

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

**CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES
SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS NATURALES EXTRAÍDOS DE
PLANTAS EXISTENTES EN EL ECUADOR Y DETERMINACIÓN DE
LA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA.**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MÁSTER
EN EFICIENCIA ENERGÉTICA**

MARÍA CRISTINA CALERO ARMAS
maricriscaleroa@gmail.com

DIRECTOR: CRISTIAN PATRICIO SANTACRUZ TERÁN, Ph. D.
cristian.santacruz@epn.edu.ec

Quito, Abril 2016

DECLARACIÓN

Yo María Cristina Calero Armas, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

María Cristina Calero Armas

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por María Cristina Calero Armas bajo mi supervisión.

Cristian Santacruz, Ph. D.

DIRECTOR DE TESIS

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a Cristian Santacruz, director del presente trabajo. Por haber asumido con tanta integridad y dedicación el rol de guía de la investigación. Así como mencionar que gracias a su ingenio, experticia y buena voluntad este trabajo ha podido concluirse. También quiero agradecer a Javier Ramírez por ser el promotor del tema de investigación y brindarnos su colaboración durante el desarrollo de todo el trabajo.

Por otra parte, agradezco a cada una de las personas que de una u otra manera han hecho posible presentar estos escritos, en caso especial a Yolanda Angulo por su colaboración con el AFM. A los buenos amigos como Sivananda, Mario, Daniel, Soledad, Cristian que han colaborado en diferentes momentos. Así como a las dos instituciones que auspiciaron esta investigación: Universidad Politécnica Salesiana y Escuela Politécnica Nacional.

Antes de finalizar, agradezco a todos mis seres queridos que son esa fuerza silenciosa que siempre está presente. Y finalmente quiero agradecer a mi Dios, que es como los fotones a la DSSC.

Sinceramente,

María Cristina Calero Armas

DEDICATORIA

Dedicado con todo cariño, a mi familia de sangre y a mi familia guerrera. Las dos se han convertido en una de mis mayores alegrías en la vida.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1: LA RADIACIÓN SOLAR COMO FUENTE DE ENERGÍA.....	4
1.1 LA ENERGÍA Y FUENTES DE ENERGÍA.....	4
1.1.1 FUENTES DE ENERGÍA NO RENOVABLE.....	4
1.1.2 FUENTES DE ENERGÍA RENOVABLE.....	7
1.2 CAMBIO EN LA MATRIZ ENERGÉTICA DEL ECUADOR.....	8
1.3 ORIGEN Y NATURALEZA DE LA RADIACIÓN SOLAR.....	9
1.3.1 ESPECTRO SOLAR DE REFERENCIA AM 1.5.....	11
1.3.2 INSOLACIÓN Y HORAS SOLAR PICO.....	12
1.4 USO DE LA RADIACIÓN SOLAR COMO FUENTE DE ENERGÍA.....	14
1.5 BREVE COMPARACIÓN ENTRE EL RENDIMIENTO DE SISTEMAS TÉRMICOS Y FOTOVOLTAICOS.....	15
CAPÍTULO 2: CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS.....	17
2.1 CELDAS FOTOVOLTAICAS.....	17
2.2 TIPOS DE CELDAS SOLARES.....	17
2.2.1 CELDAS DE SILICIO.....	18
2.2.2 CELDAS MULTIJUNTURA.....	19
2.2.3 CELDAS DE PELÍCULAS FINAS.....	20
2.2.4 CELDAS DE TECNOLOGÍAS EMERGENTES.....	20
2.2.5 CELDAS SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS.....	21
2.3 RELACIÓN ENTRE EL COSTO DE FABRICACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CELDAS.....	22
2.4 MÁXIMO DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA EN CELDAS FOTOVOLTAICAS..	23
2.5 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS.....	24
2.5.1 BREVE RESEÑA HISTÓRICA.....	27
2.5.2 DESCRIPCIÓN DE LOS ELEMENTOS DE UNA DSSC.....	28
2.5.3 CINÉTICA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA EN LA DSSC.....	33
2.5.4 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UNA DSSC.....	35

2.6	FACTOR DE LLENADO	38
2.7	RENDIMIENTO FOTOVOLTAICO.....	38
2.8	EFICIENCIA CUÁNTICA.....	39
CAPÍTULO 3: TRABAJO EXPERIMENTAL.....		41
3.1	FABRICACIÓN DE CELDAS SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS.....	41
3.1.1	MATERIALES UTILIZADOS	41
3.1.2	LIMPIEZA DE ELECTRODOS	42
3.1.3	DEPOSICIÓN POR SERIGRAFÍA.....	43
3.1.4	SINTERIZACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO.....	45
3.1.5	PIGMENTACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO	45
3.1.6	FORMACIÓN DEL CONTRA-ELECTRODO.....	47
3.1.7	ENSAMBLAJE Y SELLADO DE LA CELDA	48
3.1.8	CARGA DEL ELECTROLITO Y SELLADO FINAL	50
3.2	METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA DSSC	52
3.2.1	MICROSCOPIO ÓPTICO.....	52
3.2.2	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO	53
3.2.3	MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA	54
3.2.4	ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS.....	56
3.2.5	SIMULADOR SOLAR	58
3.2.6	FUENTE KEITHLEY	63
3.2.7	OBTENCIÓN DE CURVAS CARACTERÍSTICAS DE CELDAS SOLARES	63
CAPÍTULO 4: RESULTADOS DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.....		66
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	66
4.2	MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO [SEM].....	67
4.3	MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA [AFM].....	71
4.4	FABRICACION DE CELDAS SOLARES CON TINTES NATURALES.....	74
4.5	CELDA ENSAMBLADAS CON PIGMENTOS NATURALES.....	79

4.5.1	OBTENCIÓN DE LOS PIGMENTOS	79
4.5.2	ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE PIGMENTOS EN SOLVENTE.....	83
4.5.3	ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE PIGMENTOS SOBRE TiO ₂	88
4.5.4	DESEMPEÑO DE LAS CELDAS EN FUNCIÓN DEL PIGMENTO.....	92
4.5.5	EFICIENCIA DE LAS CELDAS EN FUNCIÓN DE SOLVENTES	98
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	106

INDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Historial de emisiones de CO ₂ per cápita [14].	5
Figura 1-2 Estructura de la oferta de energía primaria del Ecuador en el año 2013 [4].	9
Figura 1-3 Distribución espectral de un cuerpo negro a temperatura de 5800 K. Espectro extraterrestre y espectro terrestre del sol.	10
Figura 1-4 Esquema de la esfera celeste para un observador en la Tierra.	12
Figura 1-5 Irradiación global horizontal [20].	13
<i>Figura 1-6 Gráfica de la irradiancia solar en función del transcurso de las horas de un día. En un rectángulo, la representación esquemática de las horas solares pico.</i>	13
Figura 1-7 En el lado izquierdo, esquema de una máquina térmica cuyo elemento alimentador de calor de entrada es un concentrador solar. En el lado derecho la gráfica del rendimiento de la anterior máquina térmica en función de la temperatura que alcanza el concentrador solar [22].	15
<i>Figura 2-1 Esquema de la juntura p-n para celdas solares.</i>	18
Figura 2-2 Relación entre la eficiencia del tipo de celda solar y el costo por potencia pico producida para diferentes tecnologías de celdas solares [22].	22
Figura 2-3 Evolución en el tiempo de las eficiencias de los diferentes tipos de celdas solares [29].	23
Figura 2-4 Esquema de los caminos de relajación para un electrón excitado en una clorofila.	25
Figura 2-5 Esquema del funcionamiento de una DSSC.	26
Figura 2-6 Esquema de los procesos de transporte de carga en una DSSC.	27
Figura 2-7 Esquema de la estructura de una típica DSSC [35].	29
Figura 2-8 Espectro del TiO ₂ sin pigmentar	30
Figura 2-9 Micrografía en AFM de TiO ₂ utilizado en DSSC.	32
Figura 2-10 Representación del Rutenio 535-bisTBA, C ₅₈ H ₈₆ O ₈ N ₈ S ₂ Ru.	32
Figura 2-11 Tiempos de vida media ideales para los procesos en una DSSC [22].	34
Figura 2-12 Circuito equivalente para una DSSCs	36
Figura 2-13 Curva típica de I vs. V para una DSSC. I _{SC} es la corriente de corto circuito y V _{OC} es el voltaje en circuito abierto. MPP, representa el punto de máxima potencia y se marcan los respectivos puntos de corriente y voltaje en el punto de máxima potencia respectivamente, I _{MPP} , V _{MPP} .	37

Figura 2-14 Efecto de la presencia de resistencias en serie y paralelo respecto al caso ideal en la curva característica I vs.V para una DSSCs.....	38
Figura 2-15 Eficiencia interna cuántica IPCE versus longitud de onda incidente	40
Figura 3-1 Esquema de la configuración de la DSSC	43
Figura 3-2 Dispositivo casero adaptado para realizar deposición de pasta de TiO ₂ por serigrafía	44
Figura 3-3 Deposición por serigrafía del material con la racleta.....	44
Figura 3-4 Izquierda: Plato caliente de plataforma cerámica en la que se sinterizó el TiO ₂ . Derecha: TCO con TiO ₂ ya sinterizado.....	45
Figura 3-5 Pigmentación del TiO ₂ con tinte Ruthenizer 535-bisTBA [N719], Solaronix.....	46
Figura 3-6 TiO ₂ pigmentado con tinte sintético y tintes naturales.	47
Figura 3-7 Broca de carburo N° 701 de uso odontológico, adaptada a un torno para realizar agujeros a través del vidrio TCO.	47
Figura 3-8 Esquema de la estructura de la DSSC elaborada en el laboratorio, se subraya el lugar donde se encuentra la resina selladora Meltonix.....	49
Figura 3-9 Plancha de ropa utilizada como dispositivo para sellar la celdas DSSCs	49
Figura 3-10 Plancha colocada sobre electrodos que se ubican en el eje del centro de gravedad, permitiendo tener un buen sellado de las celdas.	50
Figura 3-11 Jeringa con ventosa de caucho en la parte inferior que permite el ingreso de electrolito líquido en la celda solar.....	51
Figura 3-12 Celdas solares sensibilizadas por pigmentos, ensambladas en el laboratorio de Películas delgadas de la EPN.....	52
Figura 3-13 Componentes del microscopio de barrido electrónico.	54
Figura 3-14 Esquema de un microscopio de fuerza atómica [AFM]	55
Figura 3-15 Esquema de la estructura principal de un espectrofotómetro.....	57
Figura 3-16 Muestras de TiO ₂ pigmentadas con diferentes tintes, utilizadas para obtener espectros de absorción.	58
Figura 3-17 Simulador solar implementado en el laboratorio de películas finas de la EPN, para la caracterización de celdas solares.	59
Figura 3-18[a] Espectro del sol en Quito, [b] Espectro de la lámpara halógena sin columna de agua, [c] Espectro lámpara halógena con columna de agua.....	60

Figura 3-19 Simulador solar, en el que se aprecia el arreglo de luces LED's que permite completar el espectro del sol simulado.....	60
Figura 3-20[a] Espectro del sol en Quito en azul, [b] Espectro del simulador solar en rojo	61
Figura 3-21 Espectros medidos cada 10 minutos, 0 minutos = color marrón, 10 minutos = color rojo, 20 minutos = color morado, 30 minutos = color azul	62
Figura 3-22 Espectros solares simulados medidos en un área de 2.25 cm ²	63
Figura 3-23 Esquema de la medición de las resistencias en serie y paralelo de las DSSCs en la curva I-V.....	65
Figura 3-24 Interfaz gráfica del programa desarrollado para adquisición de datos para caracterización de celdas solares.....	65
Figura 4-1 Imágenes de TiO ₂ al microscopio óptico depositados por técnica de serigrafía. a) 1 capa; b) 2 capas; c) 3 capas; d)4 capa; e) 5capa	67
Figura 4-2 Micrografías SEM de capas de TiO ₂ depositados por técnica de serigrafía a] 1 capa; b] 2 capas; c] 3 capas; d] 4 capas; e] 5 capas.....	69
Figura 4-3 Primer perfil de temperatura para sinterización de TiO ₂	70
Figura 4-4 Segundo perfil de temperatura para sinterización de TiO ₂	71
Figura 4-5 Micrografías e imágenes tridimensionales en AFM de la película de TiO ₂ . a) 1 capa de TiO ₂ ; b) 2 capas de TiO ₂ ; y c) 3 capas de TiO ₂	73
Figura 4-6 Curvas Corriente – Voltaje para DSSCs en función del número de capas de TiO ₂	77
Figura 4-7 Representación esquemática del proceso de extracción y purificación para obtener los pigmentos naturales de extractos de plantas que crecen en el Ecuador [63].	82
Figura 4-8 Comparación de los espectros de absorción de los pigmentos.	87
Figura 4-9 Comparación de los espectros de absorción de pigmentos adsorbidos en TiO ₂	92
Figura 4-10 Curva I-V normalizadas para celdas sensibilizadas con rutenio, mortiño y flor de Jamaica.	97
Figura 4-11 Curvas I-V para los ocho pigmentos naturales estudiados.....	98
Figura 4-12 Curvas I-V para DSSCs sensibilizadas con la flor de Jamaica extraída en diferentes solventes	101
Figura 4-13 Curvas I-V para DSSCs sensibilizadas con mortiño extraído en diferentes solventes.....	105

INDICE DE TABLAS

Tabla 4-1 Valores de Rugosidad dependiendo del número de capas de TiO_2	73
Tabla 4-2 Curvas Corriente – Voltaje para DSSCs. en función de número de capas de TiO_2 depositada. a) 1 capa; b) 2 capas; c) 3 capas; d) 4 capas y e) 5 capas.....	76
Tabla 4-3 Nombres de las plantas que se obtuvieron los tintes naturales.....	81
Tabla 4-4 Espectros de absorción de tintes naturales	86
Tabla 4-5 Longitud de onda para el máximo de absorción de tintes	87
Tabla 4-6. Izquierda, espectros de absorción de tintes en solución. Derecha, espectros de absorción de tintes adsorbidos en TiO_2	91
Tabla 4-7 Izquierda, datos de desempeño de celdas con tintes naturales. Derecha, curvas Corriente-Voltaje de celdas con tintes naturales.	96
Tabla 4-8 Izquierda, datos de desempeño de celdas con flor de Jamaica en diferentes solventes. Derecha, curvas Corriente-Voltaje correspondientes.....	100
Tabla 4-9 Datos del comportamiento de celdas en función de dos solventes.	102
Tabla 4-10 Izquierda, datos de desempeño de celdas con mortiño en diferentes solventes. Derecha, curvas Corriente-Voltaje correspondientes.....	104

RESUMEN

En el presente trabajo, se ha investigado acerca de la eficiencia de conversión energética de celdas solares sensibilizadas por pigmentos (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC), utilizando como elementos fotosensibilizadores tintes naturales. Los tintes fueron extraídos de ocho plantas que crecen en el Ecuador: achiote, ataco, berenjena, flor de Jamaica, mora de castilla, mortiño, rábano y tomate de árbol. Como parte de la investigación antes mencionada, primero se desarrolló una metodología altamente reproducible para la elaboración de este tipo de celdas. Así como también, se estableció una metodología adecuada para la caracterización física y el desempeño de las DSSC's. Como un aporte especial del trabajo, se implementó el uso de adaptaciones innovadoras tanto en la fabricación como en la caracterización de las celdas a los métodos descritos en la literatura [1] . Se ha obtenido resultados alentadores respecto al potencial que el mortiño y la flor de Jamaica exhiben para este tipo de aplicaciones. Así como, se ha dejado las bases necesarias para seguir investigando alrededor del tema no solo en el tipo de celdas DSSC, sino en general en celdas solares de tecnologías emergentes.

ABSTRACT

In this paper, it has researched the performance of energy conversion of Dye Sensitized Solar Cells, using natural dyes as photosensitizers elements. The dyes were extracted of eight plants growing in Ecuador: achiote, attacked, eggplant, Jamaica flower, blackberry Castile, mortiño, radish and tree tomato. As part of the above investigation, first, a highly repeatable methodology for the development of this kind of cells was developed. As well as an appropriate methodology for physical characterization and performance of DSSC's was established. As a special contribution of the work, the use of innovative adaptations both in the manufacture and characterization of the cells to the methods described in the literature is implemented. Has obtained encouraging results regarding the potential that the mortiño and Jamaica flower exhibit for these applications. As it has been left the necessary basis for further research around the issue not only in the type of cells DSSC, but generally emerging solar cell technologies.

PRESENTACIÓN

A nivel mundial existe la necesidad de buscar otros tipos de fuentes de energía diferentes a las fósiles que sean más amigables con el ambiente y brinden a la población opciones alternativas a las tradicionales [2, 3]. En Ecuador ésta situación es también similar, además que existe el interés gubernamental de cambiar la matriz energética [4]. Una de las opciones con buenas perspectivas para estos objetivos, es el empleo de las celdas fotovoltaicas. Este tipo de dispositivos permite transformar el potencial de la radiación solar en electricidad. Sin embargo, hablar en nuestro país acerca de la fabricación de celdas de silicio o tal vez de las elaboradas celdas de multijuntura es todavía un gran reto. Por un lado estas tecnologías demandan el uso de sofisticados equipos y por otro lado sus costos son bastante elevados. Así como también, se requiere la disponibilidad de elementos como el Indio o Galio que son escasos en la naturaleza [5]. Sin embargo, debido al potencial solar que nuestro país presenta es importante considerar otras opciones para transformar esta energía en corriente eléctrica. Una posible solución, es emplear otro tipo de celdas solares que tienen el mismo objetivo pero no utilizan la misma tecnología. Una de estas opciones son las celdas solares sensibilizadas por pigmentos (DSSC), que fueron presentadas por primera vez por Grätzel y O' Reagan en 1991 y que en la última década están mostrando una gran relevancia [6].

Las DSSC's son las celdas solares que tienen como fundamento tratar de emular la fotosíntesis. Estas celdas consisten en tener películas delgadas de óxidos semiconductores, como el Dióxido de Titanio (TiO_2) o el Óxido de Zinc (ZnO), depositados sobre un vidrio conductor. Debido a que el óxido tiene baja capacidad de absorción de luz, es necesario sensibilizarlo con pigmentos. Los pigmentos al igual que en la fotosíntesis son los encargados de captar la luz solar y luego desencadenar la generación de carga eléctrica hacia el óxido [7]. Estas celdas han presentado ventajas sobre la tecnología existente debido por una parte a sus costos de fabricación y por otra parte a su accesible reproducibilidad. Este último aspecto ha creado mucho interés a nivel científico, ya que permite investigar sobre el tópico en diversos estratos y condiciones. En la actualidad la investigación alrededor de estas celdas se ha enfatizado más, permitiendo así tener una serie de desafíos en los distintos factores que influyen en el desempeño de las mismas. Uno de estos, es la búsqueda de pigmentos naturales como sensibilizadores base, ya que por ahora las DSSC's estándar (que ya se

encuentran en el mercado) funcionan utilizando pigmentos sintéticos en base de Rutenio, cuyos costos todavía representan una fuerte inversión [8].

En el presente trabajo, se ha investigado acerca de la eficiencia de conversión energética de DSSCs, que utilizan como elementos fotosensibilizadores tintes naturales extraídos de ocho plantas que crecen en el Ecuador. Para tal fin primero se ha desarrollado una metodología altamente reproducible para la elaboración de este tipo de celdas. Así como también se ha implementado una metodología para la adecuada caracterización del desempeño de las DSSC's. Se ha obtenido resultados alentadores respecto al potencial que los frutos o flores de ciertas plantas que crecen en el Ecuador exhiben. Así como se ha dejado las bases necesarias para seguir investigando alrededor del tema de celdas solares alternativas. Siendo un aporte tanto a nivel científico, como de desarrollo tecnológico que permite incursionar en la búsqueda de opciones diferentes para conseguir aprovechar de forma adecuada y eficiente un recurso tan importante como la radiación solar.

CAPÍTULO 1: LA RADIACIÓN SOLAR COMO FUENTE DE ENERGÍA

1.1 LA ENERGÍA Y FUENTES DE ENERGÍA

La energía es un concepto que dependiendo del contexto en el que se lo utiliza tiene diferentes formas de definición. En función del presente trabajo, la energía se la puede definir como la capacidad para producir transformaciones en un sistema. Para generar estas transformaciones la energía debe ser entregada al sistema por medio de alguna fuerza de interacción en un proceso físico denominado trabajo. Dependiendo de la fuerza de interacción que entrega la energía al sistema se puede hablar de energía eléctrica, energía mecánica, energía solar, energía eólica, etc [9, 10].

Cuando se hace referencia a un aspecto económico y político, la energía está asociada a la disponibilidad de un recurso natural. Se considera este recurso, como fuente que permite obtener la base para el funcionamiento de todo el aparato industrial, tecnológico y económico en el que actualmente se desarrolla el ser humano [11]. En la actualidad, los principales recursos naturales para la generación de energía a nivel mundial son el petróleo, carbón mineral y gas natural, quedando relegados a segundo plano el uso de los recursos naturales como el viento, iluminación solar y biomasa.

La energía que se encuentra almacenada en los recursos naturales se la llama energía primaria y corresponde a toda forma de energía disponible en la naturaleza antes de ser convertida o transformada, por ejemplo el petróleo, gas natural, iluminación solar, movimiento del viento, biomasa entre otras. La energía secundaria, es la energía resultante de la transformación de la energía primaria, por ejemplo la electricidad, gasolina, diésel, gas licuado de petróleo, etc. De acuerdo al origen de la energía, ya sea primaria o secundaria, se la puede clasificar en energías renovables y no renovables [12].

1.1.1 FUENTES DE ENERGÍA NO RENOVABLE

Las fuentes de energía no renovables son aquellos recursos naturales que al existir en limitadas cantidades o tener un proceso de formación de miles o millones de años, una vez consumidos en su totalidad no pueden sustituirse. Su explotación está asociada a la riqueza de las reservas de los mismos y se encuentran en cantidades limitadas [11]. Se los clasifica principalmente en dos tipos:

Combustibles fósiles: Proviene de la descomposición natural de restos de material orgánico en condiciones anaerobias, es decir de organismos, plantas y animales enterrados hace millones de años, que bajo los valores adecuados de presión y temperatura se convirtieron en sustancias dotadas de propiedades energéticas. Al tener un origen orgánico, estas sustancias contienen grandes cantidades de carbono, el cual es liberado al ambiente en forma de Dióxido de Carbono o Monóxido de Carbono luego de su combustión. A nivel mundial los combustibles fósiles más utilizados para la generación de energía son el petróleo, gas natural y carbón mineral [13].

Combustibles nucleares: Son elementos radioactivos que se encuentran en la naturaleza, que tienen la capacidad de ser fisibles y se los utiliza como combustible para la operación de reactores nucleares. El principal elemento utilizado es el Uranio-235, que genera como desechos, elementos radioactivos.

Como se menciona en diversos estudios a nivel mundial, la demanda de confort y calidad de vida está provocando un incremento sin precedentes del requerimiento de energía per cápita a nivel mundial. Evidencia de esto es el aumento en el consumo de recursos naturales no renovables como los combustibles fósiles. Por ejemplo en el año 1950 el consumo anual de combustibles fósiles era el equivalente a 2000 millones de toneladas de petróleo, mientras que para el año 2000 el consumo subió a los 8000 millones de toneladas. Tomando en cuenta el estimado de las reservas comprobadas de combustibles fósiles a nivel mundial, el consumo actual de energía y su creciente demanda se estima que las reservas de combustibles fósiles utilizados para la generación de energía sean capaces de sostener el consumo mundial por los siguientes 100 años [2].

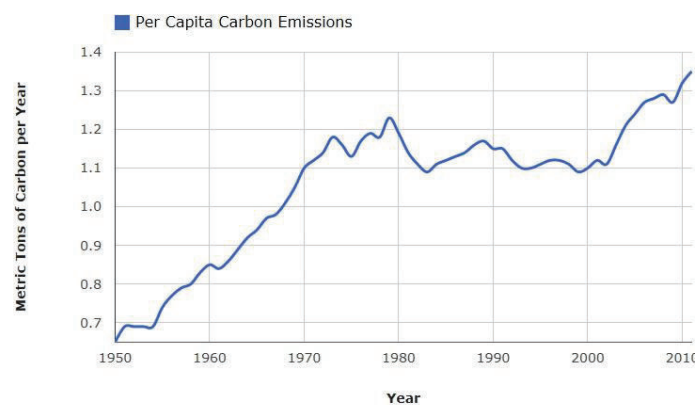


Figura 1-1 Historial de emisiones de CO2 per cápita [14].

Por otra parte, también hay un fuerte consenso internacional que reconoce que la gran dependencia de los combustibles fósiles ha tenido un impacto negativo en el medio ambiente. Por ejemplo las emisiones de dióxido de carbono desde 1950 se han incrementado de 60 mil millones de toneladas de carbón al año a 280 mil millones de toneladas en el año 2000. Este incremento no solo se debe al aumento poblacional a nivel mundial, sino que la emisión de dióxido de carbono per cápita a nivel mundial casi se ha duplicado desde 1950, tal como se puede ver en la Figura 1-1. Estos gases son uno de los causantes del efecto invernadero y provocan un cambio en el clima a nivel mundial. Todo esto se está convirtiendo en una verdadera amenaza para la vida de toda la humanidad, así como también en afectaciones directas sobre la salud [13]. Por ejemplo, los motores de gasolina y las centrales eléctricas que queman carbón o gas natural envían cantidades sustanciales de dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_2) a la atmósfera. Cuando estos gases se combinan con vapor de agua forman ácido sulfúrico y nítrico, dando lugar a precipitaciones muy ácidas que son peligrosas para las plantas y personas.

El caso de la energía nuclear es más complicado de analizar y las opiniones están divididas. A nivel social las fuentes de energía nuclear se enfrentan a muchas objeciones, principalmente debido al temor que generan en caso de fugas o accidentes como el de Chernobyl de 1987, y el reciente ocurrido en Fukushima, Japón, en el 2011. Por otro lado, los expertos afirman que la energía nuclear genera menos contaminación que la producida por combustibles fósiles, siendo la contaminación del agua la que es potencialmente más grave. Sin embargo, los científicos no pueden estimar el daño y las graves consecuencias en la salud, tanto a corto como a largo plazo, que la radiactividad nuclear puede causar cuando se produce un accidente del reactor nuclear [3].

Sin embargo, se habla de una alternativa que a futuro tal vez podría ser capaz de hacerse cargo de la mayor parte del suministro de energía a nivel mundial, cuando los combustibles fósiles se agoten. Esta tecnología son los reactores de fusión nuclear, como lo están tratando de implementar con el proyecto ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor). Las ventajas de esta tecnología son varias, por ejemplo la emisión de gases de efecto invernadero es nula, el agua de mar utilizada como materia prima es virtualmente inagotable, y los daños causados al producirse un accidente son bajos. Sin embargo, la factibilidad de disponer de esta tecnología es incierta, y en la actualidad está en desarrollo [15].

1.1.2 FUENTES DE ENERGÍA RENOVABLE

Las fuentes de energía renovable son aquellos recursos naturales que se obtiene de fuentes virtualmente inagotables, ya sea porque existen en inmensa cantidad o porque su capacidad de regenerarse es de corto plazo. Entre las fuentes de energía renovables tradicionales principalmente se puede mencionar los ríos y el viento, mientras que las fuentes emergentes son el sol, los mares, la materia orgánica y el calor de la Tierra [11]. A partir de estos se puede producir principalmente energía eléctrica y energía térmica mediante los siguientes procesos:

Energía Hidráulica, es aquella que se obtiene al aprovechar tanto la energía cinética como potencial de la corriente de ríos y/o saltos de agua principalmente para la generación de energía eléctrica. El impacto ambiental de esta se dice que es muy bajo, y usualmente menor que otras formas de generación de energía eléctrica. Se puede utilizar a diferentes escalas, por ejemplo el uso de la corriente de un río para mover las palas de un pequeño generador hidroeléctrico, o su represamiento para mover los generadores de las centrales hidroeléctricas [11, 16].

Energía eólica, es el aprovechamiento de la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire y transformada en energía mecánica a través de un aerogenerador para finalmente convertirla en electricidad. El impacto ambiental relacionado a este tipo de generación energética es bajo cuando no es de uso intensivo, de lo contrario comienzan a mostrar diferentes desventajas para el ecosistema [11, 16].

Energía solar, es el uso de la radiación solar para generar energía térmica o electricidad. Para este propósito se utilizan colectores solares para el calentamiento de fluidos o celdas fotovoltaicas para la generación eléctrica. También hay centrales térmicas solares en las que se utiliza la energía térmica de los colectores solares para generar electricidad. Se estima que la cantidad de energía que llega a la Tierra desde el sol, con la tecnología adecuada, podría ser suficiente para satisfacer la demanda energética del mundo [11, 16].

Energía de la Biomasa, es la energía que se obtiene cuando se utiliza materia orgánica vegetal o animal. La biomasa se la puede clasificar en tres tipos diferentes:

a) Biomasa natural, fundamentalmente la leña o residuos producto de la limpieza de los bosques.

b) Biomasa residual, son los residuos de explotaciones forestales, agrícolas, ganaderas, vertidos biodegradables, y aguas residuales no tóxicas urbanas e industriales.

c) Cultivos energéticos, como la caña de azúcar y el maíz utilizados para la producción de biocombustible, como por ejemplo la generación de alcoholes [11, 16].

Energía Geotérmica; Es aquella que proviene del aprovechamiento ya sea del gradiente geotérmico interno de la Tierra o del calor radiogénico, etc. Lo que se hace es utilizar el calor interno de la Tierra para diferentes aplicaciones como la calefacción o generación eléctrica [11, 16].

Energía Mareomotriz y Undimotriz; consiste en aprovechar el movimiento del agua de mar originada por la posición relativa de la Tierra y la Luna. Esto se lo consigue mediante el uso de equipos mecánicos que aprovechan el movimiento oscilatorio de las mareas o de las olas de mar para la generación de energía eléctrica. Las principales ventajas de estos sistemas son su seguridad y bajo impacto ambiental [11, 16].

1.2 CAMBIO EN LA MATRIZ ENERGÉTICA DEL ECUADOR

La matriz energética consiste en una representación cuantitativa de la producción total de la energía en un país, sector o región. Esta representación energética viene especificada en función de las diversas fuentes de generación disponibles para ser transformada, distribuida y consumida por procesos productivos [4]. El planteamiento de la matriz energética en un país es clave para analizar la realidad y retos a los que se enfrenta el mismo y permite una orientación hacia una planificación energética adecuada. En Ecuador a partir del año 2012 se presentan bajo libre acceso los balances energéticos del país y se ha dado a conocer las políticas gubernamentales cuyo objetivo es implementar un cambio en la matriz energética.

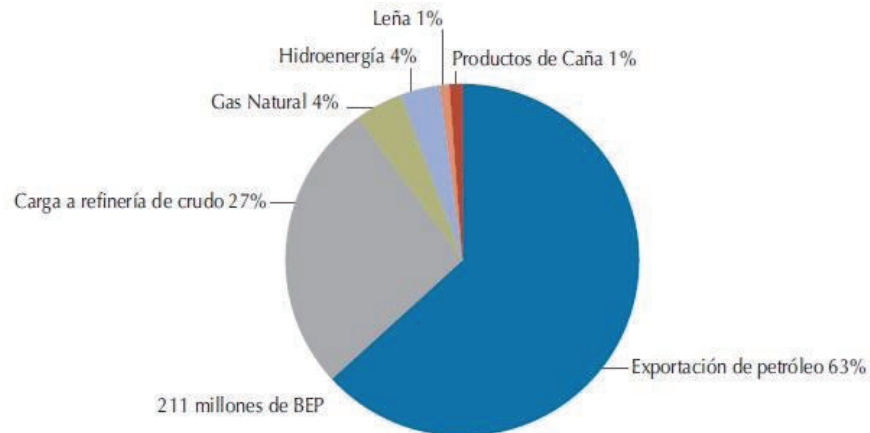


Figura 1-2 Estructura de la oferta de energía primaria del Ecuador en el año 2013 [4].

Como se menciona en el Balance energético 2013 y 2014, Ecuador es un país cuya oferta energética se basa principalmente en la producción de petróleo crudo [4]. Un 63% de la energía primaria en Ecuador es petróleo y está destinada para la exportación, seguida por un 27% utilizada para la carga a refinería, como se muestra en la Figura 1-2. Un 4% corresponde a gas natural, y 5% en energías renovables: hidroeléctricas y biomasa. El gobierno vigente, en su Plan Nacional para el Buen Vivir propone varios componentes para conseguir el cambio en la matriz energética. Uno de estos es el incrementar la producción de energías renovables impulsando proyectos hidroeléctricos, geotérmicos, biomasa, eólicos y solares.

También, propone que se debe buscar alternativas tomando en cuenta la soberanía integral, es decir, es importante desarrollar las capacidades productivas que permitan el autoabastecimiento energético, en particular, de electricidad. Finalmente se menciona que se debe incentivar el desarrollo de uso de prácticas tecnológicas no contaminantes de bajo impacto. Para cumplir con estas tareas, es necesario realizar investigación básica y aplicada para el desarrollo de tecnologías que utilicen fuentes de energía renovable, que vayan desde el catálogo georeferenciado de los recursos naturales energéticos, la implementación de proyectos fotovoltaicos, eólicos y geotérmicos, hasta la investigación de la generación de energía fotovoltaica.

1.3 ORIGEN Y NATURALEZA DE LA RADIACIÓN SOLAR

El Sol es uno de las muchas millones de estrellas en la Vía Láctea. Es la más cercana al planeta Tierra y de allí su efecto e importancia. La energía del Sol se deriva de un proceso de fusión nuclear en el cual los núcleos de hidrógeno se fusionan para formar un núcleo de helio, liberando grandes cantidades de energía en el proceso [17].

Esta energía calienta la superficie solar hasta alrededor de 5800 K, haciendo que el sol se comporte como un cuerpo negro y emita energía en forma de radiación electromagnética. Este fenómeno se lo describe mediante la ley de Planck, en la Figura 1-3 se muestra la distribución espectral de un cuerpo negro correspondiente a la temperatura de la superficie del Sol.

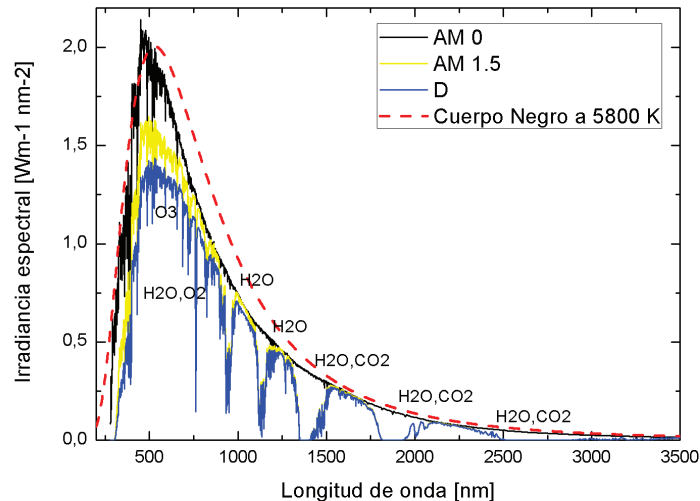


Figura 1-3 Distribución espectral de un cuerpo negro a temperatura de 5800 K. Espectro extraterrestre y espectro terrestre del sol.

La cantidad de energía radiante que el Sol proporciona a la Tierra por metro cuadrado por segundo en el borde exterior de la atmósfera es de aproximadamente 1336 [Joules], a esta magnitud se la conoce como la constante solar. Se determinó que el 99% de esta energía está contenida en las regiones de longitud de onda entre 0,3 y 4 micras, y proviene principalmente de la fotosfera del Sol. La radiación ultravioleta [UV] - [0,3 hasta 0,4 micras] representa el 9% de la energía incidente, Visible [VIS] - [0,4 - 0,74 μm] representa el 49%, e Infrarrojo [IR] - [0,74 - 4,0 micras] representa el 41% [18]. Las ondas electromagnéticas atraviesan la atmósfera terrestre e interactúan con gases y partículas en todo su trayecto. Estos elementos afectan la radiación incidente mediante procesos de absorción, reflexión y dispersión.

La dispersión es un fenómeno causado por partículas o moléculas de gas presentes en la atmósfera que interactúan con la radiación electromagnética cambiando su dirección de avance. Dependiendo del medio dispersor se puede hablar de:

a) Dispersión de Rayleigh, ocasionado por partículas de mucho menor tamaño que la longitud de onda de la radiación incidente, como el polvo, oxígeno y nitrógeno. Esta dispersión sucede principalmente en las zonas superiores de la atmósfera.

b) Dispersión de Mie, causada por objetos cuyo tamaño son del orden de la longitud de onda de la radiación incidente, como el vapor de agua y el humo. Ocurre principalmente en las zonas bajas de la atmósfera.

La absorción es el otro mecanismo de interacción de la luz con la atmósfera. Las moléculas de los gases absorben los fotones de la luz solar en determinadas longitudes de onda. Gases como el ozono, oxígeno, óxido nitroso y metano se encargan de absorber tanto en la región ultravioleta del espectro así como una parte del visible. El vapor de agua absorbe en la región del infrarrojo mediano y el dióxido de carbono en el infrarrojo lejano.

La absorción de luz cambia el espectro solar incidente mientras que la dispersión cambia la dirección de iluminación. Así, la iluminación solar que llega a la superficie de la Tierra después de atravesar la atmósfera varía de acuerdo a la latitud geográfica, época del año, condiciones atmosféricas, altura y hora del día. Cuando la iluminación solar es perpendicular a la superficie terrestre, es decir el ángulo de elevación solar es de 90° , y el cielo está claro es de aproximadamente 1000 W/m^2 [18].

1.3.1 ESPECTRO SOLAR DE REFERENCIA AM 1.5

Como se mencionó antes, la potencia por unidad de área de la radiación solar fuera de la atmósfera ha sido reportada en 1366 W/m^2 , mientras que los valores en la superficie de la Tierra varían debido a la dispersión y absorción de los gases atmosféricos. Por lo tanto, la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales [The American Society for testing and materials, siglas ASTM], estableció un estándar para la referencia de la irradiancia solar espectral tanto para evaluaciones en tecnología como en investigación científica [17].

Se considera que cuando el camino óptico que han recorrido los rayos de luz solar, es por el cenit en un día despejado (revisar la Figura 1-4), la absorción de la radiación solar debido a la capa atmosférica corresponde a una Masa de Aire 1 [Air mass, AM 1]. Es decir para AM 1, el ángulo cenital del sol debe ser cero. Sin embargo, como la iluminación solar a la misma hora del día varía dependiendo de la latitud y época del año, entonces ASTM escogió como estándar cuando el valor de absorción corresponde a 1.5

veces la masa de aire AM 1. Es decir AM 1.5 corresponde a un ángulo cenital de $48,19^\circ$ para el sol. Para este valor de masa de aire la cantidad de densidad de potencia que se tiene por la radiación solar es de casi 1000 W/m^2 . Este valor se lo utiliza como unidad de medida para la irradiancia solar y se denomina **un Sol**. Finalmente, cabe mencionar que el valor de AM 0 corresponde al valor de la constante solar ya que es la irradiancia cuando no hay masa de aire, es decir está fuera de la atmosfera terrestre [18].

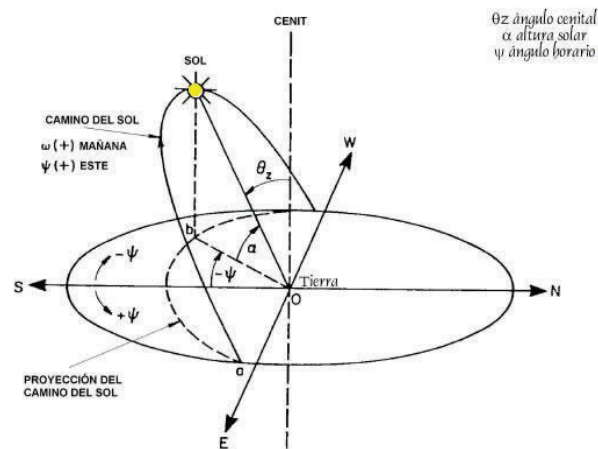


Figura 1-4 Esquema de la esfera celeste para un observador en la Tierra.

1.3.2 INSOLACIÓN Y HORAS SOLAR PICO

Además de la irradiancia, también se utiliza el concepto de insolación para el estudio de la cantidad de energía que se recibe del Sol en la superficie de la Tierra. La insolación corresponde a la cantidad promedio de energía solar que llega en una hora, mes o año por metro cuadrado a la superficie de la Tierra. La insolación se relaciona con la irradiancia de tal manera que al medir la insolación total durante un día, es igual a calcular el área bajo la curva de la irradiancia para ese día. Generalmente esta magnitud de la insolación solar viene expresada en $[\text{KWh}/\text{m}^2/\text{día}]$.

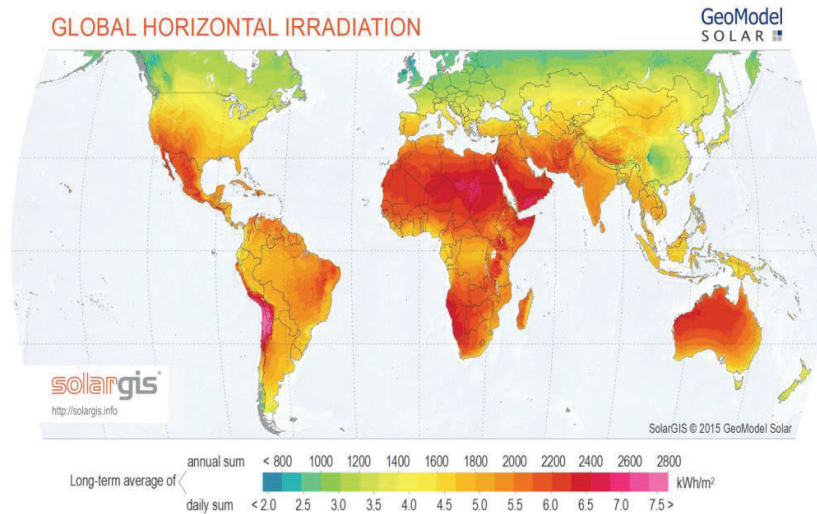


Figura 1-5 Irradiación global horizontal [20].

Por ejemplo la insolación solar anual total en una superficie horizontal es de 700-1000 kWh/m² en el norte de Europa, 900-1300 kWh/m² en Europa Oriental, 1300-1800 kWh /m² en el sur de Europa, 1800-2300 kWh /m² en el ecuador, y 2000-2500 kWh / m² en el llamado "cinturón solar" es decir, entre 20 ° y 30 ° de latitud. En la Figura 1-5, se encuentra una representación esquemática de lo antes mencionado.

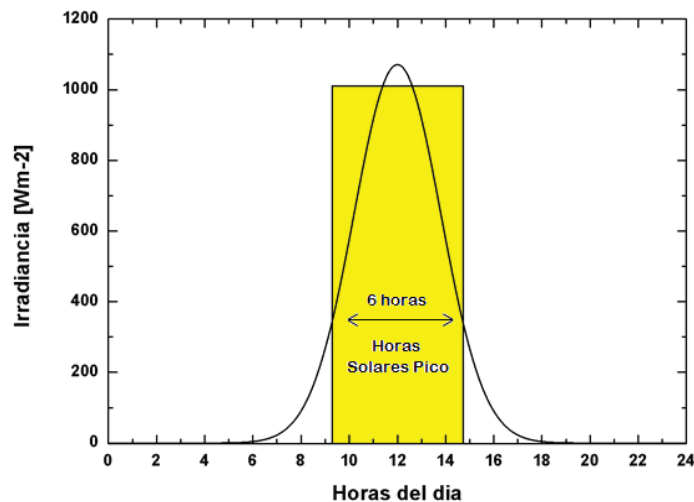


Figura 1-6 Gráfica de la irradiancia solar en función del transcurso de las horas de un día. En un rectángulo, la representación esquemática de las horas solares pico.

Por otra parte, para la descripción de la energía reciba del Sol, también se utiliza el concepto de número de horas de sol pico [HSP], para. El valor de HSP será el número de

horas hipotéticas de irradiación solar constante de 1000 W/m^2 . Para obtener este parámetro lo que se hace es dividir la energía total de un día para 1000 W/m^2 , que es el estándar de irradiancia solar dada por la ASTM [19]. Como se muestra en la Figura 1-6 las HSP son función de la cantidad de irradiancia reciba y varían de acuerdo a la estación del año y ubicación geográfica. Siendo este un parámetro muy útil para comparaciones del potencial solar en diferentes lugares.

1.4 USO DE LA RADIACIÓN SOLAR COMO FUENTE DE ENERGÍA

La radiación solar constituye la principal fuente de energía del planeta Tierra. Basta tomar en cuenta que los organismos fotosintéticos utilizan esta energía para realizar su transformación fotoquímica y que de esto nace el sustento de la vida sobre la Tierra. Sin embargo, también hay que mencionar que la radiación solar influye en la existencia del movimiento de las masas de aire (vientos) y ciclos hidrológicos, por lo cual indirectamente el recurso eólico e hídrico son funciones de la radiación solar, así como también la existencia de combustibles fósiles y biomasa.

Por otra parte el equilibrio de los ecosistemas, y clima también se deben a la radiación solar por lo que se puede considerar que este recurso, que es bastante equitativo para todos en el planeta, es una de las opciones que la naturaleza a puesto para beneficio de todos [12].

Sistemas solares térmicos, son todos aquellos dispositivos que gracias a su geometría, materiales de construcción, y disposición al Sol, colectan la radiación solar para conseguir elevar la temperatura de algún fluido de trabajo. También estos sistemas pueden generar efecto invernadero y así aprovechar el calor de la radiación solar para cultivos de flores, entre otros. Otros ejemplos de sistemas solares térmicos, son los colectores planos para calentar agua sanitaria, las cocinas solares y secadores de semillas solares [12].

Sistemas solares térmicos eléctricos, son aquellos que utilizan el calor acumulado por espejos parabólicos sobre un fluido de trabajo para generar electricidad en una planta termosolar [12].

Sistemas fotovoltaicos, son aquellos dispositivos que funcionando ya sea con el principio fotoeléctrico u otros fenómenos fotoquímicos transforman directamente la radiación solar en energía eléctrica. A estos dispositivos se los denomina como celdas

solares. Existen diversas variedades de las mismas ensambladas bajo diferentes configuraciones, una en especial es la celda solar sensibilizada por pigmentos, que serán el tema de estudio en el presente trabajo [5].

1.5 BREVE COMPARACIÓN ENTRE EL RENDIMIENTO DE SISTEMAS TÉRMICOS Y FOTOVOLTAICOS

No es fácil realizar una comparación entre el potencial que ofrecen los sistemas térmicos en relación a los sistemas fotovoltaicos. ya que los principios de funcionamiento son diferentes, pero se presenta a continuación una breve descripción respecto a rendimientos.

A un sistema solar térmico se lo puede tratar como una máquina térmica, cuyo calor de entrada se debe a la concentración de radiación solar que permite la elevación de temperatura. Aplicando las leyes de la termodinámica se tiene que el valor máximo de rendimiento en estos sistemas es del 85%, cuando la temperatura del cuerpo que absorbe la radiación llegaría a ser alrededor de 2480 K. En la Figura 1-7, se encuentra un esquema que describe el proceso antes mencionado. En el gráfico del rendimiento se puede evidenciar que para temperaturas del cuerpo que se calienta, alrededor de los 500 K, la eficiencia final del sistema térmico no superará el 30% [22].

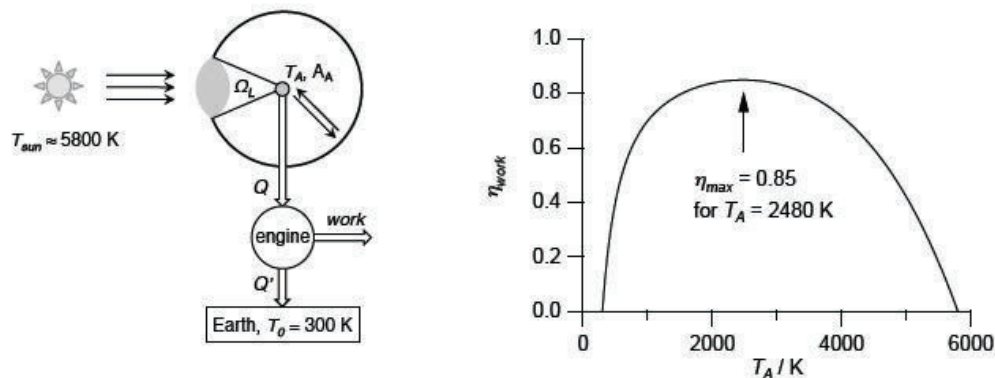


Figura 1-7 En el lado izquierdo, esquema de una máquina térmica cuyo elemento alimentador de calor de entrada es un concentrador solar. En el lado derecho la gráfica del rendimiento de la anterior máquina térmica en función de la temperatura que alcanza el concentrador solar [22].

Mientras que para un sistema fotovoltaico se puede hacer la siguiente consideración. Para un lugar donde la insolación es alrededor de 1000 [KWh/m²/año]. Se convierte esta insolación en electricidad por medio de paneles fotovoltaicos ubicados sobre toda el área de construcción de una vivienda de 120 m². El rendimiento de la instalación fotovoltaica es del 10%. Y el sistema abastecerá alrededor de un 65% del consumo anual de electricidad de la vivienda. La vivienda pertenece a una familia promedio de 4 personas, con un consumo anual entre los 18500 KWh/año. Este abastecimiento es bastante bueno en comparación con otras opciones de energías alternativas, ya que cubre un 65% de la demanda de energía de la casa. Por esta razón se ha visto que a nivel mundial ha incrementado el implemento de paneles solares fotovoltaicos como una alternativa al acceso independiente de energía eléctrica [2, 22].

CAPÍTULO 2: CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS

2.1 CELDAS FOTOVOLTAICAS

Las celdas fotovoltaicas, son dispositivos eléctricos que generan corriente continua a partir de semiconductores expuestos a iluminación. La conversión directa de luz en electricidad a nivel microscópico se llama generación fotovoltaica. Las celdas fotovoltaicas también son llamadas celdas solares. Las celdas solares están hechas de materiales llamados semiconductores. Los semiconductores poseen la característica de tener electrones débilmente enlazados que ocupan una banda de energía llamada la banda de valencia. Cuando estos electrones de la banda de valencia absorben una energía superior a un umbral determinado, los enlaces se rompen y los electrones se “liberan” para pasar a ocupar una nueva banda de energía llamada la banda de conducción. A la banda de conducción y a la banda de valencia les separa una banda de energía llamada prohibida. Esta banda prohibida impide en cierto grado el retorno de los electrones libres a los huecos dejados en la banda de valencia. Esto permite que se genere una diferencia de potencial en el material. Esta diferencia de potencial hace que se presente un movimiento de cargas el cual puede ser aprovechado como corriente eléctrica si se conecta a un circuito externo. Los electrones que son conducidos por el circuito externo, serán aprovechados para realizar un trabajo como por ejemplo alimentar un motor eléctrico. De esta manera al retornar los electrones a la celda solar a través del circuito, estos vuelven a la banda de valencia cerrando así un ciclo. El movimiento de los electrones en el circuito exterior y los contactos se llama la corriente eléctrica. Generalmente, la energía necesaria para liberar los electrones en estos materiales es la luz solar [5].

2.2 TIPOS DE CELDAS SOLARES

Existen diferentes variedades de celdas solares que cumplen con la función de transformar la radiación solar en energía eléctrica, una forma de clasificarlas es en cinco principales categorías: celdas de silicio cristalino y policristalino, celdas de multijuntura, celdas de películas finas, celdas sensibilizadas por pigmentos y celdas de tecnologías emergentes.

2.2.1 CELDAS DE SILICIO

La historia de las celdas fotovoltaicas se puede decir, que se remonta a años como 1839 con el descubrimiento del efecto fotogalvánico en electrolitos líquidos por parte de Bequerel. Años más tarde Adams y Day en 1877 descubrieron la fotogeneración de corriente en tubos de Selenio [5]. Sin embargo, la primera celda solar propuesta al mundo fue la de silicio, desarrollado por Chapin, Fuller, y Pearson en los laboratorios Bell a mediados de 1950. Estos científicos realizando experimentos con diodos, notaron accidentalmente que la juntura p-n generaba un voltaje cuando le llegaba la luz de la habitación. A partir de este descubrimiento, fueron afinando los experimentos hasta lograr obtener una celda solar en base a este principio de la juntura p-n.

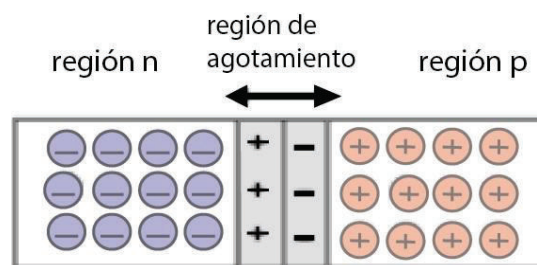


Figura 2-1 Esquema de la juntura p-n para celdas solares.

Una celda fotovoltaica de silicio se comienza a estructurar cuando se ponen en contacto dos capas de materiales semiconductores ligeramente distintas. La primera es una capa semiconductor del tipo n con abundancia de electrones. Y la otra capa semiconductor es del tipo p con abundancia de "huecos". Aunque ambos materiales son eléctricamente neutros, la capa tipo n tiene electrones de sobra y la capa tipo p tiene a su vez huecos de sobra. Cuando se coloca estos dos materiales en contacto se provoca en la interfase una difusión de los electrones de la capa tipo n a la capa tipo p. El resultado es un aumento de carga positiva a lo largo del lado tipo n y un aumento de carga negativa a lo largo del lado tipo p. Como se muestra en el esquema de la *Figura 2-1* [5].

Debido a esta difusión de cargas la juntura p-n o región de agotamiento crea un campo eléctrico en la superficie. El campo eléctrico obliga a los electrones a trasladarse desde el semiconductor hacia la superficie negativa de donde quedan disponibles para ser ocupados por algún circuito eléctrico o acumulación. Al mismo tiempo los hoyos se mueven en dirección contraria hacia la superficie positiva donde se van a esperar a los electrones que vienen en dirección contraria. Debido a que una celda solar genera

corrientes y tensiones pequeñas, éstas no son los elementos que se utilizan en las aplicaciones prácticas, sino que, con objeto de lograr potencias mayores, se acoplan en serie o en paralelo para obtener mayores tensiones y corrientes formando lo que se denomina módulo fotovoltaico, que es el elemento que se comercializa [5].

Las primeras eficiencias que presentaron estas celdas fueron alrededor del 6%. Hoy en día las celdas de silicio dominan el mercado fotovoltaico con una eficiencia de celda de laboratorio del 24,7% y celda comercial en el mejor de los casos sobre 15% [23]. Una de las mayores desventajas de este tipo de tecnología, no es precisamente la eficiencia, sino es el costo de producción de las celdas. Este costo está asociado al hecho de que la técnica de crecimiento de cristales Czochralski, que es la que se utiliza para tener lingotes de silicio cristalino, es bastante cara en términos energéticos. Además de esto, se suma el hecho de que al momento de cortar sobre el lingote y obtener películas de silicio hay un alto grado de desperdicio. Todo lo antes mencionado hace que el costo de producción versus la eficiencia que brindan todavía no sea tan atractivo para el mercado a pesar de ser las más difundidas [22].

2.2.2 CELDAS MULTIJUNTURA

Son celdas solares con múltiples junturas p-n, hechas de diferentes materiales semiconductores. Cada juntura p-n producirá corriente eléctrica en respuesta a diferentes longitudes de onda de la luz. El uso de múltiples materiales semiconductores permite la absorción en un amplio rango de longitudes de onda. Esto ha conseguido mejorar la eficiencia de la celda, han llegado a presentar eficiencias mayores al 40% en base a una triple multijuntura de GaInP/GaInAs/Ge. Las celdas solares de multijuntura aparecieron a finales de los años 70, se presentaron inicialmente basadas en GaAs con un rendimiento mayor al 10%. En una celda multijuntura, el semiconductor con la mayor brecha energética se utiliza como capa superior a continuación en cada capa adicional se colocan semiconductores con una menor brecha energética. Este diseño maximiza la extracción de energía de fotones, como la capa superior absorbe los fotones de mayor energía permite que los fotones con menos energía se puedan transmitir a través de la celda. Cada capa posterior luego extrae fotones con energía cercana a su brecha energética minimizando así pérdidas térmicas. La capa inferior absorbe todos los fotones restantes que tienen una energía mayor que la de su brecha energética. Sin embargo en términos de costos de fabricación son las más altas, lo cual ha representado una

verdadera desventaja. Así como el uso de elementos poco abundantes en la naturaleza, hacen de estas poco atractivas para la industria [5].

2.2.3 CELDAS DE PELÍCULAS FINAS

Las celdas solares de películas finas aparecieron a finales de los años 80, en base a $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ con una eficiencia mayor al 10%, actualmente son bastante comerciales, llegando a eficiencias mayores al 19% en base a $\text{Cu}[\text{InGa}]\text{Se}_2$ [CIGS], CdTe o $\text{Cu}_2\text{ZnSn}[\text{S,Se}]_4$ [CZTS]. Principalmente son fabricadas mediante la deposición de una o más películas finas de materiales fotovoltaicos sobre un sustrato como el vidrio, plástico o metal. Los materiales más usados como películas finas son el silicio amorfo [a-Si], cobre indio galio y selenio [CIGS] y telurio de cadmio [CdTe]. El grosor de las capas depositadas es del orden de las micras, esto permite que las celdas puedan ser flexibles, posean un bajo peso, y tienen menor resistencia o fricción, propiedades que las hacen muy llamativas al mercado. Sin embargo a pesar que sus costos son menores que las celdas de silicio cristalino y policristalino así como las de multijuntura, como se muestra en la Figura 2-2, la toxicidad y rareza de elementos como el Cd, In, Te, hacen que sea difícil su producción a gran escala [5].

2.2.4 CELDAS DE TECNOLOGÍAS EMERGENTES

En los últimos años han aparecido las celdas solares orgánicas conocidas como celdas de tecnologías emergentes, las cuales son relativamente simples. Estas consisten originalmente en una capa de mezcla de polímeros orgánicos, aceptores y donores de electrones o en otros casos son pequeñas moléculas orgánicas. Un fotón incidente en un semiconductor orgánico con energía mayor a la brecha energética del semiconductor, excita un electrón a un estado desocupado por encima de banda prohibida. Aquí al igual que en una de silicio se crea un par electrón-hueco denominado excitón, que es una especie móvil y eléctricamente neutra. El excitón en el transcurso del tiempo se disocia por un gradiente de potencial en la celda solar. El electrón y el hueco son recolectados en electrodos opuestos y se recombinan después de realizar trabajo en un circuito externo. Sin embargo, el electrón y el hueco antes de ser recolectados pueden recombinarse causando una disminución en la eficiencia para reducir esa recombinación, y además aumentar la absorción de la luz, se han creado estructuras con dos o más capas finas de semiconductores orgánicos [24].

El ancho de banda electrónico estrecho de los semiconductores orgánicos conduce a algunas desventajas en su uso en celdas solares, pues su absorción del flujo solar es reducido a sólo algunas longitudes de onda. No obstante, la absorción es muy alta en las longitudes de onda en que lo hace, lo que permite el uso de capas muy delgadas con alta absorción. Como los semiconductores orgánicos no forman una red tridimensional, las cargas, electrones y huecos se mueven por un mecanismo de saltos que induce a que su movilidad sea baja, lo que constituye otra limitante a la eficiencia de estas celdas. No obstante, tal movilidad se puede mejorar a altas temperaturas, pues los saltos son un proceso térmicamente activado [24].

Las eficiencias que se han reportado respecto a esta tecnología se encuentra alrededor del 8%, siendo sus costos más asequibles comparadas con otras tecnologías. Algunos autores manifiestan que los resultados obtenidos con las celdas solares orgánicas son positivos, sin embargo aún se está en la búsqueda de la optimización de las mezclas de capas activas para poder llevar esta tecnología al orden de la industria [23]. El tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año [compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años [25, 26].

2.2.5 CELDAS SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS

Por otra parte, están las celdas sensibilizadas por pigmentos, conocidas por su siglas DSSC's (acrónimo del inglés como Dye sensitized solar cells). Fue alrededor del año 1991 cuando Grätzel y O'rgan presentaron una idea innovadora, realizar celdas solares que tratan de emular ideas del proceso de la fotosíntesis [6]. La propuesta fue utilizar celdas electroquímicas, que tienen como base un óxido semiconductor de baja capacidad colectora de luz visible como sistema de transporte de carga. La baja capacidad de absorción de luz se soluciona tinturando al óxido con pigmentos. Y son estos pigmentos los encargados de recolectar la energía de la luz solar, similar al proceso en la fotosíntesis. Una vez ganada la energía por el pigmento, este cede un electrón al óxido semiconductor. En el óxido semiconductor la carga se difunde hasta llegar a un electrodo. Aquí la carga es transportada mediante un circuito externo hasta un contra-electrodo. En el contra-electrodo la carga realimentará al pigmento aunque no de manera directa, pero si cerrando un ciclo [27].

En la actualidad la investigación alrededor de estas celdas se ha enfatizado, permitiendo así tener una serie de desafíos en los distintos factores que influyen en el desempeño de las mismas [28]. Siendo este tipo de celdas el tópic de estudio del presente trabajo, en la sección 2.5 se realizará una descripción más profunda.

2.3 RELACIÓN ENTRE EL COSTO DE FABRICACIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CELDAS

En la Figura 2-2, se tiene un esquema que representa el precio por 1 W de potencia producida para una misma área de celda solar, en forma normalizada, en función de la eficiencia y tipo de celda. Por ejemplo: el precio de producir 1 W/cm² de potencia para la tecnología de silicio monocristalino, es casi el doble del precio que para producir el mismo W/cm² con una celda DSSC. Considerando que la celda de silicio presente eficiencias de alrededor del 16 al 17% y la DSSC eficiencias alrededor del 6 al 7% [29].

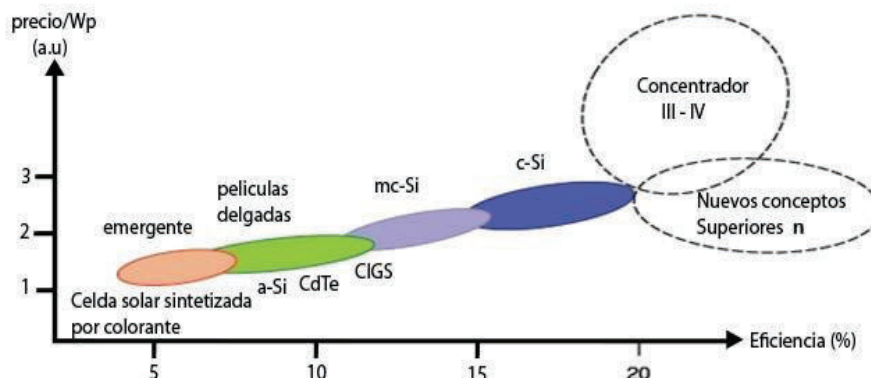


Figura 2-2 Relación entre la eficiencia del tipo de celda solar y el costo por potencia pico producida para diferentes tecnologías de celdas solares [22].

Entonces como se puede observar, tanto las DSSC's como las celdas de tecnologías emergentes tienen el menor precio de producción por potencia generada, sin embargo sus eficiencias todavía son las menores de todos los casos. Mientras que las tecnologías con mejor eficiencia como las de multijuntura o concentrador III y IV, son las de mayor precio. La relación con las de menor precio es por lo menos cuatro a uno. Sin embargo la relación de eficiencia es más bien tres a uno. Esto significa una ventaja para las DSSCs y tecnologías emergentes, ya que tal vez sea más fácil conseguir incrementar la eficiencia

de estas sin un mayor incremento en sus precios, mientras que en las otras, bajar el precio de generación sea bastante difícil. Sin embargo se encuentran las tecnologías intermedias, tanto en eficiencia y precio que, justamente por estas razones son las que por ahora predominan en el mercado.

2.4 MÁXIMO DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA EN CELDAS FOTOVOLTAICAS

El máximo de conversión energética para un sistema fotovoltaico de juntura p-n, fue presentado por primera vez por Shockley y Queisser en 1961 [30]. Estos autores establecieron que el máximo buscado es una función de la banda gap del semiconductor. Para una juntura sencilla p-n iluminada por un espectro correspondiente a 1.5 AM, la eficiencia teóricamente no sobrepasará el valor del 30% para una banda prohibida de 1.1 eV.

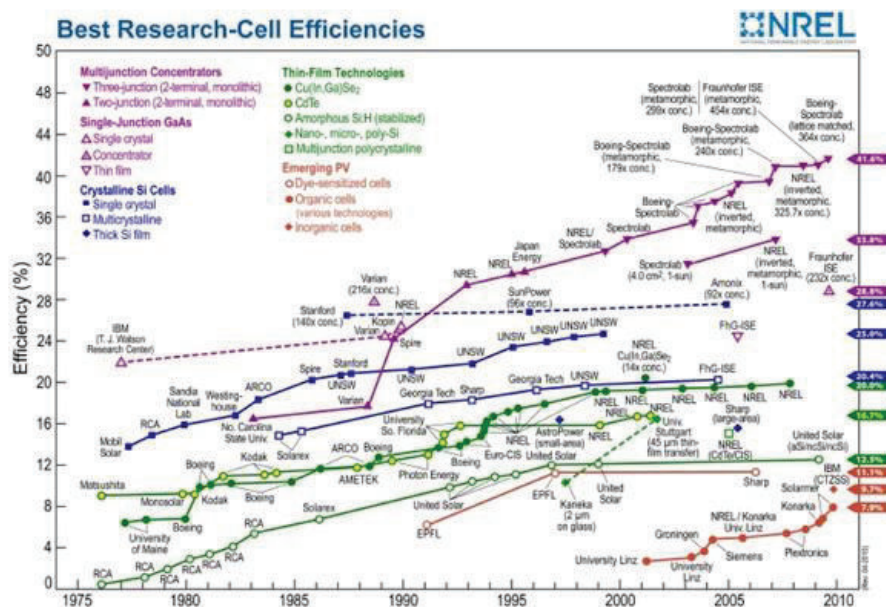


Figura 2-3 Evolución en el tiempo de las eficiencias de los diferentes tipos de celdas solares [29].

La mayor parte de pérdidas se debe a la baja capacidad de absorción del espectro de radiación y también debido a procesos de termalización. La teoría justificó que al realizar multijunturas se podría solventar uno de estos dos problemas, el de la absorción, llegando teóricamente al 45 % para doble juntura, 51% para triple juntura y hasta el límite termodinámico del 85% para infinitas junturas.

Sin embargo ya en celdas reales las eficiencias son menores que sus máximos teóricos, pues además existen pérdidas por reflexión, recombinación no radiativa del par electrón hueco y pérdidas óhmicas. Como se puede ver en la Figura 2-3, se presenta un informe de eficiencias de los diferentes tipos de celdas solares hasta el año 2010 en donde se puede comparar a situación de las diferentes tecnologías.

2.5 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS

Las celdas solares sensibilizadas por pigmentos, son sistemas fotoelectroquímicos nanoestructurados, cuyo objetivo es transformar la energía de la luz solar en corriente eléctrica. Estas celdas son las primeras en tratar de emular el proceso de funcionamiento de la fotosíntesis a nivel molecular [6]. En los sistemas fotosintéticos, los pigmentos clorofilas son los encargados de recolectar la energía de la luz solar. Entonces, si un pigmento colecta un fotón de luz, gracias a la energía ganada, uno de sus electrones cambia de estado energético. El electrón pasa desde los orbitales moleculares ocupados de mayor energía, HOMO, del acrónimo del inglés Highest Occupied Molecular Orbital, a los orbitales moleculares desocupados de menor energía, LUMO, del acrónimo del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital. En este estado el electrón tiene dos posibles caminos para retornar a su estado energético base. Un camino, es la relajación primero térmica y luego mediante la emisión de fluorescencia. Y el otro camino, es que este electrón sea ganado por una molécula tipo Quinona. Este fenómeno se da gracias a que existe un acoplamiento entre los niveles de energía del electrón excitado y los estados accesibles de la Quinona. Entonces, en la fotosíntesis, el proceso que se desea tener es la ganancia de un electrón por parte de la Quinona. Ya que es a partir de esta ganancia, que se desencadena una serie de reacciones de óxido-reducción [REDOX] entre diferentes moléculas, que permiten todo el proceso de la fotosíntesis [31]. En la Figura 2-4 se muestra un esquema de los procesos antes descritos.

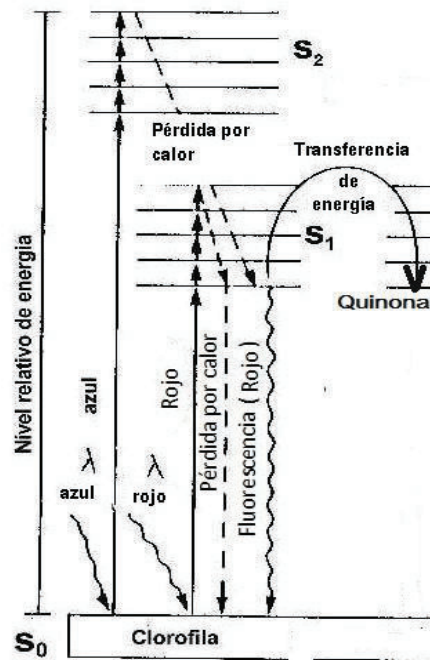


Figura 2-4 Esquema de los caminos de relajación para un electrón excitado en una clorofila.

El proceso descrito en el apartado anterior, es bastante similar al que sucede en las celdas solares sensibilizadas por pigmentos. En el caso de estos dispositivos, se tiene pigmentos generalmente sintéticos embebidos sobre un óxido semiconductor como el Dióxido de Titanio [TiO_2]. Cuando un fotón de luz es atrapado por el pigmento, al igual que en la clorofila, uno de sus electrones pasa a un estado excitado. Los caminos de relajación para este electrón también son: el retorno al estado base por emisión térmica y fluorescente o la inyección de este electrón a una molécula que tiene acoplamiento energético con el estado excitado del electrón. De manera similar a la fotosíntesis, lo que se desea es que el electrón sea ganado por la molécula acoplada. En el caso de las DSSCs, la ganancia del electrón lo hace el óxido semiconductor en su banda de conducción. En este punto no se produce una serie de reacciones REDOX, sino la difusión de la carga a través del óxido [1].

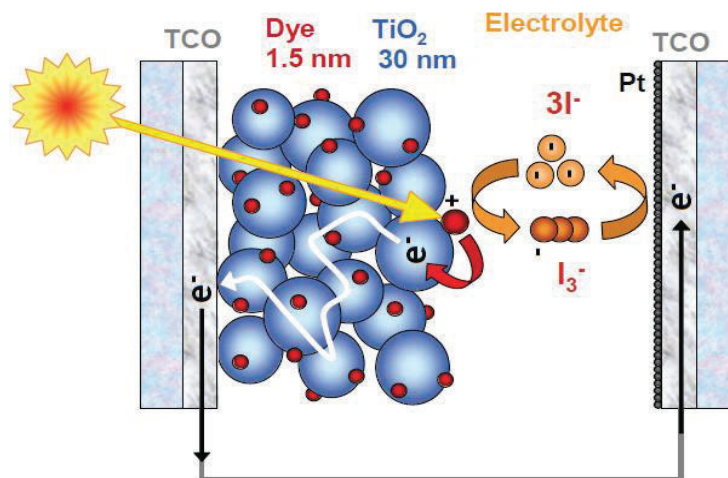


Figura 2-5 Esquema del funcionamiento de una DSSC

El electrón difundido llega hasta un óxido conductor transparente, TCO, del acrónimo del inglés Transparent Conducting Oxide. Este TCO generalmente se encuentra depositado como película fina sobre un sustrato como por ejemplo: vidrio. En la Figura 2-5 se muestra un esquema de los procesos antes descritos. Una vez que el electrón llega al TCO se tiene una carga disponible para realizar un trabajo al momento de conseguir cerrar el circuito. El circuito se cerrará al tener un cátodo y ánodo conectados que permita el paso de la corriente. El TCO junto con el TiO_2 es el fotoelectrodo o cátodo de la celda. Mientras que el contraelectrodo o ánodo de la celda, se forma con el TCO sobre vidrio recubierto con Platino [1]. En la Figura 2-6, se muestra otro esquema del funcionamiento en función de los procesos que se presentan en una DSSC.

Por otra parte mientras el electrón ganado por el TiO_2 se está difundiendo, el pigmento queda en estado oxidado. Como ese estado no es estable para la molécula, se busca un sistema que permita reponer la carga perdida. El sistema mediador que permite la reducción del pigmento es una solución iónica o electrolito. El electrolito más utilizado que se reporta en la literatura es la solución de yoduro en triyoduro [$\text{I}^- / \text{I}_3^-$]. Esta solución dona un electrón al pigmento en estado oxidado, mediante la conversión de yoduro [I^-] en triyoduro [I_3^-]. Luego, el triyoduro [I_3^-] se reduce a yoduro [I^-] con el electrón que llega al contraelectrodo para cerrar el circuito. Sin embargo la reducción de los iones triyoduro [I_3^-] en yoduro [I^-] no se da espontáneamente con la llegada del electrón [7].

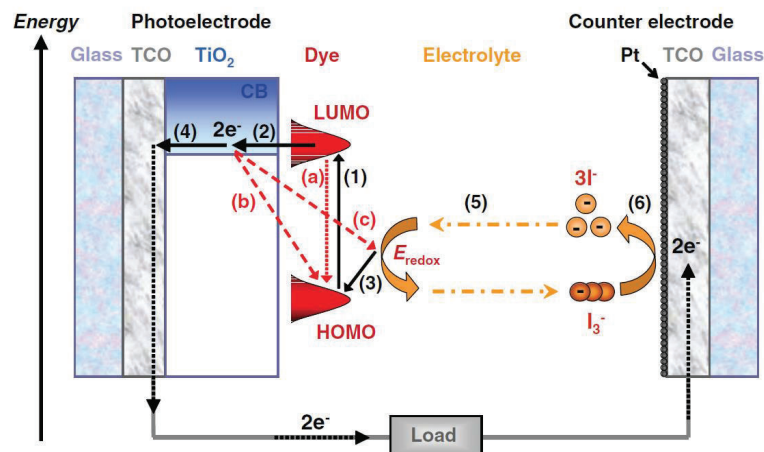


Figura 2-6 Esquema de los procesos de transporte de carga en una DSSC

Se necesita de un catalizador que ayude a la reacción. El catalizador es el Platino con el que se recubre al TCO del contra-electrodo. También se suele utilizar carbón como catalizador. Finalmente, así se tiene un sistema cíclico, que permite aprovechar el potencial de la energía solar para obtener corriente eléctrica [1, 7, 8].

2.5.1 BREVE RESEÑA HISTÓRICA

Se puede considerar que el origen de las DSSCs [del acrónimo del inglés Dye Sensitized Solar Cells], se remonta a años como 1873, donde Vogel descubrió como mejorar la calidad de fotografías utilizando pigmentos. Inicialmente, sin pigmentos, la emulsión de yoduro de plata que se utilizaba para la fotografía, solo captaba el color azul y porciones del ultra-violeta. Una vez que se adicionó pigmentos, la fotografía presentó más colores que el azul [32]. Sin embargo, con este proceso, también se notó que la sal de plata pigmentada se convertía en plata cero, después de la exposición a la luz. Es decir, fueron los primeros indicios acerca de la posibilidad de que un pigmento [sustancia orgánica], transfiera una carga a un compuesto inorgánico al exponerlos estos a la luz [EPFL].

Años más tarde, en 1964 Namba y Hishiki, reportaron en su artículo "**Color sensitization of zinc oxide with cyanine dyes**", una explicación teórica acerca de la posibilidad del paso de carga desde un pigmento hacia un semiconductor inorgánico [33]. Y solo fue hasta los años 80, cuando Tsubomura et al. en su artículo, "**Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell**" publicado en Nature, reportaron haber conseguido construir fotoceldas en base a Oxido de Zinc sensibilizado con pigmentos,

que al ser iluminadas con un haz monocromático de 563 nm producía una conversión energética de 1.5% [34]. Finalmente, fue en los años 90, donde Michael Grätzel, O'Regan y su equipo del Swiss Federal Institute of Technology, explotaron todas las anteriores evidencias para construir fotoceldas en base a semiconductores pigmentados. Sin embargo, esta idea no tuvo que ver solo con los semiconductores pigmentados, sino con una mayor motivación, la de trabajar en celdas solares que puedan imitar a la fotosíntesis [6].

Fue en 1991 cuando B. O'Regan and M. Grätzel, reportaron en su artículo "**A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films**", la exitosa fabricación de celdas solares en base a TiO₂ sensibilizado por pigmento. Con una eficiencia de conversión energética hasta del 7,9%, costos reducidos de fabricación y de fácil implementación [8]. Los costos para las celdas se comparan en función del costo que se tiene por generar 1W/cm². El costo de generar 1 W/cm² a través de una DSSCs, se reduce a más de la mitad respecto a una celda de Silicio tradicional. Y se considera de fácil implementación, ya que no se necesita ningún tipo de equipo sofisticado para la fabricación de las mismas. Por todas estas características se ha considerado que las DSSCs son parte de los dispositivos más prometedores que permiten aprovechar de manera eficaz la energía de la radiación solar.

2.5.2 DESCRIPCIÓN DE LOS ELEMENTOS DE UNA DSSC

Los elementos de una DSSC, son aquellos materiales, sustancias y/o moléculas que se ubican bajo una configuración específica, para generar una DSSC. De la manera más general posible, los elementos de una DSSC son:

- Sustrato transparente
- Oxido conductor transparente
- Oxido semiconductor
- Fotosensibilizador
- Electrolito
- Catalizador

A continuación se describen las características que cada uno de estos elementos debe poseer para un buen desempeño de la DSSCs. En la Figura 2-7 se muestra un esquema con la configuración de los elementos de una DSSC.

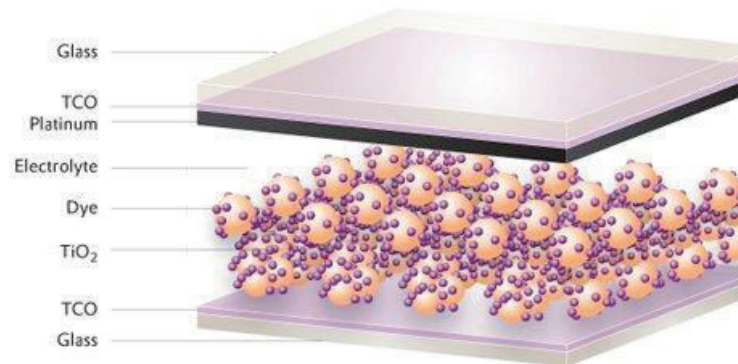


Figura 2-7 Esquema de la estructura de una típica DSSC [35].

Sustrato transparente. El sustrato es el material que cumple por una parte las funciones de carcasa de la celda. Y por otra parte, es la estructura base sobre la que se deposita una fina capa de óxido conductor transparente [TCO]. Se debe considerar que sea un material transparente en las regiones del visible e infrarrojo cercano, así como resistente al medio ambiente. Generalmente se ha utilizado vidrio, tanto por su costo como por sus propiedades. Sin embargo, también se emplea polímeros, de tal manera que le conceden a la DSSC, una estructura flexible [36].

Oxido Conductor Transparente. El óxido conductor transparente [TCO], es una película fina de óxido que se encuentra como recubrimiento sólo sobre una de las caras del sustrato. Debe ser ópticamente transparente a la luz visible y eléctricamente conductor. El más utilizado para las DSSCs, es el Oxido de Estaño dopado con Flúor, [FTO, acrónimo del inglés Fluorine doped Tin Oxide]. También se encuentra como otra opción el Óxido de Indio y Estaño, [ITO acrónimo del inglés, Indium Tin Oxide], pero debido a la escasez del Indio que provoca altos precios de este, es muy poco utilizado. Otros materiales que se están comenzando a probar para estas aplicaciones son los nanotubos de carbono y grafeno [37]. Por último, el objetivo de la película conductora es asegurar una resistencia eléctrica muy baja por metro cuadrado. Los valores que generalmente se tienen son entre 7 a 15 Ohmios por 25 cm² de área.

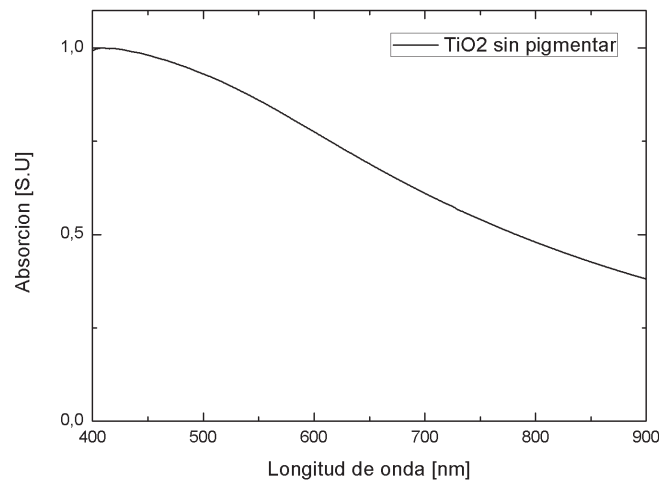


Figura 2-8 Espectro del TiO₂ sin pigmentar

Oxido Semiconductor. El semiconductor es el material en el que se produce la difusión de la carga una vez que este aceptó un electrón desde el pigmento. En los inicios de las investigaciones en celdas solares electroquímicas, se utilizaba compuestos como el GaAs, InP, CdS como elemento semiconductor. Sin embargo, presentaban un inconveniente se fotocorroían en presencia de un electrolito. Entonces, a pesar de exhibir eficiencias de conversión energética alrededor del 10% antes del daño corrosivo, la inestabilidad era muy alta, por lo que se fue descartando [5]. Más tarde, se probó con óxidos semiconductores como el Dióxido de Titanio [TiO₂] u Óxido de Zinc [ZnO], los cuales presentaron muy buena estabilidad a la fotocorrosión en presencia de electrolito. Sin embargo, exhibieron una limitación, su capacidad de absorción de luz visible era bastante baja. Por lo que, como ya se ha mencionado antes, Grätzel encontró como solución, sensibilizar al óxido con pigmentos que se adsorban en su superficie [1, 38].

También se estableció, que estos óxidos en estado cristalino o poli-cristalino dan baja eficiencia de conversión energética de luz a corriente, a pesar de estar pigmentados. Se comprobó que esto sucede debido a la poca adsorción del sensibilizador en el óxido. Esta baja adsorción del pigmento, es producto de la limitada área de superficie del óxido. Así como también, se mostró que en configuración solo cristalina, el óxido presentaba una baja porosidad. La baja porosidad afecta directamente a la difusión del electrolito para que reaccione con el pigmento y esto a su vez en la eficiencia de la celda. Entonces, se encontró que para superar este inconveniente, se debía trabajar con óxidos cristalinos pero nanoestructurados. Se comprobó que llegando a tener granos de tamaños entre 20

a 30 nm, el área de la superficie aumentaba en proporciones de 1000 a 1. Así como también se probó que la porosidad aumento de tal manera que la difusión del electrolito era adecuada [1, 39]. Entonces, por las razones antes mencionadas para las DSSCs, necesariamente se utiliza óxidos cristalinos, pero nanoestructurados, como se muestra en la Figura 2-9.

Otro factor importante que afecta la eficiencia de la DSSC's, es el espesor de la capa de óxido depositada. Se ha comprobado que este espesor debe ser menor a 20 μm , caso contrario sucede que la longitud de difusión de los fotoelectrones es mayor que la longitud del espesor de la capa de óxido. En las referencias [36, 40, 41] se reporta que la medida del espesor es óptima entre 8 a 12 micras. Por otra parte, debido a que el TiO_2 es abundante, de bajo costo, biodegradable, no es tóxico, y de mejor rendimiento en las DSSCs, es el semiconductor más utilizados en estas celdas. Sin embargo también hay investigaciones, alrededor del uso de ZnO nanoestructurado para este tipo de aplicaciones [42]. Permitiendo visualizar que hay muchas posibilidades de investigación alrededor de las DSSCs.

El TiO_2 en la naturaleza puede encontrarse en tres formas cristalinas, tetragonal Rutilo, Anatasa y ortorrómbica Brokita. Mientras que por síntesis, puede tenerse hasta siete formas más: Hollandita, Ramsdellita, Columbita, Baddeleita, Fluorita, Pyrita y Cotunnita. La forma Rutilo se considerada la más estable termodinámicamente. Sin embargo esto es válido solo para cristales macroscópicos. Mientras que para nanocristales como los que se utiliza en las DSSC's, la forma más estable es la Anatasa. Para obtener TiO_2 nanocristalino se tiene dos procedimientos básicos. El uno, consiste en seguir algún protocolo de síntesis de TiO_2 para formación de nanocristales, directo sobre el TCO. Y el otro, es tener en forma de suspensión coloidal TiO_2 ya nanoparticulado. Es decir, que al momento de sinterizar se formará una película en estructura de Anatasa nanoestructurada [43]. Y esta es la forma en la que se ha trabajado en la presente investigación.

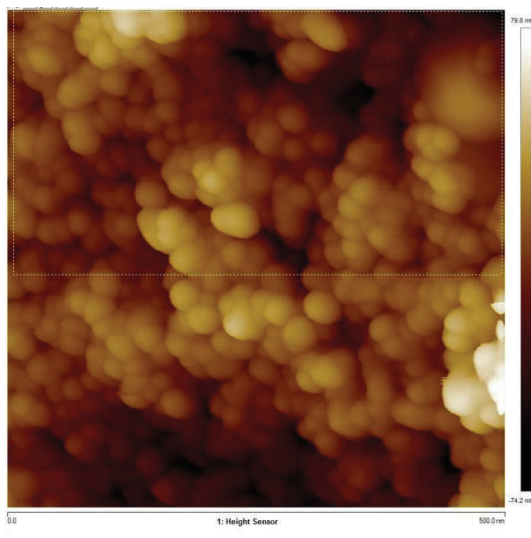


Figura 2-9 Micrografía en AFM de TiO_2 utilizado en DSSC.

Fotosensibilizador. El fotosensibilizador, es el pigmento que se adsorbe en la capa de óxido semiconductor y tiene el rol de coleccionar la energía de la luz solar. La idea planteada por Grätzel de sensibilizar el TiO_2 , para mejorar rango de captación del espectro de luz, no fue una tarea sencilla. Se trabajó en ingeniería molecular para conseguir sintetizar un pigmento adecuado para el caso. Se reportaron diferentes ensayos, publicando finalmente que diferentes moléculas que tienen como base complejos de Rutenio [Ru], cumplían con los requisitos requeridos. Un buen ejemplo de esto es el $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_2\text{Ru}$ [cis-disotiocianato- bis [2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxilato] Rutenio (II)bis[tetrabutilamonio]]. Comercialmente se lo conoce con el nombre de Rutenio 535-bisTBA [44, 45].

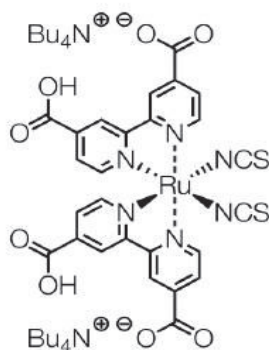


Figura 2-10 Representación del Rutenio 535-bisTBA, $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{O}_8\text{N}_8\text{S}_2\text{Ru}$.

Sin embargo no es el único pigmento que se comercializa. Sin embargo las desventajas que este tipo de tintes en base a Rutenio presentan, es el costo y la falta de abundancia del mismo en la naturaleza. Por lo tanto las investigaciones han avanzado en el orden de conseguir pigmentos que exhiban propiedades similares a los que son en base a Rutenio, pero de origen natural.

Electrolito. El electrolito es la solución encargada de regenerar las moléculas de colorante oxidadas. Así como completar el circuito eléctrico por mediación de electrones entre el electrodo y el contraelectrodo. El electrolito más utilizado es la solución de yoduro en triyoduro [I^- / I_3^-] [46, 47].

Catalizador. Los iones triyoduro I_3^- formados por la reducción con el pigmento son reducidos nuevamente a I^- en el contraelectrodo. Para reducir los iones triyoduro, el contraelectrodo debe tener una alta capacidad electrocatalítica y esto lo consigue gracias al recubrimiento de platino o carbón depositado sobre el sustrato en la parte conductora, que funcionan como catalizadores para que se dé la reducción de I_3^- en I^- y se finalice el un ciclo de transferencia de carga en la DSSC [48].

2.5.3 CINÉTICA DE LA TRANSFERENCIA DE CARGA EN LA DSSC

La cinética de la transferencia de carga que se produce en las DSSCs, se describe en función de los tiempos de vida media¹, de los diferentes procesos en los que puede participar el electrón en transferencia. Estos valores de los tiempos de vida media para una DSSC ideal se muestran en la Figura 2-11. Como indica la Regla de Oro de Fermi, las probabilidades de transición para cada uno de estos procesos, serán función de los tiempos de vida media del mismo proceso. Justificándose así teóricamente el camino de la transferencia de la carga en una DSSCs [49].

¹ La técnica experimental de Espectroscopia de laser resuelta en el tiempo [Time-resolved laser spectroscopy], permite determinar los tiempos de vida media de los procesos de transferencia de carga en una DSSC.

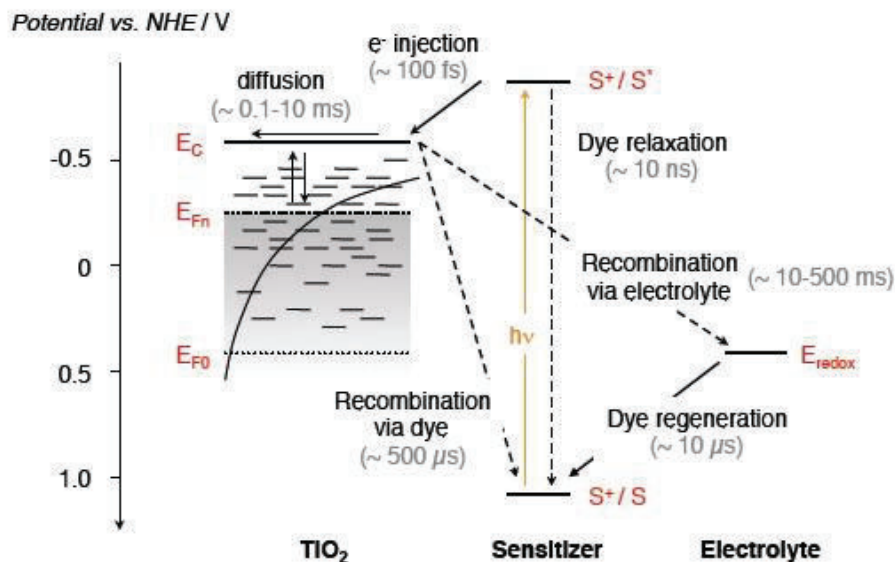
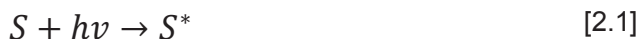


Figura 2-11 Tiempos de vida media ideales para los procesos en una DSSC [22].

El proceso de transferencia de carga en una DSSC, comienza con la excitación de un pigmento debido a la absorción de un fotón de luz. Esto quiere decir, que un electrón de la molécula pasa de un estado base a un estado excitado, E_c [2.1]



La molécula excitada inyecta este electrón en la banda de conducción del TiO₂, E_c [2.2] El tiempo de vida de este proceso está en el orden de los pico a femtosegundos, en el caso ideal: 100 femtosegundos. Esto hace que la probabilidad de ocurrencia del evento sea bastante alta. El único proceso con el que compete esta inyección, es el retorno del electrón a su estado base. Sin embargo el tiempo de vida de este proceso está en el orden de los nanosegundos, por lo que el paso hacia el TiO₂ es más probable



Una vez que el electrón está en el TiO₂ comenzará a difundirse, el tiempo de vida de este proceso está entre 0.1 a 1 milisegundos. Los procesos con los que competirá esta difusión de la carga serán:

La recombinación del electrón con el pigmento oxidado, cuyo tiempo de vida está en el orden de fracciones de milisegundos [0.5 ms], E_c [2.3]



La recombinación del electrón con la solución electrolítica, cuyo tiempo de vida está en el orden de décimas a centésimas de segundo. [10-500 ms], Ec. [2.4]



Entonces en función de estos tiempos, la recombinación de la carga con el pigmento oxidado será un buen competidor con la difusión. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que el pigmento oxidado se regenera a la par con el electrolito, Ec [2.5] y Ec [2.6]. El tiempo de vida para la regeneración del pigmento con el electrolito es el orden de las décimas de microsegundos [10 us]. Por lo que será más probable la regeneración del pigmento con el electrolito que con el electrón que se encuentra en el TiO₂.



Finalmente, el ciclo termina cuando el triyoduro que se forma de la regeneración del pigmento, es regenerado por el electrón que llega del electrodo al contraelectrodo, Ec [2.7]. El tiempo de vida de este proceso está en el orden de los milisegundos [10 ms]. Por lo tanto es más probable que suceda este proceso, que la recombinación de la carga con el triyoduro.



Sin embargo se debe considerar que la descripción de los tiempos de vida antes mencionados, son para un caso ideal de una DSSCs. En una celda real, estos valores variarían dependiendo de diferentes factores. Factores como, ancho de la capa de TiO₂, estado y tipo de electrolito, tipo de pigmento, etc. Sin embargo, la comprensión del caso ideal es una guía para comprender mejor los fenómenos que podrían presentarse en celdas reales [28, 50].

2.5.4 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA UNA DSSC

Una fuente de corriente en paralelo con un diodo polarizado directamente, expresa el circuito equivalente para una celda solar ideal. Se añade resistencias en serie y paralelo para tomar en cuenta las pérdidas debido a algunos mecanismos como se puede observar en la Figura 2-12 [51, 52].

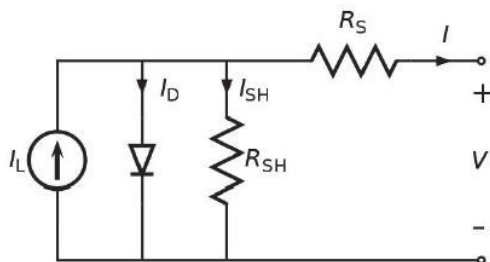


Figura 2-12 Circuito equivalente para una DSSCs

Corriente de corto circuito. Es la corriente obtenida de la celda cuando se considera que la resistencia de carga es cero. En celdas solares se representa como la densidad de corriente I_{sc}

$$I_{sc} = \frac{i_{sc}}{A} \text{ [mA/cm}^2\text{]} \quad [2.8]$$

Donde A es el área efectiva de la celda solar, que es una función de la iluminación solar, así como de las propiedades ópticas y probabilidad de transferencia de carga de la celda [51, 52].

Voltaje de circuito abierto. El voltaje de circuito abierto [V_{oc}] es el máximo voltaje disponible en las terminales de la celda que se presentará cuando la resistencia de carga tiende al infinito. Este valor es función de la banda prohibida del semiconductor así como se relaciona con los fenómenos de recombinación en la celda. En una DSSC el V_{oc} está dado por:

$$V_{oc} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n}{N_{CB}}\right) - \frac{E_{redox}}{q} \quad [2.9]$$

En la Ec.[2.9] n es el número de electrones en la banda de conducción del TiO_2 y N_{CB} es la densidad de estados efectiva. Los primeros dos términos definen el cuasi-nivel de fermi del TiO_2 y E_{redox} es el potencial de Nernst en el electrolito [51, 52]. En la Figura 2-13 se muestra un esquema en el que se visualiza la representación correspondiente a I_{sc} y V_{oc} .

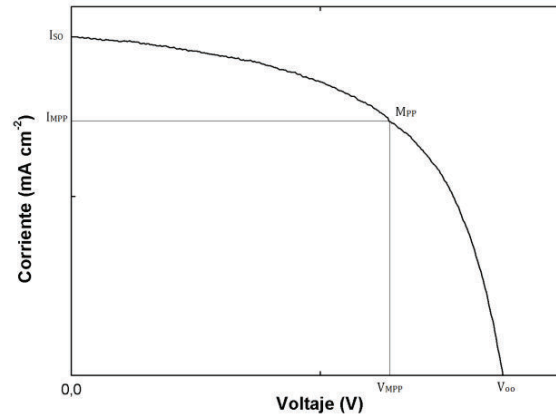


Figura 2-13 Curva típica de I vs. V para una DSSC. I_{SC} es la corriente de corto circuito y V_{OC} es el voltaje en circuito abierto. MPP, representa el punto de máxima potencia y se marcan los respectivos puntos de corriente y voltaje en el punto de máxima potencia respectivamente, I_{MPP} , V_{MPP} .

Resistencia en Serie. La resistencia en serie R_S en una DSSC es el resultado de la resistencia a la transferencia de carga existente en el material semiconductor. Este tipo de resistencia reduce el factor de llenado afectando la potencia máxima de salida, así como también puede provocar la reducción de la corriente de corto circuito. Sin embargo el voltaje de circuito abierto no es afectado [51, 52].

Resistencia en Paralelo. La resistencia en paralelo representa un camino alternativo para la fotocorriente generada, por lo que sus valores deben ser altos, ya que valores bajos indicarían una pérdida de corriente foto generada y consecuentemente una potencia de salida muy pobre, el valor del voltaje a circuito abierto no debería ser afectado, salvo para valores muy pequeños de esta resistencia [51, 52].

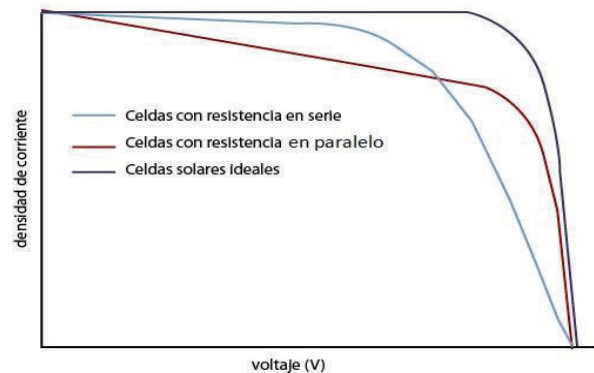


Figura 2-14 Efecto de la presencia de resistencias en serie y paralelo respecto al caso ideal en la curva característica I vs. V para una DSSCs

2.6 FACTOR DE LLENADO

El factor de llenado [FF] es una medida de la máxima potencia de salida. Esquemáticamente representa la relación entre el polígono que se forma con los puntos de corriente y voltaje en el punto de máxima potencia [I_{MMP} ; V_{MMP}] y el polígono que se da con los puntos de corriente de corto circuito y voltaje de circuito abierto [I_{SC} ; V_{OC}]. En términos de cálculos, la fórmula que permite determinar el factor de llenado está dada por la Ec[2-10]

$$FF = \frac{I_{MMP} \times V_{MMP}}{I_{SC} \times V_{OC}} \quad [2.10]$$

El factor de llenado es un valor adimensional que trata de representar las pérdidas eléctricas y electroquímicas que se dan durante el funcionamiento de la celda. Se refleja estas características en función de la resistencia en serie y paralelo, permitiendo así indicar que para un mejor valor del FF, se debe tener valores altos de la resistencia en paralelo y bajos valores para la resistencia en serie [7, 26].

2.7 RENDIMIENTO FOTOVOLTAICO

Bajo la irradiación del espectro solar de la eficiencia de conversión de radiación solar a electricidad se define como:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{rad.solar}} = \frac{J_{SC} \times V_{oc} \times FF}{I_0} \quad [2.11]$$

En la Ec [2.11], J_{SC} es la corriente de cortocircuito, V_{oc} voltaje en circuito abierto, y FF es el factor de llenado de la celda solar, I_0 es el valor de irradiancia solar. Para las normas establecidas por la ASTM el estándar para la referencia de la irradiancia solar espectral tanto para evaluaciones en tecnología como en investigación científica es de 1000 W/m^2 para masa de aire AM 1.5 [1, 7].

2.8 EFICIENCIA CUÁNTICA

La eficiencia cuántica externa [EQE del acrónimo del inglés, External quantum efficiency], también denominada como la eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente [IPCE del acrónimo del inglés Incident photon to charge carrier efficiency] es una medida acerca de cuan eficiente es la celda solar para producir fotocorriente a una longitud de onda fija.

Es definida como la relación entre el número de cargas generadas como una función de la longitud de onda de excitación y el número de fotones incidentes.

$$IPCE(\%) = \frac{1240[eV \cdot nm] \times J_{SC} [\mu A \cdot cm^{-2}]}{\lambda[nm] \times \Phi[\mu W cm^{-2}]} \times 100 \quad [2.12]$$

En la Ec.[2.12], J_{SC} es la densidad de corriente de cortocircuito para una irradiación monocromática, λ es la longitud de onda, Φ es la intensidad de la luz monocromática. En la Figura se muestra un ejemplo de la curva de IPCE para dos pigmentos en base de Rutenio, como se puede observar las eficiencias de estos para longitudes de 550 nm a 650 nm están entre el 80% a 70% . Tomando en cuenta las pérdidas debido a procesos de reflexión y absorción del FTO, la eficiencia de conversión fotón a corriente es efectivamente alrededor del 90% , lo que demuestra un gran potencial a nivel molecular de las celdas DSSCs [1, 7].

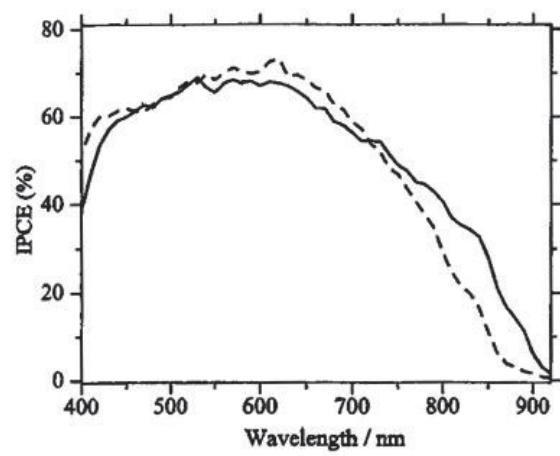


Figura 2-15 Eficiencia interna cuántica IPCE versus longitud de onda incidente

CAPÍTULO 3: TRABAJO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo, se describe el procedimiento utilizado para elaborar celdas solares sensibilizadas por pigmentos, además de los métodos utilizados para su caracterización física y de eficiencia energética.

3.1 FABRICACIÓN DE CELDAS SENSIBILIZADAS POR PIGMENTOS

Se tomó como guía, los pasos descritos en el manual “Solar Dye Cells for Real” de Solaronix [44]. Así como la metodología mencionada por los autores en las referencias [53, 54] e integrando innovaciones y diseños propios para este tipo de celdas.

3.1.1 MATERIALES UTILIZADOS

- a. Vidrios conductores transparentes, TCO22-15 (capa conductora sobre el vidrio: dióxido de estaño dopado con flúor $\text{SnO}_2:\text{F}$, fluorine tin oxide FTO), 2.2 mm de espesor, resistividad de la superficie $15 \text{ Ohm}/\text{cm}^2$, Solaronix²
- b. Pasta difusa para serigrafía de dióxido de titanio nanoparticulado cristalizado en estructura de anatasa, con tamaño de partículas de 15-20 nm, Solaronix.
- c. Pigmento en base de Rutenio, Ruthenizer 535-bisTBA [N719], cis-bis[isotiocianato]-bis[2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato]rutenio[II]di-tetrabutil-amonio, Solaronix.
- d. Ocho tintes naturales extraídos en etanol de plantas que crecen en el Ecuador: achiote, ataco, berenjena, flor de Jamaica, mora de castilla, mortiño, rábano, y tomate de árbol.
- e. Electrolito, solución de yodo con yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazol en acetonitrilo, Iodolyte AN-50, Solaronix.
- f. Solución precursora de platino, Platisol T, Solaronix.
- g. Resina selladora, Meltonix 1170-60 PF, Solaronix.
- h. Isopropanol, agua destilada, Methanol

² Solaronix, proveedor de insumos para elaboración de DSSCs, revisar especificaciones en anexo..

- i. Vidrios portaobjetos de 100 micras de espesor.
- j. Cortadora de vidrio.
- k. Brocas de carburo N°701
- l. Jeringuillas plásticas adaptadas con ventosas de caucho.
- m. Plancha térmica para ropa.

3.1.2 LIMPIEZA DE ELECTRODOS

Los electrodos están principalmente constituidos por los vidrios conductores TCO, la limpieza de los mismos comienza después de haberlos cortado. Se corta los TCO con un cortador para vidrio, bajo las siguientes dimensiones: 1.65 cm x 1.25 cm. Estas dimensiones son el producto de algunos ensayos que permitieron obtener un buen diseño para las DSSCs. Por una parte, con estas dimensiones se optimizó el material disponible y por otra, se obtuvo un adecuado espacio libre en el TCO para un buen contacto eléctrico. El diseño de las DSSCs que se planteó finalmente en el presente trabajo es el que se encuentra en la Figura 3-1

Una vez cortados los sustratos conductores, son sometidos al siguiente protocolo de limpieza:

- Lavar con agua y jabón líquido no iónico con estropajo no abrasivo y enjuagar con abundante agua.
- Sonicar por 10 minutos en una solución detergente para baño ultrasónico [1% de detergente Micro-90 en agua destilada].
- Enjuagar en abundante agua destilada.
- Sonicar por 10 minutos en agua destilada.
- Sonicar por 5 minutos en Isopropanol.
- Escurrir bien y secar a temperatura ambiente dentro de un desecador al vacío para evitar contaminación.

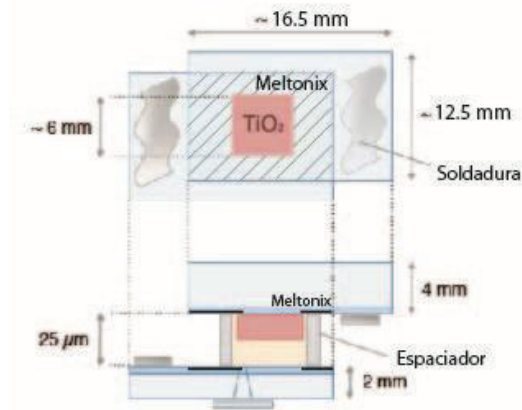


Figura 3-1 Esquema de la configuración de la DSSC

3.1.3 DEPOSICIÓN POR SERIGRAFÍA

La serigrafía, es un método de impresión que se lleva a cabo con la transferencia de tinta mediante una malla que está tensada en un marco. En aquellas zonas donde no se debe estampar, un barniz o emulsión bloquea el paso de la tinta. En el resto del diseño (espacios en blanco), se ejerce presión sobre la tinta con una racleta³ de tal forma que se consigue estampar con uniformidad el arte deseado. Esta técnica fue adaptada para realizar la deposición de la pasta de Dióxido de Titanio de manera controlada sobre los TCO limpios. El dispositivo utilizado fue un soporte metálico construido artesanalmente, que sostiene una malla de serigrafía, en la cual se realizó el diseño a imprimir de TiO_2 . En la Figura 3-2 se muestra el dispositivo completo.

Se utilizó una malla marca SEFAR PET 1500, N° 77/195-55 PW, que permite la deposición teórica de la pasta de TiO_2 con un espesor de 9.3 micras por área expuesta. El arte de la malla permite la impresión de cuadrados de diferentes dimensiones, pero finalmente sólo se empleó los cuadrados de 5mm x 5mm. Se debe tener cuidado de pasar la racleta sobre la pasta de la manera más uniforme posible, de lo contrario se producirá un estampado irregular sobre los TCO. Después de cada deposición de material se debe limpiar con metanol la malla para evitar la obstrucción de los agujeros para un próximo uso.

³ Racleta.- es un mango de madera o metal con una cuchilla de caucho sintético o nylon, sustituible por caucho, neolite o goma



Figura 3-2 Dispositivo casero adaptado para realizar deposición de pasta de TiO_2 por serigrafía.

Una vez impresa la capa de TiO_2 , se deja relajar la deposición a temperatura ambiente por dos minutos, para que desaparezcan burbujas de aire que se pueden formar al momento de la deposición. Luego se coloca el TCO ya impreso sobre una estufa o plato caliente por 7 minutos a $120\text{ }^\circ\text{C}$, para conseguir evaporar el solvente y secar la pasta depositada. Se sube la temperatura en pasos de 50°C por minuto, para evitar gradientes térmicos fuertes. Posteriormente se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente para proceder a depositar otra capa sobre la misma área ya trabajada. Se realizó un estudio de la eficiencia de las DSSCs en función del número de capas depositadas, y se obtuvo que para las condiciones de trabajó el óptimo fue de tres capas.

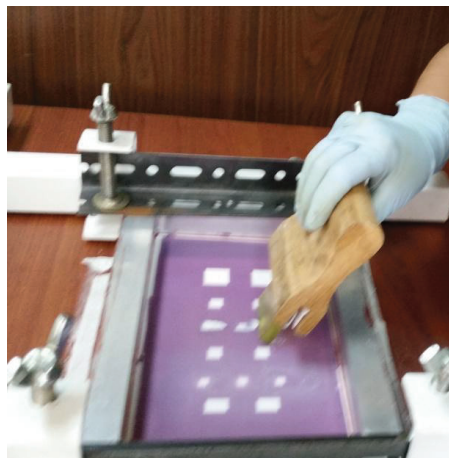


Figura 3-3 Deposición por serigrafía del material con la raqueta

3.1.4 SINTERIZACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO.

Después de depositar el número de capas deseadas de la pasta de TiO_2 , se lleva a un proceso de sinterización, para la formación de granos nanoestructurados sobre el sustrato. Se utilizó como equipo para la sinterización, una placa caliente de plataforma cerámica marca Thermo Scientific, ver Figura 3-4. A esta se le puso como aditamento una tapa oscura de vidrio termo resistente. Se elevó la temperatura en pasos de 50°C por minuto hasta 450°C , y se mantuvo esta temperatura durante 30 minutos. Luego se enfría lentamente hasta llegar a temperatura ambiente, siempre con la tapa puesta para evitar choques térmicos. Finalmente se recolecta las muestras y se las guarda en un desecador al vacío para su inmediato o posterior uso.



Figura 3-4 Izquierda: Plato caliente de plataforma cerámica en la que se sinterizó el TiO_2 . Derecha: TCO con TiO_2 ya sinterizado.

3.1.5 PIGMENTACIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO

Una vez que se tiene el TiO_2 sinterizado sobre los TCO, se procede a preparar el tinte ya sea natural o sintético para pigmentar el TiO_2 . Se utilizó primero el tinte sintético Ruthenizer N719, para la construcción de DSSCs estándar y luego los tintes naturales. La presentación del Ruthenizer N719 es en forma granular, por lo que se lo debe disolver en metanol. La concentración de la solución a formarse es 3 mili molar, las proporciones a prepararse dependerán del número de celdas a ensamblar. Se recomienda preparar la mínima cantidad posible de tinte para no tener que guardarlo y se produzca

degradaciones. Los tintes naturales, se los obtuvo en forma líquida por lo que no era necesario preparar ninguna solución, sino solo utilizarlos directamente y guardarlos bajo refrigeración y oscuridad para evitar degradación.



Figura 3-5 Pigmentación del TiO_2 con tinte Ruthenizer 535-bisTBA [N719], Solaronix

Se utiliza recipientes plásticos o de vidrio limpios, de dimensiones adecuadas para poner el tinte y dentro de este los TCO con TiO_2 , como se muestra en la Figura 3-5. No se debe utilizar recipientes metálicos, ya que pueden reaccionar con los elementos y producir alteraciones en el funcionamiento de la celda. Se debe considerar que la porción de tinte que se ponga debe ser suficiente de tal manera que cubra bien el TCO, por lo que es mejor utilizar recipientes de dimensiones cercanas al TCO. La pigmentación del TiO_2 se da por un proceso de adsorción física de tal manera que se requiere mínimo 12 horas para tener buenos resultados con el Ruthenizer N719. Sin embargo, al utilizar los tintes naturales se observó que este tiempo debía ser mayor, por lo que se consideró trabajar con 24 horas en todos los casos. Se debe tapar bien los recipientes y aislarlos para que no se produzca una mala pigmentación debido a la evaporación del tinte. Así como también, se debe guardar en un lugar oscuro y donde no se vaya a presentar variaciones de temperatura muy bruscas. También se puede utilizar un proceso de agitación para mejorar la pigmentación o reducir el tiempo de espera, sin embargo se prefirió no utilizar agitación. Finalmente después de las 24 horas de pigmentación se saca el TCO y se enjuaga con metanol en el caso del tinte sintético y con agua destilada en el caso de los tintes naturales y se deja secar en el desecador, obteniéndose muestras como las de la Figura 3-6.



Figura 3-6 TiO₂ pigmentado con tinte sintético y tintes naturales.

3.1.6 FORMACIÓN DEL CONTRA-ELECTRODO

El contra-electrodo es otro vidrio conductor [TCO] recubierto con una capa transparente de platino y con una perforación a través de todo el espesor del vidrio. Primero se realiza una perforación de dos milímetros de diámetro a través del TCO, antes de cubrir con la capa de platino. Esta perforación forma un conducto que servirá para inyectar el electrolito líquido al momento de ensamblar la celda. Se utilizó una broca de carburo N°701 de uso odontológico adaptada a un torno, para realizar la perforación respectiva, como se muestra en la Figura 3-7

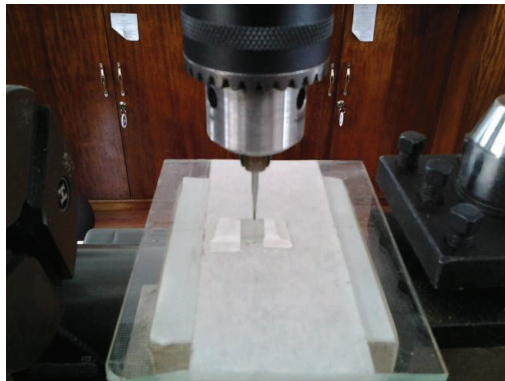


Figura 3-7 Broca de carburo N° 701 de uso odontológico, adaptada a un torno para realizar agujeros a través del vidrio TCO.

Una vez realizada la respectiva perforación y limpieza del TCO con agua destilada y metanol. Se procede a depositar la capa de platino, utilizando el reactivo Platisol T de Solaronix. Se deposita el reactivo que es líquido, con un pincel sobre el lado conductor

del TCO y se sinteriza a 450°C por 10 minutos en completa oscuridad. Se debe tener en cuenta que la sinterización siempre se la realice sin exposición al sol, ya que el reactivo es altamente fotosensible hasta antes de ser sinterizado. Se eleva la temperatura en pasos de 50°C por minuto para evitar esfuerzos térmicos en el TCO y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Para comprobar la reactividad del platino depositado, se coloca una pequeña gota de peróxido de hidrógeno al 3% sobre la deposición sinterizada. La muestra de que la capa de platino tiene actividad catalítica es que el área expuesta al peróxido de hidrógeno burbujea. Finalmente se enjuaga con agua destilada y se deja secar al ambiente, para guardar en un desecador al vacío para evitar contaminación hasta el momento de utilizarlo.

3.1.7 ENSAMBLAJE Y SELLADO DE LA CELDA

Uno de los últimos pasos antes de tener listas las celdas DSSCs, es unir el electrodo y el contra-electrodo en configuración sándwich con algún tipo de material o dispositivo sellante. Se utilizó una resina termoplástica comercial denominada Meltonix. Esta resina se presenta en forma de una lámina delgada transparente de 60 micras de espesor, que se derretirá al alcanzar una temperatura mayor a los 100°C y al enfriarse servirá de pegamento para los electrodos.

El primer paso para el sellado es recortar adecuadamente un cuadrado de Meltonix, de tal manera que en el centro haya una abertura de 6 mm x 6 mm. Seguido, se coloca la máscara de Meltonix sobre el electrodo, de tal forma que el depósito de la capa de 5 mm x 5 mm x 8 um de TiO_2 este libre. El espacio del centro tiene un milímetro de diferencia respecto al TiO_2 ya que al momento de derretirse la resina se expande un poco. Después, se coloca sobre estos dos elementos el contraelectrodo, teniendo en cuenta la misma recomendación anterior, que el Meltonix no tope la capa de TiO_2 . Una vez colocado correctamente los elementos en esta configuración sándwich, se debe calentar el contraelectrodo a temperaturas mayores a 100°C de tal manera que se afecte lo menos posible al TiO_2 tinturado. Se ensayó algunas maneras para derretir el Meltonix y sellar la celda, pero finalmente se utilizó una plancha común de ropa como dispositivo para calentar y aplicar presión sobre los TCOs, en una sola acción.

El cuadrado de 60 micras de altura que deja la resina entre los dos electrodos, es el volumen que se tendrá para el electrolito líquido. Por tal motivo, al proceso de sellado se le debe poner especial atención, ya que si hay espacios sin sellar entre los dos

electrodos, el electrolito escapará con facilidad y la celda no funcionará. Por esta razón además de la temperatura, se debe ejercer un cierto grado de presión mientras se calienta el Meltonix, para que no se cree estos espacios sin sellar. En la Figura 3-8 se aprecia un esquema en el que se muestra el lugar en el que se encuentra el Meltonix en la estructura de la celda.

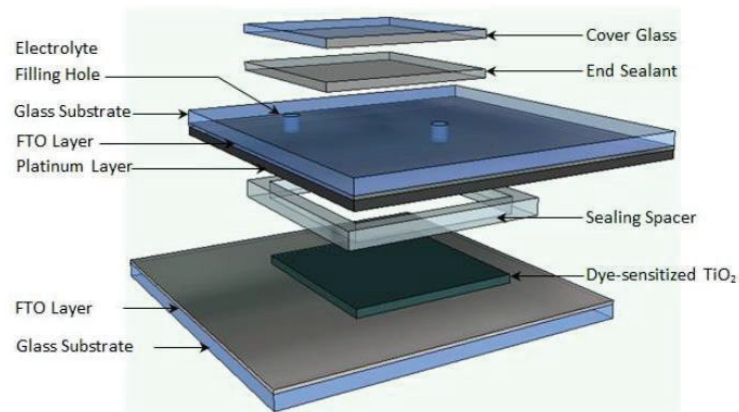


Figura 3-8 Esquema de la estructura de la DSSC elaborada en el laboratorio, se subraya el lugar donde se encuentra la resina selladora Meltonix.



Figura 3-9 Plancha de ropa utilizada como dispositivo para sellar las celdas DSSCs

El uso de la plancha como dispositivo para sellar las celdas, representó una innovación muy valiosa, ya que antes con otro tipo de elementos, este proceso era bastante ineficiente. Una de las ideas más representativas de este implemento, es que se verifica la utilidad de los conceptos físicos en una aplicación tecnológica sencilla. El concepto que

se empleó, es el de centro de gravedad⁴ de un cuerpo y sus propiedades. Se determinó el punto por donde pasa el eje del centro de gravedad de la plancha y se colocó en este punto los electrodos a sellarse. Esto provoca que todo el peso de la plancha se ejerza sobre un área pequeña, consiguiendo así tener una alta presión con bastante uniformidad a la vez que se tiene temperaturas mayores a 100°C. Se dibujó y fijo un esquema en la mesa de trabajo para colocar los electrodos con la resina justo en el punto antes calculado, como se observa en la Figura 3-9. Se colocó los electrodos con el Meltonix en dicho punto en la configuración tipo sandwich antes descrita y con la plancha ya precalentada a más de 100°C se colocó sobre los electrodos por 40 segundos. Se obtuvo un sellado nítido que no presenta burbujas de aire ni espacios sin sellar y con un tiempo de afectación a la capa de TiO₂ mínima.



Figura 3-10 Plancha colocada sobre electrodos que se ubican en el eje del centro de gravedad, permitiendo tener un buen sellado de las celdas.

3.1.8 CARGA DEL ELECTROLITO Y SELLADO FINAL

Una vez que la celda está bien sellada y se ha enfriado, se debe introducir el electrolito líquido por la perforación realizada en el contra electrodo. Para tal objetivo, se utiliza una jeringa plástica adaptada con una ventosa de caucho en la parte inferior. La ventosa permite crear vacío al momento de succionar para que luego, por diferencia de presiones, ingrese el electrolito fácilmente, como se muestra en la Figura 3-11. Se debe tomar en cuenta que el líquido ocupe todo el espacio disponible, tratando de que no queden

⁴ El centro de gravedad de un cuerpo es el punto respecto al cual las fuerzas que la gravedad ejerce sobre los diferentes puntos materiales que constituyen el cuerpo producen un momento resultante nulo. La resultante de todas las fuerzas gravitatorias que actúan sobre las partículas que constituyen un cuerpo pueden reemplazarse por una fuerza única, Mg, esto es, el propio peso del cuerpo, aplicada en el centro de gravedad del cuerpo.

burbujas de aire. Cuando ya se ha cargado el electrolito, se debe absorber cuidadosamente, con un cilindro de papel, el electrolito que queda en el conducto del TCO. El motivo de tal procedimiento, es que si se queda electrolito en el conducto, al momento de realizar el sellado final, el electrolito subirá por capilaridad por el mismo y se escapará lo depositado.



Figura 3-11 Jeringa con ventosa de caucho en la parte inferior que permite el ingreso de electrolito líquido en la celda solar.

Finalmente, se debe sellar el agujero por donde se depositó el electrolito. Para tal tarea, por una parte se recorta cuadrados de 4 x 4 mm de vidrio cubre objeto. Y por otra parte, se utiliza los cuadrados restantes de Meltonix, recortados para el primer sellado. Se coloca cuidadosamente el Meltonix sobre el agujero del conducto del contra-electrodo y sobre este se coloca el pedazo de vidrio de cubre objeto. Una vez correctamente dispuestos se coloca un caudín adicionado una base metálica plana a 100°C por 10 segundos sobre el cubre objetos. Se verifica que se haya producido un buen sellado y que el electrolito no haya escapado. Si esto se cumplió, finalmente se tiene celdas solares sensibilizadas por pigmento, listas para comprobar su funcionamiento, como se muestra en la Figura 3-12.

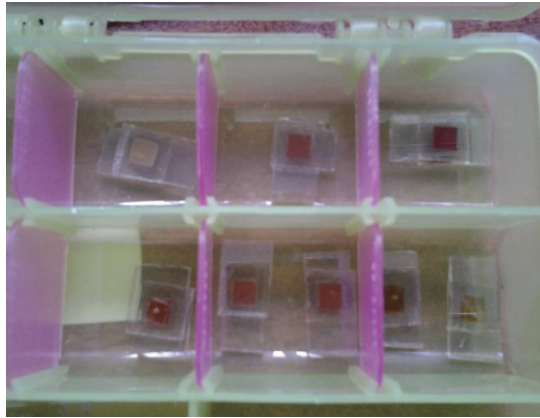


Figura 3-12 Celdas solares sensibilizadas por pigmentos, ensambladas en el laboratorio de Películas delgadas de la EPN.

3.2 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA DSSC

En el presente trabajo se caracterizó tres aspectos de las DSSC's. Primero, se realizó la caracterización morfológica del TiO_2 sinterizado sobre los TCOs, mediante microscopía óptica, microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Luego, se caracterizó las propiedades ópticas, midiendo la absorción tanto del tinte sintético como del natural. También se midió el comportamiento de los tintes una vez absorbidos sobre TiO_2 . Finalmente, se llegó a la caracterización eléctrica de las celdas ya ensambladas, mediante el uso de un simulador solar y un sistema de medición de corriente-voltaje de alta precisión. A continuación se describen, tanto los equipos como la metodología utilizada en cada caso.

3.2.1 MICROSCOPIO ÓPTICO

El microscopio óptico está constituido por un juego de lentes y espejo, sistema de iluminación y sistemas mecánicos, que permiten ampliar o aumentar las imágenes de objetos. El microscopio moderno cuenta con un conjunto de lentes y una gran capacidad de amplificación que depende tanto del objetivo como del ocular. La nitidez de las imágenes dependerá de algunos factores como el tipo de muestra, iluminación y lentes, entre otras. Por otra parte, actualmente estos equipos tienen adaptado una cámara digital que permite registrar la imagen ampliada y trasladarla a un programa de computadora.

Se obtuvo imágenes de las capas de TiO_2 sinterizadas sobre vidrio, utilizando un microscopio óptico binocular Best Scope con aditamento de cámara digital, amplificación 500x, lente el objetivo 50x, lente ocular de 10x.

3.2.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido, SEM [del acrónimo del inglés *Scanning Electron Microscope*], es un equipo que forma imágenes utilizando un haz de electrones en lugar de un haz de luz. En el SEM se emite electrones a través de un cátodo de tungsteno, para barrer con ellos la superficie de la muestra a caracterizar. Antes de llegar los electrones a la muestra, estos pasan por una serie de lentes electromagnéticas que producen una concentración del haz, hasta el punto de tenerlo casi puntual. El haz electrónico con estas últimas características, interacciona con la superficie de la muestra produciendo electrones secundarios. Estos electrones secundarios, son captados por un multiplicador de electrones que producirá una corriente más intensa de electrones secundarios. Finalmente, estos electrones secundarios, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos [ORC], sobre cuya pantalla se producirá la imagen de la muestra. De esta manera se obtienen imágenes con resoluciones nanométricas en dos y hasta tres dimensiones. En la Figura 3-13 se muestra un esquema de la estructura de un SEM [55, 56].

Se tomó micrografías de las capas de TiO_2 con un microscopio electrónico de barrido Aspek Psem eXpresTM. Se obtuvo imágenes a una resolución de 254 X para muestras sobre TCO de 1, 2, 3, 4 y 5 capas de TiO_2 . Los datos se exportan como archivos de imagen para ser utilizados.

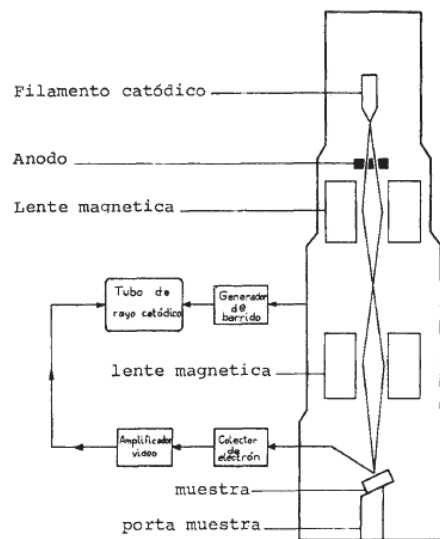


Figura 3-13 Componentes del microscopio de barrido electrónico.

3.2.3 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

El microscopio de fuerza atómica o AFM (del acrónimo del inglés Atomic Force Microscopy), es una técnica de formación de imágenes de la topografía de una superficie, mediante el uso de fuerzas de atracción y repulsión entre los átomos de una punta y una muestra. Para determinar la fuerza o energía potencial entre la punta y la muestra, se utiliza un voladizo o cantiléver. Cuando una punta está cerca de una muestra, experimenta una fuerza que cambia de atracción a repulsión conforme la punta se acerca a la muestra. La deflexión del voladizo o cantiléver debido a estos procesos se detectará con una precisión de escala nanométrica. Los valores detectados serán proporcionales a la fuerza interactiva entre la punta y la muestra que se estimará mediante la ley de Hooke. En la Figura 3-14 se muestra un esquema de la estructura de un AFM [56, 57].

Los voladizos actualmente están hechos de Si, SiO₂ o Si₃N₄. Mientras que los métodos para detectar el movimiento del voladizo pueden ser: medición de la corriente de tunelización, la técnica de deflexión óptica, fibra de interferometría y métodos piezoresistivos. Con AFM, se puede medir la fuerza entre los átomos en la punta y la muestra que se encuentra tan cerca como 0,1 a 100 nm, por lo que se puede llegar a tener una resolución de la topografía de la muestra hasta escalas atómicas. Siendo así una herramienta muy útil para la caracterización de la topografía y morfología de superficies a escala manométrica [56].

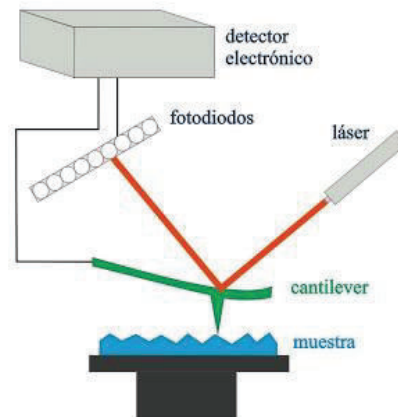


Figura 3-14 Esquema de un microscopio de fuerza atómica (AFM)

La topografía se ocupa de la descripción del conjunto de particularidades geométricas naturales o artificiales que caracterizan a una superficie. Uno de los conceptos que se usan en la topografía para describir las irregularidades es la rugosidad. La rugosidad se describe a menudo como irregularidades muy próximas entre sí. La rugosidad de la superficie depende de la escala de medición, además toma en cuenta factores tales como el tamaño muestra y el intervalo de muestreo [58]. Para las mediciones de rugosidad mediante AFM, se toma en cuenta los siguientes parámetros:

- S_a [media aritmética de las desviaciones del perfil]: es la media aritmética del valor absoluto de las distancias desde la línea al perfil dentro de la longitud de la muestra. S_q : [media de la raíz cuadrada de las desviaciones del perfil]: es el valor medio de la raíz cuadrada de las desviaciones del perfil respecto a la línea media, dentro de la longitud de muestra [58].
- S_y [Máxima altura del perfil]: es un valor extremo, y describe la distancia entre la altura del máximo pico y la profundidad del mayor valle dentro de la longitud de la muestra [58].
- S_p [Altura de diez puntos irregulares]: es el valor medio, del valor absoluto de los cinco picos más altos, más el valor medio del valor absoluto de los cinco valles más profundos [58].

De estos valores el que generalmente se reporta el S_q , cuando las mediciones se han realizado con AFM, y es el que se considerará para el presente estudio.

Se tomó micrográficas de las capas de TiO_2 con un microscopio de fuerza atómica Bruker Dimension Icon, operado en tapping mode, en colaboración con la Universidad de las Fuerzas Armadas [ESPE]. Se obtuvo imágenes para muestras sobre vidrio de 1, 2, y 3 capas de TiO_2 . Se determinó los parámetros S_a , S_q , S_y , S_p en [nm] que permiten determinar la rugosidad. También se estableció el grosor de cada una de las capas depositadas. Para este objetivo se realizó un agujero en las capas con el láser del equipo LIBS [Laser-induced breakdown spectroscopy]. Permitiendo tener un hueco en el material y así determinar el alto de la capa. Se utilizó el equipo Nanosurf Naio AFM, operado en el modo Dynamic Force.

3.2.4 ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS

Un espectrofotómetro se utiliza comúnmente para la medición de la transmitancia, absorbancia o reflectancia de soluciones, sólidos transparentes u opacos y gases. Hay varios tipos de espectrofotómetros, con diversas aplicaciones, en este caso se utilizó un espectrofotómetro Ultravioleta - Visible [UV-VIS]. Este equipo tiene la capacidad de proyectar un haz de luz monocromática a través de una muestra y medir la cantidad de luz que es absorbida por dicha muestra. Esto le permite al operador realizar algunas funciones, por ejemplo: dar información sobre la naturaleza de la sustancia en la muestra o indicar indirectamente qué cantidad de la sustancia que nos interesa está presente en la muestra. O simplemente conocer cuáles son las longitudes de onda a las cuales presenta picos de absorción la sustancia medida [59].

Un espectrofotómetro está compuesto principalmente por: una fuente de luz, un monocromador, un detector, un amplificador de señal y el elemento que muestra la lectura. La luz de la lámpara pasa a través de un monocromador y se difracta. La luz difractada se dispersa en sus componentes monocromáticas que pasan a través de una rendija a la salida del monocromador. Estos haces de luz monocromáticos se transmiten a través de la muestra blanco y de ensayo. Un detector registra las medidas respectivas de acuerdo a lo que se necesita medir, transmitancia, absorbancia o reflectancia relativa al blanco medido [59]. En la Figura 3-15 se muestra un esquema de la estructura de un espectrofotómetro.

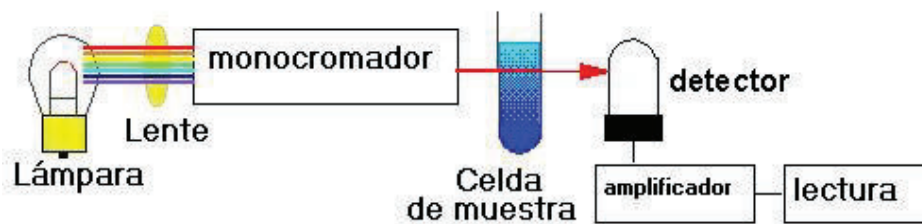


Figura 3-15 Esquema de la estructura principal de un espectrofotómetro

Los espectros de absorción para los tintes fueron tomados en un espectrofotómetro JASCO V-630 de doble rendija, para longitudes de onda desde 400 hasta 900 [nm]. Se utilizó para las mediciones una celda de cuarzo Q-4 de 1cm x 1 cm. Se colocó etanol en la rejilla blanco y en la rejilla muestra los ocho tintes de extractos de plantas, además del tinte de rutenio. Se calibró el equipo considerando una línea base de aire, con una velocidad de escaneo de 200 nm por minuto y corrección automática respecto a la línea base. Finalmente, se realizó tres repeticiones de las medidas por muestra, presentando siempre reproducibilidad de las respuestas.

Por otra parte, se realizó las mediciones de los espectros de absorción de los pigmentos una vez adsorbidos sobre TiO_2 . Para este objetivo, se cortó vidrios porta objeto para microscopía óptica N° 1 [0.13 a 0.16 mm de espesor] de 3.5 x 1.2 cm. Se depositó TiO_2 sobre estas láminas cubriendo casi totalmente el área, dejando una pequeña porción libre para manipular con facilidad la muestra. Se pigmentó cada muestra con los diferentes tintes por 24 horas en agitación y se dejó secar al ambiente, obteniéndose láminas como se observa en la Figura 3-16. Finalmente se calibra el espectrofotómetro bajo las mismas condiciones antes descritas para el caso de absorción en líquido. Se realiza las mediciones de absorción tomando como blanco TiO_2 sin pigmentar.



Figura 3-16 Muestras de TiO_2 pigmentadas con diferentes tintes, utilizadas para obtener espectros de absorción.

3.2.5 SIMULADOR SOLAR

El simulador solar es un dispositivo que suministra iluminación muy próxima a la luz natural del sol. Los simuladores solares proporcionan un espectro de banda ancha desde el UV al IR-cercano de tipo repetible y controlable. Esto permite caracterizar diferentes dispositivos bajo condiciones controlables y reproducibles de laboratorio. Las normas IEC 60904-9 y ASTM E927-10 edición 2, son especificaciones puntuales para simuladores solares utilizados para la caracterización fotovoltaica. Estas normas indican que el mínimo estándar corresponde a un simulador solar de un 1 sol, esto equivale a una densidad de potencia de 1000 W / m^2 [60].

Para realizar la caracterización, se implementó un simulador solar en base a la normativa antes mencionada. El objetivo de esto es que la caracterización de las DSSCs siempre sea de manera reproducible y repetible⁵. Se tomó como base dos artículos científicos [60, 61], en el primero se explica cómo construir un simulador solar reciclando lentes de un proyector de slides. En el segundo se describe la reproducción del espectro solar con un arreglo de luces LEDs. En nuestro caso, se utiliza una integración de los dos métodos. Se logró obtener el espectro solar con una densidad de potencia $1000 \text{ [W/m}^2]$. En la Figura 3-17 se muestra el simulador solar implementado.

⁵ El desarrollo de esta parte del proyecto se lo hizo en colaboración con Tamayo Soledad de la Universidad Politécnica Salesiana [].

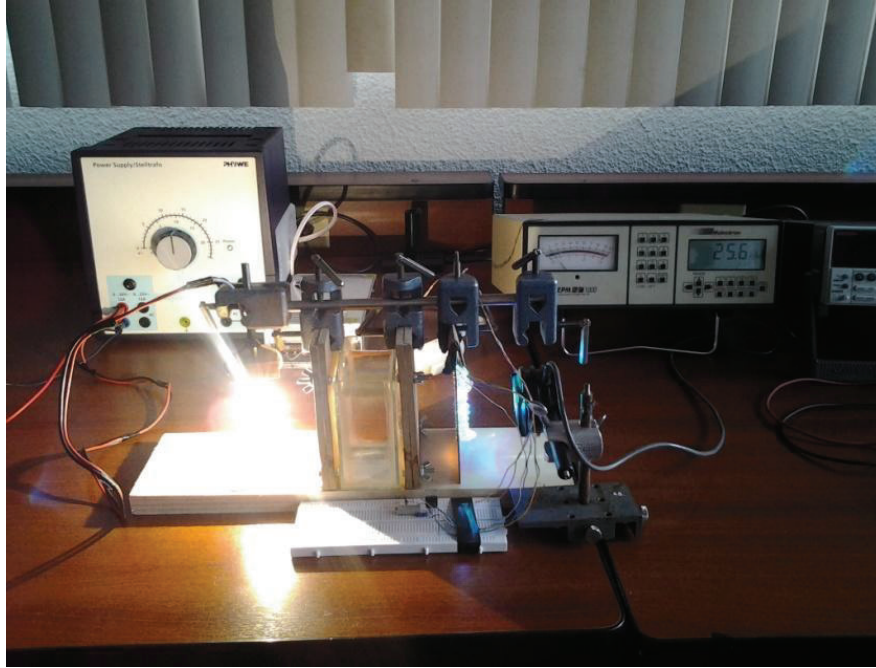


Figura 3-17 Simulador solar implementado en el laboratorio de películas finas de la EPN, para la caracterización de celdas solares.

Se utilizó lentes de un proyector de slides y un retroproyector en desuso. Se probó diferentes configuraciones en el arreglo de lentes y fuentes de luz. Es decir, se valoró los resultados a diferentes distancias, tanto entre lentes como fuentes de luz, hasta conseguir una buena homogeneidad en el lugar donde se desea medir el espectro. Se utilizó una columna de agua para absorber el exceso de la porción del espectro infrarrojo de la luz halógena, cómo se observa en la Figura 3-18. Así como a su vez, con este detalle se simuló el efecto del vapor de agua presente en la atmósfera, tal como se sugiere en la referencia [60].

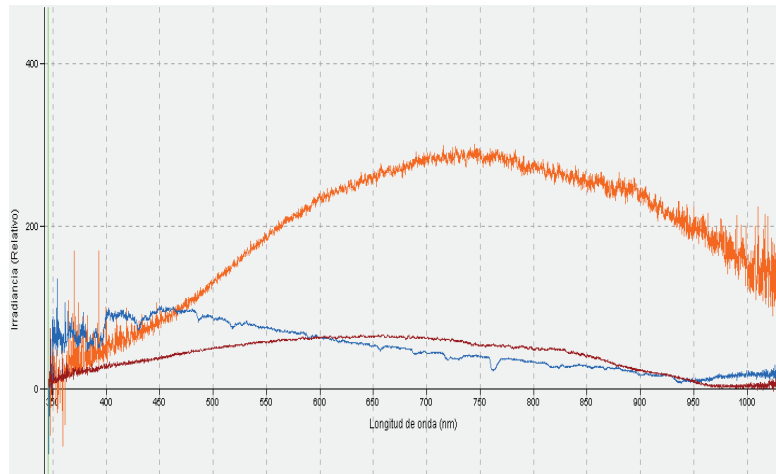


Figura 3-18[a] Espectro del sol en Quito, [b] Espectro de la lámpara halógena sin columna de agua, [c] Espectro lámpara halógena con columna de agua

Como se muestra en la Figura 3-18 [c], el espectro de la luz halógena que atraviesa las lentes y una columna de agua no era suficiente para reproducir de buena manera el espectro de la luz solar. Por lo tanto, para completar esta deficiencia que se encuentra principalmente entre los 400 a 600 nm, se utilizó un arreglo de luces LED's, como se aprecia en la Figura 3-19. La configuración en la que se ponen las luces es circular, se utilizan 12 luces azules, 4 luces moradas, 8 luces verdes, 4 luces anaranjadas, distribuidas de tal manera que haya un aporte constructivo al espectro final de la luz halógena.

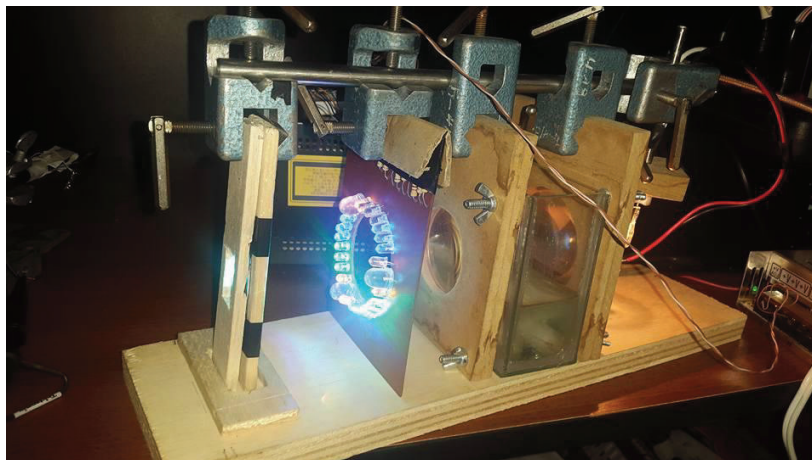


Figura 3-19 Simulador solar, en el que se aprecia el arreglo de luces LED's que permite completar el espectro del sol simulado.

Con el arreglo de luces LED's se consigue completar de mejor manera el espectro de la luz solar, como se muestra en la Figura 3-20. Los espectros mostrados en la Figura 3-20[a] son adquiridos en la latitud y longitud de la ciudad de Quito, alrededor de las 12:00 horas. Los equipos utilizados para las mediciones son: un espectrómetro portátil Oceans Optics USB 4000, en la función irradiancia relativa y un marcador de potencia PM 1000, con el implemento para captación de UV vis hasta infrarrojo. El medidor de potencia marca 1000 W/m^2 tanto para los datos de radiación solar, como para los datos del simulador solar.

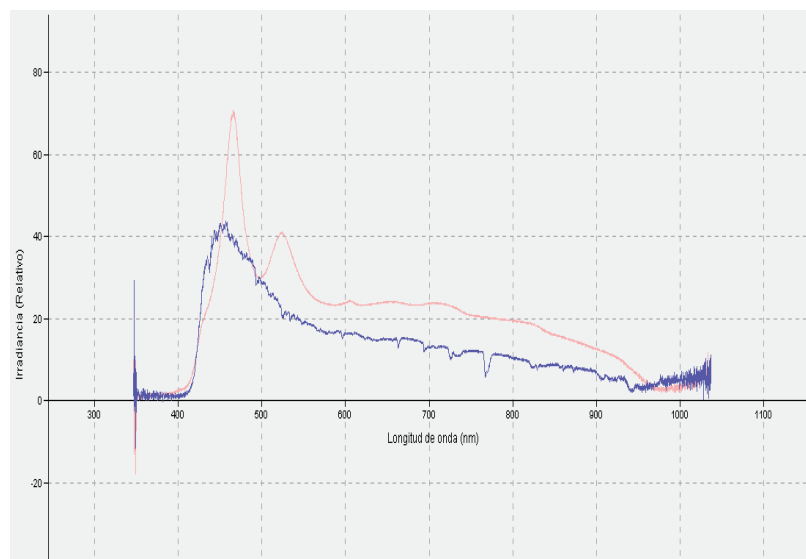


Figura 3-20[a] Espectro del sol en Quito en azul, [b] Espectro del simulador solar en rojo

Entonces, los elementos finales con los que se queda el simulador solar son:

- Una luz halógena de 12 [V] y 55 [W].
- Dos lentes: una biconvexa de 3,4 cm de radio y otro menisco convexo de 4,4 cm de radio separadas por una columna de agua de 5 cm de ancho.
- Un arreglo circular de luces LED's, enfocadas todas sobre un área de 2.5 cm^2 .

Después, se realizó una estructura de madera que permite soportar y coincidir los centros de las lentes, y a su vez, estas estructuras se soportaron en un riel metálica con nueces. Tal disposición de las estructuras permite ajustar y afinar las distancias a las que se ubica los elementos, así como, obtener una estructura fácilmente desmontable y manipulable.

También se midió la estabilidad en el tiempo del simulador solar. Se tomó datos cada 10 minutos, para establecer que variaciones existe en el espectro al paso del tiempo. En la Figura 3-21 se muestra los resultados, determinando que la variabilidad del espectro en el tiempo es pequeña.

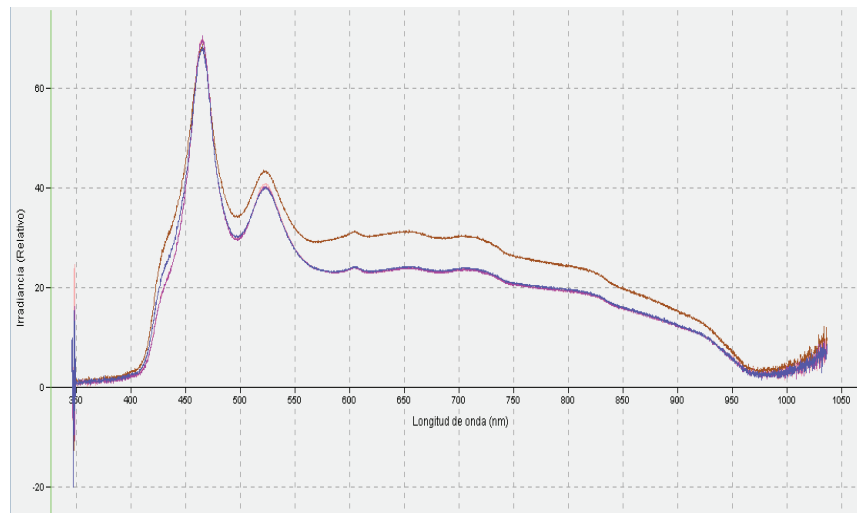


Figura 3-21 Espectros medidos cada 10 minutos, 0 minutos = color marrón, 10 minutos = color rojo, 20 minutos = color morado, 30 minutos = color azul

Y por otra parte, se midió el espectro del simulador en seis puntos diferentes de un mismo plano. Se tomó un área de 2.25 cm^2 correspondiente a cuadrado de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ por lado para verificar la estabilidad espacial del simulador, como se muestra en la Figura 3-22. Finalmente, se determinó que el área efectiva sobre el que se consigue reproducir de mejor manera el espectro del sol con un valor equivalente a 1000 W/m^2 corresponde a 25 mm^2 . Esta área es suficiente para las pruebas ya que es la misma área que se tiene en las muestras para las celdas DSSCs. Por lo que se consideró que se puede utilizar el simulador solar para caracterizar adecuadamente las celdas ensambladas.

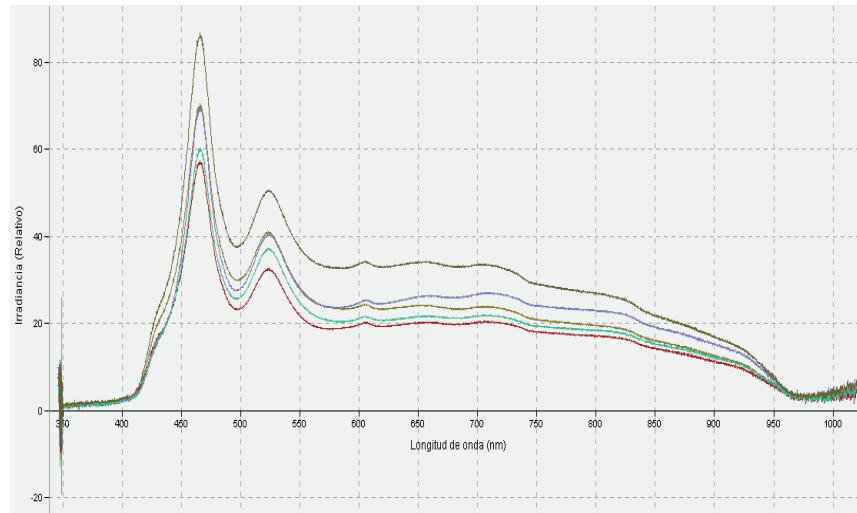


Figura 3-22 Espectros solares simulados medidos en un área de 2.25 cm²

3.2.6 FUENTE KEITHLEY

Son equipos que poseen dos funcionalidades a la vez, ser fuentes y sensores de corriente y voltaje de alta precisión para un mismo circuito. Tiene cuatro canales, dos para medición y dos para la fuente. Como fuente de voltaje trabaja en el rango de 200 mV hasta 200 V, resolución de 5 μ V a 5 mV y precisión de 0.02% del rango. La medición de voltaje tiene una resolución de 1 μ V a 1 mV y una precisión de 0.012% para cada canal. Como fuente de corriente trabaja en el rango de 1 μ A hasta 1 A, resolución de 50 pA a 50 μ A y una precisión de 0.029% del rango para cada canal [62].

3.2.7 OBTENCIÓN DE CURVAS CARACTERÍSTICAS DE CELDAS SOLARES

Para medir la curva característica de una celda solar [SC] es necesario usar una carga eléctrica. Para módulos fotovoltaicos de alta potencia, se utilizan capacitores o transistores de potencia. Para módulos y arreglos fotovoltaicos pequeños, se usa una resistencia variable. La corriente nominal de la resistencia debe ser mayor que la corriente de corto circuito [I_{sc}] del módulo fotovoltaico. Como regla general, la resistencia mínima y la resistencia máxima requeridas para operar a escala completa de la curva I-V se calculan de la siguiente manera:

$$R_{min} = V_{oc}/4I_{sc}$$

$$R_{max} = 4V_{oc}/I_{sc}$$

Un procedimiento no tan difundido para medir la curva I-V utiliza una resistencia de carga variable. Se aumenta la resistencia de la carga de 0 a infinito y se mide la corriente y el voltaje de la carga cuando la celda solar esta iluminada. La corriente de corto circuito [I_{sc}] se mide cuando la resistencia es de cero ohmios [voltaje = 0]. El voltaje de circuito abierto [V_{oc}] se mide cuando la resistencia tiende a infinito [corriente = 0]. Sin embargo, desde un punto de vista práctico este método no es utilizado ya que se tiene problemas con la variación automática y controlada del valor de la resistencia de carga [22].

En el presente trabajo se utilizó un método alternativo de medida basado en el uso de una fuente de voltaje que permite medir de manera más exacta la curva corriente – voltaje. Una fuente de voltaje variable es conectada a la celda solar y se mide el paso de la corriente a través de la celda, mientras esta es iluminada. La celda solar limita el paso de la corriente en función de la cantidad de portadores de carga que hayan sido generados por la luz incidente. De manera que se imita la función de la resistencia en el método de medida anterior, la cual es limitar el paso de corriente eléctrica a través de la celda en un voltaje dado. Para este propósito se conectó la fuente Keithley a un computador a través del puerto GPIB. Mediante un programa computacional elaborado en C, se controla remotamente los intervalos de voltaje variable, la velocidad de variación de voltaje, la dirección de variación de voltaje, además que permite adquirir los valores de corriente que atraviesan la celda solar.

Los datos son analizados por otro programa computacional desarrollado en LabView que reporta los valores de voltaje de corto circuito, corriente de circuito abierto, factor de llenado, condiciones de máxima eficiencia, eficiencia de conversión energética, resistencia en serie y en paralelo de la celda solar. Los valores de la resistencia en serie y paralelo se calculan mediante una interpolación lineal en los datos de voltaje y corriente recolectados. La resistencia en serie se obtiene interpolando con una línea recta el 7.5% de los datos totales de voltaje, tomados desde cero voltios a la altura de I_{sc} . Y la resistencia en paralelo se obtiene interpolando con una línea recta el 7.5% de los datos totales de corriente, tomados desde cero amperios/cm² a la altura de V_{oc} . El programa calculará el valor de la pendiente en cada caso y se reportará en la interfaz gráfica. Se debe tomar en cuenta que no será el valor absoluto de la resistencia en serie y en paralelo los que se considere para el análisis, sino la proporción que existe entre estos. En la Figura 3-23 se muestra una representación de los cálculos que el programa realiza para R_{serie} y $R_{paralelo}$. En la Figura 3-24 se muestra la interfaz gráfica del programa en LabView.

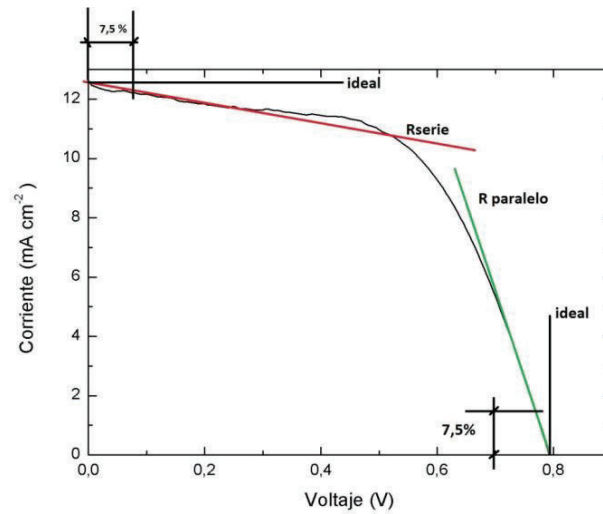


Figura 3-23 Esquema de la medición de las resistencias en serie y paralelo de las DSSCs en la curva I-V

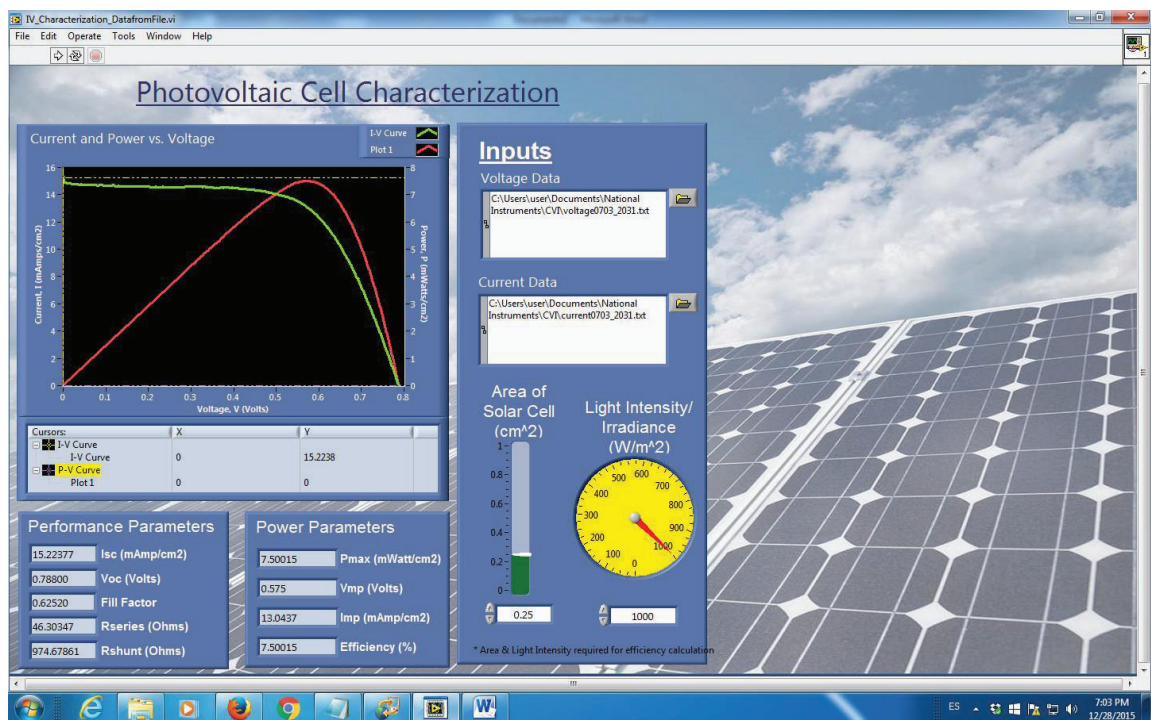


Figura 3-24 Interfaz gráfica del programa desarrollado para adquisición de datos para caracterización de celdas solares

CAPÍTULO 4: RESULTADOS DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

En la Figura 4-1 se presenta las imágenes de las capas de TiO_2 sinterizadas sobre vidrio, obtenidas en un microscopio óptico binocular Best Scope con el objetivo 40x y el ocular 10x. Las imágenes corresponden a la deposición de 1, 2, 3, 4 y 5 capas de TiO_2 , mediante la metodología descrita en la sección 0. Se observa que a medida que aumenta el número de capas, el paso de la luz a través de la muestra es menor debido a que existe más material que absorbe y dispersa la luz incidente, por lo que se presentan más opacas. También se aprecia la formación de ciertas acumulaciones del material que se presentan como granos más oscuros. Finalmente, se distingue que tanto para la imagen de 4 y 5 capas, hay un tipo de fisura sobre una de las partes más oscuras de la deposición. Todo esto permite establecer, que con el microscopio óptico se puede tener una primera aproximación del estado estructural de TiO_2 sinterizado

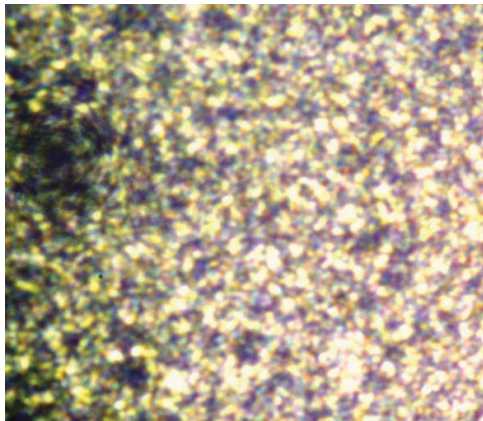


Figura a

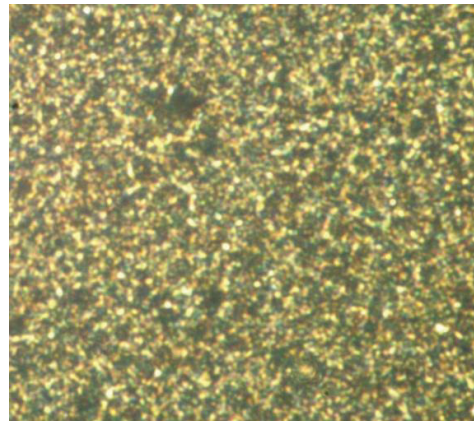


Figura b

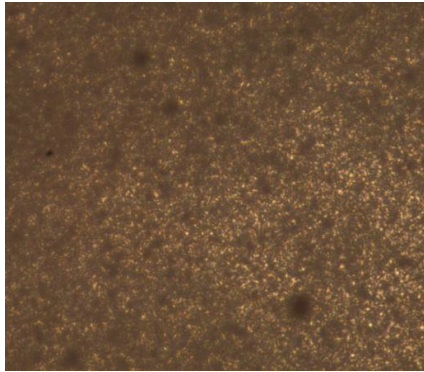


Figura c

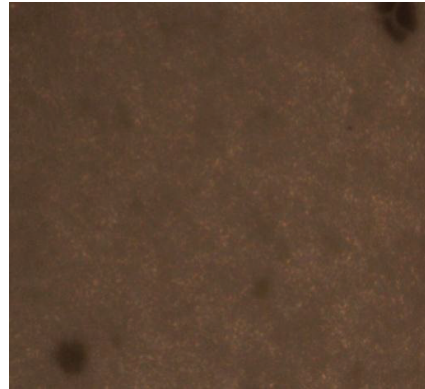


Figura d

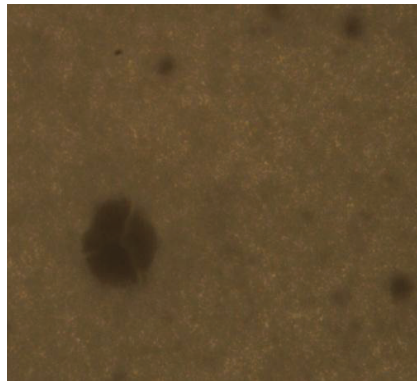


Figura e

Figura 4-1 Imágenes de TiO_2 al microscopio óptico depositados por técnica de serigrafía. a) 1 capa; b) 2 capas; c) 3 capas; d) 4 capa; e) 5capa

4.2 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM)

En la Figura 4-2 se presenta las micrografías de las capas de TiO_2 sinterizadas sobre TCO, obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Aspex Psem eXpres™. Las micrografías se obtuvieron a una amplificación de 254X, lo que permite tener una resolución a escala micrométrica del TiO_2 . Es decir, unas 50 veces mayor amplificación que un microscopio óptico. Se observa en las imágenes, que las muestras correspondientes a una, dos y tres capas de TiO_2 presentan pequeñas fisuras en la superficie, siendo más notables en la muestra de tres capas. Además, estas tres primeras micrografías presentan un color claro y uniforme en el que se distingue la formación de

cierto tipo de acumulaciones de material en forma de granos. A partir de la cuarta capa, se observa que el material depositado presenta una fractura considerable en relación al tamaño de la muestra. También se aprecia que el color de estas micrografías es más oscuro que para los tres primeros casos. Esto corrobora al hecho de que a partir de la cuarta capa hay un cambio muy notable en la superficie depositada. Así como, en estas imágenes, no se distingue bien la presencia de granos. Al parecer las fracturas son lo suficientemente grandes que no permiten distinguir bien otro tipo de estructuras en la superficie. Finalmente, estas evidencias permitieron plantear una discusión acerca de las causas que provocaron este comportamiento en las capas de TiO_2 . Así como considerar estas características al momento de evaluar el rendimiento de las celdas en función del número de capas de TiO_2 .

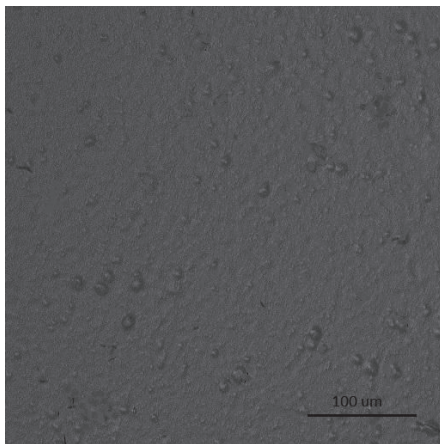


Figura a

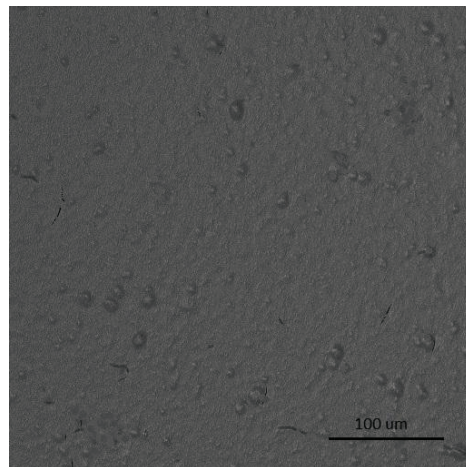


Figura b

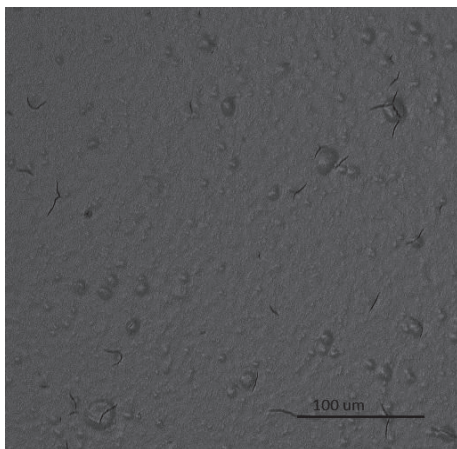


Figura c

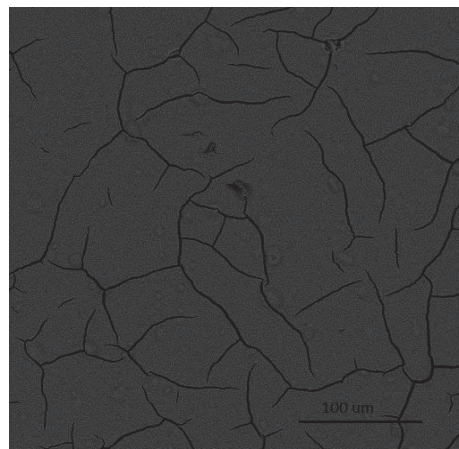


Figura d

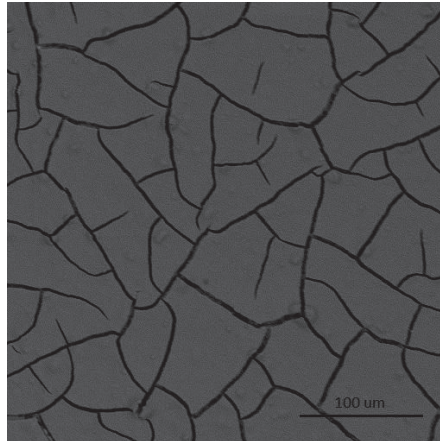


Figura e

Figura 4-2 Micrografías SEM de capas de TiO₂ depositados por técnica de serigrafía a] 1 capa; b] 2 capas; c] 3 capas; d] 4 capas; e] 5 capas

La evaluación de las posibles causas, que provocaron la fractura de la superficie de TiO₂, fue analizada respecto al proceso de elaboración de las capas. Primero se evaluó el protocolo de limpieza, verificando que todos los pasos se realicen correctamente y no se introduzcan contaminantes. Se realizó dos pruebas y se obtuvo los mismos resultados ya descritos.

Luego, se consideró analizar el perfil de elevación de temperatura para la sinterización. Se utilizó un gradiente de 25°C/minuto en la plancha calefactora para que el proceso sea más lento. Pero el resultado final una vez ya sinterizado el material fue el mismo.

Se consideró aumentar las condiciones de calentamiento y enfriamiento del proceso de sinterización en un horno de cámara, marca CARBOLITE. Las condiciones en el horno son totalmente controladas y las rampas de temperatura programadas. Se realizaron tres ensayos con dos perfiles de elevación de temperatura para la sinterización, como se indica en la literatura [44, 63].

Primer perfil de sinterización:

- Secar la capa de TiO_2 depositada a 120°C por 7 minutos, elevando la temperatura en pasos de 30°C por minuto.
- Realizar el mismo procedimiento anterior cada vez que se deposite una capa de TiO_2 hasta llegar al número de capas deseadas.
- Una vez depositadas el número de capas deseadas, elevar la temperatura hasta 450°C en pasos de 50°C por minuto y sinterizar por 30 minutos.
- Dejar enfriar naturalmente hasta llegar a temperatura ambiente, sin destapar la cubierta para evitar gradientes térmicos que puedan afectar la estructura.

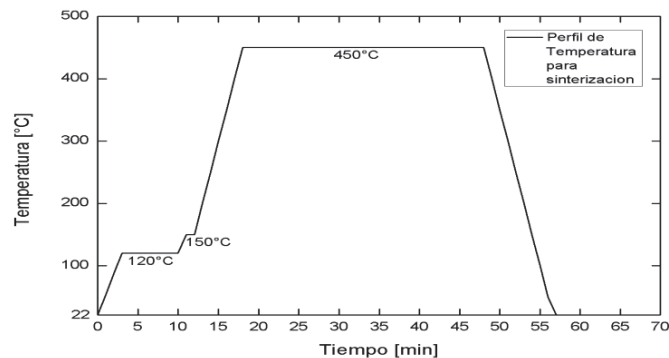


Figura 4-3 Primer perfil de temperatura para sinterización de TiO_2

Segundo perfil de sinterización:

- Secar la capa de TiO_2 depositada a 125°C por 6 minutos, elevando la temperatura en pasos de 25°C por minuto.
- Realizar el mismo procedimiento anterior cada vez que se deposite una capa de TiO_2 hasta llegar el número de capas deseadas.
- Una vez depositadas el número de capas deseadas, elevar la temperatura en pasos de 25°C por minuto con el siguiente perfil de temperaturas:
 - 5 minutos a 325°C
 - 5 minutos a 375°C
 - 15 minutos a 450°C
 - 15 minutos a 500°C
- Dejar enfriar naturalmente hasta llegar a temperatura ambiente, sin destapar la cubierta para evitar gradientes térmicos que puedan afectar la estructura.

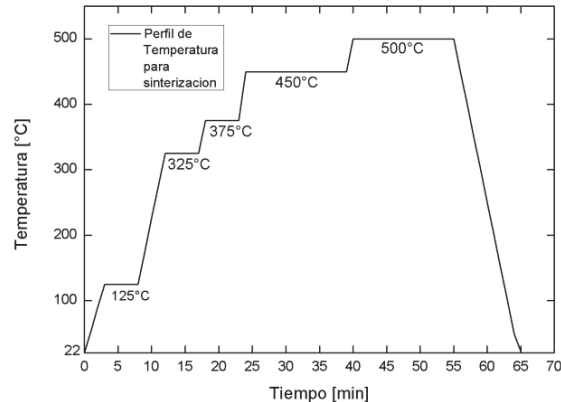


Figura 4-4 Segundo perfil de temperatura para sinterización de TiO₂

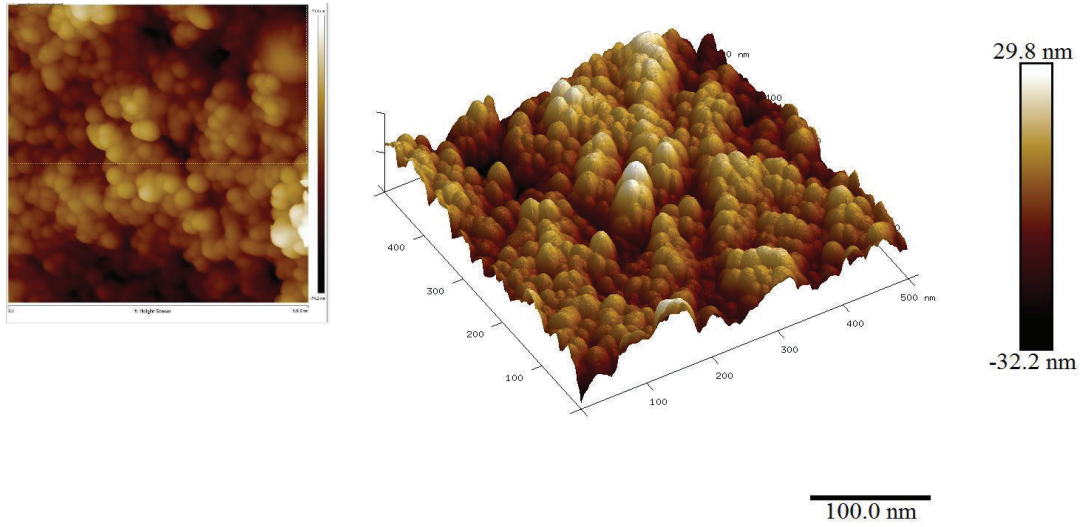
Los resultados obtenidos volvieron a entregar la misma respuesta. A partir de la tercera capa se presente pequeñas fisuras sobre todo en donde se forman cúmulos del material en formas de granos grandes. Para la cuarta capa estas fisuras se vuelven fracturas apreciables. Por lo que se consideró que la fractura del material es un proceso ligado a la formación de cúmulos en la deposición. Estos cúmulos, al momento de la sinterización producen esfuerzos cortantes sobre la superficie del material. Producto de la presencia de estos esfuerzos se da las fracturas en la superficie del TiO₂.

En base a los resultados anteriores, se consideró que se utilizaría solo el primer perfil, ya que no se observó mejoras significativas. Finalmente, se ensambló celdas con muestras de 1 a 5 capas, para analizar el comportamiento de las celdas a pesar de las fracturas.

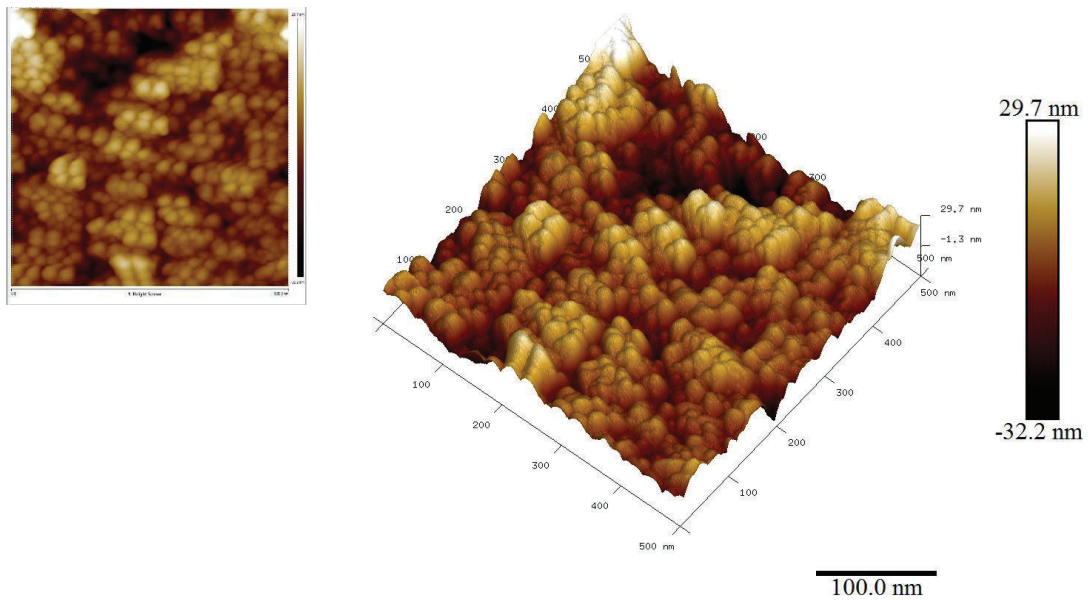
4.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

En la Figura 4-5 se muestra las micrografías y sus respectivas imágenes tridimensionales de las películas de TiO₂ depositadas sobre vidrio, obtenidas con un microscopio de fuerza atómica Bruker Dimension Icon, operado en tapping mode. Las muestras evaluadas fueron las correspondientes a 1,2 y 3 capas de deposición de TiO₂. Mediante estas imágenes se revela las características topográficas que posee la película sinterizada. En primer lugar se aprecia claramente la existencia de estructuras bien formadas de dimensiones nanométricas como era lo esperado. Así como también, se observa claramente la topografía irregular y porosa de la película de TiO₂. Para establecer

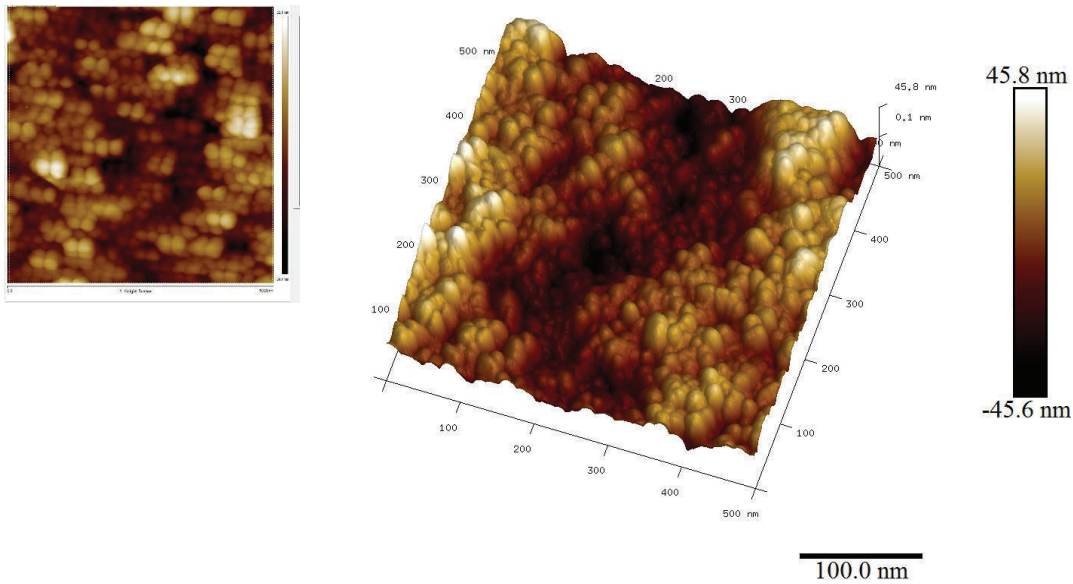
el nivel de irregularidad en la superficie se obtiene el valor de rugosidad en los tres casos. Los valores encontrados se reportan en la Tabla 4.1..



a) 1 capa de TiO₂



b) 2 capas de TiO₂



c) 3 capas de TiO_2

Figura 4-5 Micrograffías e imágenes tridimensionales en AFM de la película de TiO_2 .
a) 1 capa de TiO_2 ; b) 2 capas de TiO_2 ; y c) 3 capas de TiO_2

Se determina que la deposición correspondiente a tres capas tiene el mayor valor de rugosidad de 13.9 nm, seguido el de 2 capas con 12,5 nm y por último 1 capa con 10,5 nm. Estos valores son comparables con los que se reporta en la literatura de 14 nm [64, 65]. También se estimó el valor del grosor para una capa depositada, según la metodología descrita en la sección 3.2.3. Los resultados se reportan en Tabla 4-1. El valor promedio del ancho depositado que se mide para una capa es de 2,9 μm . Por lo tanto se estima que para dos y tres capas el grosor de las capas depositadas son: 5.8 μm y 8.8 μm . Generalmente, se recomienda utilizar capas entre 9 a 12 micras por lo que los valores estimados se encuentran cercanos a los recomendados.

Muestra	Rugosidad [nm]
1 capa	10,5
2 capas	12,5
3 capas	13,9

Tabla 4-1 Valores de Rugosidad dependiendo del número de capas de TiO_2

4.4 FABRICACION DE CELDAS SOLARES CON TINTES NATURALES

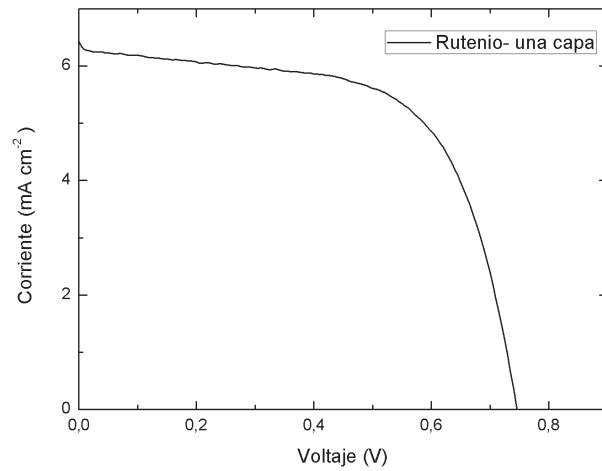
Se ensambla celdas DSSCs, bajo la metodología descrita en la sección 0 utilizando como pigmento el tinte Ruthenizer N719. Se realiza 6 muestras por cada número de capa depositada bajo las mismas condiciones, pero no al mismo tiempo. Se reporta los valores promedio de: densidad de corriente de corto circuito [I_{sc}], Voltaje de circuito abierto [V_{oc}], factor de llenado [FF], Resistencia en serie [R_{serie}], Resistencia en paralelo [R_{paral}], Potencia máxima [P_{max}], Voltaje en el punto de máxima potencia [V_{mp}], Densidad de corriente en el punto de máxima potencia [I_{mp}] y la eficiencia de conversión energética [Efc]. Además, se presenta una gráfica de la curva Corriente- Voltaje [I-V] para cada caso y una breve discusión acerca de los resultados.

Para establecer las comparaciones respectivas y determinar que se está trabajando bajo un estándar aceptable se toma en cuenta las referencias [66]. Los rangos de valores para I_{sc} , V_{oc} , FF y Efc para DSSCs ensambladas con el tinte Ruthenizer N719 y TiO_2 nanoparticulado de pasta opaca, son:

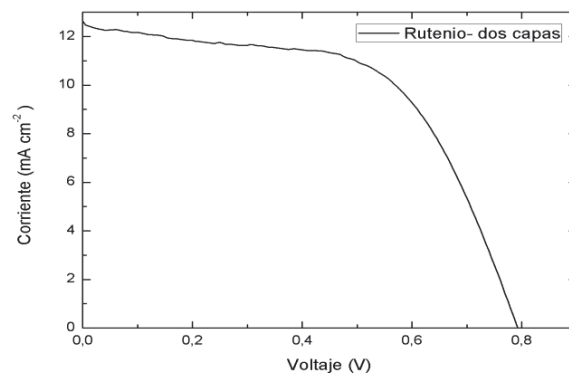
- I_{sc} entre 18 a 20 mA/ cm^2
- V_{oc} entre 744 a 789 mV
- FF máximo de 0.70
- Eficiencia entre 9,4 a 10.5 %

Los valores de R_{serie} y R_{paral} , no están reportados en las referencias utilizadas [66, 67]. Este particular es común en la mayoría de referencias citadas. Sin embargo, se conoce que el valor de R_{serie} debe ser el menor posible y el de R_{paral} lo más grande. Justamente, un desbalance en estos valores se ve reflejado en el valor del factor de llenado. A su vez este valor influye directamente en la eficiencia de la celda. Finalmente, se presenta una gráfica comparativa entre todas las celdas con diferente número de capas de TiO_2 y una discusión acerca de estos resultados.

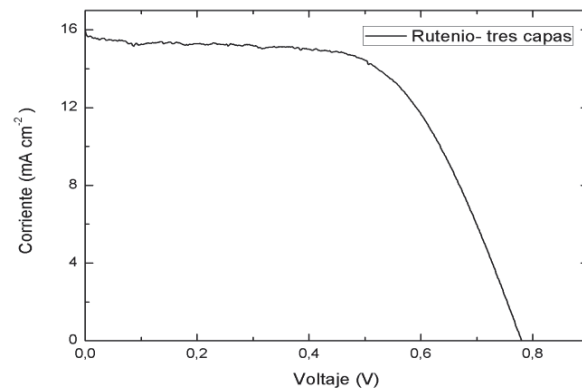
Isc [mA /cm ⁻²]	5,79
Voc [V]	0,75
FF	0,61
Rserie [Ω]	98,61
Rparal[Ω]	5734,54
Pmax [mw/cm ⁻²]	2,71
Vmp [V]	0,56
Imp [mA/cm ⁻²]	4,82
Efc [%]	2,71



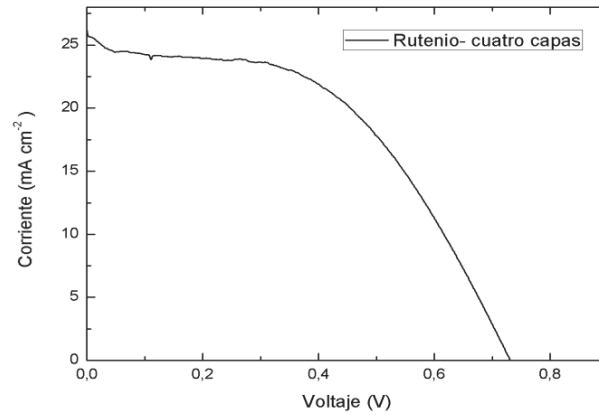
Isc [mA /cm ⁻²]	14,52
Voc [V]	0,76
FF	0,54
Rserie [Ω]	62,52
Rparal[Ω]	544,76
Pmax [mw/cm ⁻²]	5,86
Vmp [V]	0,53
Imp [mA/cm ⁻²]	11,32
Efc [%]	5,86



Isc [mA /cm ⁻²]	19,37
Voc [V]	0,75
FF	0,58
Rserie [Ω]	42,58
Rparal[Ω]	849,85
Pmax [mw/cm ⁻²]	8,39
Vmp [V]	0,53
Imp [mA/cm ⁻²]	16,04
Efc [%]	8,39



Isc [mA /cm ⁻²]	27,59
Voc [V]	0,73
FF	0,46
Rserie [Ω]	43,58
Rparal[Ω]	143,06
Pmax [mw/cm ⁻²]	9,40
Vmp [V]	0,46
Imp [mA/cm ⁻²]	20,52
Efc [%]	9,40



Isc [mA /cm ⁻²]	16,40
Voc [V]	0,74
FF	0,51
Rserie [Ω]	60,32
Rparal[Ω]	383,30
Pmax [mw/cm ⁻²]	6,04
Vmp [V]	0,50
Imp [mA/cm ⁻²]	12,27
Efc [%]	6,04

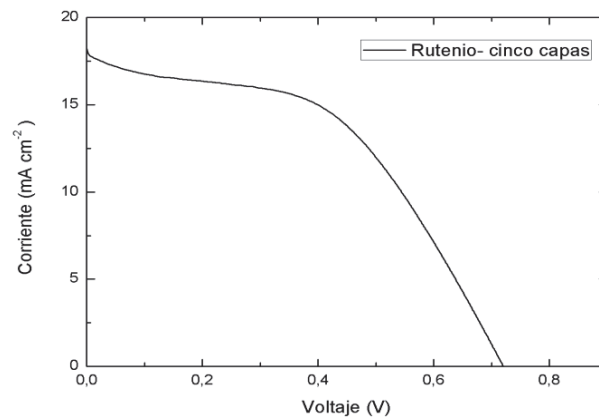


Tabla 4-2 Curvas Corriente – Voltaje para DSSCs. en función de número de capas de TiO₂ depositada. a) 1 capa; b) 2 capas; c) 3 capas; d) 4 capas y e) 5 capas.

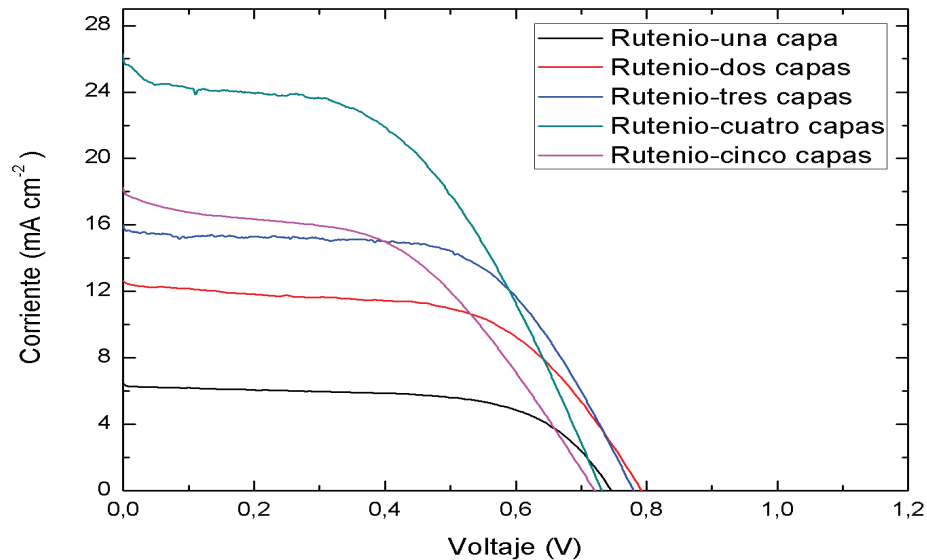


Figura 4-6 Curvas Corriente – Voltaje para DSSCs en función del número de capas de TiO_2

Para la muestra de una capa, las celdas exhiben valores dentro de los estándares tanto de V_{oc} , FF, R_{serie} y R_{paral} . Lo que significa que el desempeño de la celda es bastante bueno comparado con el ideal. Sin embargo el valor de densidad de corriente es bajo, por lo que la eficiencia no supera el 3 %. Para la muestra de dos capas, las celdas presentan valores estándar tanto de V_{oc} y R_{serie} . El valor de R_{paral} se ve afectado en comparación con una capa, ya que ha decrecido. Esto se refleja claramente en un bajo valor de FF. El valor de I_{sc} es más que el doble que para una capa y llega al rango esperado. Pero como ya se mencionó, el pobre valor de FF hace que se tenga una eficiencia que no supera el 6%. Para la muestra de tres capas, las celdas exhiben valores tanto de V_{oc} , R_{serie} , R_{paral} que están en el rango esperado. El FF no llega al estándar y es menor que el de una capa, sin embargo permite tener un buen comportamiento en la celda. El valor de I_{sc} es muy bueno, está casi en el límite superior del estándar de las referencias. Todas estas características hacen que la eficiencia sea mayor a un 8%, cerca del valor estándar para este tipo de celdas. Para la muestra de cuatro capas, las celdas exhiben buenos valores de V_{oc} y R_{serie} . Un valor bastante de alto de I_{sc} , tal que es superior al reportado en las referencias. Sin embargo el valor de la R_{paral} es bajo en comparación con los anteriores casos, lo cual implica un aspecto negativo para la celda. Y el valor del FF es el menor de todos los casos. Sin embargo por el alto valor de I_{sc} , la eficiencia está en valores mayores al 9%. Para la muestra de cinco capas, las celdas exhiben valores aceptables

R_{serie} , R_{paral} y I_{sc} . Sin embargo el valor de Voc es el menor de todos los casos y el de FF el segundo menor. Estas dos condiciones hacen que a pesar de tener valores aceptables de los otros parámetros, la eficiencia no sea mayor al 6%.

Finalmente, se discute cuál de las cinco celdas ensayadas en base al número de capas de TiO_2 , presenta el mejor desempeño como celda DSSC. En la Figura 4-6 se muestra las gráficas I-V de estas celdas. El criterio para evaluar a la mejor celda, no se lo hace solamente en función de la eficiencia que exhiben. Sino en función, de todos los parámetros que caracteriza a la celda, poniendo particular énfasis en el FF, así como en los valores de R_{serie} , R_{paral} . Estos parámetros permiten sobre todo, discutir acerca de los fenómenos que tal vez a nivel molecular se están presentando en cada caso.

Se determinó que la celda con tres capas de TiO_2 , es la que mejor desempeño exhibe como celda solar. Por una parte el valor de I_{sc} se encuentra dentro del rango estándar reportado. Y por otra parte, a pesar de que los valores de FF, Voc, R_{serie} y R_{paral} , no son los mejores individualmente de los cinco casos, en conjunto si lo son. Por ejemplo en el caso de la celda con 4 capas de TiO_2 , la I_{sc} es superior al estándar, así como es la de mayor eficiencia. Sin embargo, el FF es el más pobre de todos, lo cual implica que a pesar del alto valor de I_{sc} , la corriente decaerá rápidamente, siendo esto una característica negativa. Así como también el bajo valor de R_{paral} , indica que el grado de recombinación de carga es bastante alto, lo cual necesariamente significa un mal desempeño de la celda.

Por otra parte, tanto la celda de cuatro capas como la de cinco capas, presentan comportamientos similares. Sobre todo las dos presentan los más bajos valores de FF y Voc. A su vez estos valores se relacionan con sus malos valores de R_{paral} , que son los peores de los cinco casos. El valor de Voc es una función de las características a nivel molecular del TiO_2 y el electrolito. También depende del nivel de transferencia de carga desde el pigmento al TiO_2 y del grado de recombinación de carga. Por lo que si no se ha cambiado en ninguno de los casos ni de tipo de TiO_2 , ni electrolito ni de pigmento, el valor de Voc debería ser constante en los cinco casos. Entonces esto permite afirmar que el fenómeno de recombinación de carga es bastante alto en estas celdas. Entonces, tomando en cuenta los resultados del SEM (visualización de fracturas en las capas TiO_2), se puede atribuir a este factor el fenómeno del alto grado de recombinación de carga que exhiben estos dos casos de celdas.

Otro punto que discutir, es acerca de la celda de una capa. Esta celda exhibe el mejor valor de FF, así como de R_{serie} y R_{paral} . Lo cual podría permitiría presumir que es la

celda de mejor desempeño, sin embargo, la I_{sc} y el V_{oc} no son tan buenos. Una forma de justificar estas características es considerar que con una sola capa de TiO_2 , hay poca inyección de carga al TiO_2 , debido a la poca disponibilidad de moléculas pigmento y TiO_2 mismo. Sin embargo la resistencia al transporte de carga a través de la capa es poca por eso R_{serie} es bajo y los fenómenos de recombinación de carga también son bajos dado el alto R_{paral} . Por lo que está celda sería la que más se asemeja a la ideal, pero su desempeño se superó con la de dos y tres capas.

Finalmente la celda de dos capas presenta valores bastante similares al de tres capas. Es decir, el comportamiento de las celdas de dos celdas es muy bueno a pesar de no ser el ideal. En este caso se sacrifica las características ideales por aumentar la cantidad de corriente así como la de voltaje. Sin embargo, dado que con tres capas la corriente I_{sc} se encuentra dentro del rango que se reporta en la referencia, se considera que es esta es la de mejores características. Y es la celda que se escoge como línea base tanto para las pruebas con tintes naturales así como para términos de comparación.

4.5 CELDAS ENSAMBLADAS CON PIGMENTOS NATURALES

4.5.1 OBTENCIÓN DE LOS PIGMENTOS

Los pigmentos fueron obtenidos de ocho plantas diferentes que crecen en el Ecuador, que constan en la Tabla 4-3. El proceso de extracción fue bajo la metodología de rotaevaporación, filtrado y precipitación. Obteniéndose tinturas frescas de pigmentos a las cuales se los almacenó a $4^{\circ}C$ y en oscuridad para evitar la degradación de los mismos. Más tarde, los pigmentos que presentaron el mejor potencial para este tipo de tecnología (flor de Jamaica y Mortiño) fueron extraídos no solo en etanol, sino en diferentes solventes, como se muestra en el esquema de la Figura 4-7. Toda la implementación de este proceso se lo realizo en colaboración con el Doctor Ramírez Javier, profesor de la Universidad Particular Técnica de Loja.

Achiote (*Bixa Orellana*)



Ataco (*Amaranthus quitensis*)



Berenjena (*Solanum melongena*)



Flor de Jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*)



Mora de Castilla (*Rubus glaucus*)



Mortiño (*Vaccinium floribundum*)



Rábano (*Raphanus sativus*)



Tomate de árbol [*Solanum betaceum*]



Tabla 4-3 Nombres de las plantas que se obtuvieron los tintes naturales

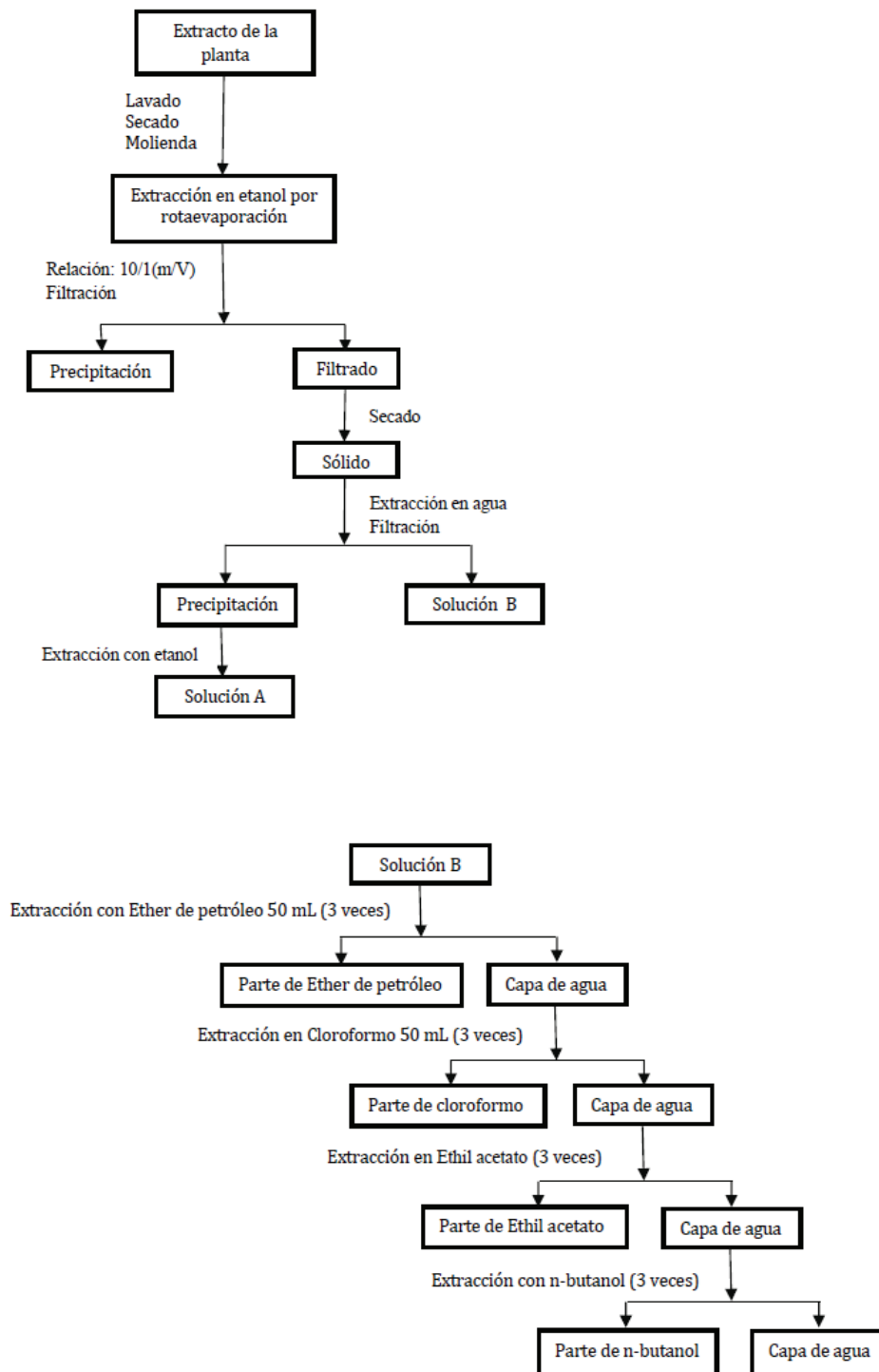


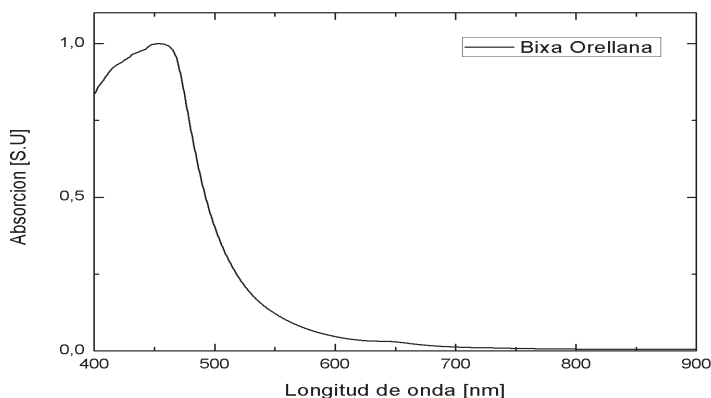
Figura 4-7 Representación esquemática del proceso de extracción y purificación para obtener los pigmentos naturales de extractos de plantas que crecen en el Ecuador [63].

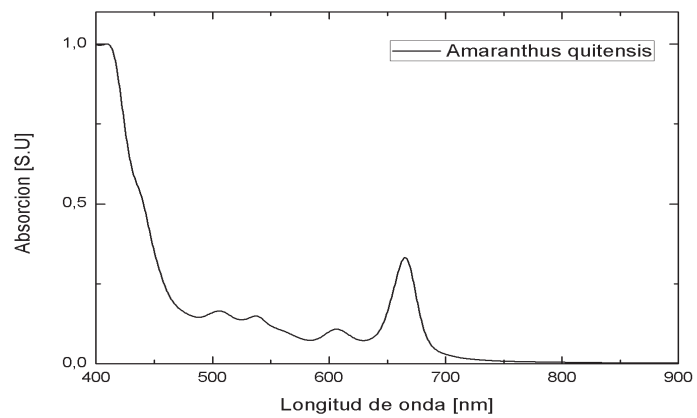
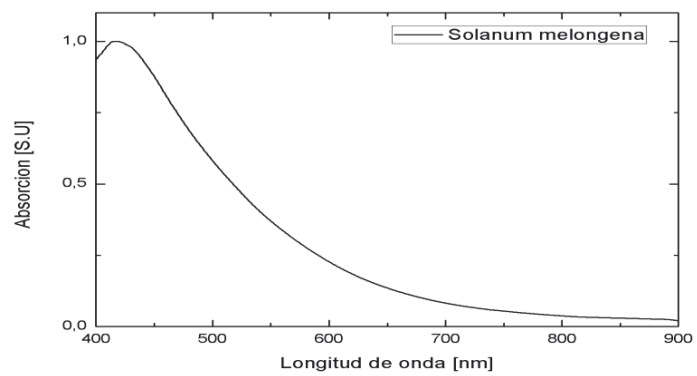
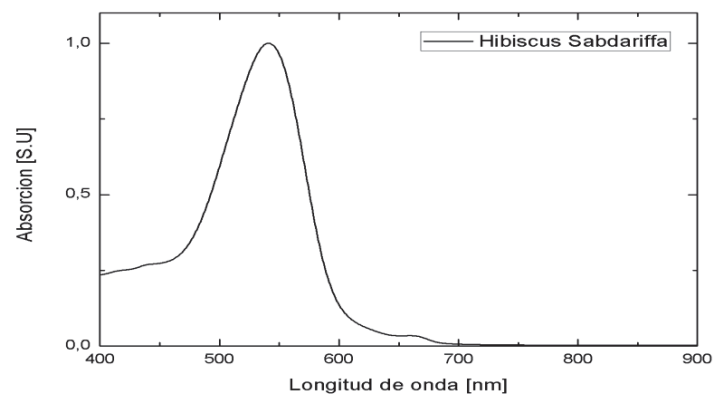
4.5.2 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE PIGMENTOS EN SOLVENTE

Los espectros de absorción de los 8 tintes naturales más el tinte sintético se muestra en las figuras de la Tabla 4-4. Los espectros fueron adquiridos bajo la metodología descrita en la sección 3.2.4. El objetivo es determinar la longitud de onda para los máximos de absorción de cada tinte. Se utiliza una vez más las características reportadas en la literatura para el tinte sintético, como parámetro de evaluación para considerar que los resultados son fiables. Para el tinte Ruthenizer N719, se reporta que su máximo de absorción se encuentra en 535 nm, utilizando como blanco metanol [66]. En el presente trabajo se obtiene un máximo a 521.5 nm, (Ver Tabla 4-5), se puede considerar que es un valor aceptable tomando en cuenta que no se utilizó como blanco metanol sino etanol.

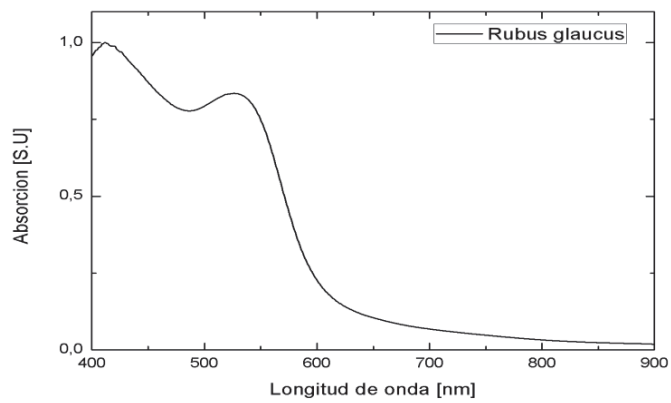
En la Tabla 4-5 se reporta las longitudes de onda (λ_{max}), para los máximos de absorción de cada pigmento. Se determina que sólo para cuatro de los ocho tintes naturales los valores de λ_{max} son cercanos al del Ru N719. Por otra parte, los espectros permiten mencionar que existe una diferencia entre las características de absorción entre los tintes obtenidos de flores respecto a los obtenidos de frutos. De los ocho casos solo el perteneciente a *Hibiscus Sabdariffa*, corresponde a una flor (flor de Jamaica). Este espectro es bastante definido con un ancho pequeño en comparación con los otros correspondientes a frutos. Este particular también ha sido reportado en otras investigaciones como [65] . Por último en la Figura 4-8 se presenta en una misma imagen los espectros de los cuatro pigmentos que poseen máximos de absorción cercanos al del Ru. Estos resultados indican que desde el punto de vista de las propiedades ópticas, los tintes naturales presentan propiedades similares al sintético.

Achiote

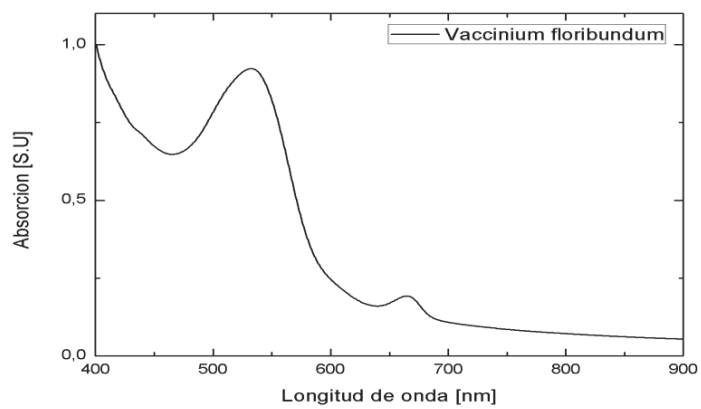


Ataco**Berenjena****Flor de Jamaica**

Mora de Castilla

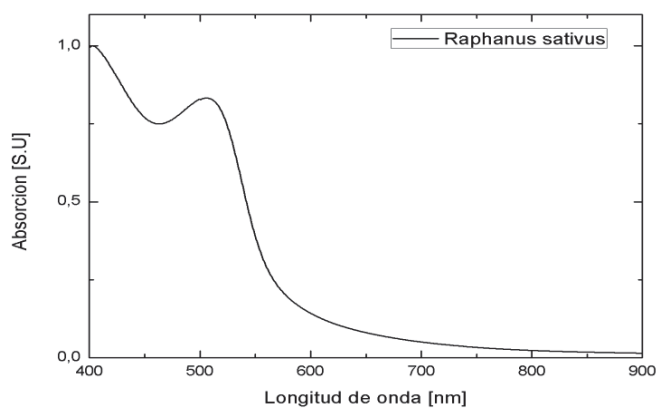


Mortiño

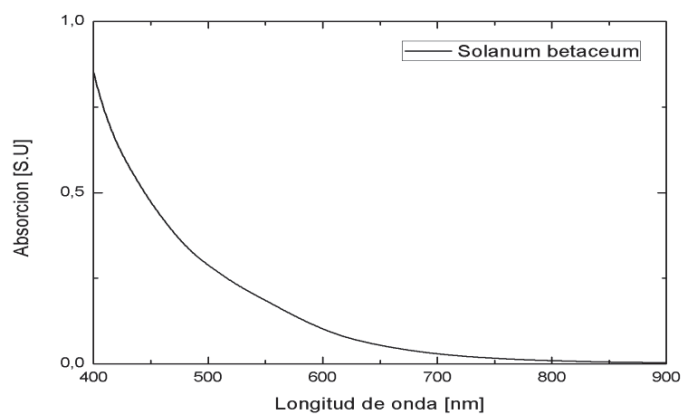


i

Rábano



Tomate de árbol



Rutenio

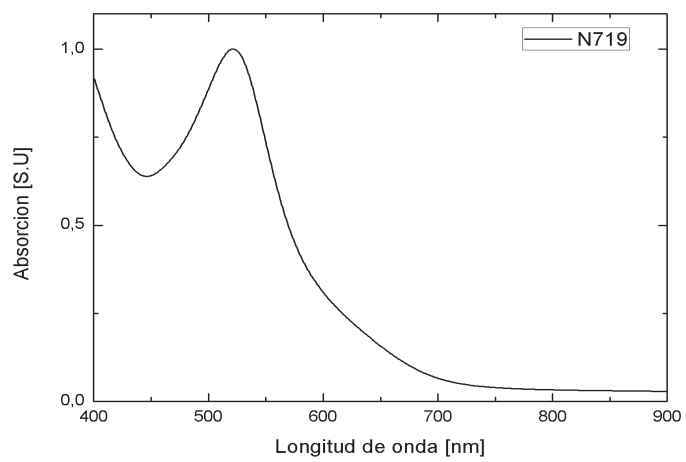


Tabla 4-4 Espectros de absorción de tintes naturales

Pigmento	Longitud de onda para el máximo de absorción[nm]
Bixa Orellana	454.5
Solanum melongena	413
Rubus glaucus	525
Amaranthus quitensis	665
Hibiscus Sabdariffa	541
Vaccinium floribundum	532.5
Raphanus sativus	504,5
N719	521.5

Tabla 4-5 Longitud de onda para el máximo de absorción de tintes

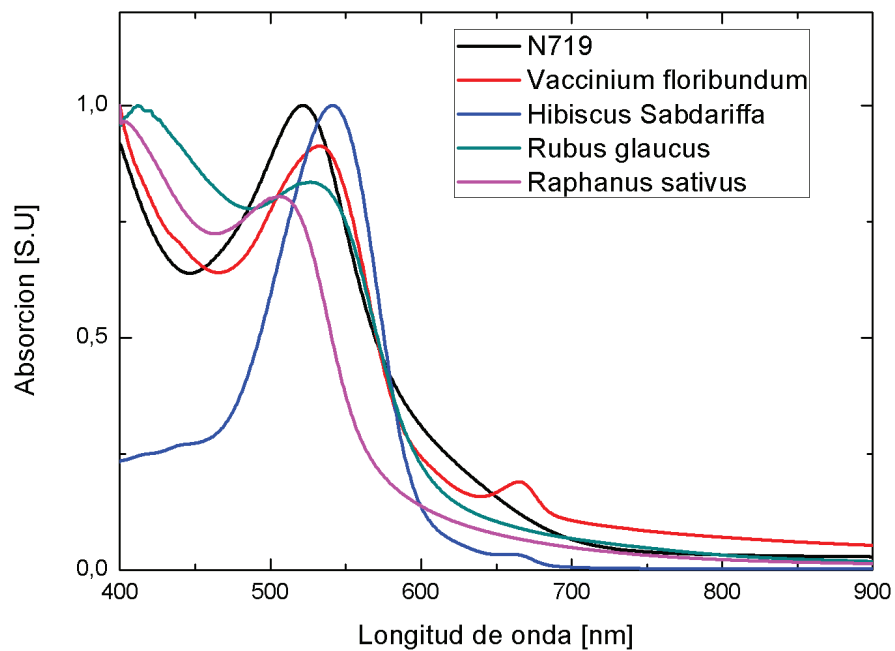


Figura 4-8 Comparación de los espectros de absorción de los pigmentos.

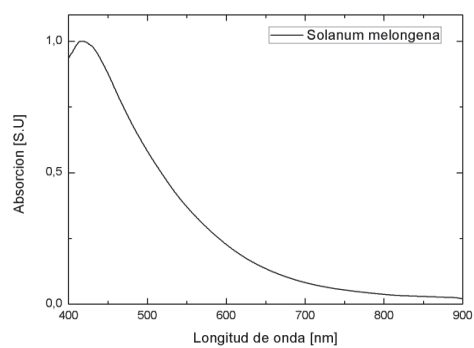
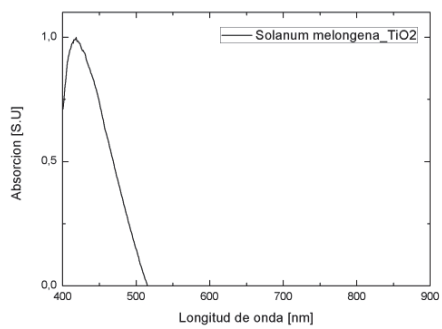
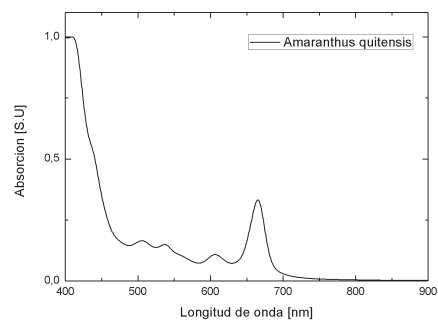
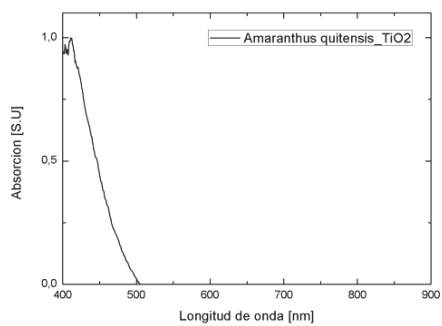
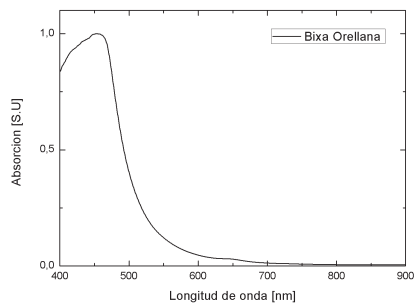
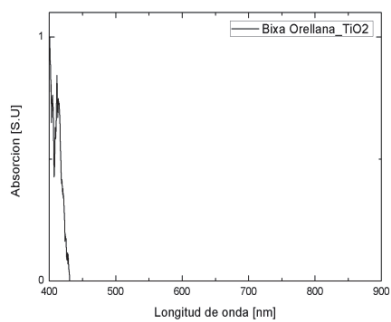
4.5.3 ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE PIGMENTOS SOBRE TiO₂

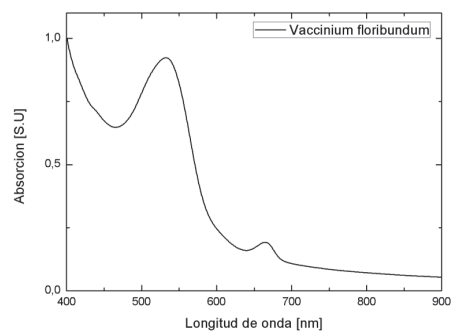
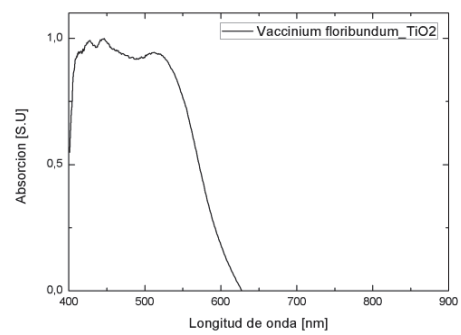
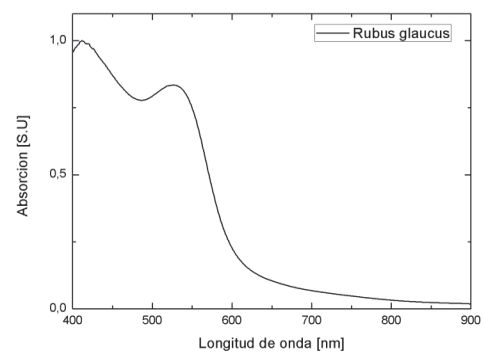
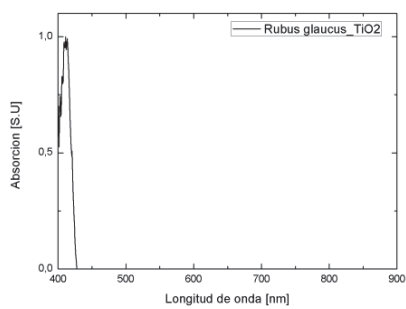
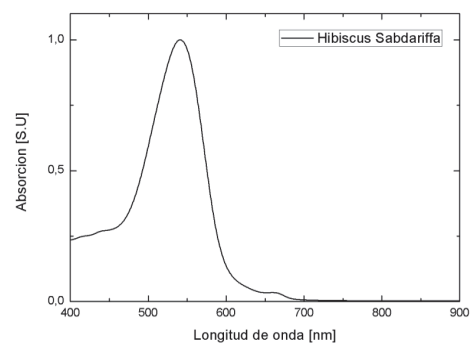
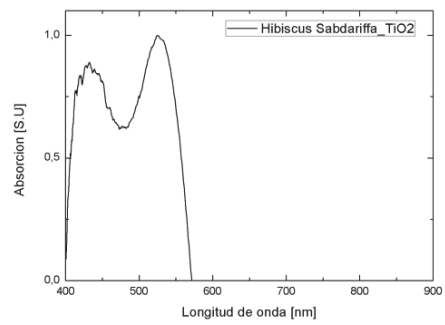
En el lado izquierdo de la Tabla 4-6, las figuras muestran los espectros de absorción de los 8 tintes naturales además del tinte sintético cuando estos están adsorbidos en una película de TiO₂. En el lado derecho para su comparación se encuentran los espectros de absorción de los pigmentos en el solvente. En la Figura 4-9 se muestran los pigmentos cuyo espectro tiene un comportamiento más similar al del Ru. Los espectros fueron adquiridos bajo la metodología descrita en la sección 3.2.4. El objetivo es observar el comportamiento de la capacidad de absorción del pigmento cuando ya están en interacción con el TiO₂.

Se muestra que sólo dos de los ocho pigmentos, presentan un comportamiento bastante similar al Ru. Estos pigmentos son: Flor de Jamaica (FJ) (*Hibiscus Sabdariffa*); y Mortiño (Mñ) (*Vaccinium floribundum*). El ancho de banda de absorción que presenta el Ru es entre 400 a 640 nm, mientras que para la FJ está entre 400 a 550 nm y para Mortino entre 400 a 630nm. Sin embargo a pesar de tener un similar rango de captación del espectro, la cantidad de absorción para el Ru es alrededor de 3 veces mayor que para los pigmentos naturales. Este particular se debe considerar al momento de analizar el desempeño de las DSSCs ensambladas con pigmentos naturales.

Por otra parte, los espectros de los pigmentos diferentes a flor de Jamaica y mortiño, muestran una estrecha banda de absorción que no sobrepasa el rango de 400 a 520 nm. Lo cual implica que su capacidad de absorción es limitada cuando ya se encuentran adsorbidos en el TiO₂. Por tanto se considera que hay una mala adsorción⁶ del pigmento en el óxido. Y en el caso del tomate de árbol (*Solanum betaceum*) se tiene un espectro con valores menores a cero. Esto implica que la absorción de la luz es menor que el error de medición del sistema. Tomando en cuenta los resultados de los ocho pigmentos estudiados, entonces se puede considerar que la flor de Jamaica y el mortiño a pesar de ciertas limitaciones exhiben un buen potencial para este tipo aplicaciones.

⁶ La **adsorción** es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material.





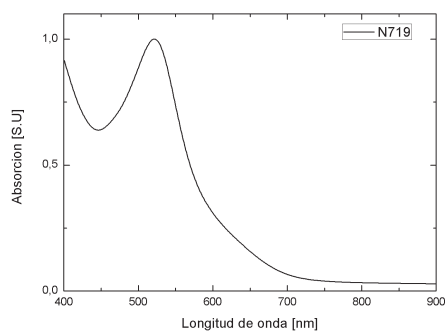
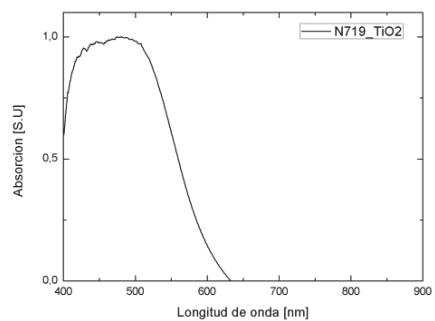
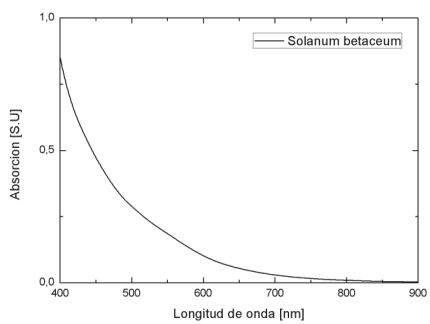
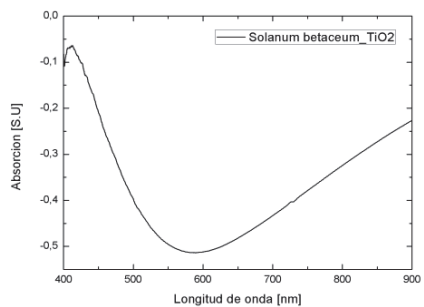
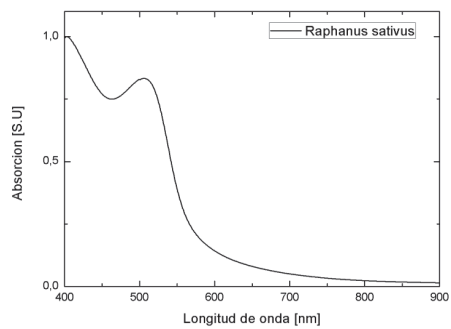
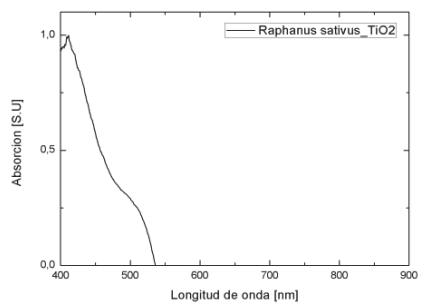


Tabla 4-6. Izquierda, espectros de absorción de tintes en solución. Derecha, espectros de absorción de tintes adsorbidos en TiO_2

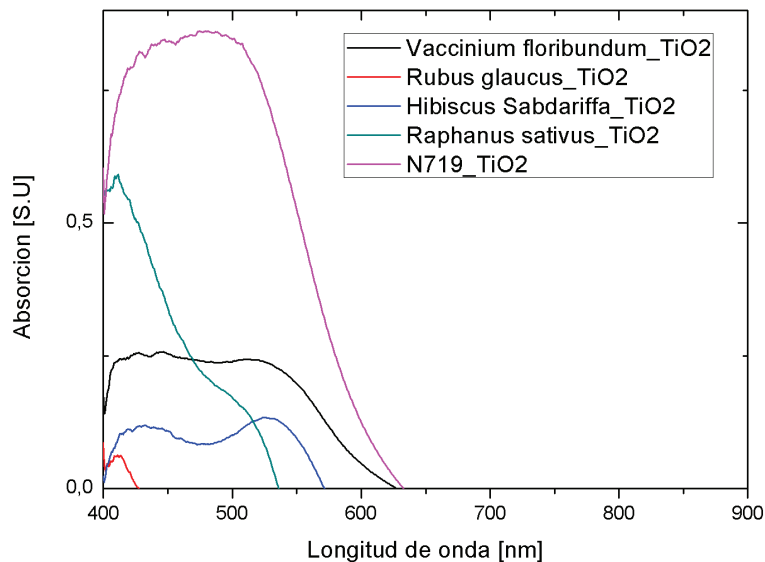


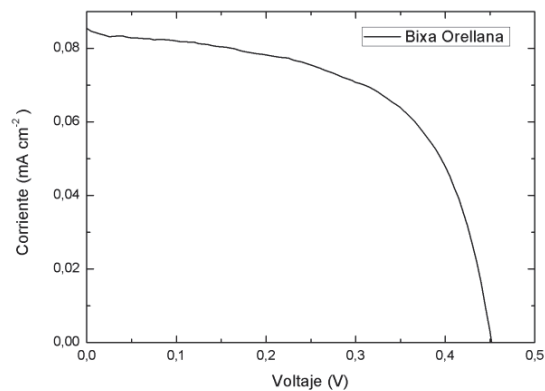
Figura 4-9 Comparación de los espectros de absorción de pigmentos adsorbidos en TiO_2

4.5.4 DESEMPEÑO DE LAS CELDAS EN FUNCIÓN DEL PIGMENTO

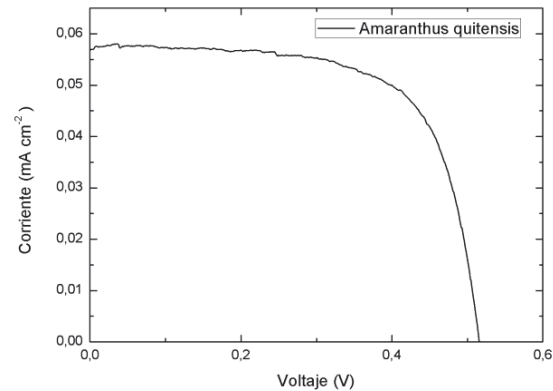
Se ensamblan celdas DSSCs, bajo la metodología descrita en la sección 0 utilizando como pigmentos los tintes o extractos de 8 plantas diferentes que crecen en el Ecuador: achiote, ataco, berenjena, flor de Jamaica, mora de castilla, mortiño, rábano, y tomate de árbol. Se realizaron 4 muestras por cada pigmento bajo las mismas condiciones, pero no al mismo tiempo. Y para los pigmentos que presentaron mejor comportamiento se realizaron 2 muestras más. Se reportan los valores promedio de: densidad de corriente de corto circuito [I_{sc}], voltaje de circuito abierto [V_{oc}], factor de llenado [FF], resistencia en serie [R_{serie}], resistencia en paralelo [R_{paral}], potencia máxima [P_{max}], voltaje en el punto de máxima potencia [V_{mp}], densidad de corriente en el punto de máxima potencia [I_{mp}] y la eficiencia de conversión energética [Efc]. Además, se presenta una gráfica de la curva corriente- voltaje [I-V] para cada caso y una breve discusión acerca de los resultados.

Al comparar el desempeño de las DSSCs ensambladas con pigmentos naturales entre ellas y con el estándar de Rutenio de la sección anterior se obtiene los siguientes resultados. Se conoce que R_{serie} y R_{paral} deben tomar valores lo más pequeño y lo más grande posible, respectivamente. Sin embargo en esta sección no se discute en función del valor absoluto que estas variables toman, sino en relación a la proporción que entre ellas existe. Este particular se realiza de esta manera, ya que debido a la gran variación de la corriente eléctrica, los valores de las resistencias no se pueden comparar con los que tomaban en una celda de Rutenio. Pero lo que sí se puede hacer es comparar la relación que existe entre ellos, siendo bueno si esta es lo más grande posible. Finalmente, se presenta una gráfica comparativa entre todas las celdas con diferente número de capas de TiO_2 y una discusión acerca de estos resultados.

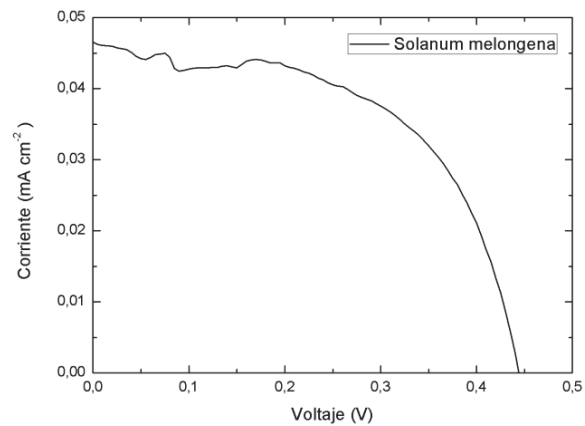
Isc [mA/cm^2]	0,056
Voc [V]	0,451
FF	0,501
R_{serie} [Ω]	10149,408
R_{paral} [Ω]	139338,083
Pmax	0,013
Vmp [V]	0,326
Imp [mA/cm^2]	0,038
Efc [%]	0,013



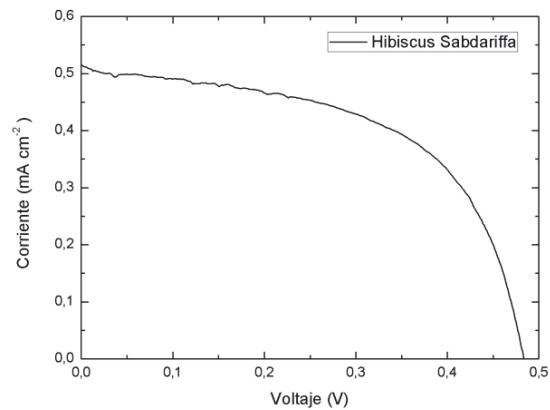
Isc [mA /cm ²]	0,057
Voc [V]	0,480
FF	0,657
Rserie [Ω]	5087,101
Rparal[Ω]	404435,903
Pmax	0,018
Vmp [V]	0,373
Imp [mA/cm ²]	0,048
Efc [%]	0,018



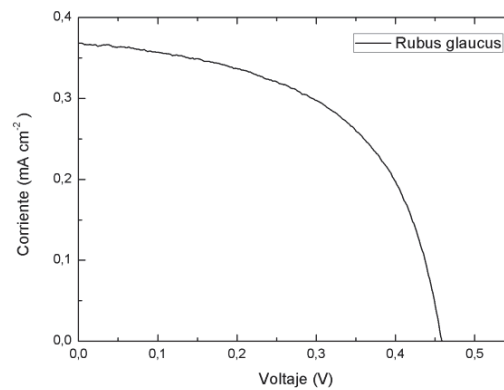
Isc [mA /cm ²]	0,0302
Voc [V]	0,3610
FF	0,5222
Rserie [Ω]	20552,1936
Rparal[Ω]	230220,102
Pmax	0,0065
Vmp [V]	0,2650
Imp [mA/cm ²]	0,0222
Efc [%]	0,0065



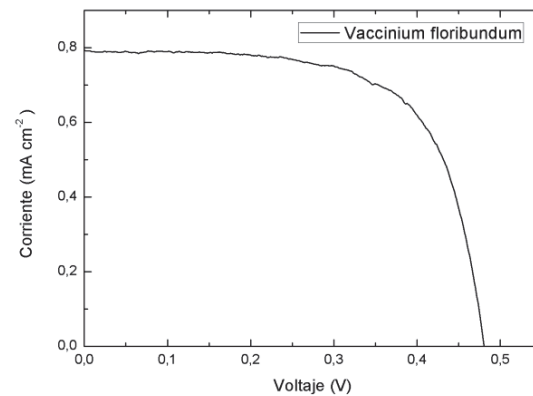
Isc [mA /cm ²]	0,382
Voc [V]	0,478
FF	0,580
Rserie [Ω]	928,728
Rparal[Ω]	165063,500
Pmax	0,107
Vmp [V]	0,365
Imp [mA/cm ²]	0,290
Efc [%]	0,107



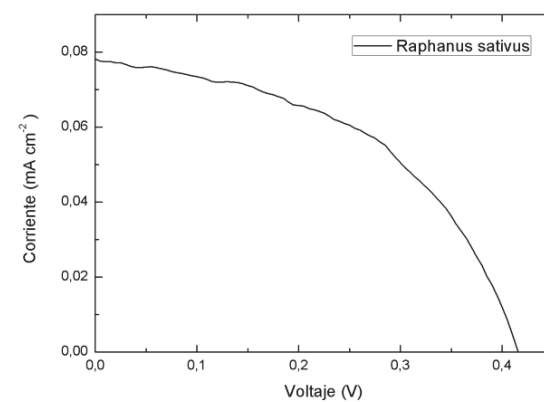
Isc [mA /cm ²]	0,257
Voc [V]	0,461
FF	0,503
Rserie [Ω]	1749,407
Rparal[Ω]	39949,252
Pmax	0,060
Vmp [V]	0,329
Imp [mA/cm ²]	0,182
Efc [%]	0,060



Isc [mA /cm ²]	0,583
Voc [V]	0,483
FF	0,664
Rserie [Ω]	530,376
Rparal[Ω]	70400,173
Pmax	0,182
Vmp [V]	0,388
Imp [mA/cm ²]	0,474
Efc [%]	0,182



Isc [mA /cm ²]	0,069
Voc [V]	0,392
FF	0,548
Rserie [Ω]	4839,665
Rparal[Ω]	180773,914
Pmax	0,015
Vmp [V]	0,290
Imp [mA/cm ²]	0,050
Efc [%]	0,015



Isc [mA/cm^2]	0,104
Voc [V]	0,436
FF	0,519
Rserie [Ω]	4071,967
Rparal [Ω]	127378,460
Pmax	0,023
Vmp [V]	0,309
Imp [mA/cm^2]	0,076
Efc [%]	0,023

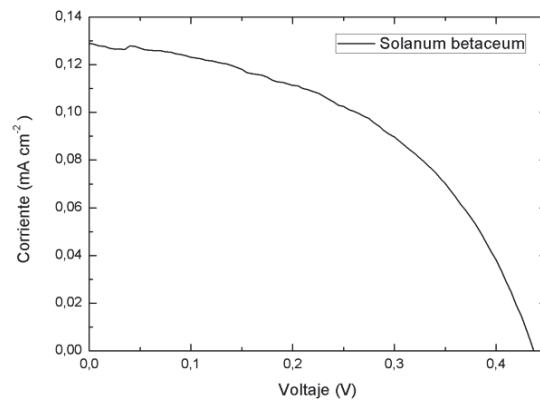


Tabla 4-7 Izquierda, datos de desempeño de celdas con tintes naturales. Derecha, curvas Corriente-Voltaje de celdas con tintes naturales.

El desempeño fotoelectroquímico de las DSSCs basados en los pigmentos ensayados muestran que el menor valor de Voc es 0,36 V para la Berenjena (*Solanum melongena*) y el mayor es de 0,48 V para la Flor de Jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*). Mientras que los valores de Isc están en el rango de 0,0302 a 0,583 mA/cm^2 . El menor corresponde a Berenjena (*Solanum melongena*) y el mayor a Mortiño [*Vaccinium floribundum*]. Estos valores son bastante bajos en comparación con lo que se tiene para el Rutenio. Por lo que las eficiencias no alcanzan el 1%, sin embargo están dentro de los rangos reportados en la literatura para trabajos similares [65, 67]. Se discute en la literatura las posibles razones para este resultado, dando diversas explicaciones[68, 69]. Entre estas, una relevante es que dentro de un tinte o extracto de plantas existe una colección de pigmentos diferentes que interaccionan con el TiO_2 . De todos estos pigmentos, serán a lo sumo uno o dos, los más óptimos. Por lo tanto, a pesar de que la eficiencia de conversión sea bajo, el desafío es identificar las plantas que puedan presentar un buen potencial para este tipo de aplicación. En base a esta identificación se puede proponer nuevas investigaciones que permitan encontrar pigmentos que puedan comparativamente sustituir a los sintéticos.

Por otra parte los valores de FF, que se relacionan directamente con Rserie, Rparal se encuentran dentro de rangos comparables con el estándar de Rutenio. El menor valor es de 0.503 para el achiote (*Bixa orellana*) y el mayor de 0.663 para el mortiño (*Vaccinium*

floribundum). Mientras que para la celda de Rutenio, tomada como estándar interno es de 0.58. Estos valores indican que la relación entre R_{serie} y R_{paral} para el caso más alto, mortiño, es mejor que para el caso de Rutenio. Esta relación (R_{paral} / R_{serie}) para el Rutenio es 19.95 y para el mortiño es 21.84 [Ver Figura 57]. Entonces, se puede plantear que los bajos valores de I_{sc} y V_{oc} que exhiben las DSSCs en base a pigmentos naturales se relacionan directamente con una baja disponibilidad de inyección de carga desde el pigmento al TiO_2 . No se evidencia pérdida de corriente debido a una alta resistencia al paso de la misma en el TiO_2 (R_{serie}), ni pérdidas por recombinación de carga (R_{paral}). Este hecho es alentador, ya que a pesar de los valores de I_{sc} , se puede considerar que lo poco que consigue transmitir el pigmento al TiO_2 , cumple su ciclo de manera deseada. Eso implica que si se consigue aislar a él, o los pigmentos que son los que están produciendo este efecto y se trabaja solo en base a ellos, las probabilidades de mejorar los valores I_{sc} y V_{oc} son buenos, teniendo así un incremento de la eficiencia manteniendo el mismo orden del FF.

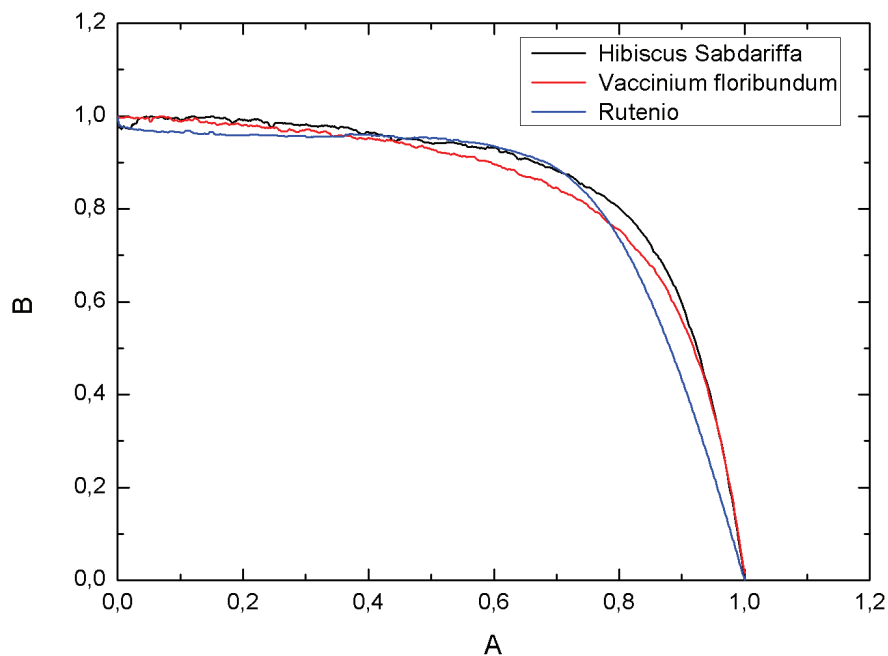


Figura 4-10 Curva I-V normalizadas para celdas sensibilizadas con rutenio, mortiño y flor de Jamaica.

Finalmente, como se muestra en la Figura 4-10 los dos mejores casos entre los ocho pigmentos de tintes naturales son el mortiño y la flor de Jamaica. Los valores de

eficiencia obtenidos con estos pigmentos son 0,18% y 0,10% respectivamente. Sin embargo los factores de llenado son 0,663 y 0,58% respectivamente. Por lo cual se consideró reportar como los de mayor potencial para este tipo de aplicaciones y proponer nuevas investigaciones con estos.

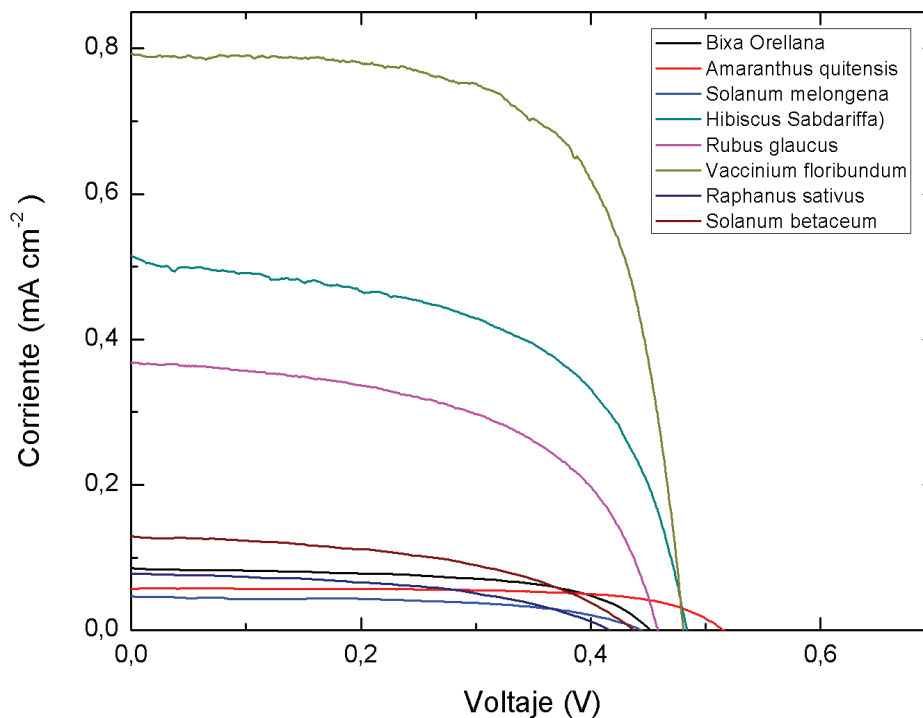


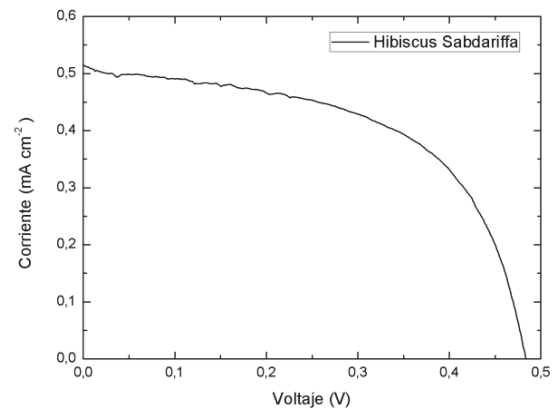
Figura 4-11 Curvas I-V para los ocho pigmentos naturales estudiados

4.5.5 EFICIENCIA DE LAS CELDAS EN FUNCIÓN DE SOLVENTES

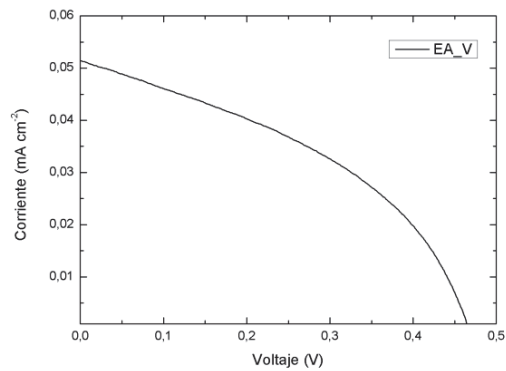
Se ensambla celdas DSSCs, bajo la metodología descrita en la sección 3.1 utilizando como pigmentos los tintes de flor de Jamaica y mortiño, obtenidos en 5 solventes diferentes. La metodología para la extracción en diferentes solventes que se empleó se encuentra en la Figura 53. Los solventes son: etanol, eter de petróleo (ACV), cloroformo (CII), Ethil acetato (AEIII), N-butanol (NB-IV). Se realiza 3 muestras por cada pigmento bajo las mismas condiciones, pero no al mismo tiempo. Se reporta los valores promedio de: densidad de corriente de corto circuito [I_{sc}], voltaje de circuito abierto [V_{oc}], factor de

llenado [FF], resistencia en serie [Rserie], resistencia en paralelo [Rparal], potencia máxima [Pmax], voltaje en el punto de máxima potencia[Vmp], densidad de corriente en el punto de máxima potencia [Imp] y la eficiencia de conversión energética [Efc]. Además, se presenta una gráfica de la curva corriente- voltaje [I-V] para cada caso y una breve discusión acerca de los resultados.

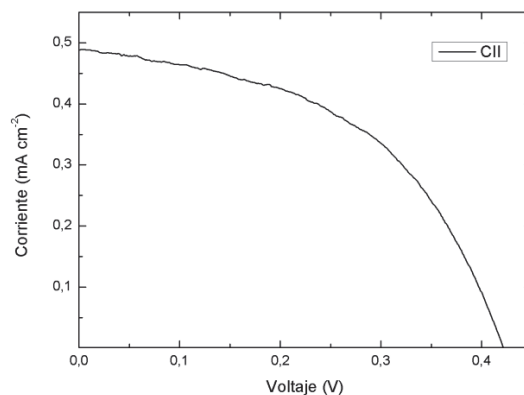
Isc [mA /cm ⁻²]	0,382
Voc [V]	0,478
FF	0,580
Rserie [Ω]	928,728
Rparal[Ω]	165063,500
Pmax [mw/cm ⁻²]	0,107
Vmp [V]	0,365
Imp [mA/cm ⁻²]	0,290
Efc [%]	0,107



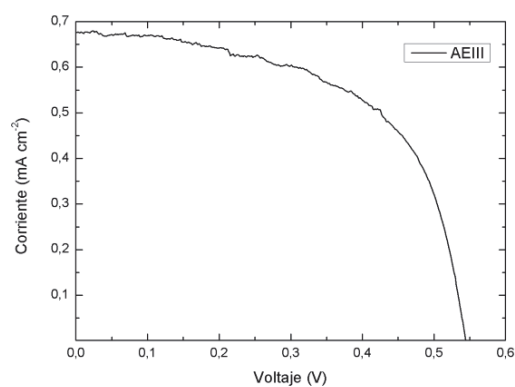
Isc [mA /cm ⁻²]	0,0515
Voc [V]	0,4747
FF	0,4235
Rserie [Ω]	10720,7908
Rparal[Ω]	128327,5815
Pmax [mw/cm ⁻²]	0,0104
Vmp [V]	0,3220
Imp [mA/cm ⁻²]	0,0322
Efc [%]	0,0104



Isc [mA /cm ⁻²]	0,466
Voc [V]	0,430
FF	0,499
Rserie [Ω]	1106,582
Rparal[Ω]	21423,520
Pmax [mw/cm ⁻²]	0,100
Vmp [V]	0,300
Imp [mA/cm ⁻²]	0,333
Efc [%]	0,100



Isc [mA /cm ⁻²]	0,690
Voc [V]	0,546
FF	0,586
Rserie [Ω]	529,735
Rparal[Ω]	22983,347
Pmax [mw/cm ⁻²]	0,221
Vmp [V]	0,434
Imp [mA/cm ⁻²]	0,509
Efc [%]	0,221



Isc [mA /cm ⁻²]	0,314
Voc [V]	0,438
FF	0,561
Rserie [Ω]	1027,569
Rparal[Ω]	37230,460
Pmax [mw/cm ⁻²]	0,077
Vmp [V]	0,330
Imp [mA/cm ⁻²]	0,234
Efc [%]	0,077

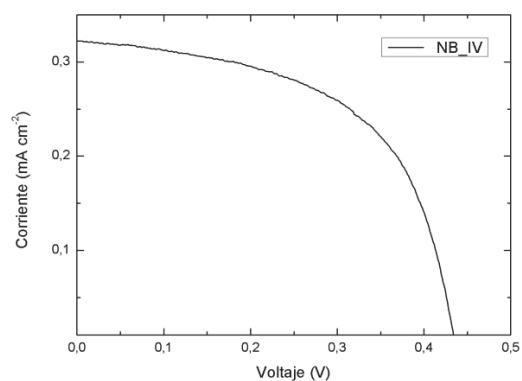


Tabla 4-8 Izquierda, datos de desempeño de celdas con flor de Jamaica en diferentes solventes. Derecha, curvas Corriente-Voltaje correspondientes.

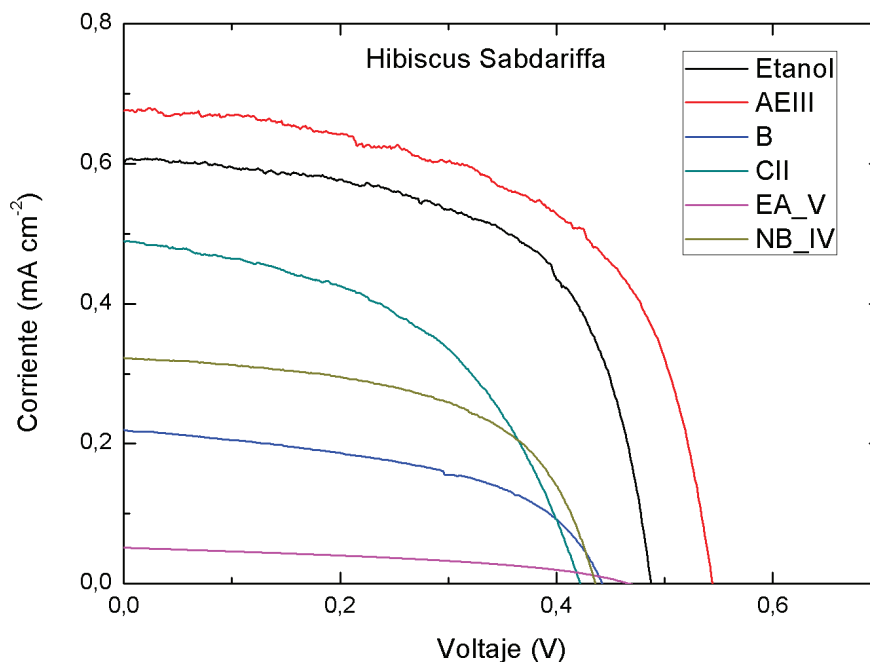


Figura 4-12 Curvas I-V para DSSCs sensibilizadas con la flor de Jamaica extraída en diferentes solventes

El desempeño fotoelectroquímico de las DSSCs basadas en la Flor de Jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*) obtenidos en casi todos los solventes, muestran variaciones negativas respecto al estándar de etanol. Los valores de Voc de 0,478 V disminuyen hasta 0,430 V para el caso del cloroformo y los de Isc de 0,382 mA/cm² hasta 0,0515 mA/cm² en el caso del ether de petróleo. Sin embargo la fracción que se extrae en acetato de etilo, presenta una mejora considerable, a más del doble de eficiencia. Se debe resaltar que esta duplicación de la eficiencia se atribuye a que la Isc aumenta a casi el doble y la Voc tiene un aumento considerable. El FF se mantiene bastante similar, lo que implica que no hay mucha variación respecto a la resistencia al paso de corriente en el TiO₂ ni al grado de recombinación de carga. Estos resultados permiten corroborar la discusión planteada en la sección anterior. Se presume que los bajos valores de Isc y Voc tal vez se relacionan con la baja disponibilidad de inyección de carga desde el pigmento al TiO₂. Considerando que tal vez solamente son algunos los pigmentos funcionales dentro del extracto de la planta, y que si se consigue aislar los pigmentos que producen esta inyección, las probabilidades de mejorar la eficiencia de la celda serán positivas. En este caso el uso de

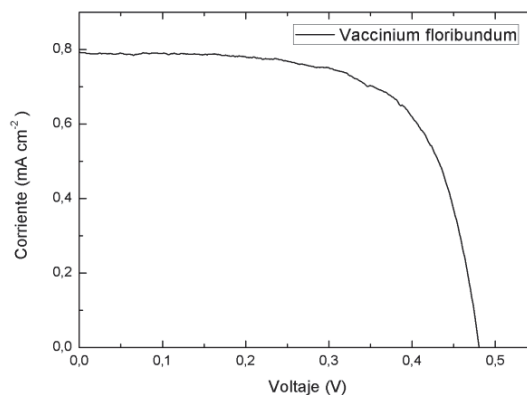
un diferente solvente en la extracción hace que haya una mayor selectividad de cierto tipo de moléculas del extracto, dejando de lado otras. Es decir en este tipo de extracto solo se encontrarán ciertos tipos de moléculas que exhiben mejores características para esta aplicación. Permitiendo obtener resultados más alentadores acerca del potencial que el recurso natural puede proveer.

Los rangos de cambio se presentan en la Tabla 4-9. Al lado izquierdo se encuentran los parámetros en etanol y en el lado derecho los parámetros en acetato de etilo.

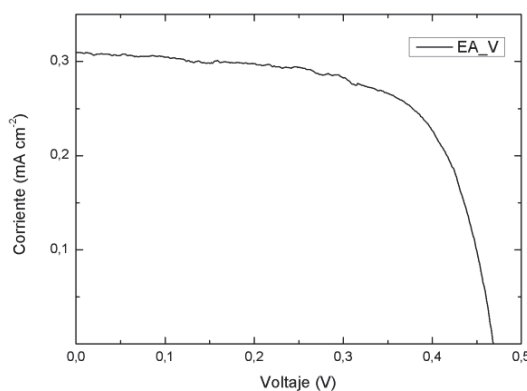
	Etanol	Acetato de Etilo
Isc [mA /cm⁻²]	0,382	0,690
Voc [V]	0,478	0,546
FF	0,580	0,586
Rserie [Ω]	928,728	529,735
Rparal[Ω]	165063,500	22983,347
Pmax [mw/cm⁻²]	0,107	0,221
Vmp [V]	0,365	0,434
Imp [mA/cm⁻²]	0,290	0,509
Efc [%]	0,107	0,221

Tabla 4-9 Datos del comportamiento de celdas en función de dos solventes.

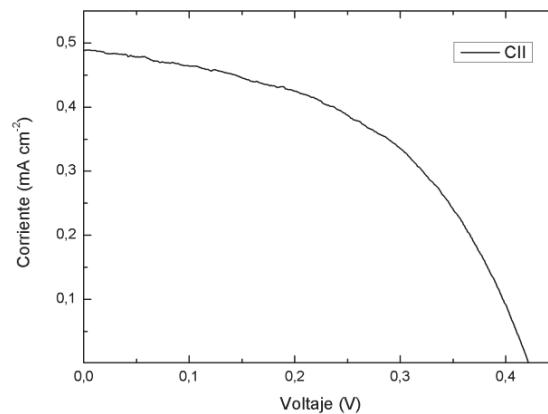
Isc [mA/cm^2]	0,583
Voc [V]	0,483
FF	0,664
Rserie [Ω]	530,376
Rparal [Ω]	70400,173
Pmax	0,182
Vmp [V]	0,388
Imp [mA/cm^2]	0,474
Efc [%]	0,182



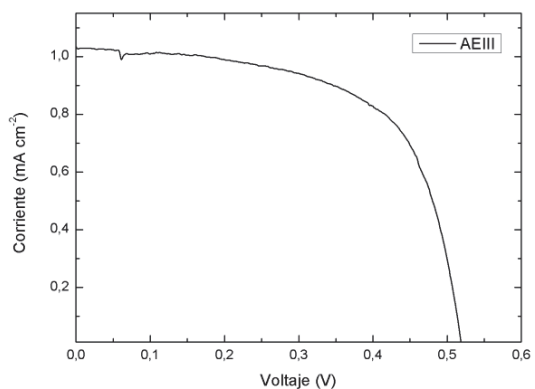
Isc [mA/cm^2]	0,196
Voc [V]	0,303
FF	0.478
Rserie [Ω]	8294,368
Rparal [Ω]	26368,804
Pmax [mw/cm^2]	0,084
Vmp [V]	0,351
Imp [mA/cm^2]	0,238
Efc [%]	0,084



Isc [mA/cm^2]	0,648
Voc [V]	0,557
FF	0,489
Rserie [Ω]	752,758
Rparal [Ω]	213406,615
Pmax [mw/cm^2]	0,177
Vmp [V]	0,385
Imp [mA/cm^2]	0,460
Efc [%]	0,177



Isc [mA/cm^{-2}]	1,033
Voc [V]	0,521
FF	0,626
Rserie [Ω]	308,877
Rparal [Ω]	23978,797
Pmax [mw/cm^{-2}]	0,337
Vmp [V]	0,412
Imp [mA/cm^{-2}]	0,819
Efc [%]	0,337



Isc [mA/cm^{-2}]	0,377
Voc [V]	0,466
FF	0,585
Rserie [Ω]	844,532
Rparal [Ω]	50691,409
Pmax [mw/cm^{-2}]	0,103
Vmp [V]	0,360
Imp [mA/cm^{-2}]	0,286
Efc [%]	0,103

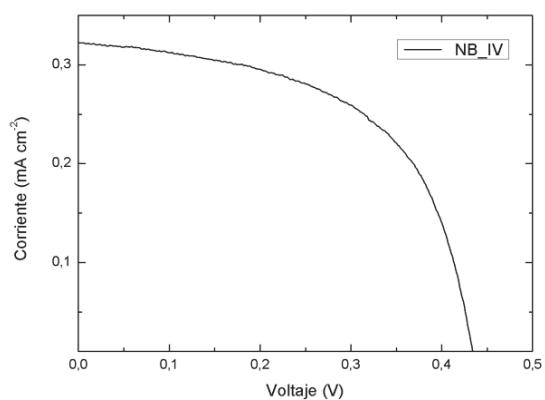


Tabla 4-10 Izquierda, datos de desempeño de celdas con mortíño en diferentes solventes. Derecha, curvas Corriente-Voltaje correspondientes

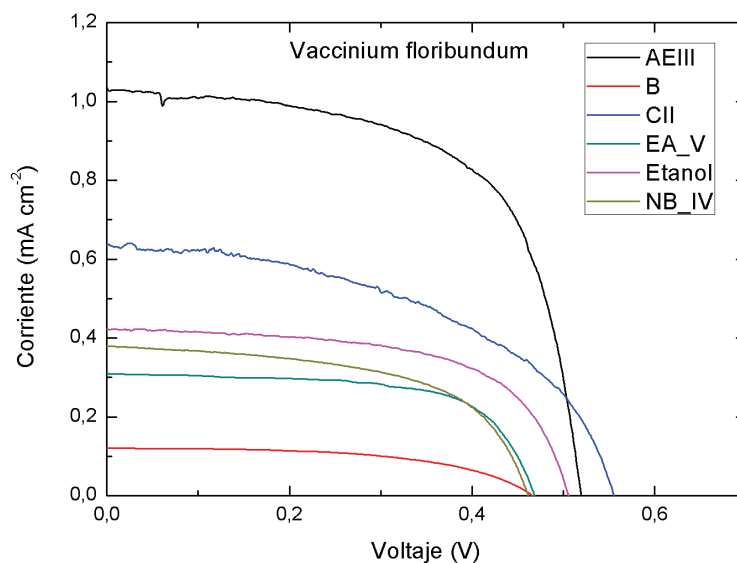


Figura 4-13 Curvas I-V para DSSCs sensibilizadas con mortño extraído en diferentes solventes

El desempeño fotoelectroquímico de las DSSCs basadas en el mortño (*Vaccinium floribundum*) obtenidos en diferentes solventes, muestran el mismo comportamiento que se tuvo en el caso de flor de Jamaica. Las variaciones de los parámetros (I_{sc} , V_{oc} , FF, etc) en función del solvente, son casi todas negativas respecto al etanol y sólo para el acetato de etilo se observa un incremento positivo. Para el pigmento extraído en acetato de etilo, se obtiene un aumento de la eficiencia a casi el doble. Las razones para este incremento se encuentran en los valores de corriente de I_{sc} y del V_{oc} . El FF en este caso es un poco menor que para el etanol. Las razones que se pueden explicar para este particular es que se evidencia un aumento en R_{paral} , que indica una mayor recombinación de carga. Sin embargo, tampoco es tan considerable este hecho como para plantearlo como una desventaja de los efectos del solvente acetato de etilo en el desempeño de la celda.

Finalmente esta congruencia en los resultados al utilizar diferentes solventes para extraer los pigmentos fotosensibles de mortño y flor de Jamaica permiten plantear la siguiente conclusión. Es posible mejorar el desempeño de las DSSCs si se consigue aislar y tener activos los pigmentos de los extractos, que son fotosensibles y tienen buen acoplamiento con el TiO₂.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se implementó un método para la fabricación de celdas solares sensibilizadas por pigmentos (DSSC) con un alto grado de reproducibilidad. Esto permite tener las bases necesarias para impulsar nuevos trabajos alrededor de este campo. Así como ampliar las experiencias para trabajar con otras tecnologías en celdas solares como son por ejemplo las de perovskitas.

La técnica de serigrafía utilizada para la deposición de pasta de dióxido de titanio (TiO_2) permite controlar de manera adecuada y sencilla el espesor de la capa depositada, evidenciándose que puede ser una opción económica y fácilmente escalable a la industria.

La sinterización del TiO_2 fue adaptada a una plancha térmica de plataforma cerámica con una tapa de vidrio opaca y termo resistente como aditamento, sin presentar efectos negativos relevantes en el desempeño de las celdas. Esto permite confirmar la hipótesis planteada acerca de que una de las principales ventajas de las DSSC es su accesible fabricación.

El empleo de brocas de carburo (generalmente de uso odontológico) para la perforación de los vidrios conductores al formar el contraelectrodo es una adaptación muy útil y también económica. Una broca de punta de diamante para celdas solares (\$ 80/ unidad) que suele ser la que reportan como más utilizada en la literatura para este fin es cara respecto a esta (\$3/ unidad).

El sellado de las celdas empleando una plancha doméstica y aplicando en ella el concepto de centro de gravedad es una de las adaptaciones más innovadoras y eficientes de la metodología. Si se considera que uno de las mayores desventajas que presentan las DSSCs es la fuga del electrolito por un mal sellado, esto se convierte en un aporte bastante valioso.

Por otra parte, se estableció un procedimiento robusto para la caracterización de las DSSCs. Se fundamenta en el uso de técnicas de microscopía electrónica tanto SEM como AFM para la caracterización de la morfología y topografía del TiO_2 . Mientras que para las propiedades ópticas de los pigmentos se utiliza la espectrofotometría UV-visible. Esto permite tener evidencias tanto de las propiedades del TiO_2 y así como de los pigmentos, lo cual al final permiten discutir más acertadamente acerca del desempeño de los componentes de la celda.

La caracterización eléctrica basada en el uso de una fuente de voltaje variable que se conecta a la celda solar y mide el paso de corriente a través de ella mientras es iluminada, permite determinar los valores de corriente y voltaje con alta precisión. Se reporta valores de corriente hasta el rango de décimas de microamperio y voltaje en décimas de milivoltios. Por ejemplo la corriente y voltaje reportados para berenjena son: $I_{sc} = 0,0287 \text{ mA/cm}^2$ y $0,455 \text{ V}$.

La reproducibilidad de la caracterización eléctrica se garantiza gracias a que se implementó un simulador solar casero que cumple con el mínimo estándar de la norma requerida para este tipo de experimentos.

La interfaz gráfica del programa computacional desarrollado en LabView para visualizar las curvas de corriente-voltaje para las celdas, así como los diferentes parámetros facilitan el análisis y estudio de los datos de cada DSSC.

Se estableció como estándar interno una DSSC en base al pigmento sintético Ruthenizer N719 cuyos parámetros se encontraron dentro de los rangos reportados en la literatura, por lo que se consideró viable y reproducible la fabricación de este tipo de celdas en el laboratorio. Los parámetros fueron: rugosidad del TiO_2 de $14,3 \text{ nm}$, ancho total de la película depositada $,97 \text{ um}$, I_{sc} de 19.37 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.75 V y FF de $0,58$ y eficiencia de $8,39\%$.

Las celdas ensambladas utilizando las muestras de cuatro capas de TiO_2 , que presentaron fracturas considerables en la película, exhibieron un comportamiento anómalo. Un valor de I_{sc} ($27,9 \text{ mA/cm}^2$), bastante superior a los reportados en la literatura (20 mA/cm^2). Sin embargo un FF muy bajo (0,43), un alto grado de recombinación de carga y sin embargo un alto rendimiento (9,4%). Por lo que no se consideró a este ensayo como una buena candidata para ser el estándar del trabajo.

Se propone que la razón para las fracturas en la película de TiO_2 de cuatro capas, es la presencia de cúmulos de material al momento de depositar la pasta. Sin embargo no se realizó una investigación más exhaustiva, solo variaciones en el perfil de temperaturas encontrando que no se alteraba los resultados.

De los de ocho pigmentos naturales obtenidos de extractos de plantas que crecen en el Ecuador, sólo dos presentaron un buen rendimiento y características al utilizarse como elementos fotosensible en una DSSC. Los extractos pertenecieron a flor de Jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*) y mortiño (*Vaccinium floribundum*).

Los valores de I_{sc} , V_{oc} y E_{fc} encontrados para los tintes naturales alcanzaron valores de hasta $1,1 \text{ mA/cm}^2$, menor a $0,55 \text{ V}$ y $0,6\%$ respectivamente para los dos casos. Estos valores son bastante bajos comparados con el estándar de Rutenio. Sin embargo, de los análisis de los espectros de absorción de los extractos sobre el TiO_2 se evidencia un comportamiento similar al que presenta el Ru. Así como el valor de FF llegó a rangos iguales y hasta superiores al Ru, indicando un valor bajo de recombinación de carga. Entonces, debido a estos resultados se conjetura que el bajo valor de I_{sc} que exhiben se debe a que en los extractos utilizados existe una mezcla amplia de diferentes pigmentos y otros componentes. Los pigmentos a pesar de ser fotosensibles, no todos deben presentar un buen acoplamiento con la banda de conducción del TiO_2 . Sin embargo el pigmento o pigmentos que si consiguen esta característica presentan un buen potencial, dado que las celdas muestran un bajo grado de recombinación de carga. Es decir, que a pesar de que la carga inyectada desde el pigmento hacia el TiO_2 es poca, esa carga cumple con su ciclo esperado en una DSSC.

El último resultado es alentador ya que indica que gracias al estudio realizado se ha podido verificar que existe un potencial para este tipo de aplicación en por lo menos dos plantas que crecen en el Ecuador. Se debe aclarar que los tipos de pigmentos que se presentan en los frutos o flores de una planta son función de las condiciones donde estos crecen. Para los dos extractos que mejor potencial exhibieron, se realizó una obtención del tinte en diferentes solventes. La extracción en diferentes solventes, permite tener una mejor separación de los diferentes pigmentos y componentes del extracto inicial. Se encontró que para el solvente acetato de etilo el desempeño de la celda utilizando tanto flor de Jamaica como mortiño aumento a casi el doble. Es decir tanto la I_{sc} , así como la eficiencia se duplicaron al igual que hubo un incremento significativo del Voc. Esto muestra que existe ciertos pigmentos que poseen estas plantas en su flor y fruto respectivamente que presentan un mayor potencial para aplicaciones en DSSCs.

RECOMENDACIONES

La malla que se utilizará en la técnica de serigrafía para el estampado de la pasta de dióxido de titanio (TiO_2) debe ser la más fina posible, ya que mientras más gruesa es esta, menos control se tiene en el espesor de la pasta depositada.

Dejar siempre enfriar hasta temperatura ambiente antes de destapar la plancha térmica de plataforma cerámica con la tapa de vidrio termo resistente, un cambio brusco en la temperatura fractura la tapa y las muestras. Sin embargo si se desea acelerar el proceso se puede utilizar un ventilador de aire portátil, para agilitar los procesos de convección en la habitación

Comenzar la perforación de los vidrios conductoras con las brocas de carburo por el lado no conductor sin traspasar totalmente el vidrio hasta el otro extremo. Enseguida voltear el vidrio conductor y seguir la perforación por el lado conductor, esto evita la ruptura del vidrio.

Verificar siempre antes de utilizar la plancha para el sellado la temperatura de la misma. Para tal efecto utilizar una termocupla, no trabajar con valores de temperatura superior a $130^{\circ}C$.

Utilizar algún cinta doble faz o cinta adhesiva para fijar la celda por el lado no conductor a la mesa de trabajo para proceder a sellar la celda. Esta implementación ayuda a colocar

bien la celda en el lugar que corresponderá al centro de gravedad de la plancha para el sellado.

Realizar la introducción del electrolito en la celda solo cuando esta se haya enfriado después del sellado, caso contrario el electrolito podría cambiar su composición con la temperatura.

Limpiar siempre el conducto por donde ingreso el electrolito, de tal manera que este por capilaridad no suba y escape de la celda antes de ser sellada.

Realizar las deposiciones de TiO_2 para su estudio en SEM y AFM en muestras pequeñas, ya que permiten un mejor manejo de los equipos.

Para obtener adecuadamente los espectros de absorción de tintes, tomar en cuenta el solvente principal en el que se encuentran extraídos los mismos.

Al momento de utilizar el simulador solar para la caracterización de las celdas solares, verificar siempre que el recipiente que contiene agua este en su nivel máximo para garantizar la reproducibilidad del espectro calibrado.

Fijar un paso en centésimas de voltaje o menos con el que se realizará barrera las medidas para obtener las curvas corriente-voltaje por parte de la fuente Keithley, ya que si es mayor la rapidez de toma de datos hace perder la calidad de la resolución final.

Verificar siempre que los contactos eléctricos entre las celdas solar a caracterizarse y el equipo de medición sean los adecuados. El inadecuado contacto eléctrico afecta bastante la medición debido a la escala de valores de corriente a detectarse , hasta microamperios.

TRABAJOS FUTUROS

Realizar una investigación más exhaustiva para determinar los motivos por los que se fractura la película de TiO_2 depositada a partir de la cuarta capa. Así como también estudiar el comportamiento de celdas ensambladas con este tipo de estructura, ya que su funcionamiento anómalo podría significar que bajo ciertas modificaciones algún tipo de ventaja para la DSSC.

Continuar con las investigaciones respecto al uso de los pigmentos que se encuentran en las dos plantas que exhibieron mejor potencial, mortiño y flor de Jamaica. Utilizar métodos de purificación que permita afinar la extracción de los pigmentos, así como estudiar su comportamiento a nivel molecular en las DSSCs.

Anexo 1 La fotosíntesis

La vida exista en nuestro planeta tal como la conocemos, gracias a un proceso indispensable llamado fotosíntesis. Se puede considerar a la fotosíntesis como el proceso a través del cual ciertos organismos capturan la energía de la luz solar y la transforman en energía bioquímica disponible para sintetizar compuestos de carbono en carbohidratos.

En las plantas y algas que son organismos Eucariontes, la fotosíntesis se lleva a cabo en los organelos llamados cloroplastos. Las hojas son los miembros que poseen las células con mayor volumen de ocupación de cloroplastos. Internamente los cloroplastos están formados por un sistema de membranas apiladas en forma de discos llamadas Tilacoides. Estas membranas en general son capas bilipídicas, que poseen pigmentos y proteínas que se agrupan formando complejos pigmento-proteína.

La parte no membranosa que rodea a los Tilacoides se denomina Estroma. Este es un sustrato acuoso que contiene enzimas solubles y es el sitio donde se producen las reacciones bioquímicas para el metabolismo del CO₂. Por otra parte, las membranas tilacoidales son el lugar donde se producen los primeros pasos de la fotosíntesis, que son la absorción de fotones de luz y transformación de esta energía absorbida en energía bioquímica disponible para el organismo.

Los pigmentos, proteínas y enzimas de la membrana tilacoidal no se encuentran dispersos al azar en ella, sino que se distribuyen de tal forma que dan lugar a dos sistemas con estructura y arquitectura definidas llamados Fotosistema I y Fotosistema II. Dentro de estos fotosistemas se identifican sistemas más pequeños y fundamentales como por ejemplo los complejos colectores de luz y el complejo centro de reacción. Estos son agregados pigmento-proteína que cumplen con funciones específicas dentro del proceso total.

La idea de los Complejos Colectores de Luz (LHs) fue introducida por primera vez por Emerson y Arnold en 1932, cuando demostraron que se requieren más de cien Clorofilas(Chl) para reducir una molécula de CO₂, a pesar de hacer incidir la cantidad suficiente de luz para que todas las Chls trabajen de igual manera [10]. La explicación de este hecho cooperativo fue que solo ciertas Chls localizadas en un lugar específico denominado ahora el complejo Centro de Reacción (RC), realizan el proceso fotoquímico directamente. Mientras que la mayor parte de las otras Chls forman otro tipo de complejos, los LHs que sirven como antenas colectoras que incrementan la superficie

efectiva de captura de fotones y que luego conducen la excitación electrónica a los pigmentos del RC. Los complejos colectores de luz, son agregaciones moleculares de proteínas y pigmentos específicos en cantidades determinadas que se distribuyen en forma ordenada en la capa bilípidica en la que se encuentran. Esta propiedad da lugar a que estos agregados presenten una estructura con simetrías en forma análoga a la que ocurre en la estructura cristalina en los sólidos. En este contexto se considera que los complejos colectores de luz exhiben

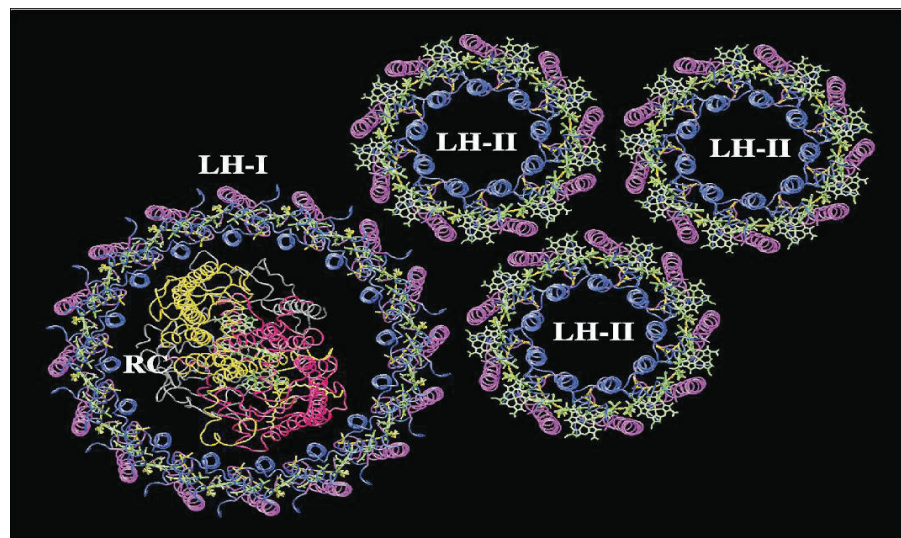


Figura: Complejos colectores de luz LH-II, LH-I y RC para la bacteria Púrpura (especie *Rb. sphaeroides*). Figura generada en el programa Visual Molecular Dynamics, VMD, tomada de [31]

estructura cristalina con propiedades que dependen de las simetrías de esta. El complejo colector de luz Uno (LH-I), al cual se le asocia el sistema de BChls B875 y el complejo colector de luz Dos (LH-II), al cual se le asocia el sistema de BChls B800-B850. En la Figura 1.3 se encuentra el esquema de estos complejos y su distribución. Los nombres de los sistemas asociados a cada LHs indican que cada complejo está formado por BChls que presentan un máximo de absorción in vivo a longitudes de onda correspondientes al valor dado. El complejo LH-I está íntimamente asociado al RC ya que este lo rodea directamente, por esta razón es referido como el complejo núcleo; mientras que el complejo LH-II es un complejo periférico. La energía de la luz solar que atrapa el complejo LH-II la transfiere en forma de excitación electrónica al complejo LH-I para que este a su vez la transmita al RC. En el RC la excitación electrónica transmitida provoca la donación de una carga, empezando así el proceso foto químico de la fotosíntesis.

Anexo 2 Catálogo de materiales SOLARONIX

Ti-Nanoxide D [opaque]

Opaque Nanocrystalline Titanium Dioxide.

Paste containing about 11% wt. of 15-20 nm titanium dioxide (TiO₂) anatase particles mixed with larger optically dispersing titania particles. The resulting layer after sintering is opaque.

Anatase particles:.....15-20 nm
 Diffusing particles:.....> 100 nm
 Concentration:.....~ 11% wt.
 Medium:.....alcohol, water, organic binders

Ref.	Quantity	Price
11111	10 g	CHF 250.-
11121	20 g	CHF 403.-
11151	50 g	CHF 758.-
11112	100 g	CHF 1'223.-
11122	200 g	CHF 1'974.-
11152	500 g	CHF 3'714.-
11113	1 kg	CHF 5'992.-

Platinum Catalyst Paint

Platisol product, platinum catalyst precursor formulated for spin-coating or brush application.

Platisol T

Platinum Catalyst Precursor Paint.

Platisol T is a liquid paint containing a chemical platinum precursor, intended for spraying, spin-coating or brush-painting. The paint leads to a quasi-transparent activated platinum layer after firing at 450°C.

Warning:.....photosensitive, keep away from light

Ref.	Quantity	Price
41111	10 mL	CHF 45.-
41121	20 mL	CHF 85.-
41151	50 mL	CHF 197.-
41112	100 mL	CHF 374.-
41122	200 mL	CHF 707.-
41152	500 mL	CHF 1'642.-
41113	1 L	CHF 3'107.-

Iodolyte AN-50 New Prices ✓

Iodide Based Redox Electrolyte.

Iodolyte AN-50 is the lowest viscosity electrolyte formulation for high performance in Dye Solar Cells.

Redox couple:.....Iodide/tri-iodide
 Tri-iodide concentration:.....50 mM
 Additives:.....ionic liquid, lithium salt, pyridine derivative
 Solvent:.....acetonitrile

Ref.	Quantity	Price
31111	10 mL	CHF 47.-
31121	20 mL	CHF 84.-
31151	50 mL	CHF 184.-
31112	100 mL	CHF 331.-
31122	200 mL	CHF 595.-
31152	500 mL	CHF 1'302.-
31113	1 L	CHF 2'344.-

TCO22-15

Transparent Conducting Oxide Coated Glass.

TCO22-15 is a 2.2 mm thick sodalime glass coated on one side with a conductive fluorine doped tin oxide layer, having a sheet resistivity of 15 Ω/sq.

Glass type:.....sodalime
 Glass thickness:.....2.2 mm
 Conducting layer:.....FTO (fluorine tin oxide, SnO₂:F)
 Surface resistivity:.....~15 ohm/sq.
 Transmission:.....> 80 % from 400 to 700 nm

Save up to 15% with boxes instead of individual items!

Ref.	Unit Size	Price
43205	5 x 5 cm [1 pc.]	CHF 5.-
43271	5 x 5 cm, 1 box [10 pcs.]	CHF 45.-
43274	5 x 5 cm, 10 boxes [100 pcs.]	CHF 425.-

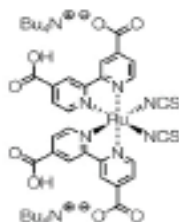
Ruthenium Dyes

Ruthenizer products, the best-known semiconductor sensitizers.

These ruthenium dyes are especially suited for the sensitization of titanium dioxide in Dye Solar Cell applications.

Ruthenizer 535-bisTBA (N719) *New Prices ✓*

Semiconductor Photosensitizer.



Ruthenizer 535-bisTBA very efficiently sensitizes wide band-gap oxide semiconductors, like titanium dioxide, up to a wavelength of 750 nm.

Ruthenizer 535-bisTBA, also known as N719 in the literature, has so far been one of the most efficient sensitizers in Dye Solar Cells. This variant is advantageously more soluble than Ruthenizer 535.

Chemical Name: ...cis-diisothiocyanato-bis[2,2'-(bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)] ruthenium(II) bis(tetrabutylammonium)

Molecular Formula:.....C₅₂H₆₈O₈N₈ScRu

Formula Weight:.....1188.6 g/mol

CAS Number:.....207307-48-4

Aspect:.....dark purple powder

Ref.	Quantity	Price
21612	100 mg	CHF 28.-
21622	200 mg	CHF 50.-
21652	500 mg	CHF 109.-
21613	1 g	CHF 196.-
21623	2 g	CHF 354.-
21653	5 g	CHF 773.-
21614	10 g	CHF 1'392.-
21624	20 g	CHF 2'506.-
21654	50 g	CHF 5'481.-
21615	100 g	CHF 9'867.-

Meltonix 1170-60PF

Hot Melt Sealing Film with Protection Foil.

Meltonix 1170-60PF is a 60 µm thick thermoplastic hot-melt sealing film with a protection foil on one side.

Sealing agent:.....DuPont Surlyn®

Film thickness:.....60 µm

Sealing temperature:~100 °C

Ref.	Size	Price
42132	30 x 20 cm	CHF 32.-
42110	30 x 20 cm, pack (10 pcs.)	CHF 288.-

Anexo 3 Datos experimentales

RUTENIO [UNA CAPA]									
Muestra	Isc	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	5,192	0,720	0,632	108,800	16896,56	2,690	0,52	5,125	2,690
2	4,554	0,765	0,648	129,291	15504,21	2,257	0,58	3,891	2,257
3	5,634	0,735	0,602	94,230	1819,679	2,492	0,56	4,411	2,492
4	6,708	0,795	0,573	99,149	1610,223	3,058	0,58	5,272	3,058
5	6,434	0,745	0,617	81,011	1525,537	2,955	0,56	5,230	2,955
6	5,555	0,740	0,619	93,872	1510,241	2,546	0,56	4,555	2,546
7	6,487	0,745	0,612	83,950	1275,349	2,958	0,56	5,236	2,958
PROMEDI	5,795	0,749	0,615	98,615	5734,543	2,708	0,56	4,817	2,708

RUTENIO [DOS CAPAS]									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	18,509	0,715	0,492	55,287	259,902	6,517	0,470	13,865	6,517
2	14,370	0,700	0,518	62,784	516,165	5,212	0,470	11,090	5,212
3	18,433	0,715	0,486	59,722	327,209	6,408	0,455	14,083	6,408
4	12,857	0,795	0,594	59,671	602,639	6,076	0,590	10,298	6,076
5	12,648	0,785	0,598	56,875	588,137	5,933	0,575	10,319	5,933
6	12,632	0,790	0,573	66,727	707,244	5,718	0,555	10,302	5,718
7	12,204	0,790	0,538	76,581	811,999	5,191	0,560	9,270	5,191
PROMEDI	14,522	0,756	0,543	62,521	544,756	5,865	0,525	11,318	5,865

RUTENIO [TRES CAPAS]									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	19,867	0,750	0,553	46,830	987,834	8,242	0,51	16,160	8,242
2	19,993	0,744	0,590	37,694	336,142	8,777	0,51	16,911	8,777
3	22,077	0,715	0,541	38,235	445,148	8,534	0,49	17,416	8,534
4	15,224	0,788	0,625	46,303	974,679	7,500	0,57	13,044	7,500
5	16,014	0,780	0,591	52,553	786,782	7,381	0,54	13,469	7,381
6	19,993	0,745	0,600	37,250	2196,420	8,934	0,50	17,657	8,934
7	22,413	0,753	0,553	39,166	221,916	9,331	0,52	17,640	9,331
PROMEDI	19,369	0,754	0,579	42,576	849,846	8,386	0,52	16,042	8,386

RUTENIO [CUATRO CAPAS]									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	30,199	0,732	0,455	39,876	132,325	10,061	0,461	21,825	10,061
2	29,001	0,732	0,422	49,070	118,448	8,966	0,421	21,298	8,966
3	26,121	0,728	0,475	43,099	153,705	9,036	0,463	19,516	9,036
4	26,288	0,731	0,474	43,996	137,734	9,110	0,460	19,804	9,110
5	29,836	0,740	0,484	38,069	187,358	10,684	0,478	22,350	10,684
6	28,253	0,732	0,437	47,572	98,648	9,035	0,435	20,769	9,035
7	23,417	0,749	0,508	43,352	173,192	8,902	0,493	18,056	8,902
PROMEDI	27,588	0,735	0,465	43,576	143,059	9,399	0,459	20,517	9,399

RUTENIO [CINCO CAPAS]									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	12,194	0,785	0,569	56,569	526,809	5,448	0,60	9,080	5,448
2	18,863	0,716	0,543	39,645	175,094	7,338	0,50	14,530	7,338
3	12,039	0,790	0,542	77,583	748,784	5,155	0,54	9,459	5,155
4	19,943	0,710	0,442	55,763	121,934	6,254	0,47	13,165	6,254
5	15,065	0,715	0,519	63,201	614,831	5,591	0,47	11,895	5,591
6	18,258	0,720	0,472	65,252	261,152	6,209	0,44	13,828	6,209
7	18,415	0,722	0,472	64,228	234,478	6,282	0,45	13,960	6,282
PROMEDI	16,397	0,737	0,509	60,320	383,297	6,039	0,49	12,274	6,039

ACHIOTE									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,037	0,443	0,508	13555,139	161434,471	0,008	0,307	0,027	0,008
2	0,039	0,445	0,520	12278,440	325939,820	0,009	0,318	0,028	0,009
3	0,061	0,464	0,393	11131,458	14079,327	0,011	0,330	0,034	0,011
4	0,085	0,450	0,581	3632,595	55898,712	0,022	0,350	0,064	0,022
PROMEDI	0,056	0,451	0,501	10149,408	139338,083	0,013	0,326	0,038	0,013

ATACO									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficienci
1	0,062	0,380	0,585	4516,434	192907,834	0,014	0,283	0,048	0,014
2	0,054	0,502	0,666	5849,307	999523,151	0,018	0,381	0,047	0,018
3	0,056	0,521	0,689	5072,980	272658,469	0,020	0,415	0,049	0,020
4	0,057	0,515	0,688	4909,683	152654,158	0,020	0,412	0,049	0,020
PROMEDI	0,057	0,480	0,657	5087,101	404435,903	0,018	0,373	0,048	0,018

BERENJENA									
Muestra	Isc [mA]	Voc [V]	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficienci
1	0,028	0,499	0,663	21111,160	586138,614	0,009	0,40	0,023	0,009
2	0,008	0,235	0,416	43041,176	128241,628	0,001	0,15	0,005	0,001
3	0,047	0,440	0,558	8201,195	146149,992	0,011	0,31	0,036	0,011
4	0,038	0,270	0,452	9855,243	60350,176	0,005	0,19	0,025	0,005
PROMEDI	0,030	0,361	0,522	20552,194	230220,102	0,007	0,26	0,022	0,007

FLOR DE JAMAICA									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,456	0,486	0,571	852,809	25695,697	0,127	0,36	0,346	0,127
2	0,422	0,505	0,608	758,701	1125742,16	0,130	0,38	0,334	0,130
3	0,431	0,508	0,595	776,815	23798,226	0,130	0,39	0,330	0,130
4	0,515	0,483	0,556	691,131	8257,889	0,138	0,36	0,376	0,138
5	0,331	0,426	0,509	1134,525	21830,136	0,072	0,31	0,229	0,072
6	0,257	0,440	0,568	1280,339	48642,325	0,064	0,32	0,201	0,064
7	0,367	0,495	0,615	847,056	42716,722	0,112	0,38	0,288	0,112
8	0,274	0,480	0,616	1088,446	23824,844	0,081	0,37	0,215	0,081
PROMEDI	0,382	0,478	0,580	928,728	165063,500	0,107	0,36	0,290	0,107

FLORJ_ACV									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,050	0,468	0,408	11511,243	79111,008	0,009	0,318	0,030	0,009
2	0,051	0,467	0,409	11200,578	79097,543	0,010	0,311	0,032	0,010
3	0,001	0,001	0,411	156083,823	9529,071	0,012	0,337	0,035	0,012
PROMEDI	0,034	0,312	0,409	59598,548	55912,541	0,010	0,322	0,032	0,010

FLOR_AEIII									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalel	Pmax	Vm	Imp	Eficiencia
1	0,68	0,54	0,56	569,14	20323,61	0,21	0,43	0,48	0,21
2	0,68	0,54	0,59	527,04	34242,98	0,22	0,43	0,51	0,22
3	0,01	0,00	0,58	10989,03	499,86	0,24	0,45	0,54	0,24
PROMEDI	0,45	0,36	0,586	4028,40	18355,48	0,22	0,43	0,51	0,22

FLOR_CII									
Muestra	Isc [mA]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalel	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,441	0,449	0,528	1241,47	31704,81	0,104	0,31	0,328	0,104
2	0,468	0,419	0,479	1069,89	15983,29	0,094	0,28	0,328	0,094

3	0,489	0,421	0,491	1008,37	16582,44	0,101	0,29	0,343	0,101
PROMEDI	0,466	0,430	0,499	1106,58	21423,52	0,100	0,30	0,333	0,100

FLOR_NBIV									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,300	0,439	0,563	1074,422	43230,01	0,074	0,33	0,225	0,074
2	0,323	0,435	0,562	1001,510	41585,56	0,079	0,31	0,248	0,079
3	0,321	0,439	0,557	1006,777	26875,80	0,078	0,34	0,230	0,078
PROMEDI	0,314	0,438	0,561	1027,569	37230,46	0,077	0,33	0,234	0,077

MORA									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,241	0,486	0,484	1969,555	33304,36	0,057	0,34	0,165	0,057
2	0,240	0,483	0,495	1901,056	46402,47	0,057	0,34	0,168	0,057
3	0,368	0,458	0,544	962,745	44949,25	0,092	0,34	0,269	0,092
4	0,177	0,415	0,491	2164,275	35140,91	0,036	0,29	0,124	0,036
PROMEDI	0,257	0,461	0,503	1749,407	39949,25	0,060	0,32	0,182	0,060

MORTIÑO									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,011	0,001	0,623	22893,75	353,211	0,254	0,38	0,666	0,254
2	0,749	0,475	0,658	379,756	5937,971	0,234	0,37	0,621	0,234
3	0,799	0,487	0,554	445,009	8631,537	0,215	0,36	0,587	0,215
4	0,755	0,474	0,638	383,384	53867,544	0,228	0,38	0,598	0,228
5	0,625	0,473	0,640	463,109	56948,693	0,189	0,37	0,507	0,189
6	0,601	0,487	0,619	512,378	194880,79	0,181	0,38	0,473	0,181
7	0,297	0,494	0,720	786,078	22952,027	0,106	0,41	0,255	0,106
8	0,298	0,488	0,738	768,660	52634,942	0,107	0,40	0,263	0,107
9	0,335	0,490	0,741	682,127	200420,60	0,122	0,40	0,298	0,122
PROMEDI	0,497	0,430	2649,419	3034,917	66291,926	0,182	0,38	0,474	0,182

MORTIÑO_ACV									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,287	0,455	0,591	1058,389	42296,77	0,077	0,34	0,225	0,077
2	0,298	0,452	0,587	1041,071	35903,34	0,079	0,34	0,231	0,079
3	0,004	0,001	21585,799	22783,64	906,295	0,095	0,36	0,257	0,095
PROMEDI	0,196	0,303	7195,659	8294,368	26368,80	0,084	0,35	0,238	0,084

MORTIÑO_AEIII									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,991	0,520	0,602	328,303	7425,406	0,310	0,40	0,771	0,310
2	1,036	0,519	0,619	308,101	29900,59	0,333	0,41	0,797	0,333
3	0,015	0,001	24404,782	13923,92	292,428	0,368	0,41	0,893	0,368
PROMEDI	0,681	0,347	8135,334	4853,441	12539,47	0,337	0,41	0,820	0,337

MORTIÑO_CII									
Muestra	Isc [mA cm ⁻²]	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,612	0,555	0,473	829,653	144712,72	0,160	0,40	0,401	0,160
2	0,635	0,555	0,482	782,950	22507,119	0,170	0,35	0,480	0,170
3	0,001	0,001	220842,672	35145,65	655,454	0,200	0,40	0,500	0,200
PROMEDI	0,416	0,370	73614,542	12252,75	55958,433	0,177	0,38	0,460	0,177

MORTIÑO_NBIV									
Muestra	Isc	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,355	0,464	0,566	927,246	36111,388	0,093	0,353	0,265	0,093
2	0,380	0,461	0,566	864,043	40083,931	0,099	0,352	0,282	0,099
3	0,005	0,001	22620,997	61403,956	750,789	0,117	0,371	0,314	0,117
PROMEDIO	0,247	0,309	7540,710	21065,082	25648,703	0,103	0,359	0,287	0,103

RABANO									
Muestra	Isc	Voc	Factor de	Rserie [Ω]	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,060	0,379	0,580	4719,272	382061,551	0,013	0,284	0,047	0,013
2	0,072	0,388	0,517	4302,700	16321,459	0,014	0,295	0,049	0,014
3	0,064	0,386	0,610	4213,410	226509,069	0,015	0,295	0,051	0,015
4	0,078	0,415	0,485	6123,280	98203,576	0,016	0,285	0,055	0,016
PROMEDIO	0,069	0,392	0,548	4839,665	180773,914	0,015	0,290	0,050	0,015

TOMATE									
Muestra	Isc [mA cm^{-2}]	Voc	Factor de	Rserie	Rparalelo	Pmax	Vmp	Imp	Eficiencia
1	0,106	0,412	0,509	3830,678	91765,898	0,022	0,28	0,079	0,022
2	0,107	0,420	0,511	3740,794	104084,75	0,023	0,29	0,077	0,023
3	0,074	0,475	0,579	4823,519	269137,60	0,020	0,35	0,057	0,020
4	0,129	0,435	0,479	3892,876	44525,580	0,027	0,30	0,090	0,027
PROMEDI	0,104	0,436	0,519	4071,967	127378,46	0,023	0,30	0,076	0,023

BIBLIOGRAFIA

- [1] KALYANASUNDARAM, K [et al.]. *Dye-sensitized solar cells*. Primera. París: CRC Press, 2010. ISBN 9782940222360.
- [2] RIBA, Carles y Ramón SANS. *El crac energético: cifras y falacias*. Primera. Madrid: Ediciones Octaedro S.L, 2013.
- [3] SMITH, Joel y Klein RICHARD. *Climate Change, Adaptive Capacity and Development*. Londres: Imperial College Press, 2010.
- [4] CARVAJAL, Pablo y Adrián ORBE. *Balance Energético Nacional 2014* [en línea]. 2014.
- [5] LUQUE, Antonio y Steven HEGEDUS. *Photovoltaic Science Handbook of Photovoltaic Science*. Segunda. Londres: Wiley, 2011. ISBN 0-471-49196-9.
- [6] O'REGAN, B. y M. GRÄTZEL. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. 1991, vol. 353, pp. 737–740.
- [7] KOSYACHENKO, Leonid A. *Solar cells dye-sensitized devices*. Primera. Zagreb: Intech, 2011. ISBN 9789533077352.
- [8] GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. *Nature* [en línea]. 2001, vol. 414, n° November, pp. 338–344. Recuperado z: doi:10.1038/35104607
- [9] CENGEL, Yunus y Michael BOLES. *Termodinámica*. Sexta. Mexico: McGraw-Hill, 2009. ISBN 978.970-10-7286-8.
- [10] ROLDÁN, Juan. *Termodinámica*. Primera. México: Grupo editorial Patria, 2014. ISBN 6074389411.
- [11] GONZÁLEZ, Jaime. *Energías Renovables*. Primera. Barcelona: Reverté, 2009. ISBN 9788429179125.
- [12] WICKS, George [et al.]. *Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy II*. Primera. Clearwater: Wiley, 2012. ISBN 9781118580981.
- [13] PÉREZ, Judith. *Para entender el cambio climático: un problema de todos, una responsabilidad de todos*. México: Miguel Ángel Porrúa, 2011.
- [14] BODEN, T, G MARLAND y R ANDRÉS. *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions*. Carbon Dioxide Information Analysis Center. 2010.

- [15] CLAESSENS, Michel. *Iter organization magazine*. *Iter organization magazine*. 2013, p. 5.
- [16] ROLDÁN, José. *Energías renovables: lo que hay que saber*. Paraninfo. 2012.
- [17] HONSBURG, Christiana y Stuart BOWDEN. *Solar Radiation*. Zagreb: Intech, 2013. ISBN 9789535103844.
- [18] CHEN, Julian. *Physics of Solar Energy* [en línea]. Primera. B.m.: Wiley, 2014. ISBN 9780874216561.
- [19] FORMENTÍN, Rafael. *Estudio de las características electrónicas de dispositivos fotovoltaicos moleculares: células Grätzel*. B.m., 2013. Universidad Politécnica de Valencia.
- [20] SOLARGIS. Global Horizontal Irradiation. *GeoModel Solar* [en línea]. 2015. Recuperado z: <http://solargis.info/doc/free-solar-radiation-maps-GHI>
- [21] CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACION ENERGÉTICA. *Atlas solar del ecuador*. 2008.
- [22] WENGER, Sophie. *Strategies to Optimizing Dye-Sensitized Solar Cells: Organic Sensitizers, Tandem Device Structures, and Numerical Device Modeling* [en línea]. B.m., 2010. École Polytechnique Fédérale de Lausanne
- [23] ALHARBI, Fahhad H. y Sabre KAIS. Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, vol. 43, pp. 1073–1089. ISSN 13640321.
- [24] WANG, Zhiming y Jiang WU. *Quantum Dot Solar Cells*. Primera. New York: Springer, 2014. ISBN 9781461481478.
- [25] CHAMORRO, William y Sara URREGO. Celdas solares orgánicas una perspectiva hacia el futuro. *Revista Elementos*. 2012, vol. 2, n° 1, pp. 17–19.
- [26] HALME, Janne. *Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests*. B.m., 2002. Helsinki University of Technology.
- [27] GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical Cells. *Nature*. 1995, vol. 414, n° 6861, pp. 338–344.

- [28] MADUREIRA, Luísa. *Study and Characterization of Grätzel solar cells*. B.m., 2010. University of Porto.
- [29] KHAN, Md Imran. *A Study on the Optimization of Dye-Sensitized Solar Cells*. B.m., 2013. University of South Florida.
- [30] SHOCKLEY, W. y H. QUEISSER. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*. 1961, vol. 32, pp. 510–511.
- [31] CALERO, Cristina. *Modelización de la emisión de fotones en el complejo excitado LH-II de la bacteria púrpura*. B.m., 2010. Escuela Politécnica Nacional.
- [32] WEST, W. First hundred years of spectral sensitization. *Photographic Science and Engineering*. 1974, n° 18, pp. 35–48.
- [33] NAMBA, S. y Y. HISHIKI. Color sensitization of zinc oxide with cyanine dyes. *The Journal of Physical Chemistry*. 1965, n° 69, pp. 774–779.
- [34] TSUBOMURA H., MATSUMURA M., y Amamiya T. Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature*. 1976, vol. 261, pp. 402–403.
- [35] INDUSTRIES, Evonik. Esquema de la estructura de una típica DSSC. *Aerosil* [en línea]. 2015. Recuperado z: <http://www.aerosil.com/>
- [36] MAREK, Peter L. *Biomimetic Dye Aggregate Solar Cells* [en línea]. 2013. ISBN 978-3-319-00635-2.
- [37] HASSAN, Noor Abdulla. *Fabrication and Study of the efficiency of Dye Sensitive Solar Cells DSSCs using nanomaterials*. B.m., 2007. University of Baghdad.
- [38] GALOPPINI, Elena [et al.]. Fast Electron Transport in Metal Organic Vapor Deposition Grown Dye-sensitized ZnO Nanorod Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry*. 2006, vol. 110, pp. 16159–16161.
- [39] HAQUE, Saif A [et al.]. Parameters Influencing Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films. *The Journal of Physical Chemistry*. 2000, vol. 104, pp. 538–547.
- [40] ZUMETA, Inti. *Estudio de capas nanoestructuradas de TiO₂ para celdas fotoelectroquímicas*. B.m., 2004. Universidad de la Habana.
- [41] DUVAL, Jorge. *Estudio Teórico-Práctico de Fotoelectrodos Base TiO₂ para uso en*

Celdas Solares. B.m., 2010. Instituto Politécnico Nacional (Tamaulipas).

- [42] CHANG, Wei-chen [et al.]. Optimization of dye adsorption time and film thickness for efficient ZnO dye-sensitized solar cells with high at-rest stability. *Nano Express*. 2012, vol. 688, pp. 1–10.
- [43] HONG, Lin. *A New Sight towards Dye-sensitized Solar Cells: Material and*. Zurich: Trnas Tech Publications Ltd, 2011. ISBN 1013-9826.
- [44] SOLARONIX. *Dye Solar Cells for Real*. 2012.
- [45] QU, SanYin, JianLi HUA y He TIAN. New D- π -A dyes for efficient dye-sensitized solar cells. *Science China Chemistry* [en línea]. 2012, vol. 55, n° 5, pp. 677–697. ISSN 1674-7291.
- [46] TAE, Eunju Lee [et al.]. A Strategy To Increase the Efficiency of the Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Operated by. *The Journal of Physical Chemistry*. 2005, vol. 109, pp. 22513–22522.
- [47] KRON, G [et al.]. Electronic Transport in Dye-Sensitized Nanoporous TiO₂ Solar Cells s Comparison of Electrolyte and Solid-State Devices. *The Journal of Physical Chemistry*. 2003, vol. 107, pp. 3556–3564.
- [48] ZHU, Hongwei [et al.]. Anthocyanin-sensitized solar cells using carbon nanotube films as counter electrodes. *Nanotechnology* [en línea]. 2008, vol. 19, n° 46, pp. 46–52. ISSN 0957-4484.
- [49] WEI, Di. Dye sensitized solar cells. *International journal of molecular sciences* [en línea]. 2010, vol. 11, n° 3, pp. 1103–13. ISSN 1422-0067.
- [50] HAGBERG, Daniel [et al.]. Tuning the HOMO and LUMO Energy Levels of Organic Chromophores for Dye Sensitized Solar Cells. *Organic Chemistry*. 2007, vol. 72, n° 5, pp. 9550–9556.
- [51] YONG, Virginia, Seng-Tiong HO y Robert P. H. CHANG. Modeling and simulation for dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters* [en línea]. 2008, vol. 92, n° 14, p. 143506. ISSN 00036951.
- [52] BAY, L. y K. WEST. An equivalent circuit approach to the modelling of the dynamics of dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [en línea]. 2005, vol. 87, pp. 613–628. ISSN 09270248.

- [53] WU, Tzi-yi [et al.]. Synthesis and Characterization of Organic Dyes Containing Various Donors and Acceptors. *International journal of molecular sciences* [en línea]. 2010, vol. 11, pp. 329–353. ISSN 1422-0067.
- [54] KIM, Hee-je, Yeo-tae BIN, S N KARTHICK, K V HEMALATHA, C Justin RAJ y S VENKATESAN. Natural Dye Extracted from Rhododendron Species Flowers as a Photosensitizer in Dye Sensitized Solar Cell. *International journal of electrochemical science*. 2013, vol. 8, pp. 6734–6743.
- [55] RENAU-PIQUERAS, Jaime y Magdalena FAURA. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. *Centro de investigación hospital "La Fé"*. 1965, pp. 73–92.
- [56] NAIK, A. *Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil VTGLT-*. 1926.
- [57] EGERTON, Ray. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Primera. New York: Springer, 2005. ISBN 2005924717.
- [58] SOSA, Wilson [et al.]. Analisis De Rugosidad Por Microscopia De Fuerza Atomica (Afm) Y Software Spip Aplicado a Superficies Vitreas. *Revista Colombiana de física*. 2006, vol. 38, n° 2, pp. 826–829.
- [59] THERMO SPECTRONIC. Basic UV-Vis Theory , Concepts and Applications Basic. *ThermoSpectronic*. 2013, pp. 1–28.
- [60] GEORGESCU, A, G DAMACHE y M A Ţ U GÎR. Class A small area solar simulator for dye-sensitized solar cell testing. 2008, vol. 10, n° 11, pp. 3003–3007.
- [61] KOHRAKU, S. y K. KUROKAWA. New methods for solar cells measurement by LED solar simulator. *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of*. 2003, vol. 2, pp. 4–7.
- [62] KEITHLEY. 6221 - DC Current Source AC and DC Current Source. 2012.
- [63] ZHOU, Huizhi [et al.]. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [en línea]. 2011, vol. 219, n° 2-3, pp. 188–194. ISSN 10106030.
- [64] NARAYAN, Monishka. Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Elsevier* [en línea]. 2012, vol. 16, n° 1, pp. 208–215. ISSN 13640321.

- [65] SHANMUGAM, Vinoth [et al.]. Performance of dye-sensitized solar cells fabricated with extracts from fruits of ivy gourd and flowers of red frangipani as sensitizers. *Elsevier* [en línea]. 2013, vol. 104, pp. 35–40. ISSN 13861425.
- [66] ITO, Seigo, Takurou N. MURAKAMI, Pascal COMTE, Paul LISKA, Carole GRÄTZEL, Mohammad K. NAZEERUDDIN y Michael GRÄTZEL. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10%. *Thin Solid Films* [en línea]. 2008, vol. 516, n° 14, pp. 4613–4619. ISSN 00406090.
- [67] ZHANG, Dongshe [et al.]. Betalain pigments for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [en línea]. 2008, vol. 195, n° 1, pp. 72–80. ISSN 10106030.
- [68] GOKILAMANI, N. [et al.]. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from rose petals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [en línea]. 2013, vol. 24, n° 9, pp. 3394–3402. ISSN 0957-4522.
- [69] CALOGERO, Giuseppe [et al.]. Anthocyanins and betalains as light-harvesting pigments for dye-sensitized solar cells. *Elsevier* [en línea]. 2012, vol. 86, n° 5, pp. 1563–1575. ISSN 0038092X.