSol. Global leaders in dye solar cell technology. [Internet]. Disponible en: <http://www.dyesol.com/>
3. Yang H, Tao Q, Zhang X, Tang A, Ouyang J. Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO<sub>2</sub>/NiO nanomaterials. *J Alloys Compd*. 2008; 459(1–2): 98-102.

4. Borgström M, Blart E, Boschloo G, Mukhtar E, Hagfeldt A, Hammarström L, Odobel F. Sensitized hole injection of phosphorus porphyrin into NiO: toward new photovoltaic devices. *J Phys Chem B*. 2005;109(48):22928-34.
5. Raut BT, Pawar SG, Chougule MA, Sen S, Patil VB. New process for synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. *J Alloys Compd*. 2011;509(37): 9065-70.
6. Halme J. Dye sensitized nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary. [Tesis de doctorado]. Helsinki: Helsinki University of Technology; 2002
7. Sun W, Sun X, Peng T, Liu Y, Zhu H, Guo S, et al. A low cost mesoporous carbon/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*. 2012; 201:402-7.
8. Senevirathna MKI, Pitigala PKDDP, Premalal EVA, Tennakone K, Kumara GRA, Konno A. Stability of the SnO<sub>2</sub>/MgO dye-sensitized photoelectrochemical solar cell. *Sol Energ Mat Sol C*. 2007; 91(6):544-7.
9. Chou C-S, Chou F-C, Kang J-Y. Preparation of ZnO-coated TiO<sub>2</sub> electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells. *Powder Technol*. 2012; 215–216: 38-45.
10. Chou C-S, Lin Y-J, Yang R-Y, Liu K-H. Preparation of TiO<sub>2</sub>/NiO composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Adv Powder Technol*. 2011; 22(1): 31-42.
11. Pérez M. Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos. Córdoba: Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba; 2005.
12. Back H, Kim J, Kim G, Kyun Kim T, Kang H, Kong J, et al. Interfacial modification of hole transport layers for efficient large-area perovskite solar cells achieved via blade-coating. *Sol Energ Mat Sol C*. 2016; 144:309-15.
13. Habibi MH, Parhizkar J. Cobalt ferrite nano-composite coated on glass by Doctor Blade method for photo-catalytic degradation of an azo textile dye Reactive Red 4: XRD, FESEM and DRS investigations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2015; 150:879-85.
14. Kontos AI, Kontos AG, Tsoukleris DS, Bernard M-C, Spyrellis N, Falaras P. Nanostructured TiO<sub>2</sub> films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008; 196(1–3):243-8.
15. Wang H, Zhang J-R, Zhao X-N, Xu S, Zhu J-J. Preparation of copper monosulfide and nickel monosulfide nanoparticles by sonochemical method. *Materials Letters*. 2002; 55(4):253-8.
16. Nalage SR, Chougule MA, Sen S, Joshi PB, Patil VB. Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. *Thin Solid Films*. 2012; 520(15): 4835-40.
17. Novochem. <http://www.novochem.ro/letoltes/aeroxide%20tio2%20p25%20en.pdf>.
18. Montesinos F. Dispositivos fotoelectrocromicos: viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante in Área de Energías Renovables. Cartagena: Universidad Politécnica de Cartagena; 2010.

19. Zhang W, Han Y, Zhang H, Li S, Wang C. Synthesis of NiO flower-like microspheres and their Electrochemical Performance. *Int J Electrochem Sci.* 2013; 8: 12719 - 12725.
20. Tanabe E, Assaf E. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de no com CO. *Quím Nova.* 2009; 32(5): 1678-7064.
21. Petrick S, Castillo R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *REVCUNI.* 2004; 1-5.
22. Bruker, Topas: Total Pat tern Analysis Solution, [www.bruker.com](http://www.bruker.com), Editor. 2011. p. 1-12.
23. Wang Z-S, Kawauchi H, Kashima T, Arakawa H. Significant influence of TiO<sub>2</sub> photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coord Chem Rev.* 2004; 248(13–14):1381-9.
24. Bandara J, Yasomanee J. P-type oxide semiconductors as hole collectors in dye-sensitized solid-state solar cells. *Semiconductor Science and Technology.* 2007; 22(2): 20-24.
25. Wang J, Ball J, Barea E, Abate A, Alexander-Webber J, Huang J, et al. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* 2014; 14 (2): 724–730.