

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS



CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS POR CLOROFILA PROVENIENTE DE HIERBABUENA (MENTHA SPICATA)

Ing. Ariana García Martínez

Tesis de Maestría

presentada a la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
de acuerdo a los requerimientos de la Universidad para obtener el Grado de

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA ORIENTACIÓN: ENERGÍAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Directores de tesis:

Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez y Dr. Diego Esparza Salazar

UNIDAD ACADÉMICA DE INGENIERÍA ELÉCTRICA

Zacatecas, Zac., 16 de agosto de 2019

APROBACIÓN DE TEMA DE TESIS DE MAESTRÍA



C. Ing. Ariana García Martínez

PRESENTE

De acuerdo a su atento oficio de fecha 27 de marzo de 2019, por medio del cual solicita se le señale el tema que deberá desarrollar para su trabajo de Tesis del Programa de Maestría en Ingeniería, le manifiesto a usted lo siguiente.

Se aprueba su solicitud, designando como directores de tesis a los profesores Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez y Dr. Diego Esparza Salazar, mismos que acordaron en fijar a usted el tema titulado:

CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS POR CLOROFILA PROVENIENTE DE HIERBABUENA (MENTHA SPICATA)

Le comunico a usted que dispone de un plazo máximo de **seis meses**, para la presentación de su trabajo de Tesis. Asimismo, le indico que, una vez concluido su documento de tesis, deberá remitir dos copias del mismo para su revisión por parte del Jurado que se nombrará en su oportunidad para su aprobación, o en su caso indicarle las correcciones que fueran pertinentes.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 14 de agosto de 2019

Dr. Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA



C. Ing. Ariana García Martínez

PRESENTE

La Dirección de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica le notifica a usted que la Comisión Revisora de su documento de Tesis de Maestría, integrada por sus Directores de Tesis y los profesores: Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez, Dr. Diego Esparza Salazar, Dra. Tzarara López Luke, Dra. Ileri Aydeé Sustaita Torres y Dr. Jorge de la Torre y Ramos. Han concluido la revisión del mismo y han dado la aprobación para su respectiva presentación.

Por lo anterior, se le autoriza la impresión definitiva de su documento de Tesis de Maestría a fin de dar trámite a la sustentación de su Examen de Grado, a presentarse el 16 de agosto de 2019.

Atentamente

Zacatecas, Zac., 14 de agosto de 2019

Dr. Jorge de la Torre y Ramos

Director de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

APROBACIÓN DE EXAMEN DE GRADO



Se aprueba por unanimidad el Examen de Grado de Ing. Ariana García Martínez
presentado el 16 de agosto de 2019 para obtener el Grado de

MAESTRA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
ORIENTACIÓN: ENERGÍAS RENOVABLES Y CIENCIAS AMBIENTALES

Jurado:

Presidente: Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez _____

Primer vocal: Dr. Diego Esparza Salazar _____

Segundo vocal: Dra. Tzarara López Luke _____

Tercer vocal: Dra. Ileri Aydeé Sustaita Torres _____

Cuarto vocal: Dr. Jorge de la Torre y Ramos _____

RESUMEN

En la presente trabajo de tesis se muestra la fabricación de celdas solares prototipo de Titania sensibilizadas con clorofila como colorante natural, utilizando un concentrado comercial de clorofila proveniente de hierbabuena. Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés) son dispositivos fotovoltaicos de tercera generación cuyo rendimiento depende principalmente del colorante utilizado como sensibilizador. Los colorantes naturales para las DSSC se encuentran todavía en sus primeras etapas de investigación. Existe la necesidad de desarrollar sensibilizadores a partir de plantas que posean las características necesarias para aumentar la eficiencia de la fotoconversión. Las ventajas de los colorantes naturales incluyen su disponibilidad, no toxicidad y bajo costo. De esta forma, se obtienen dispositivos fotovoltaicos amigables con el medio ambiente.

En este trabajo, las DSSC se sensibilizaron con un concentrado comercial de clorofila proveniente de hierbabuena (*mentha spicata*), utilizando diferentes técnicas de sensibilización y diferentes solventes. El concentrado de clorofila se diluyó en los siguientes solventes: metanol, isopropanol, etanol, agua y acetonitrilo. Se utilizaron tres técnicas de depósito: inmersión, pipeteo y electroforesis, a fin de evaluar el desempeño de diferentes técnicas de sensibilización.

Se realizó caracterización morfológica y optoelectrónica de los dispositivos. La mejor celda sensibilizada por electroforesis fue la del colorante disuelto en metanol, la cual presentó los valores más altos de J_{sc} con 0.173 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.508 V , un factor de llenado de 53.79% y una eficiencia de 0.38% . Los valores obtenidos para la mejor celda sensibilizada por goteo fueron: J_{sc} 0.126 mA/cm^2 , V_{oc} 0.460 V , FF de 60.25% y una eficiencia del 0.35% ; utilizando el colorante de clorofila disuelto en metanol. La mejor celda sensibilizada mediante inmersión fue la que utilizó como solvente el etanol, y obtuvo un J_{sc} de mA/cm^2 , un FF de 69.97% , así como la eficiencia más baja entre las tres técnicas con 0.11% . Estos resultados indican que tanto el solvente como la técnica de sensibilización tienen un efecto directo sobre la eficiencia de las DSSC.

ABSTRACT

In the present thesis is shown the manufacture of prototype dye sensitized solar cells, using as dye a concentrate of peppermint. Dye sensitized solar cells (DSSC) are third-generation photovoltaic devices whose performance depends mainly on the dye used as sensitizer. Natural DSSC are still in their early stages of research. There is a need to development sensitizers from plants that possess the necessary characteristics for increased photoconversion efficiency. The advantages of natural dyes include their availability, non-toxicity and low cost. In this way, photovoltaic devices friendly to the environment are obtained.

In this work, the DSSC were sensitized with a commercial concentrate of chlorophyll from peppermint (*mentha spicata*), using different sensitization techniques and different solvents. The chlorophyll concentrate was diluted in the following solvents: methanol, isopropanol, ethanol, water and acetonitrile. Three deposition techniques were used: immersion, pipetting and electrophoresis, in order to evaluate the performance of different sensitization techniques in the DSSC.

Morphological and optoelectronic characterization of the devices were performed. The best DSSC sensitized by electrophoresis was that of the dye dissolved in methanol, which had the highest value of J_{sc} with 0.173 mA/cm^2 , V_{oc} 0.508 V, a fill factor of 53.79% and an efficiency of 0.38%. The values obtained for the best DSSC sensitized by pipetting technique were: J_{sc} 0.126 mA/cm^2 , V_{oc} 0.460 V, FF of 60.25% and an efficiency of 0.35%; using the chlorophyll dye dissolved in methanol. The best cell sensitized by immersion was the one that used ethanol as a solvent, and obtained a J_{sc} of mA/cm^2 , an FF of 69.97%, as well as the lowest efficiency among the three techniques with 0.11%. These results indicate that both the solvent and the sensitization technique have an effect on the efficiency of the DSSC.

Este trabajo va dedicado a mi familia, a mis adorables padres, por darme las herramientas necesarias para enfrentar la vida, por siempre buscar lo mejor para mi y mis hermanos y por su cariño incondicional, que siempre me da energía para seguir adelante.

También quiero dedicar este trabajo a una persona muy especial, por creer ciegamente en mi, por apoyarme para continuar mis estudios de posgrado y por motivarme a ser mejor, personal y profesionalmente, cada día. Luciano.

Ariana García Martínez

Agradecimientos

Quiero agradecer de manera especial a mi asesor de tesis el Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez por haberme permitido trabajar en su grupo de investigación, por confiar en mi y por su apoyo no sólo en la realización de este trabajo, sino a lo largo de todo el posgrado.

Asimismo, quiero agradecer a mi coasesor, el Dr. Diego Esparza Salazar, por su ser parte de mi formación durante el posgrado y por su apoyo durante la realización de este trabajo.

A todos los demás integrantes del Grupo de Investigación en Materiales Fotovoltaicos por su compañerismo a lo largo de estos dos años y por compartir el gusto por la investigación.

A la Dra. Tzarara López Luke por haberme dado la oportunidad de realizar una estancia de investigación en el CIO y en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH bajo su cargo, lo que permitió obtener los resultados para este trabajo.

De igual forma agradezco a los demás miembros del comité, a la Dra. Ireri Aydeé Sustaita Torres y el Dr. Jorge de la Torre y Ramos, por dedicarle tiempo a la revisión de esta tesis, por sus comentarios y sugerencias.

Agradezco al Fondo Sectorial CONACYT-Secretaría de Energía-Sustentabilidad Energética por la beca otorgada para cursar los estudios de posgrado. Agradezco también el apoyo financiero de CONACYT-SENER a través de los proyectos del consorcio CEMIE-SOL P27-P28, Ciencia Básica 259192 y LANIAUTO 294030. El apoyo financiero de la referencia del programa PRODEP F-PROMEP-38/Rev-04SEP-23-005 y al apoyo 2019 UC-MEXUS-CONACYT Collaborative Research Grants.

También agradezco enormemente a la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Autónoma de Zacatecas, por ser mi casa durante mi formación en este posgrado. Al Consejo Zacatecano de Ciencia, Tecnología e Innovación (COZCyT) por su apoyo para la asistencia a congresos. Al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) y al Instituto de Investigación

en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por abrirme las puertas de sus instalaciones y por las facilidades otorgadas durante el trabajo en los laboratorios.

A Cristian Albor del CIO, por su colaboración con las imágenes SEM, así como su apoyo con los demás equipos de caracterización. De igual forma, a Ma. Remedios Cisneros M., gestor técnico y directora del Laboratorio de Análisis Químicos de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) por su colaboración con las imágenes de espectroscopía infrarroja.

Contenido General

	Pag.
Resumen	iv
Abstract	v
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xv
Nomenclatura	xvi
1 Introducción	2
1.1 Planteamiento del problema	4
1.2 Justificación	6
1.3 Hipótesis	7
1.4 Objetivos	7
2 Marco teórico	9
2.1 Energía solar y celdas solares	9
2.2 Antecedentes de las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (DSSC)	12
2.3 Estructura de DSSC	19
2.4 Funcionamiento de una celda DSSC	25
2.5 Parámetros de funcionamiento	28
3 Sección experimental	33
3.1 Preparación de los componentes de la celda	33
3.2 Técnicas de sensibilización	41
3.3 Ensamblado de la celda	46
3.4 Técnicas de caracterización	48
3.4.1 Caracterización estructural	49
3.4.2 Caracterización morfológica	50
3.4.3 Caracterización química	51
3.4.4 Caracterización óptica	52

	Pag.
3.4.5 Caracterización eléctrica	56
4 Resultados y discusión	58
4.1 Caracterización estructural	58
4.2 Caracterización morfológica	61
4.3 Caracterización química	67
4.4 Caracterización óptica.	76
4.5 Caracterización eléctrica	82
Conclusiones	93
Referencias	96

Lista de figuras

Figura	Pag.
2.1 Diagrama representativo de la generación y recombinación de un par electrón-hueco.	11
2.2 Variedad de colorantes utilizados para las DSSCs.	16
2.3 Estructura química del mentol.	18
2.4 Diagrama de progreso en eficiencia reportado para DSSC utilizando diferentes tipos de sensibilizadores naturales en los últimos años.	19
2.5 Depósito de películas delgadas de TiO_2 mediante la técnica de aspersion pirolítica.	22
2.6 Depósito de películas delgadas de TiO_2 mediante la técnica de impresión serigráfica.	23
2.7 Depósito de películas delgadas de TiO_2 mediante la técnica de doctor blade. . . .	24
2.8 Estructura de una celda solar sensibilizada por colorante.	27
2.9 Curva corriente-voltaje y potencia teórica de una celda solar.	30
2.10 Simulador solar Oriel Sol 3A.	32
3.1 Película de TiO_2 compacta, depositada mediante aspersion pirolítica.	35
3.2 Película de TiO_2 transparente, depositada mediante impresión serigráfica.	37
3.3 Película de TiO_2 opaca, depositada mediante impresión serigráfica.	38
3.4 Clorofila en polvo.	39
3.5 Soluciones del concentrado de clorofila de hierbabuena.	40
3.6 Foelectrodos dentro de los viales listos para la sensibilización por inmersión. . .	42
3.7 Foelectrodos enmascarados, listos para la sensibilización por pipeteo de colorante con diferentes solventes.	43

Figura	Pag.
3.8 Electrodo de titania sensibilizado por pipeteo del colorante con diferentes solventes.	43
3.9 Ensamblaje de electrodos en tira de aluminio.	44
3.10 Técnica de sensibilización por electroforesis, aplicando 10 Volts, durante 60 minutos.	45
3.11 Electrodo de titania sensibilizada con clorofila después del proceso de electroforesis.	46
3.12 Depósito de electrolito sobre el electrodo enmascarado.	47
3.13 Celda bajo la luz del simulador solar.	48
3.14 Equipo de difracción de rayos X del CIO.	50
3.15 Microscopio electrónico de barrido, marca JEOL JSM-7800F, donde se observaron las películas de titania con clorofila.	51
3.16 Espectroscopía de absorción Ultravioleta-Visible para muestras líquidas de colorante.	54
4.1 Espectro de rayos X para un fotoelectrodo de TiO_2 sin sensibilizar.	59
4.2 Espectro de rayos X para una muestra en polvo de la TiO_2 del fotoelectrodo.	61
4.3 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con clorofila diluida en metanol.	62
4.4 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en isopropanol.	63
4.5 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en etanol.	64
4.6 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en agua.	65
4.7 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en acetonitrilo.	66
4.8 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en metanol.	68

Figura	Pag.
4.9 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en metanol.	68
4.10 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en isopropanol.	70
4.11 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en isopropanol.	70
4.12 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en etanol.	72
4.13 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en etanol.	72
4.14 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en agua.	73
4.15 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en agua.	74
4.16 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en acetonitrilo.	75
4.17 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en acetonitrilo.	76
4.18 Espectros de absorción UV-Visible de la clorofila diluida en los diferentes solventes.	77
4.19 Absorción de las clorofilas a y b a distintas longitudes de onda [52].	78
4.20 Espectros de infrarrojo para la clorofila disuelta en los cinco diferentes solventes.	81
4.21 Espectro de infrarrojo de la muestra de colorante en polvo, indicando las bandas principales en número de onda (cm^{-1}).	82
4.22 Curvas J-V de las celdas con la solución concentrada de clorofila.	83
4.23 Curvas J-V de las celdas sensibilizadas por inmersión.	85
4.24 Curvas J-V de las celdas sensibilizadas por pipeteo.	87
4.25 Curvas J-V de las celdas sensibilizadas por electroforesis.	89

Figura	Pag.
4.26 Curvas J-V, mejores resultados con cada técnica, para clorofila disuelta.	91

Lista de tablas

Tabla	Pag.
4.1 Índices de Miller de los picos característicos obtenidos del espectro de rayos X del fotoelectrodo de TiO_2 sin sensibilizar.	60
4.2 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas con la solución concentrada de clorofila.	84
4.3 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas por inmersión.	86
4.4 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas por pipeteo.	87
4.5 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas por electroforesis.	89
4.6 Parámetros eléctricos de los mejores resultados con cada técnica.	91

Nomenclatura

Simbología

E_g	[eV]	Brecha prohibida.
V_{oc}	[V]	Voltaje de circuito abierto.
I_{sc}	[mA]	Corriente de corto circuito.
J_{sc}	[mA/cm ²]	Densidad de corriente de corto circuito.
V_{max}	[V]	Voltaje máximo.
I_{max}	[mA]	Corriente máxima.
J_{max}	[mA/cm ²]	Densidad de corriente máxima.
P_{max}	[W]	Potencia máxima.
P_{in}	[W]	Potencia incidente.
FF	[%]	Factor de forma o factor de llenado.
A	[m ²]	Área activa de la celda.
η	[%]	Eficiencia.
λ	[nm]	Longitud de onda.
Wt	[%]	Porcentaje en peso.

Abreviaturas

<i>DSCC</i>	Celdas solares sensibilizadas por colorante.
<i>NDSCC</i>	Celdas solares sensibilizadas por colorantes naturales.
<i>IEA</i>	Agencia Internacional de Energía.
<i>TiO₂</i>	Dióxido de titanio o titania.
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono.
<i>CdTe</i>	Telurio de cadmio.
<i>CIGS</i>	Cobre indio galio selenio.
<i>CZTS</i>	Sulfato de cobre-estaño-zinc.
<i>ZnO</i>	Óxido de zinc.
<i>TCO</i>	Óxido conductor transparente.
<i>ITO</i>	Dióxido de estaño dopado con indio.
<i>FTO</i>	Dióxido de estaño dopado con flúor.
<i>KBr</i>	Bromuro de potasio.
<i>Si</i>	Silicio.
<i>Na</i>	Sodio.
<i>O</i>	Oxígeno.
<i>C</i>	Carbono.
<i>Sn</i>	Estaño.
<i>LUMO</i>	Orbital molecular desocupado de menor energía.

<i>HUMO</i>	Orbital molecular desocupado de mayor energía.
<i>SEM</i>	Microscopio electrónico de barrido.
<i>EDS</i>	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.
<i>XRD</i>	Difracción de rayos X.
<i>FTIR</i>	Espectrometría infrarroja con transformada de fourier.
<i>UV – VIS</i>	Espectrometría ultravioleta-visible.

Prefacio

Este trabajo inicia con un breve panorama del desarrollo actual de la energía solar y los dispositivos para aprovecharla (celdas solares). Se describe de manera general la estructura de una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC) y su funcionamiento. Dentro del capítulo se incluye el planteamiento del problema y la justificación de la presente investigación, así como las hipótesis y los objetivos planteados al inicio del proyecto.

En el capítulo dos se incluye una reseña histórica del desarrollo de las celdas solares y cuales son los tipos de celdas solares que existen. También se describe de forma detallada cada uno de los elementos que conforman una celda del tipo DSSC, haciendo énfasis en los colorantes naturales y el final se describen los parámetros de funcionamiento de estos dispositivos.

En el capítulo tres se describe a detalle la fabricación de las celdas solares, materiales y técnicas utilizadas; es decir, la parte experimental del proyecto. El capítulo cuatro muestra los resultados de la caracterización de las de las celdas solares: estructural, morfológica, química, óptica y eléctrica. Finalmente se encuentra el quinto capítulo, el cuál incluye las conclusiones obtenidas de este trabajo, así como algunas recomendaciones de trabajo a futuro.

Capítulo 1

Introducción

El crecimiento acelerado de la población mundial junto con el desarrollo de las naciones, están provocando el aumento en la demanda mundial de energía. La Agencia Internacional de Energía pronostica un aumento de la demanda eléctrica mundial del 70% para el 2040; este es un aumento de casi 18 TW a más de 30 TW [1]. Adicionalmente, la mayor parte de la energía proviene del consumo de combustibles fósiles, lo cual causa graves problemas de contaminación ambiental. Es por ello que el desarrollo de energías renovables, como la solar, se presentan como una solución prometedora para proporcionar energía limpia. De entre todas las fuentes de energía renovables, la energía solar es la más fácil de explotar, es inagotable, silenciosa y ajustable a grandes aplicaciones. Una ventaja clave de la energía solar es que se puede aprovechar fácilmente a nivel doméstico y comercial, con lo que no sólo ayuda a satisfacer la demanda de energía, sino que también beneficia al medio ambiente [2]. Es por eso que las celdas solares, dispositivos que convierten la luz solar directamente en electricidad, son cada vez más importantes en la participación de energías renovables en el mundo.

La tendencia actual encaminada hacia la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales para la fabricación de celdas solares, conjuga características generales tales como, la absorción de la luz solar, bajos costos de inversión, mayores rendimientos en los procesos de fabricación y presentar alternativas sostenibles y de menor impacto al medio ambiente [3]. El desarrollo de celdas fotovoltaicas de bajo costo ha sido un tema de investigación intensiva en las últimas tres décadas. Las tecnologías de celdas fotovoltaicas de tercera generación se diferencian de las tecnologías de primera y segunda generación, ya que buscan optimizar la eficiencia y reducir

los costos de manera notable. La mayoría de las celdas solares de tercera generación aún se encuentran en proceso de investigación, dentro de las que se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC, por sus siglas en inglés), celdas de heterounión, celdas de puntos cuánticos y celdas solares de polímeros [4].

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) son dispositivos fotovoltaicos de tercera generación para la conversión de la luz solar en electricidad. Las DSSC han despertado gran interés desde 1991, cuando Grätzel y O'Regan inventaron la estructura de la celda solar de TiO_2 nanocrystalino sensibilizado con colorante, con gran potencial de producción a bajo costo y alta eficiencia [5]. El componente principal de una DSSC son los semiconductores nanocrystalinos de óxido metálico sensibilizados con colorantes moleculares. El ciclo fotoelectroquímico en las DSSC comienza cuando un fotón visible es absorbido por una molécula de colorante, en la superficie de TiO_2 , causando la inyección de un electrón del colorante en la banda de conducción del TiO_2 , que causa la separación de un electrón y el transporte de un hueco a través del electrolito [6]. Los colorantes desempeñan un papel importante en las DSSC y la eficiencia de las celdas solares depende en gran medida de la capacidad de sensibilización de dichos colorantes y su eficiencia de absorción de luz del espectro solar [7].

Aunque gran parte de los colorantes usados en DSSC son sintéticos, tóxicos y la mayoría de ellos costosos (como los basados en rutenio), recientemente se han utilizado colorantes naturales no tóxicos y económicos como sensibilizadores en celdas solares sensibilizadas con colorante [8]. Los desarrollos recientes en diferentes tipos de sensibilizadores para dispositivos DSSC han llevado al uso de colorantes naturales que absorben luz dentro del espectro visible con mayor eficiencia. Los colorantes naturales poseen varios pigmentos como la antocianina, las betalainas y la clorofila, los cuales tienen la capacidad de absorber fotones de luz solar y transformarlos en energía eléctrica [8]. Sin embargo, la eficiencia de las DSSC basadas en colorantes naturales es aún menor que la de los complejos de pirridilo de rutenio, pero son biodegradables, abundantes, baratos y se preparan fácilmente.

A pesar de la diversidad de alternativas que se presentan para la fabricación de paneles solares fotovoltaicos y de los beneficios que traen consigo (reducción de emisiones de CO_2 , fuente de energía inagotable, disminución de la dependencia energética, sistemas de fácil instalación,

instalaciones modulares, entre otras), estos dispositivos cuentan con una serie de problemas que limitan su uso y desarrollo. La investigación actual se basa en el objetivo de superar las limitaciones de las celdas solares, obteniendo mayores rendimientos y eficiencias de fotoconversión. El futuro parece prometedor, pero aún hay muchos problemas en la ingeniería de estos dispositivos que deben resolverse antes de la implementación a gran escala. Se requieren más estudios para revelar los procesos físicos que determinan las características fotoeléctricas y los factores que limitan su eficiencia. Es por eso que el esfuerzo por continuar el desarrollo de celdas fotovoltaicas prototipo debe mantenerse actualizado.

En el presente trabajo de investigación se fabricaron celdas solares prototipo sensibilizadas con colorante, estudiando un concentrado comercial de clorofila proveniente de hierbabuena (*mentha spicata*) como sensibilizador. Se realizó la sensibilización del fotoelectrodo mediante las técnicas de inmersión, pipeteo y electroforesis. Asimismo se evaluaron cinco solventes para disolver el colorante utilizado: metanol, isopropanol, etanol, acetonitrilo y agua. Las DSSC fabricadas fueron caracterizadas estructural, morfológica, química, óptica y eléctricamente, con el propósito de evaluar su rendimiento.

1.1 Planteamiento del problema

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) han atraído atención considerable en los últimos años. Los colorantes naturales usados en DSSC son ecológicos; sin embargo, son menos estables y menos eficientes que los colorantes convencionales. Por ejemplo, los complejos de rutenio han mostrado una absorbancia máxima en la región visible y una gran eficiencia eléctrica comparada con los colorantes naturales, pero el hecho que los colorantes naturales no sean tóxicos ha permitido que ganen interés en la investigación de DSSC. No obstante, las celdas solares sensibilizadas con colorante aún se encuentran en sus primeras etapas de desarrollo, con la necesidad de mejoras para obtener un mayor rendimiento e incrementar su eficiencia. Por lo cual, se está buscando el desarrollo de nuevos sensibilizadores provenientes de plantas que cumplan con las características necesarias para obtener un mejor rendimiento en DSSC e incrementar su eficiencia de fotoconversión.

El estudio de la estabilidad de los colorantes naturales y las vías o métodos para mejorar su eficiencia en celdas solares es el principal tema de investigación en este tipo de dispositivos. Se ha estudiado la estabilidad de los cuatro componentes de una DSSC: colorante o sensibilizador, contraelectrodo, electrolito y óxido semiconductor (fotoelectrodo). En cuanto a los sensibilizadores, estos deben tener como una de sus principales características la capacidad de transportar grupos de unión, tales como fosfonato o carboxilato, que se requiere para una buena unión con el semiconductor [9]. De acuerdo a lo anterior, la estructura del colorante utilizado como sensibilizador afecta la estabilidad y el rendimiento de las DSSC. En el presente trabajo se utilizó un colorante comercial como sensibilizador en DSSC, la clorofila proveniente de hierbabuena, al cual se le llevó a cabo una caracterización para identificar su rango de absorción de luz y los grupos funcionales presentes en él, y de esta manera evaluar su eficiencia en una DSSC.

Por otro lado, el tipo de solvente utilizado en la extracción de colorante natural también tiene un impacto en la estabilidad y el rendimiento de la DSSC. De igual manera, la temperatura de extracción del colorante juega un papel importante en la determinación de la efectividad en la transferencia de carga del colorante natural. Esto influye en el efecto de sensibilización, lo que tiene un impacto directo en la eficiencia de conversión de la DSSC [10]. En este caso, al utilizar un colorante comercial, se pueden eliminar las variables derivadas del proceso de extracción; adicionalmente se evaluaron cinco solventes para diluir el colorante, con lo que se pudo identificar cuál de los solventes utilizados tuvo un mejor rendimiento en las DSSC fabricadas.

Como se mencionó con anterioridad, el electrolito ha sido objeto de gran estudio en estas celdas. La estabilidad fotoelectroquímica y química del solvente en el electrolito es un factor que afecta la estabilidad de las DSSC. Se sabe que los solventes de carbonato se descomponen bajo iluminación, lo que resulta en la formación de una burbuja de dióxido de carbono en la celda [11]. En este caso particular se utilizó un electrolito comercial que cumple con los estándares requeridos, por lo que de igual forma se pudo eliminar otra variable en la etapa de experimentación.

Existen entonces una serie de razones por las cuales las DSSC basadas en colorantes naturales tienen menor eficiencia en comparación con los colorantes sintéticos. Además de las ya mencionadas, los colorantes naturales suelen presentar problemas de estabilidad causados por la degradación del colorante en presencia de la radiación solar, este problema puede resolverse mediante la selección adecuada de sensibilizadores que muestren estabilidad a temperaturas variables [12]. El hecho de utilizar un colorante comercial estándar supone una mayor estabilidad en la celda.

Finalmente, la interacción entre el semiconductor y el colorante es otro factor importante en las DSSC, por lo que la etapa de sensibilización es fundamental para un buen funcionamiento de las celdas. Para ello, se estudiaron tres técnicas diferentes de sensibilización para conocer el comportamiento de los dispositivos con cada una y poder así seleccionar la técnica más adecuada de acuerdo al colorante utilizado, es decir, con la que se obtuvo la mejor eficiencia.

1.2 Justificación

Este trabajo está justificado en el contexto actual mundial donde las fuentes alternas de energía ocupan un papel preponderante. México es uno de los países con mayor radiación solar a nivel mundial, la cual podría ser utilizada para satisfacer su demanda energética. Sin embargo, la energía solar que llega a diario de manera gratuita es desaprovechada debido a la falta de infraestructura tecnológica, es por eso que en México se debe de continuar el desarrollo de tecnología fotovoltaica que permita aprovechar el sol como fuente de energía.

El predominio de las celdas solares de estado sólido está siendo desafiado por la aparición de las DSSC. Estos dispositivos basados en materiales nanocristalinos y películas delgadas conductoras pueden potencialmente reemplazar los dispositivos convencionales de estado sólido. Los compuestos de metales de transición, como los complejos de rutenio, se utilizaron ampliamente como sensibilizadores efectivos. Sin embargo, este tipo de colorante es costoso, tóxico y no biodegradable. Por el contrario, los colorantes naturales que se encuentran en flores, hojas y frutos se pueden extraer mediante un procedimiento simple. Debido a su rentabilidad, no toxicidad y completa biodegradación al término de su vida útil, los colorantes naturales se

consideran prometedores para su uso en DSSC [13].

A pesar de que la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas por colorantes naturales (NDSSC) es menor en comparación con las que usan sensibilizadores sintéticos, los colorantes naturales provenientes de plantas requieren un proceso de extracción muy simple además de ser amigables con el medio ambiente, por lo que se convierten en la investigación más reciente en el campo de las DSSC [12]. Numerosos colorantes naturales se han usado como sensibilizadores en la DSSC. Estos colorantes naturales son moléculas pigmentarias que se obtienen principalmente las plantas y frutos, con o sin tratamientos químicos. Además los colorantes naturales tienen un grupo hidroxilo en su estructura y exhiben solubilidad en agua. En el caso de la clorofila, esta puede absorber la luz de las longitudes de onda roja, azul y violeta y obtiene su color reflejando la longitud de onda verde; presenta fuertes picos de absorción en la región visible localizados a longitudes de onda de 420 nm y 660 nm, por lo que se pueden usar como sensibilizadores naturales en el rango de luz visible [10].

1.3 Hipótesis

Se pueden obtener DSSC basadas en colorantes naturales con clorofila comercial de hierbabuena. DSSC con eficiencia de hasta 3% se pueden obtener experimentando con diferentes clorofilas. El estudio de diferentes técnicas de sensibilización así como el uso de diferentes solventes para el colorante, permitirá incrementar la eficiencia de estos dispositivos.

1.4 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo fue sintetizar y caracterizar celdas solares con colorantes provenientes de clorofila comercial de hierbabuena a partir de diferentes técnicas de sensibilización, obteniendo así dispositivos fotovoltaicos amigables con el medio ambiente. Para lograrlo, se desprendieron una serie de objetivos específicos:

- Estudiar la influencia de diferentes solventes en el rendimiento de las DSSC.

- Evaluar el rendimiento de diferentes técnicas de sensibilización y seleccionar la más adecuada para NDSSC.
- Caracterización morfológica y optoelectrónica de los dispositivos obtenidos.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Energía solar y celdas solares

El consumo de energía a nivel mundial se ha incrementado en niveles alarmantes los últimos años. La energía global usada es de unos 13 TW, y está continuamente creciendo con el incremento de la población y su necesidad de cubrir necesidades básicas como el transporte y el uso de dispositivos que usan la energía. Desafortunadamente la mayor parte de esta energía proviene de fuentes no renovables. Desde hace ya varias décadas, la disminución de los combustibles fósiles y la necesidad de mitigar algunos de los mayores problemas ambientales que enfrenta el planeta como el cambio climático, ha motivado a economistas y científicos a buscar alternativas para la generación y suministro de energía [14].

Por lo general, la energía renovable se define como la energía que se obtiene de los recursos que se reabastecen naturalmente, como la luz solar, el viento, la lluvia, las mareas, las olas y el calor geotérmico. Los recursos de energía renovable existen en amplias áreas geográficas, en contraste con otras fuentes de energía, que se concentran en un número limitado de países. El rápido despliegue de las energías renovables y la eficiencia energética está resultando en una creciente seguridad energética, mitigación del cambio climático y beneficios económicos [1]. Una fuente importante de energía renovable es la energía solar, la cual se puede aprovechar a través de celdas solares, dispositivos eléctricos que convierten la energía de la luz directamente en electricidad mediante el efecto fotovoltaico. Según informes de Greenpeace, la energía solar fotovoltaica podría suministrar electricidad a dos tercios de la población mundial en el

año 2030, ya que es la fuente más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable. La radiación media estimada en México es de $5 \text{ kWh}/\text{m}^2$, lo cual lo convierte a México uno de los países con más alta radiación solar del mundo [15].

El efecto fotovoltaico, es decir, la conversión de luz solar en electricidad se produce en materiales conocidos como semiconductores, los cuales son materiales cuya conductividad puede ser modificada. La exposición de un material al sol supone aporte de fotones, que son las partículas portadoras de la radiación electromagnética. Al incidir los rayos del sol en un semiconductor, algunos de los electrones de la banda de valencia absorben energía de los fotones y pasan a la banda de conducción donde pueden ser llevados fácilmente a un circuito externo generando por tanto una corriente eléctrica. Al dejar su lugar, los electrones provocan en el material huecos, considerados como una partícula de signo positivo, los cuales también se mueven como una corriente en sentido opuesto de los electrones; se habla así de la creación de un par electrón-hueco (e-h), como se muestra en la figura (2.1). Para que los electrones y huecos generados por la luz solar no se recombinen dentro del semiconductor se debe contar con un campo eléctrico interno. Este campo eléctrico interno provocará el movimiento de electrones y huecos. Lo que ocurre normalmente sobre un material cuando incide un fotón es la excitación de un electrón a estados energéticos más altos del material, pero rápidamente se relajan volviendo a su estado fundamental; sin embargo, en un sistema fotovoltaico el material tiene una asimetría que permite a los electrones permanecer en ese estado excitado y estos pueden alimentar un circuito externo actuando como fuerza electromotriz [16]. Cada semiconductor tiene una brecha prohibida diferente, es decir, requieren diferentes cantidades de energía para lograr que un electrón forme parte de la conducción, por lo que la energía del fotón tiene que ser igual o mayor a la brecha prohibida, de lo contrario el material será transparente a la radiación y no aprovechará la energía del fotón.

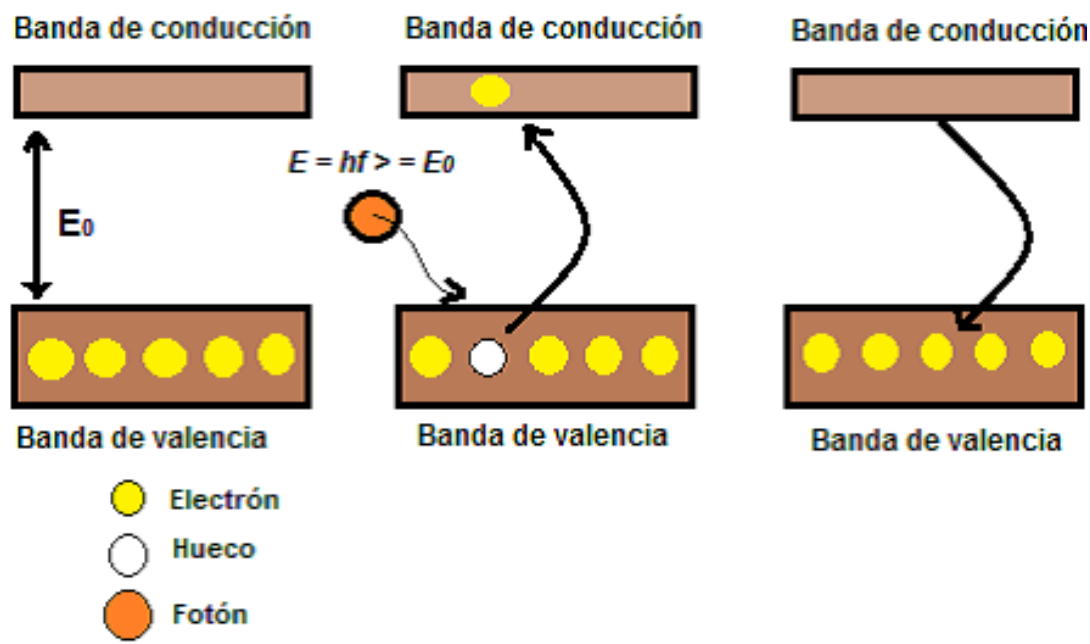


Figura 2.1 Diagrama representativo de la generación y recombinación de un par electrón-hueco.

Dentro de los materiales semiconductores se pueden distinguir dos tipos: los intrínsecos y los extrínsecos [17]. Un semiconductor es intrínseco cuando se encuentra en estado puro, es decir, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En ese caso, la cantidad de portadores libres es muy pequeña (el Si tiene un enlace covalente, con los 4 electrones de valencia compartidos, completando la capa con electrones). Contiene una cantidad insignificante de átomos de impurezas. En cambio, los semiconductores extrínsecos son aquellos en que se ha introducido un elemento dopante, llamado impureza, generalmente del grupo III o V de la tabla periódica, que cambia drásticamente las propiedades de conducción del material intrínseco, reduciendo su resistividad. Dentro de estos últimos se pueden distinguir a su vez dos tipos: 1) Tipo P: Semiconductor dopado con impurezas aceptoras (elementos químicos trivalentes). Como el número de huecos supera el número de electrones libres, los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones libres son los minoritarios. 2) Tipo N: Semiconductor dopado con impurezas donadoras (elementos químicos pentavalentes). Como

los electrones superan a los huecos en un semiconductor tipo N, los electrones son los portadores mayoritarios, mientras que los huecos son los portadores minoritarios. El TiO_2 es un semiconductor tipo N.

2.2 Antecedentes de las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (DSSC)

Como se mencionó anteriormente, las celdas solares deben su nombre al efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico fue demostrado por primera vez de manera experimental por el físico francés Edmond Becquerel. En 1839, a los 19 años, Becquerel construyó la primera celda fotovoltaica del mundo en el laboratorio de su padre. Willoughby Smith describió por primera vez el efecto de la luz sobre el selenio durante el paso de una corriente eléctrica, en una edición de Nature del 20 de febrero de 1873. La primera celda solar se acercó más tarde, en 1877, por Adams y Day cuando notaron un efecto fotoconductor en el selenio. Ellos atribuyeron la corriente generada a la cristalización inducida por la luz de las capas externas de la barra de selenio. Este proceso no se entendió bien hasta el desarrollo de la física de semiconductores varias décadas más tarde [18].

En 1883, Charles Fritts construyó la primera celda fotovoltaica de estado sólido mediante el recubrimiento del selenio semiconductor con una fina capa de oro para formar uniones; el dispositivo tenía sólo un 1% de eficiencia. En 1888 el físico ruso Aleksandr Stoletov construyó la primera celda basada en el efecto fotoeléctrico externo, descubierto por Heinrich Hertz en 1887. En 1905, Albert Einstein propuso una nueva teoría cuántica de la luz y explicó el efecto fotoeléctrico en un documento histórico, por el cual recibió el Premio Nobel de Física en 1921. Russell Ohl patentó la celda solar moderna, hecha de semiconductores de heterounión en 1946 mientras trabajaba en la serie de avances que conducirían al transistor. La primera celda fotovoltaica práctica se demostró públicamente el 25 de abril de 1954 en los Laboratorios Bell. Los inventores fueron Daryl Chapin, Calvin Souther Fullera y Gerald Pearson.

Las celdas solares se pueden clasificar en celdas de primera, segunda, tercera y cuarta generación. A continuación se describen brevemente cada una de ellas.

- Primera generación.

Las celdas de la primera generación, también llamadas convencionales, o basadas en obleas de Si, están hechas de silicio cristalino, la tecnología fotovoltaica predominante comercialmente que incluye materiales como el silicio policristalino y el silicio monocristalino. Estas celdas consisten en una unión p-n preparada por dopaje del Si con aceptores y donadores respectivamente; se caracteriza por un campo eléctrico interno en la región de unión, relacionado con el diferente dopaje del material tipo N y tipo P. Presentan una eficiencia de entre 15% y 20% y son muy estables, aunque su fabricación requiere del consumo de mucha energía y recursos [19]. Esta tecnología lidera el mercado de los paneles solares comerciales. La industria espacial utiliza celdas cristalinas de alto grado de orden atómico y pureza, mientras que dispositivos electrónicos de bajo consumo utilizan silicio amorfo. Materiales semiconductores del grupo III/V se utilizan también en los casos donde la eficiencia es un objetivo primordial por encima del costo, como en la industria espacial.

- Segunda generación.

Las celdas de segunda generación son celdas solares de película delgada, que incluyen silicio amorfo y policristalino, telurio de cadmio (CdTe) y cobre indio galio selenio (CIGS) y son comercialmente significativas en centrales fotovoltaicas a escala de servicios públicos, en edificios fotovoltaicos integrados o en sistemas de energía autónomos pequeños. Este tipo de tecnología tiene la ventaja de utilizar menor cantidad de material para la elaboración de las celdas solares resultando en menores costos de producción; además de permitir crear dispositivos ligeros o flexibles en comparación a la primera generación. Sin embargo, debido a las grandes diferencias en las funciones de trabajo con los metales utilizados para poner el contacto, hay problemas en la creación de contactos de baja resistencia óhmica [19].

- Tercera generación.

La tercera generación de celdas solares incluye una serie de tecnologías de película delgada a menudo descritas como emergentes, ya que la mayoría de ellas aún no se han

aplicado comercialmente y aún se encuentran en fase de investigación o desarrollo. Además, estas celdas son muy diferentes de los dispositivos semiconductores de las generaciones anteriores, ya que no presentan la tradicional unión p-n para separar los portadores de carga fotogenerados. Muchos usan materiales orgánicos, a menudo compuestos organometálicos, así como sustancias inorgánicas. Dentro de esta generación se encuentran las celdas multiunión compuestas por diferentes capas de películas delgadas de materiales con diferentes brechas energéticas para aprovechar mejor el espectro solar; además de las celdas de sulfato de cobre-estaño-zinc (CZTS), Grätzel o dye-sensitized solar cell (DSSC), celdas solares orgánicas, de perovskita, puntos cuánticos, celdas solares (poliméricas), de banda intermedia, celdas con nanoestructuras, entre otras. A pesar del hecho de que sus eficiencias son bajas y la estabilidad del material absorbente a menudo es demasiado corto para aplicaciones comerciales, hay una gran cantidad de investigación invertida en estas tecnologías, ya que prometen alcanzar el objetivo de producir celdas solares a bajo costo y con alta eficiencia [4].

- Cuarta generación.

Una hipotética cuarta generación de celdas solares consistiría en una tecnología fotovoltaica compuesta en las que se mezclan, conjuntamente, nanopartículas con polímeros para fabricar una capa simple capaz de absorber energía en un rango muy amplio del espectro solar [20].

De acuerdo a lo anterior, las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) pertenecen a la tercera generación de celdas solares. La historia de las celdas solares sensibilizadas por colorante comenzó en 1972, cuando se desarrolló un electrodo de óxido de zinc (ZnO) sensibilizado con clorofila. En 1990, en la Escuela Politécnica Federal de Lausanna (EPFL), Grätzel y sus colaboradores lograron desarrollar un nuevo tipo de celda solar, conocida como DSSC o celda de Grätzel, que imita la fotosíntesis de las plantas mediante sensibilización de una película de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) con un nuevo complejo de rutenio (Ru) [21], la cual se considera como la primera celda solar sensibilizada con colorante. En los años siguientes, DSSC se ha convertido en un tema atractivo en la investigación de celdas solares,

tanto desde el punto de vista aplicado como desde el punto de vista fundamental. El dilema principal fue que una sola capa de moléculas de colorante en una superficie permitía un 1% de absorción de luz solar incidente.

Las DSSC se diferencian de otros dispositivos de celdas solares tanto por su construcción básica como por los procesos físicos detrás de su operación. A diferencia de los dispositivos fotovoltaicos de primera y segunda generación basados en materiales semiconductores de estado sólido, la disposición típica de DSSC combina fases líquida y sólida [12]. Las DSSC aprovechan la combinación de un semiconductor nanoestructurado (TiO_2 , en la mayoría de los casos) y un colorante orgánico para incrementar la potencia de captación de luz solar. Estas celdas poseen varias ventajas potenciales para generar electricidad a escala moderada, sobre todo en áreas en desarrollo y no tienen limitaciones de materia prima al basarse en materiales de bajo costo [6]. Se cree que en este tipo de celdas, la separación de cargas no se debe a la acción de un campo eléctrico, sino más bien a la competencia entre las cinéticas de transferencia de electrones en las interfaces entre el óxido, el colorante y el electrolito, mediante la absorción de la energía solar [20]. Se han presentado comparaciones y similitudes entre el mecanismo de acción de la celda solar sensibilizada con colorantes o celda de Grätzel y la fotosíntesis en las plantas. En la fotosíntesis aeróbica, los fotones, el dióxido de carbono y el agua se combinan para producir carbohidratos y oxígeno, mientras que en las celdas solares sensibilizadas con colorantes, se trata de un proceso fotoelectroquímico consistente en un fotoelectrodo, un electrolito redox y un contraelectrodo, el responsable de la producción de energía [22].

En estas celdas, el colorante es el componente principal, ya que es responsable de la eficiencia de conversión fotovoltaica de las DSSC y, por lo tanto, se han realizado muchas investigaciones en la exploración de colorantes eficientes. El colorante o sensibilizador absorbe la radiación solar, por lo tanto mejora la conductividad de la celda. El sensibilizador de complejo metálico, el sensibilizador orgánico libre de metal y el sensibilizador natural son los tres tipos de sensibilizadores. Los sensibilizadores de complejos metálicos son de naturaleza costosa, rara y tóxica, aunque muestran la mayor eficiencia en comparación con los sensibilizadores orgánicos libres de metales, los cuales han demostrado ser menos eficientes [23]. La figura 2.2 muestra las tres variedades de colorantes utilizados en DSSC.

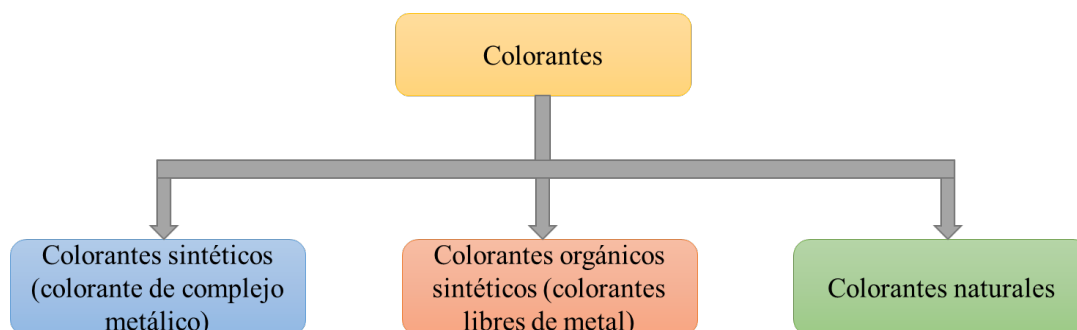


Figura 2.2 Variedad de colorantes utilizados para las DSSCs.

Anteriormente, las DSSC empleaban rutenio (II) como sensibilizador, pero debido a la costosa y complicada que era la sensibilización así como el contenido de metales pesados y contaminación ambiental, llevaron al reemplazo de estos colorantes, dando lugar a la utilización de colorantes naturales que son relativamente fáciles de extraer de productos naturales en comparación con los colorantes sintéticos. Un colorante natural es, en términos biológicos, aquel que se sintetiza y acumula en las células de plantas o animales. No existe necesariamente una correspondencia entre el color de la planta y el colorante que contiene, ni puede establecerse una relación sistemática entre familias botánicas y grupos de colorantes [24].

En la naturaleza, algunas flores, hojas y frutos muestran varios colores y constan de varios pigmentos que pueden extraerse fácilmente y usarse para la fabricación de DSSC. Los pigmentos naturales se han considerado como colorantes sensibilizantes alternativos prometedores para DSSC debido a que ofrecen rentabilidad, no toxicidad, técnica de preparación simple, bajo costo, biodegradación completa, fácil disponibilidad, grado de pureza, respeto al medio ambiente y, lo que es más importante, alta reducción del uso de metales y del costo de síntesis química. Estos pigmentos de plantas exhiben una estructura electrónica que interactúa con la luz solar y altera las longitudes de onda que son transmitidas o reflejadas por el tejido de la planta. Este proceso conduce a la aparición de pigmentación de la planta y cada pigmento se describe a partir de la longitud de onda de la absorbancia máxima y el color percibido por los humanos [25]. Las características estructurales de los colorantes determinan su comportamiento como tintes y por tanto se precisa de un procedimiento específico para cada grupo (o grupos). El hecho de que una molécula biológica esté o no coloreada viene determinado por

su estructura, y de acuerdo con sus afinidades estructurales se han clasificado los colorantes orgánicos en seis grandes grupos [26].

- Carotenoides: colorantes amarillos y anaranjados.
- Flavonoides: colorantes amarillos y anaranjados.
- Antocianos: (subgrupo de los flavonoides) colorantes azules y rojos.
- Quinonas: colorantes púrpura, escarlata, anaranjado y rojo siena.
- Indigoides: colorantes azul y púrpura.
- Taninos: tintes gris-verdoso, azul-pizarra o negro.

En cuanto a la clorofila, que es el colorante con el que se trabajó, ésta se encuentra presente en la mayoría de las plantas verdes, las cuales contienen una gran cantidad de clorofila que ayuda a absorber los fotones de la luz solar; mientras que por otro lado, las antocianinas proporcionan color a frutas y plantas (rojo-púrpura) con absorción de luz en el rango de longitudes de onda de 520-550 nm [10]. Existen a su vez diferentes tipos de clorofila. Las clorofilas pertenecen a un grupo de pigmentos fotosintéticos naturales que dan color verde a las plantas. Sus funciones principales incluyen la recolección de la luz solar, la conversión de energía solar (a energía química) y la transferencia de electrones. Estas funciones se logran principalmente por sus propiedades espectrales. Las clorofilas y sus derivados se emplean como sensibilizadores en DSSC debido a su tendencia a absorber la luz en longitudes de onda rojas, azules y violetas, y deriva su color al reflejar el verde; teniendo una absorción máxima en 670 nm, por lo que actúa como un fotosensibilizador en el rango de luz visible. Además, no contiene metales pesados, lo que la hace un fotosensibilizador adecuado desde el punto de vista ambiental. Los dos tipos principales de clorofilas son la clorofila a y la clorofila b. El derivado más eficiente es el de la clorofila a. El espectro de absorbancia de la clorofila b muestra un color azul característico y tiene un desplazamiento al rojo en comparación con la clorofila a [8]. En el presente proyecto se probó como sensibilizador de DSSC la clorofila proveniente de hierbabuena (*mentha spicata*), cuya molécula teórica es el mentol el cual se muestra en la figura 2.3).

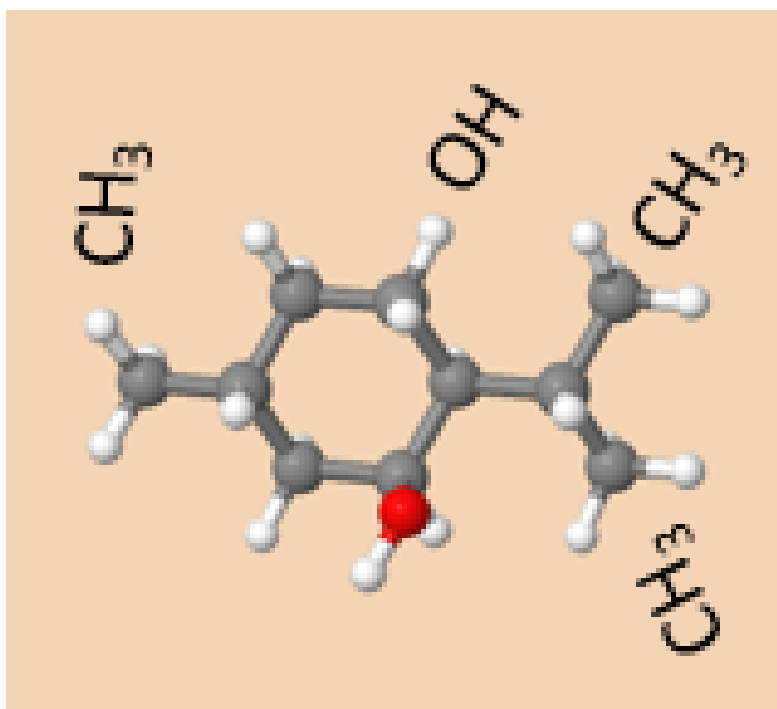


Figura 2.3 Estructura química del mentol.

En el pasado, muchos investigadores han realizado trabajos sobre celdas solares sensibilizadas con colorante natural y su mejora en la eficiencia. Se ha observado que la eficiencia de DSSC varía con los parámetros de construcción y depende en gran medida del colorante utilizado [25]. El uso de colorantes naturales podría ser una alternativa a los colorantes de rutenio, ya que a pesar de la menor eficiencia son mucho menos costosos de obtener. Sin embargo, hasta ahora, las eficiencias de la conversión de energía solar por los colorantes naturales han sido bastante bajas, siendo el colorante a base de antocianina de los que ha mostrado mayores eficiencias [9]. A continuación, en la figura 2.4 se muestra un gráfico del progreso en eficiencia reportado para las DSSC utilizando diferentes tipos de colorantes naturales en los últimos años.

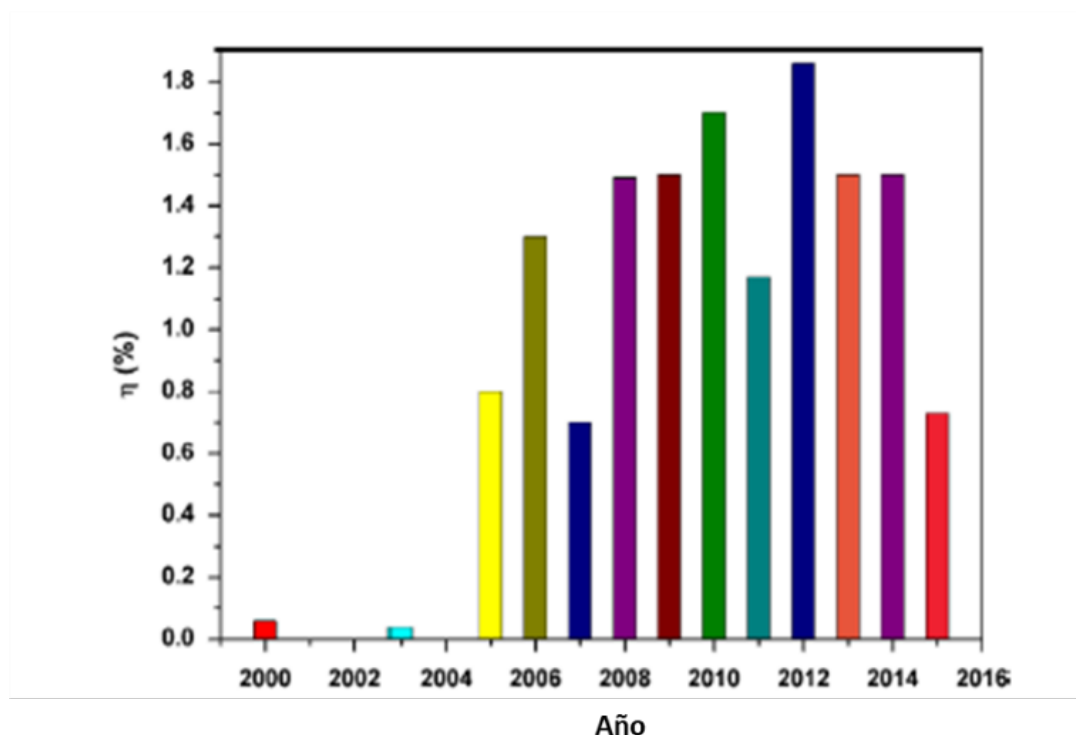


Figura 2.4 Diagrama de progreso en eficiencia reportado para DSSC utilizando diferentes tipos de sensibilizadores naturales en los últimos años.

2.3 Estructura de DSSC

Una DSSC está compuesta por tres componentes principales: fotoelectrodo, electrolito y contraelectrodo. A su vez, el fotoelectrodo se compone de una capa de un semiconductor mesoporoso con amplia brecha prohibida, la cual es depositada sobre un vidrio conductor. Sobre esta capa semiconductor se agraga el material sensibilizante, en este caso el colorante, el cual es el encargado de la absorción de luz y la fotogeneración de corriente [21]. A continuación se describe cada una de las partes que conforman la estructura de las DSSC.

La primera parte de la estructura de las DSSC corresponde a un electrodo de vidrio conductor transparente (ánodo) que permite que la luz pase a través de la celda. Los sustratos de vidrio transparente se utilizan como sustratos de electrodos debido a su bajo costo, disponibilidad y alta transparencia en el espectro visible. Sobre el sustrato de vidrio se deposita una película delgada de un óxido conductor transparente (TCO). Los sustratos de óxidos conductores son usados como sustratos para los fotoelectrodos de TiO_2 . Si se desea un alto rendimiento de la

celda solar, los sustratos deben tener baja resistencia eléctrica y alta transmitancia. Además, la resistencia debe ser independiente de la temperatura dado que los fotoelectrodos son tratados térmicamente a 450°C. Los sustratos de SnO₂:In (ITO, por sus siglas en inglés) son uno de los más usados para aplicaciones solares. Su resistencia es baja a temperatura ambiente, sin embargo, ésta incrementa conforme lo hace la temperatura. Usualmente, los sustratos más adecuados para éstas aplicaciones son los sustratos de SnO₂:F (FTO, por sus siglas en inglés) ya que estos mantienen su baja resistencia aún cuando se someten a un aumento de temperatura [27].

Seguido del sustrato, el fotoelectrodo es la parte más importante de la celda, ya que ahí es donde se lleva a cabo la adsorción de luz y la generación de pares electrón-hueco. El fotoelectrodo consta de tres partes principales que son: el vidrio conductor (FTO) que ya se describió anteriormente, una matriz semiconductor con amplia brecha prohibida y el material utilizado como sensibilizante. En cuanto a la matriz semiconductor, los materiales semiconductores a base de óxidos, especialmente el TiO_2 , tienen buena estabilidad química bajo la irradiación de la luz visible y además no son tóxicos ni costosos. Otra característica importante de estos electrodos, es que tienen un área superficial alta (1000 ($[cm^2]$)), lo que permite una mayor absorción del colorante que aumenta la eficiencia del electrodo [21]. Aunque el TiO_2 es el material más usado en este tipo de celdas, es posible usar otros semiconductores con amplia brecha prohibida, como el óxido de zinc (ZnO).

Dentro del fotoelectrodo que es la matriz semiconductor de las DSSC, se pueden distinguir tres películas de TiO_2 . La primer película, es una película compacta de TiO_2 de aproximadamente 150 nm, la cual tiene como fin evitar recombinaciones entre electrones en la superficie del FTO y el electrolito, y generalmente es depositada mediante aspersion pirolítica. Tachibana, et. al. demostraron que una capa de 50 nm reduce significativamente la recombinación de electrones en la interface FTO/electrolito, elevando la resistencia de recombinación en un factor de 200 [28]. Luego, se encuentra la película transparente de TiO_2 formada por nanopartículas de 20 nm de diámetro, que puede ser depositada sobre el sustrato por el método "doctor blade" o por impresión serigráfica. Esta película es usada como semiconductor de amplia brecha prohibida ($E_g = 3.2$ eV) y será la parte activa de la celda, ya que sobre ella

se depositará el material sensibilizador, por lo que actuará como contenedor del colorante y proporcionará una vía para el paso de electrones a través de la celda. Se espera que el tamaño de partícula de esta película sea más grande que las moléculas de colorante (material sensibilizador) con el fin de incrementar el área superficial y, por lo tanto, el área activa. Finalmente se encuentra una película opaca de TiO_2 formada por nanopartículas de 200 nm de diámetro, la cual se deposita de igual forma que la película transparente y cuya función es dispersar la luz que entra a la celda, incrementando así el camino óptico de los fotones dentro de la celda y, por lo tanto, la probabilidad de que sean absorbidos [29]. Cada una de las películas mencionadas anteriormente llevan consigo un tratamiento térmico, en el que se calcinan a 450°C a fin de mejorar la fase cristalina de las películas.

Las películas de TiO_2 usadas como fotoelectrodos generalmente son preparadas por métodos de depósito de fácil aplicación, consistiendo la mayoría en recubrir el sustrato TCO con una solución coloidal, o con una pasta, para después calcinarlo a 450°C y así producir las películas de TiO_2 . Usualmente, éstas películas están compuestas de nanopartículas (10-30 nm) obteniendo así una estructura nanoporosa (2 a 50 nm) y un factor de rugosidad >1000 aproximadamente. La porosidad es importante dado que el electrolito debe ser capaz de penetrar en la película y así realizar de manera eficiente la sustitución de huecos en la celda [27]. A continuación se describen los métodos de depósito para las películas de TiO_2 .

- **Aspersión pirolítica.** Este método consiste en rociar una solución de isopropóxido de titanio disuelta en algún solvente orgánico sobre el FTO a alta temperatura (450°C) con el fin de evaporar los solventes orgánicos y formar una capa uniforme de TiO_2 sobre el FTO. Se ha demostrado que una capa de 50 nm reduce significativamente la recombinación de electrones en la interface FTO/electrolito, elevando la resistencia de recombinación en un factor de 200 [28].

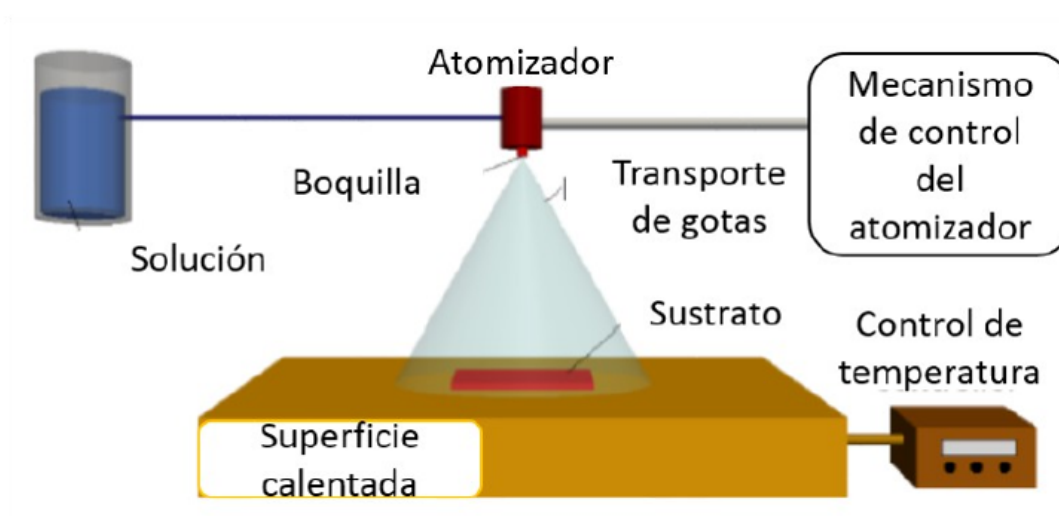


Figura 2.5 Depósito de películas delgadas de TiO_2 mediante la técnica de aspersión pirolítica.

- Impresión serigráfica. La serigrafía es una técnica de impresión utilizada en DSSC para reproducir películas de TiO_2 , la cual consiste en transferir una pasta a través de una malla tensada en un marco. El paso de la pasta se bloquea en las áreas donde no habrá película, quedando libre la zona donde pasará la pasta. Esta técnica permite obtener uniformidad y reproducibilidad en la películas depositadas. En la figura 2.6 se ilustra cómo se lleva a cabo la impresión.

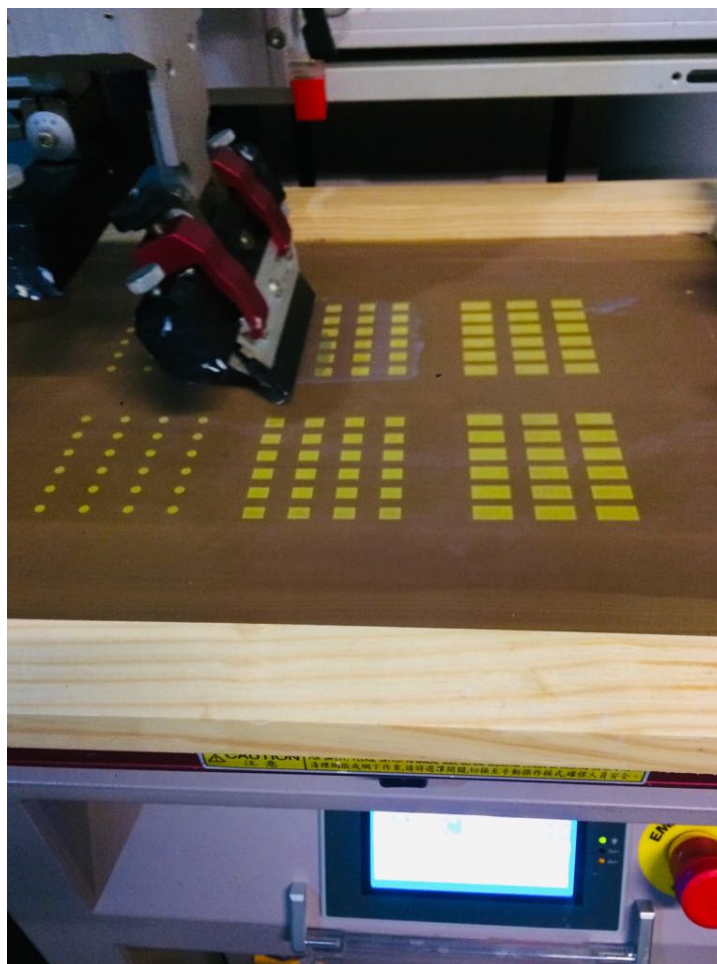


Figura 2.6 Depósito de películas delgadas de TiO_2 mediante la técnica de impresión serigráfica.

- Doctor blade. Esta técnica es utilizada por lo sencillo de su aplicación. Consiste en esparcir la pasta con un movimiento horizontal rápido mediante una barra sobre toda la superficie definida para el depósito con cinta mágica, este movimiento cubrirá la superficie con una película de nanopartículas de TiO_2 ; este proceso se debe realizar a una velocidad de barrido constante y con la aplicación de la misma cantidad de pasta en cada depósito para que las películas logren tener aproximadamente el mismo grosor. Después se deja secar la pasta en una parrilla a $100^{\circ}C$ por 10 minutos y se retira la cinta. Luego sigue un proceso de calcinación, donde los sustratos con película se llevan a una mufla a $450^{\circ}C$, por 30 minutos. El procedimiento de depósito se puede repetir varias veces, con la finalidad de incrementar el grosor de la película. Este procedimiento (ilustrado en la

figura 2.7) es aplicado varias veces hasta lograr un grosor deseado, generalmente se busca obtener 15 micrómetros, en analogía con las películas de TiO_2 descritas por Grätzel.

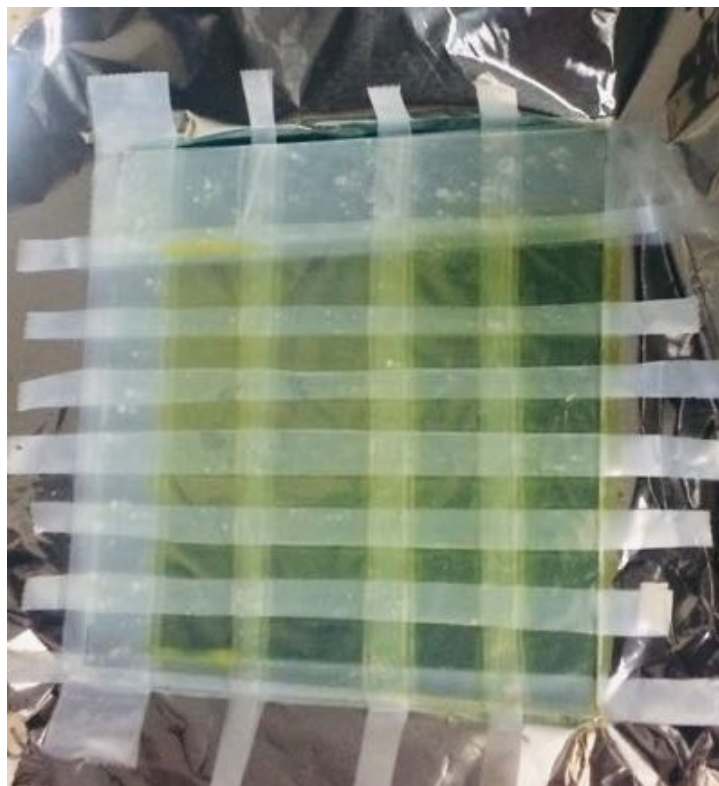


Figura 2.7 Depósito de películas delgadas de TiO_2 mediante la técnica de doctor blade.

Las partículas de TiO_2 están recubiertas con moléculas de colorante (sensibilizador). El colorante está rodeado por la capa de electrolito que actúa como una fuente de electrones para compensar los electrones perdidos hacia la carga [30]. El electrolito es una parte fundamental en el desempeño de la celda, ya que a fin de regenerar el material sensibilizante (colorante) mediante el transporte de huecos, es necesario que éste se reduzca a costa de la oxidación del electrolito, completando así una reacción redox [31]. Los electrolitos usados en las celdas DSSC contienen iones redox (I^-/I^{3-}), los cuales contribuyen a la mediación de electrones entre el fotoelectrodo y el contraelectrodo. Principalmente han sido utilizadas mezclas a base de LiI, NaI y KI. El rendimiento de las celdas DSSC dependerá de los yoduros debido a su conductividad iónica en el electrolito o a la absorción sobre la superficie de la titania, produciendo un cambio de nivel de la banda de conducción del electrodo de TiO_2 [32].

Asimismo, el desempeño de la celda dependerá también de cómo es la interacción del electrolito con el colorante. Sólo una fracción de los fotones absorbidos en la celda completan este ciclo, mientras que el resto pasará por algún proceso de recombinación. El transporte de huecos a través del electrolito sucede demasiado lento comparado con el transporte de electrones hacia el TiO_2 (alrededor de 3 órdenes de magnitud más lento), por lo que bajo iluminación constante se formará una mayor concentración relativa de huecos en las moléculas del sintetizador. Esta mayor concentración afectará la dinámica de la celda de dos formas, principalmente: 1) Se incrementa la probabilidad de que ocurran recombinaciones indeseadas y 2) provocará corrosión en el material [33].

Finalmente, en la estructura de la DSSC se encuentra el contraelectrodo (cátodo), el cual es la parte que completa la celda y cuyo objetivo es reducir las especies oxidadas del electrolito utilizando los electrones provenientes de un circuito externo. Los iones I^{3-} formados por la reducción de los cationes del colorante con el ion I^- , son reducidos a iones I^- en el contraelectrodo. Para reducir los iones I^{3-} , el contraelectrodo debe tener actividad electrocatalítica alta. Los materiales comúnmente utilizados como contraelectrodos son películas de platino (Pt) recubiertas sobre sustratos TCO o carbono (grafito) [34]; sin embargo, la elección del contraelectrodo dependerá del electrolito usado. El contraelectrodo funcionará entonces como un regulador de reducción de huecos en el electrolito. Si la tasa de reducción de especies es baja resultará en una mayor concentración de huecos en la celda, limitando el transporte de electrones y promoviendo la corrosión de los materiales y la recombinación de electrones.

2.4 Funcionamiento de una celda DSSC

El principio de funcionamiento de este tipo de celdas es el siguiente. El fotoelectrodo se pone en contacto con un electrolito redox y del otro lado del electrolito se pone el contraelectrodo. El mecanismo de funcionamiento consiste en la absorción de luz y producción de pares electrón-hueco por el material sensibilizante. Las DSSC son sólo un dispositivo fotovoltaico que utiliza medios separados para la absorción de luz, la generación de portadores (colorante)

y el transporte de portadores (TiO_2). Las moléculas de colorante son absorbidas sobre la superficie del semiconductor de amplia brecha prohibida, típicamente TiO_2 , el cual proporciona el área superficial indispensable para la absorción de moléculas de colorante. La absorción de fotones en DSSC ocurre en la capa de moléculas de colorante. Cuando la luz del sol incide sobre la superficie de la DSSC, las moléculas de colorante absorben fotones y, tras la absorción de un fotón, el colorante adquiere la capacidad de transferir un electrón (electrones excitados) a la banda de conducción del semiconductor [35]. La fotoexcitación del colorante resulta en la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor. El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi de los electrones en el semiconductor y el potencial redox del electrolito. Los fotones son absorbidos por la capa absorbente por la excitación de electrones de un nivel orbital molecular desocupado más bajo (HOMO, por sus siglas en inglés) a un nivel molecular desocupado más alto (LUMO, por sus siglas en inglés). Estos electrones excitados se inyectan en la capa de óxido, dando lugar a la carga de separación, lo que resulta en electrones libres en la banda de conducción del óxido y estados vacíos en las moléculas de colorante. Estos estados vacíos se regeneran por transferencia de electrones desde el electrolito redox. Los electrones libres se filtran a través del óxido poroso y se mueven al circuito externo a través del electrodo transparente, después de pasar a través del circuito externo, los electrones vuelven al sistema para regenerar los iones del electrolito que se utilizaron para regenerar las moléculas de colorante, por lo tanto se completa el circuito. La película de platino sobre el FTO actúa como un catalizador para la reducción. La reducción en el cátodo (reducción del yodo) sólo puede ocurrir al excitar una molécula de colorante causando una recombinación de los electrones fotogenerados. Para la eficiencia de transferencia de carga, la velocidad de la reducción del yodo en el contraelectrodo tiene que ser ordenes de magnitud más rápida que la recombinación en la interfase TiO_2 /electrolito. La regeneración del colorante por electrolito redox tiene que ser más rápida que la posible recombinación con electrones en el óxido. El tiempo de transito de electrones dentro del óxido tiene que ser menor que el tiempo típico requerido para que los electrones se recombinen con una molécula de colorante oxidada que acepte las especies del electrolito [36]. En la figura 2.8 se muestra un esquema de la estructura y funcionamiento de las DSSC.

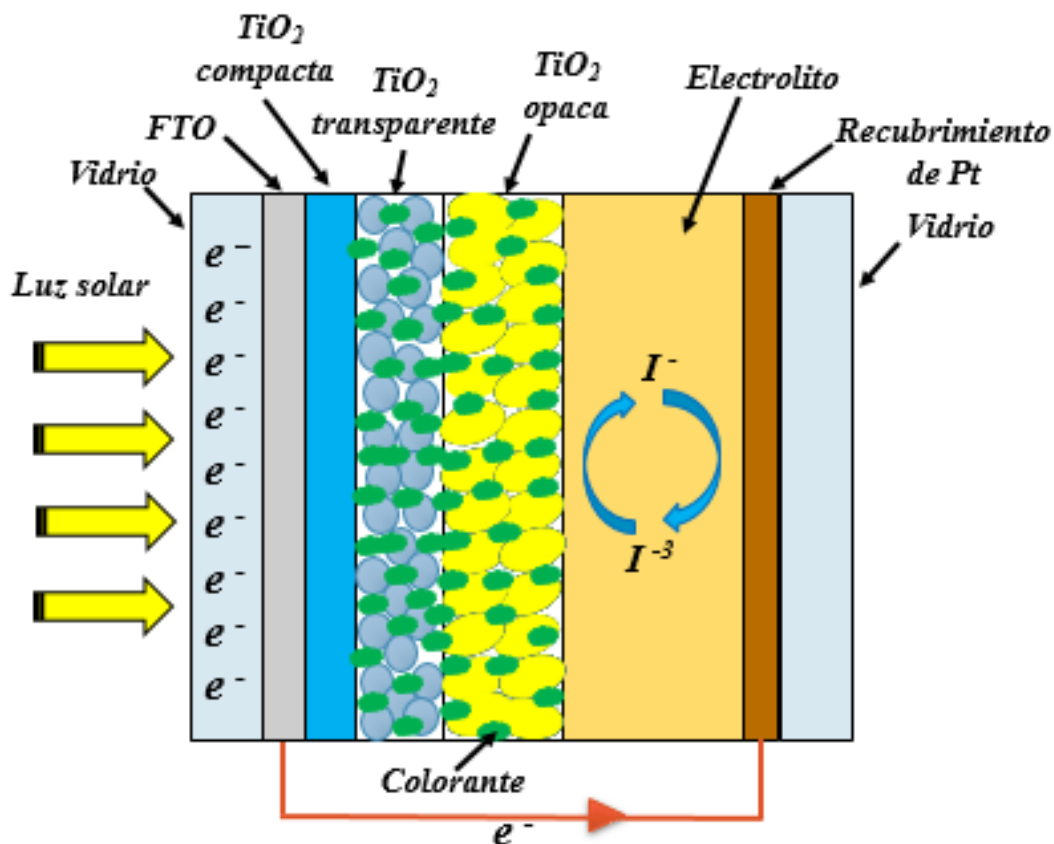


Figura 2.8 Estructura de una celda solar sensibilizada por colorante.

Adicionalmente, es preciso aclarar a qué se refiere el concepto de sensibilización dentro de las DSSC. El fenómeno de la fotosensibilización es utilizado en fotoquímica para la generación de moléculas en estado excitado o activado, es decir, con exceso de energía, lo que las convierte en especies mucho más reactivas. El uso de la fotosensibilización para la producción de energía en las DSSC mediante energía solar, requiere la utilización de colorantes denominados sensibilizadores o fotosensibilizadores. El estado energético fundamental de cualquier molécula corresponde a su configuración o distribución electrónica de menor energía. Los estados electrónicamente excitados de las moléculas se forman cuando éstas absorben energía, normalmente en forma de luz. En estos estados excitados, las moléculas tienen configuraciones electrónicas diferentes y más energéticas que la del estado inicial. En las DSSC los sensibilizadores deben tener las siguientes características: el nivel de energía del estado excitado del fotosensibilizador debe ser mayor en energía que la del borde de banda de conducción del

semiconductor, también el espectro de absorción del fotosensibilizador debe cubrir tanto como toda la luz visible e incluso la región del infrarrojo cercano, el colorante debe unirse a la superficie del semiconductor de manera eficiente, el nivel de estado oxidado del sensibilizador debe coincidir con el potencial redox del electrolito, además de que el fotosensibilizador debe ser fotoestable, electroquímica y térmicamente [37].

2.5 Parámetros de funcionamiento

En las celdas solares se encuentran varios parámetros clave para entender y caracterizar su funcionamiento. Dichos parámetros se describen a continuación.

- Voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Se define como voltaje de circuito abierto (V_{oc}) al máximo voltaje disponible de una celda solar cuando la corriente es cero. Corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la celda solar debido a la polarización de la unión de la celda solar con la corriente generada por la luz. El V_{oc} aumenta logarítmicamente con la intensidad de la luz, esto es importante debido a que la eficiencia depende de la linealidad de V_{oc} . Está determinado por la diferencia de energía máxima que puede existir entre los electrones y los huecos cuando se extraen de la celda solar, es entonces una medida de la cantidad de recombinación en el dispositivo [38].
- Corriente de corto circuito (I_{sc}). La corriente en corto circuito (I_{sc}) es la máxima corriente de una celda solar y ocurre cuando el voltaje a través del dispositivo es cero, es decir, cuando la celda solar está en cortocircuito. La I_{sc} es debida a la generación y colección de los portadores generados por la luz. En una celda solar ideal, la corriente en corto circuito y la corriente generada por la luz son idénticas. La corriente en corto circuito depende de un gran número de factores como: 1) Para quitar la dependencia del área de la celda solar, es común utilizar la densidad de corriente en corto circuito J_{sc} , que es la corriente en corto circuito sobre el área de trabajo. 2) La I_{sc} de una celda solar es directamente dependiente de la intensidad de la luz solar. 3) Para la mayoría de las mediciones en una celda solar, el espectro de luz incidente será el estandarizado espectro AM1.5. 4) Las propiedades de absorción y reflexión de la celda solar.

- Potencia máxima (P_{max}). La potencia es definida como el producto entre la densidad de corriente y el voltaje, y la potencia eléctrica máxima es el valor máximo de este producto; la tasa entre este valor y la intensidad de luz incidente definen la eficiencia de fotoconversión de energía. La potencia que tendría una celda si la corriente evaluada en el voltaje de circuito abierto fuera la corriente de corto circuito sería $P_{max} = (V_{oc})(I_{sc})$. P_{max} es entonces la potencia eléctrica máxima obtenible en una celda solar, medida en Watts.
- Factor de llenado o factor de forma (FF). La corriente en corto circuito y el voltaje de circuito abierto son respectivamente la máxima corriente y voltaje de una celda solar. Sin embargo, para ambos puntos de operación, la potencia de la celda solar es cero. El factor de forma (FF) junto con el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y la corriente en corto circuito (I_{sc}) determinan la máxima potencia de una celda solar. El factor de llenado se define entonces como la razón de la máxima potencia de una celda solar entre el producto V_{oc} y J_{sc} . También se define como la tasa entre los electrones fotogenerados en la banda de conducción y los electrones inyectados en el TiO_2 . Las típicas celdas solares usualmente poseen un FF entre 40% y 70%.

$$FF = (P_{max}) / (I_{sc} V_{oc}) \quad (2.1)$$

- Eficiencia (η). La eficiencia de conversión de energía es un parámetro muy importante en la caracterización de una celda solar. Ésta se define como el porcentaje de potencia convertida (de luz absorbida en energía eléctrica) y colectada cuando una celda solar es conectada a un circuito eléctrico. Este se calcula utilizando la razón del punto de máxima potencia (P_{in}) bajo condiciones de test estándar STC y el área de la superficie de la celda solar (A).

$$\eta = P_{max} / P_{in} \quad (2.2)$$

- Curva JV. El funcionamiento de una celda solar se puede representar por una curva de corriente-voltaje I-V como se muestra en la figura 2.9. Cuando la celda no está conectada se tiene un voltaje en circuito abierto V_{oc} , y cuando la celda está en cortocircuito la corriente es I_{sc} . Para un incremento en el voltaje desde 0 hasta V_{oc} la corriente es casi constante hasta un voltaje máximo (V_{max}) y de allí desciende rápidamente. Como $P = (V)(J)$, en cualquier punto se puede calcular la potencia P. El punto P_{max} se conoce también punto de máxima potencia (MPP), es decir, cuando el área del rectángulo $V \times J$ es máxima. Esta curva resulta muy importante en la caracterización de celdas solares, ya que a partir de ella se pueden extraer todos los parámetros de la celda (J_{sc} , V_{oc} , FF y eficiencia (η)). Como la corriente generada en la celda depende del área que sea irradiada, se debe utilizar la densidad de corriente J en lugar de la corriente I.

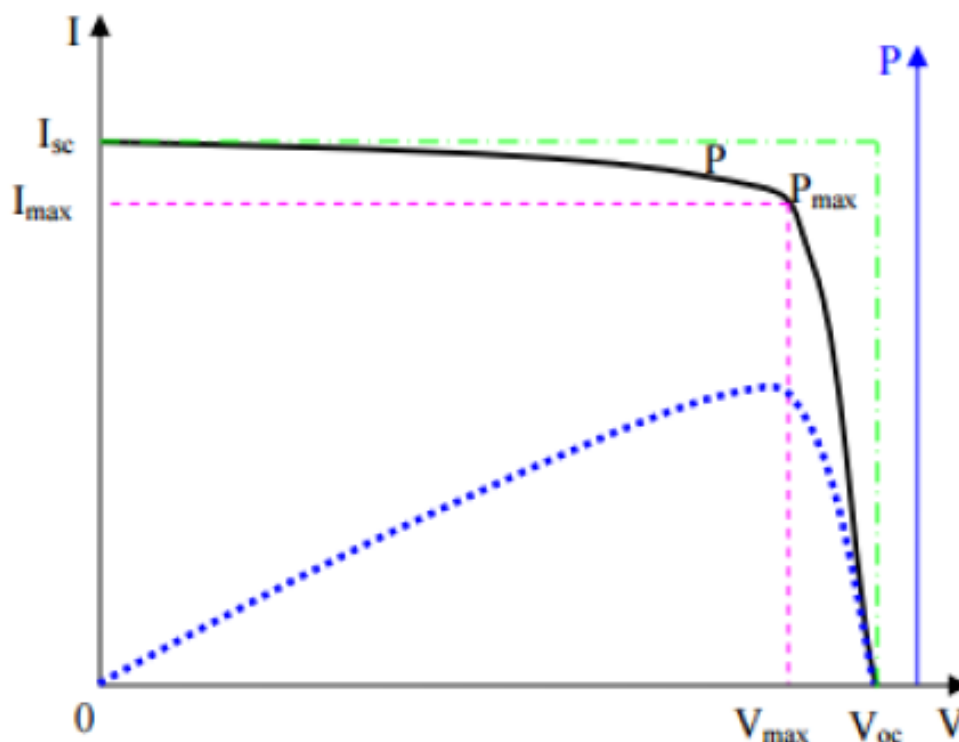


Figura 2.9 Curva corriente-voltaje y potencia teórica de una celda solar.

La obtención de los parámetros eléctricos de una celda solar requiere el uso de un simulador solar. Un simulador solar es un dispositivo que proporciona una iluminación que se aproxima a la luz del sol. Potencia dada debe ser de 1 sol, que se define típicamente como la intensidad nominal total de la luz solar 1000 W/m^2 . La potencia máxima en el simulador solar es la relación dada entre la corriente de una celda de calibración contra la respuesta del detector del monocromador con el simulador solar AM1.5. Para fines de estandarizar los parámetros de operación de las celdas solares, las condiciones que definen la radiación solar específica están referidas con base en el valor de Masa de Aire (AM, por siglas en inglés). El valor de Masa de Aire es utilizado para representar las condiciones comúnmente encontradas en los países occidentales y ha sido empleado como valor de referencia por la Organización Internacional de Estandarización (ISO 9845-1:1992) y la Sociedad Americana para Pruebas de Materiales (ASTM E892-87:1992). El valor de AM-1.5 para evaluar dispositivos fotovoltaicos que se obtiene cuando las condiciones de ángulo de incidencia es de 41.8° sobre el horizonte y con una distribución espectral con un flux de fotones de 963 W/m^2 . Por fines de practicidad, se ha corregido el valor del flux a 1000 W/m^2 y con frecuencia se desestima la distribución del espectro. En el presente trabajo se utilizó un simulador solar Oriel Sol 3A, como el que se muestra en la figura 2.10.

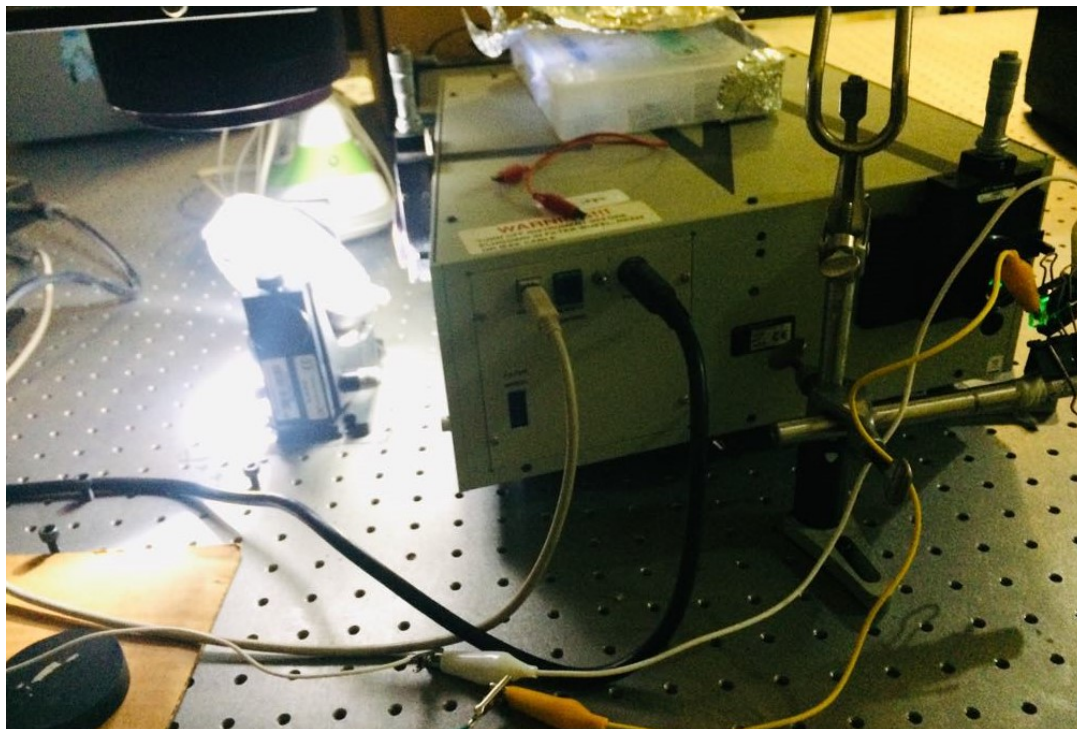


Figura 2.10 Simulador solar Oriel Sol 3A.

Capítulo 3

Sección experimental

A continuación se describen las etapas que se llevaron a cabo para la fabricación y caracterización de las DSSC elaboradas en este trabajo.

3.1 Preparación de los componentes de la celda

En primer lugar, a fin de garantizar que la superficie de los sustratos se encuentre limpia y libre de impurezas, que eventualmente podrían ocasionar imperfecciones o afectar el depósito uniforme de las capas posteriores de la celda, es necesario llevar a cabo un minucioso proceso de limpieza. Se utilizan vidrios con FTO nuevos los cuales se lavan con agua corriente y jabón comercial con ayuda de un cepillo suave para no rayar el vidrio; luego se coloca el vidrio en un vaso de precipitado de 1 litro, se llena de agua desionizada, se le coloca un poco de jabón y se pone en el baño ultrasónico durante 15 minutos. Después, se enjuaga el vidrio, se pone en una solución de acetona y alcohol isopropílico (1:1) y se deja en el baño ultrasónico durante 30 minutos. Posteriormente, el vidrio se saca de la solución de acetona/isopropanol, se elimina la humedad con una pistola de aire seco y se pone en una cámara de luz ultravioleta durante 30 minutos para eliminar cualquier remanente orgánico. Una vez completado el proceso de limpieza, los sustratos de FTO estarán listos para usarse; se recomienda su uso inmediatamente después de la limpieza, de lo contrario el vidrio se llenará de polvo y otras impurezas y tendrá que someterse al proceso de limpieza nuevamente.

Una vez limpio el sustrato, es necesario identificar en cuál cara se encuentra la película de FTO, ya que a simple vista ambas caras se muestran transparentes. Para esto, se utiliza un multímetro

y se mide la resistencia eléctrica colocando las puntas sobre la superficie del vidrio, si resistencia en esa superficie ahí estará la película de FTO; de lo contrario la superficie posterior contendrá la película de FTO. Luego de identificar el lado del vidrio donde hay continuidad, se procede a enmascarar la superficie que funcionará como electrodo, es decir, se delimitan las áreas donde se harán los depósitos de la película de TiO_2 compacta, mediante máscaras de vidrio sujetadas con cinta amarilla. Una vez enmascarado el vidrio, se depositan tres películas diferentes de TiO_2 en el sustrato, como se describe a continuación.

1. Película de TiO_2 compacta. Se utilizó un sustrato de vidrio con FTO, previamente lavado y seco y se identificó la cara conductora del vidrio con un multímetro. Posteriormente se enmascaró lo que sería el tamaño de los electrodos con máscaras hechas de portaobjetos de 1 cm de espesor aproximadamente y cinta amarilla sobre las máscaras para sujetarlas de las orillas y evitar su movimiento durante el depósito; la cinta amarilla que se utiliza tiene una elevada resistencia a la temperatura y no deja residuos de pegamento sobre el sustrato, por lo que es muy útil para delimitar el área de la película a depositar. Esta película debe de tener un espesor aproximado de 150 nm. La técnica de depósito que se utilizó fue la de aspersión pirolítica, la cual se llevó a cabo de la siguiente manera. Se preparó una solución acuosa pesando en una balanza analítica 4 ml de isopropóxido de titanio (IV) (0.2 M), 3 ml acetilacetona y 4 ml de etanol absoluto, los dos últimos teniendo la función de solventes. La solución se agitó manualmente para incorporar los componentes y se guardó en un frasco ámbar para prevenir la reacción de la solución a la luz, aunque se recomienda preparar la solución justo antes de hacer el depósito para evitar su posible degradación. Dentro de una campana, se colocó una parrilla eléctrica previamente calentada a 450°C , sobre la cual se colocó el FTO enmascarado sobre aluminio; se verificó la presión del tanque de nitrógeno (15 psi) y que la pistola de depósito estuviera limpia para vaciar ahí la solución de isopropóxido de titanio, de lo contrario se formarán grumos en la solución y las películas estarán defectuosas. Después, se roció tres veces la solución desde una altura aproximada de 30 cm de manera que se alcanzara a cubrir la totalidad del FTO y se formara la película de titania compacta que se muestra en la figura 3.1, esperando 15 segundos entre cada rocío. Es estrictamente necesario el

uso de una máscara de gases en esta etapa, ya que la solución rociada es altamente tóxica para el organismo. Luego, se dejó enfriar el FTO hasta 100°C, temperatura a la cual ya no hay riesgo de que se quebre el vidrio debido a un posible choque térmico, se quitó de la parrilla y se retiraron las máscaras con cuidado, tratando de no dejar residuos sobre la nueva película y finalmente se llevó a calcinar a una mufla a 450°C por 60 minutos.



Figura 3.1 Película de TiO_2 compacta, depositada mediante aspersion pirolítica.

2. Película de TiO_2 transparente. Una vez terminado el proceso de calcinado de la película de TiO_2 compacta, se dejó enfriar el vidrio y se depositó luego una película transparente de TiO_2 de 7 nm de espesor constituida por nanopartículas de TiO_2 de 20 nm de diámetro, según el proveedor, utilizando la pasta DSL 18NR-T. Esta película se depositó

primero por la técnica de "doctor blade", para lo cual se enmascaró el vidrio aproximadamente del tamaño del que serían los electrodos (1.5 x 2.5 cm aproximadamente) como se muestra en la figura 2.6. Se colocó la pasta a depositar en una orilla del vidrio y se barrió con ayuda de un agitador de vidrio, tratando que el barrido fuera a una velocidad constante para que las películas quedaran lo más uniformes posibles. Posteriormente, se utilizó también la técnica de impresión serigráfica para depositar una película de titania compacta, sobre nuevos sustratos con FTO, utilizando una máquina de serigrafía como la de la figura 3.2, donde ya no es necesario enmascarar el vidrio sino que solamente se colocó debajo de un tamiz con los patrones de depósito deseados y en una posición de la máquina previamente configurada, se colocó la pasta en la brocha y se inició el depósito que se realiza de manera automática. Con ésta última técnica se obtuvieron películas mucho más uniformes en cuanto a cantidad del depósito y espesor, como se muestra en la figura 3.2, por lo que para el resto de la experimentación se siguió utilizando sólo esta técnica de depósito. Una vez depositada la película de TiO_2 transparente, se secó en una parrilla eléctrica durante 15 minutos a 100°C para evaporar el solvente y preparar el siguiente depósito.

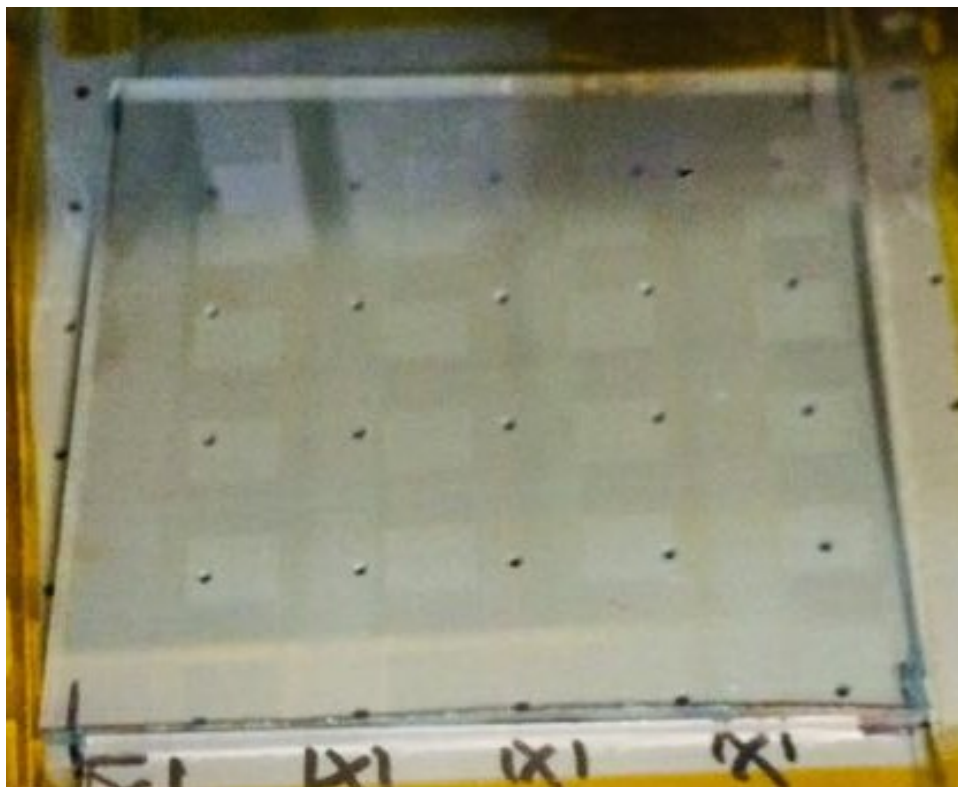


Figura 3.2 Película de TiO_2 transparente, depositada mediante impresión serigráfica.

3. Película de TiO_2 opaca. Luego del depósito de la película de TiO_2 transparente, se depositó una película opaca de TiO_2 de 6 nm de espesor, constituida por nanopartículas de TiO_2 con la pasta WER2-0 Reflector con nanopartículas de 200 nm de diámetro. Esta película se depositó primero mediante la técnica de doctor blade siguiendo el patrón del enmascarado previo de la película transparente; pero también se eligió la técnica de impresión serigráfica para continuar el depósito de esta película, utilizando una máquina de serigrafía con la que se obtuvieron películas como las que se muestran en la figura 3.3. Esta película también se secó en una parrilla eléctrica durante 15 minutos a 100°C , para luego ser calcinada a 450°C durante 30 min. Una vez terminado el proceso de calcinado de la película de TiO_2 opaca, se dejó enfriar el vidrio y se cortó siguiendo los patrones de depósito de las películas transparente y opaca que se depositan una sobre otra para finalmente tener electrodos de TiO_2 completos y listos para ser sensibilizados.

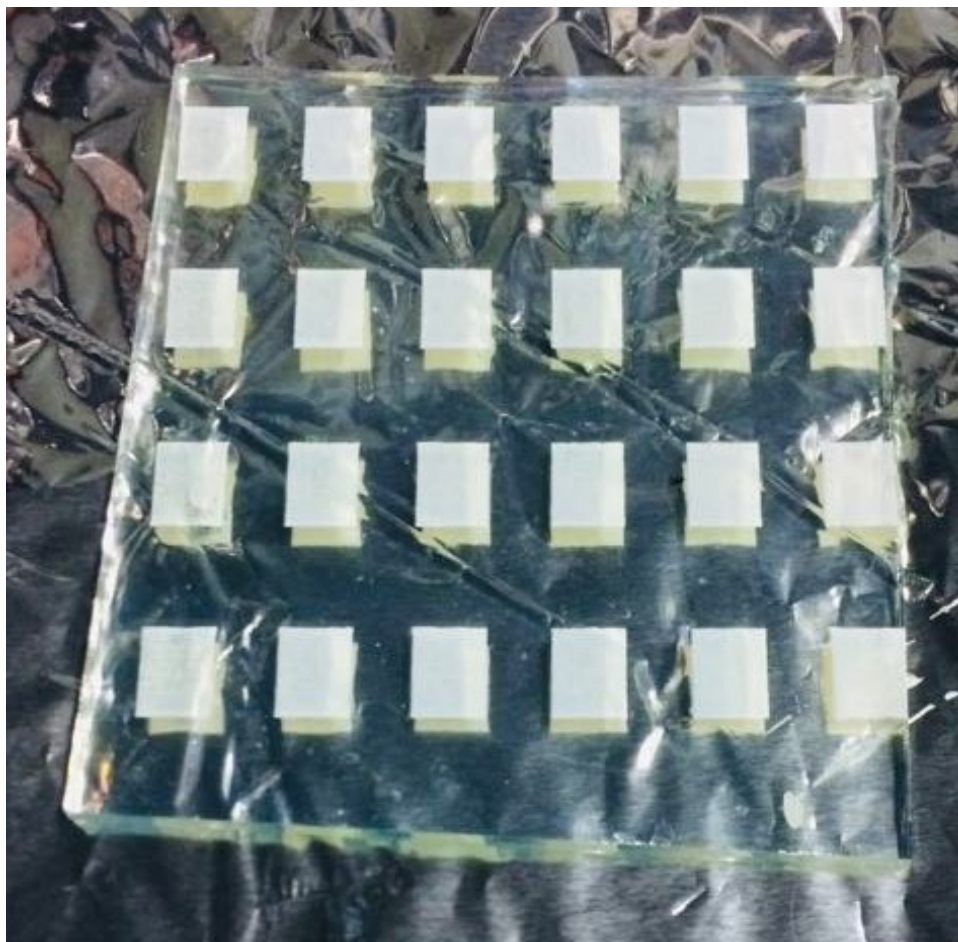


Figura 3.3 Película de TiO_2 opaca, depositada mediante impresión serigráfica.

Una vez que se tienen los electrodos de TiO_2 , el siguiente paso en la fabricación de la celda consiste en la preparación del colorante. El colorante que se utilizó para este trabajo fue una solución comercial de concentrado de clorofila de hierbabuena (*mentha spicata*). Primero, se intentó depositar el concentrado directamente sobre los electrodos, pero al no haber respuesta eléctrica favorable se decidió por disolver el concentrado en cinco diferentes solventes y evaluar con cuál de ellos se obtenía mejor rendimiento fotovoltaico. Para preparar las soluciones de colorante se colocaron 50 ml del concentrado de clorofila en un vaso de precipitados, el cual se colocó en un horno de secado a 40°C durante 24 horas con el fin de evaporar los solventes de la solución comercial y recuperar la clorofila para diluirla en nuevos solventes. Posteriormente se recuperó el polvo obtenido después del proceso de evaporación con una espátula y se colocó

en un mortero como se muestra en la figura 3.4, donde se llevó a cabo su pulverización, se guardó el polvo de clorofila obtenido en un tubo de ensayo de 10 ml con tapa y se cubrió con papel aluminio.



Figura 3.4 Clorofila en polvo.

Luego, con la clorofila en polvo se prepararon las siguientes soluciones. Se pesaron 0.002 gramos de clorofila en polvo y se pusieron en tubos de ensayo; luego, en cada tubo se pusieron 10 ml de solvente como se describe a continuación:

- Muestra 1: 0.002 gramos de clorofila/10 ml de metanol.
- Muestra 2: 0.002 gramos de clorofila/10 ml de isopropanol.
- Muestra 3: 0.002 gramos de clorofila/10 ml de etanol.

- Muestra 4: 0.002 gramos de clorofila/10 ml de agua.
- Muestra 5: 0.002 gramos de clorofila/10 ml de acetonitrilo.

Una vez preparadas las soluciones, se agitaron primero en el Vórtex a 2000 rpm durante 5 minutos. Hasta ese momento, las soluciones de isopropanol, metanol y acetonitrilo no se habían disuelto por completo, por lo que todas las soluciones se llevaron a un baño ultrasónico durante 3 horas. Pasado ese tiempo, las soluciones estaban completamente disueltas, como se muestra en la figura 3.5, y listas para su depósito en los electrodos. Cabe mencionar que antes de empezar el depósito del colorante o la sensibilización de la titania, se pusieron a calentar los electrodos con titania a 100°C por 10 minutos para eliminar la humedad, activar y promover la retención del colorante.



Figura 3.5 Soluciones del concentrado de clorofila de hierbabuena.

Finalmente, se llevó a cabo la preparación del último componente de la celda, el contraelectrodo de platino (Pt). Para ello, se utilizó un sustrato de vidrio con FTO, se lavó siguiendo el

proceso ya mencionado para el lavado de sustratos, se secó e identificó la cara conductora del vidrio con un multímetro. Posteriormente se enmascaró con cinta mágica 3M (grosor: 0.045 mm), la cual no deja residuos de pegamento sobre el vidrio y permite delimitar el área y grosor de la película a depositar. A su vez, la cinta se pegó sobre una superficie plana y nivelada y se realizó el depósito de la pasta de platino (platinum paste, PT1), conductiva, de Sigma Aldrich, mediante la técnica de doctor blade. Luego, se colocó el vidrio con la pasta de Pt en una parrilla a 100°C por 10 minutos para evaporar los solventes. Después, se retiró la cinta mágica y se llevó a calcinar el vidrio a un horno a 450°C por una hora. Pasado el tiempo de calcinado, se dejó enfriar el contraelectrodo, y se cortó de acuerdo al tamaño de los electrodos fabricados (1.5 x 3 cm aproximadamente). Los contraelectrodos finalizados se guardaron en un lugar oscuro y seco, y se sacaron sólo al momento de hacer las mediciones en el simulador solar para evitar el riesgo de degradación y la adhesión de impurezas.

3.2 Técnicas de sensibilización

Una vez que está preparado el fotoelectrodo se requiere de un material que sirva como sensibilizador y que sea fotogenerador de corriente, para el caso de las DSSC ese material corresponde al colorante. Para esto, existen diferentes técnicas que se pueden utilizar para sensibilizar celdas con colorantes naturales, aunque por su simpleza destacan algunas técnicas como la inmersión, el pipeteo y la electroforésis, además de ser de las más ampliamente utilizadas para este tipo de celdas.

- **Inmersión.** Esta técnica consiste en colocar directamente el colorante sobre el fotoelectrodo de TiO_2 colocado en posición horizontal hasta cubrirlo por completo con la solución, variando el tiempo de reposo del fotoelectrodo en dicha solución. Para esta técnica se utilizaron cinco viales de vidrio con tapa de 20 ml (para cada una de las soluciones) en los que se colocaron los electrodos de manera horizontal (como lo muestra la figura 3.6) y posteriormente se agregaron los solventes a cada uno hasta que los electrodos quedaron sumergidos por completo por la solución. Se cubrieron y se dejaron reposar por 24 horas

a temperatura ambiente; luego de ese tiempo se sacaron los electrodos de la solución y se pusieron a secar, cubiertos de la luz, antes de su medición en el simulador solar.



Figura 3.6 Fotoelectrodos dentro de los viales listos para la sensibilización por inmersión.

- Pipeteo o goteo. Al igual que la técnica anterior, esta técnica es muy simple. Consiste en enmascarar la que será el área activa de la celda con cinta mágica, como se muestra en la figura 3.7 , y con una micropipeta ir depositando de $10 \mu\text{l}$ de la solución con clorofila sobre el área del fotoelectrodo que no contiene la cinta. Se va depositando gota por gota cada que el colorante se absorbe, hasta llegar a los 100 μl depositados, punto donde ya se observa una coloración verdosa, debido a la clorofila, en la titania como lo muestra la figura 3.8. Una vez terminado el depósito, los electrodos están listos para su ensamblado y medición. En este caso, se puede dejar la cinta mágica para depositar ahí el electrolito, sin necesidad de enmascarar el contraelectrodo.



Figura 3.7 Foelectrodos enmascarados, listos para la sensibilización por pipeteo de colorante con diferentes solventes.



Figura 3.8 Electrodo de titania sensibilizados por pipeteo del colorante con diferentes solventes.

- Electroforesis. La técnica de electroforesis que se utiliza para sensibilizar DSSC consiste en colocar cara cara dos fotoelectrodos en la orilla de una tira de vidrio cubierta con cinta de aluminio, sujetos a la tira mediante cinta teflón; la tira con cinta de aluminio funciona como separador de las muestras, tal como se muestra en la figura 3.9. Una vez montados los fotoelectrodos en la tira con aluminio se sumergen en la solución con colorante, la tira se sostiene con un soporte universal y en las esquinas superiores de la tira (la parte que no está sumergida) se conectan dos caimanes, positivo y negativo, alimentados mediante una fuente de poder que aplica voltaje (ver figura 3.10). A través de la tira de aluminio se transporta el voltaje hasta la solución. La idea de colocar dos fotoelectrodos en la solución de colorante es porque al principio no se sabe en cuál de los dos se va llevar a cabo la pigmentación, por lo que hay que identificar el lado positivo y negativo

de la tira (de acuerdo a los caimanes conectados). Generalmente en el fotoelectrodo que se coloca en el lado positivo es donde se lleva a cabo la mayor pigmentación de la titania.



Figura 3.9 Ensamblaje de electrodos en tira de aluminio.

El conectar el electrodo a la terminal negativa o positiva de la fuente de voltaje dependerá de cómo sea la carga neta de las moléculas de la solución. Aunque existe una distribución entre moléculas con carga neta positiva y carga neta negativa, usualmente existe una mayor densidad de partículas con una carga en específico [39]. La tira de aluminio se conecta a una fuente de voltaje directo (dc) para formar un potencial entre ambos

fotodios, como se ilustra en la figura 3.10. Las moléculas del colorante, serán susceptibles al campo eléctrico externo y se adherirán a las partículas de TiO_2 .

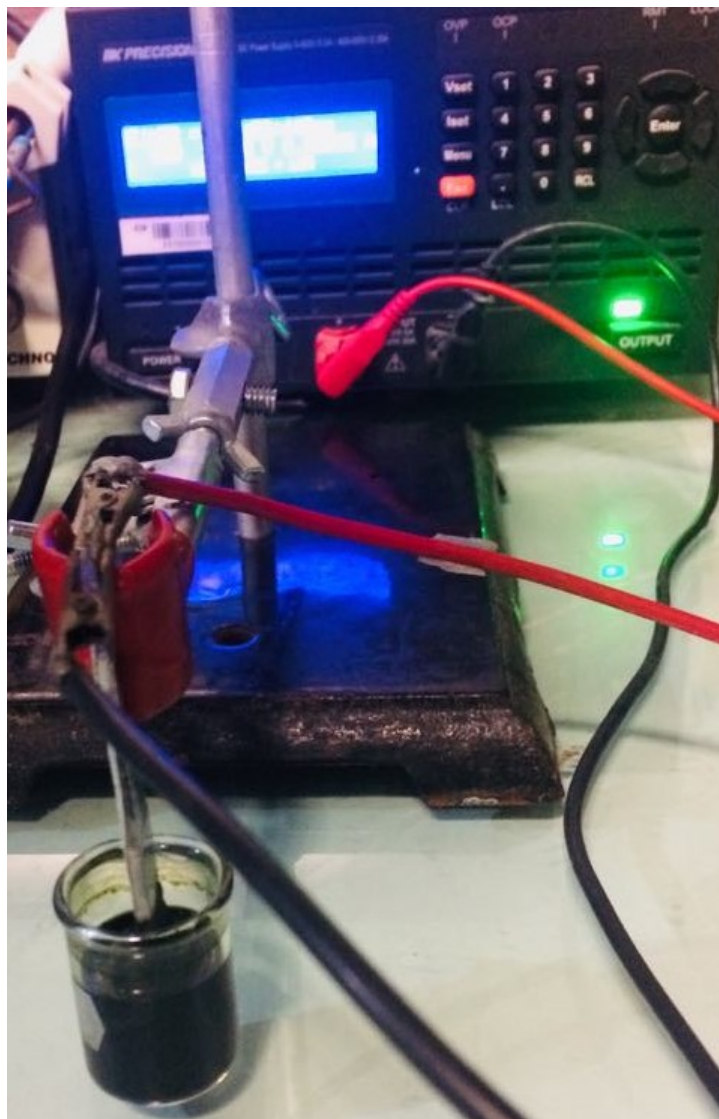


Figura 3.10 Técnica de sensibilización por electroforesis, aplicando 10 Volts, durante 60 minutos.

Posteriormente se sumergió el sistema de electrodos ensamblados a la tira de aluminio en las diferentes soluciones de colorante, conectando el fotodiodo a la terminal positiva de una fuente de corriente directa de 10 V. Después de una hora, las películas obtienen

una coloración verde, como se muestra en la figura 3.11, lo cual indica que la clorofila sí se depositó en las partículas de titania.

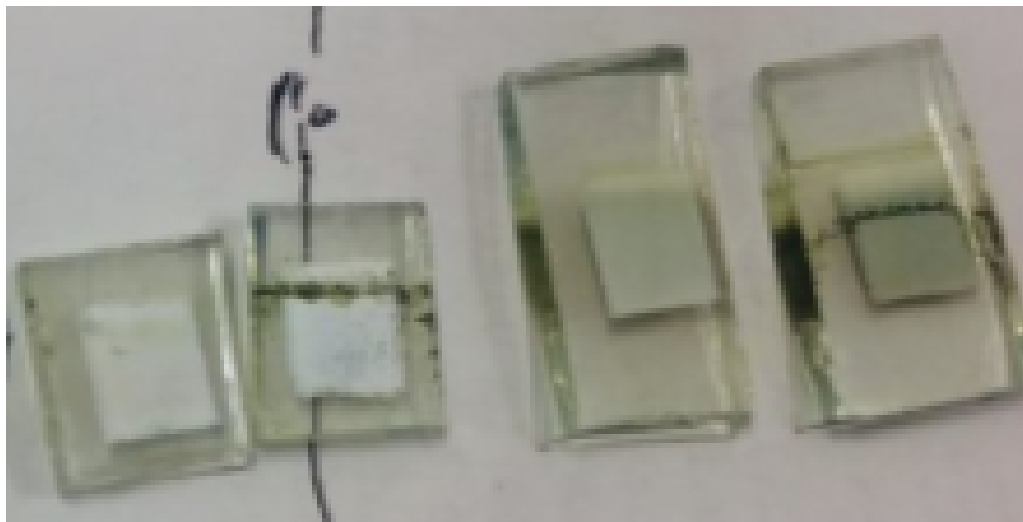


Figura 3.11 Electrodo de titania sensibilizada con clorofila después del proceso de electroforesis.

3.3 Ensamblado de la celda

Las primeras mediciones se hicieron con celdas con la solución de clorofila cruda, es decir, sin disolver en ningún otro solvente. Las eficiencias que se obtuvieron con la clorofila sin disolver fueron muy bajas, por lo que se recurrió a preparar electrodos con la clorofila disuelta en los cinco solventes propuestos: metanol, isopropanol, etanol, agua y acetonitrilo. Para ensamblar las celdas para su medición se utilizó el siguiente procedimiento: se utilizó cinta mágica para delimitar el área de contacto del electrolito con el fotoelectrodo y también como separador entre el fotoelectrodo y el contraelectrodo, como se muestra en la figura 3.12. Luego, se colocó en el fotoelectrodo, con una micropipeta, una gota (aproximadamente $10 \mu\text{l}$) cyanomethyltrimethylammonium iodide, solución utilizada como electrolito. Esta solución se obtuvo de Sigma Aldrich.



Figura 3.12 Depósito de electrolito sobre el electrodo enmascarado.

Después, se pusieron cara a cara el electrodo y contraelectrodo, utilizando pinzas tipo clip de cada lado para sostener la estructura del dispositivo. Finalmente, se conectan los caimanes que van desde el potencióstato a la celda, el lado positivo (cátodo) se conecta a la parte del contraelectrodo y el caimán negativo (ánodo) se conecta a la parte del electrodo, como se ilustra en la figura 3.13. Una vez completa la celda y conectada al simulador solar, se inician las mediciones de corriente vs voltaje.

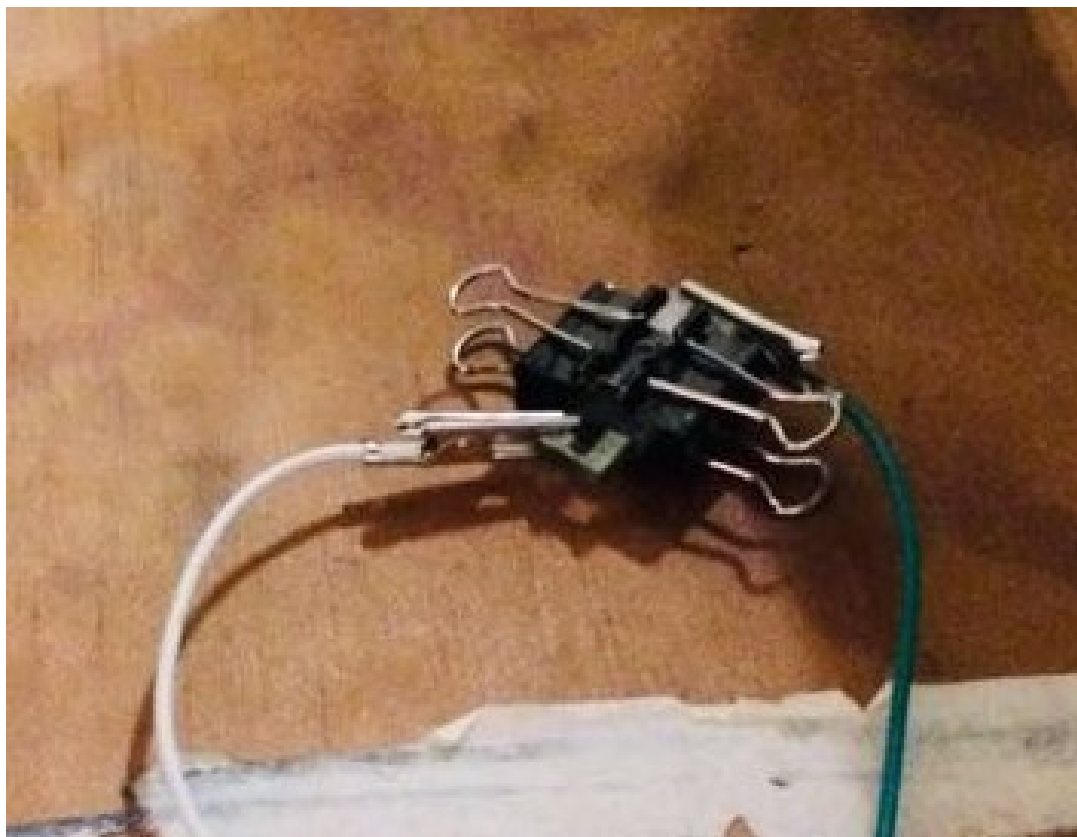


Figura 3.13 Celda bajo la luz del simulador solar.

3.4 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Existen para ello distintas técnicas de caracterización, de acuerdo al interés que despierte dicho material. Una vez conocidas las características del material puede establecerse su naturaleza, así como sus posibles aplicaciones. En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación. Las técnicas de caracterización se pueden clasificar en: óptica, eléctrica, electroquímica, estructural, morfológica, entre otras [40]. En esta sección se describen las técnicas utilizadas en este trabajo para la caracterización y evaluación del funcionamiento de las celdas solares fabricadas.

3.4.1 Caracterización estructural

Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)

Es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada la difracción de rayos X por sólidos cristalinos. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 0.01 nm hasta 23 nm, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0.1 nm a 0.5 nm. Un difractor convencional utiliza radiación $K\alpha$ del Cu con longitud de onda de rayos X de 0.154 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. Esta ley postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo teta, una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie y la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz [41]. La caracterización estructural a través de la difracción de rayos X se llevó a cabo para una muestra de fotoelectrodo y una muestra de la titania en polvo, mediante el difractor de rayos X que se muestra en la figura 3.14.

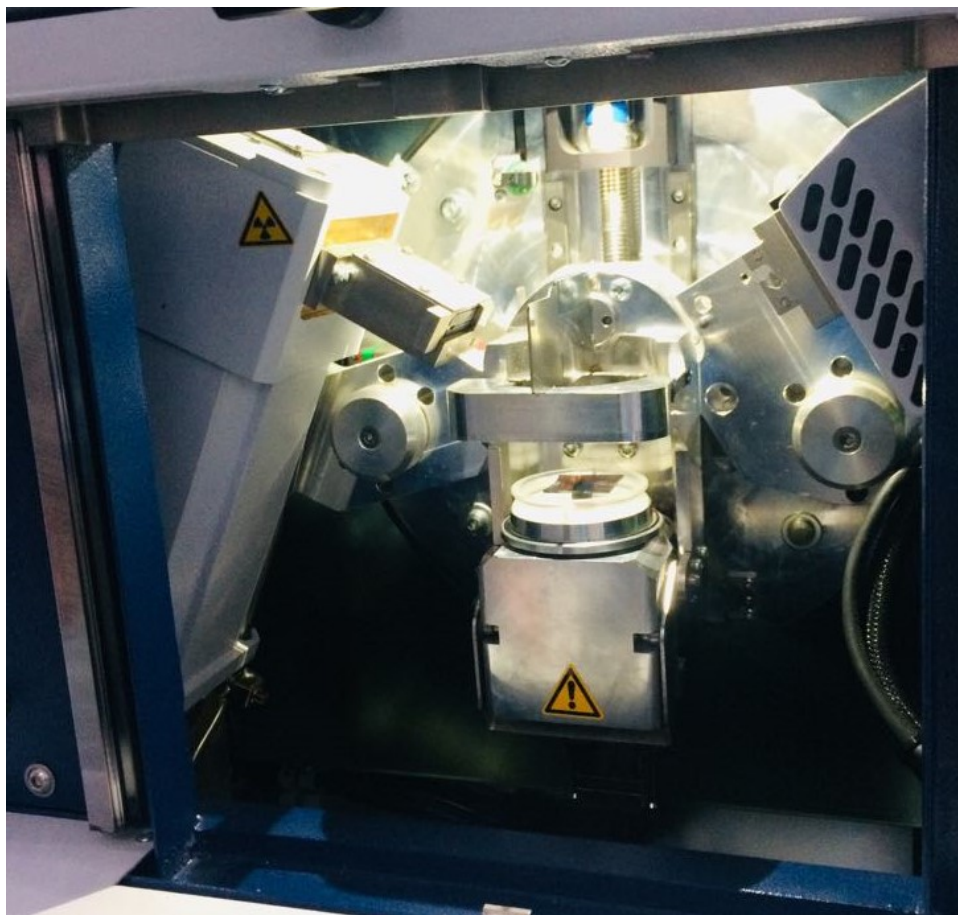


Figura 3.14 Equipo de difracción de rayos X del CIO.

3.4.2 Caracterización morfológica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El SEM es una técnica de microscopía electrónica que es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Debido a que los componentes de las DSSC incluyen películas muy delgadas cuya estructura no se puede observar a simple vista, resulta muy útil el microscopio electrónico para visualizar las muestras. El SEM escanea una muestra utilizando un haz de electrones dentro de una columna al vacío en donde se produce y enfoca el haz de electrones, y una cámara en donde los electrones interactúan con la muestra y son detectados. El microscopio cuenta con sistemas de detección específicos para cada tipo de señal,

como electrones secundarios y rayos X. Una vez recolectada la señal, esta se usa para construir una imagen (electrones secundarios) de la muestra o un análisis elemental (rayos X). La sección transversal de los fotoelectrodos sensibilizados con colorante se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL JSM-7800F, como el que se presenta en la figura 3.15.



Figura 3.15 Microscopio electrónico de barrido, marca JEOL JSM-7800F, donde se observaron las películas de titanía con clorofila.

3.4.3 Caracterización química

Para conocer la composición química de los electrodos sensibilizados, se usó el microscopio electrónico de barrido. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra suceden diversos fenómenos, entre ellos, que los electrones del haz desprendan electrones en orbitales

internos de los átomos en el material, dejando huecos en los orbitales. Cuando electrones de orbitales superiores se relajan para ocupar estos huecos, los electrones pierden energía emitiendo rayos X característicos del material. Dado que cada material posee una energía característica de emisión de rayos X, es posible obtener un análisis elemental detectando la radiación emitida. A este análisis se le conoce como espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) [42]. Las imágenes del análisis de espectroscopia de rayos X fueron obtenidas utilizando un microscopio JEOL-JSM 7800F. El EDS para carbono elemental, oxígeno y titanio se llevó a cabo en la sección transversal de los fotoelectrodos sensibilizados para identificar la presencia de compuestos orgánicos incrustados en la película de TiO_2 , evaluando así la adherencia del colorante en la película semiconductora de titania.

3.4.4 Caracterización óptica

Existe una variedad de técnicas de caracterización óptica. Las técnicas de caracterización óptica que se utilizaron en este proyecto son espectroscopía infrarroja y espectroscopia de absorción ultravioleta-visible. A continuación se describen brevemente estas técnicas.

- Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible.

La espectroscopia ultravioleta-visible utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. El instrumento que sirve para medir la intensidad de luz y qué longitud de onda absorbe un material es el espectrofotómetro, en el cual una fuente de luz emite un espectro de radiación continuo. Esta luz pasa a través de un monocromador, seleccionando una sola longitud de onda. El haz monocromado se divide en dos, uno que pasa a través de una muestra de referencia y el otro que pasa por la muestra que se desea medir. La luz que logra atravesar las muestras es detectada por fotodiodos y convertida en una señal digital. Luego, se realiza una comparación entre las señales detectadas en ambos fotodiodos para saber la cantidad de luz que fue absorbida a cierta longitud de onda en la muestra con respecto a la referencia. Finalmente, el monocromador hace un

barrido de longitudes de onda en el intervalo que se desea medir, generando el espectro de absorción. Generalmente, los espectros UV-visible muestran algunas bandas anchas. Comparada con técnicas como infrarrojo, que produce muchas bandas estrechas, la espectroscopía UV-visible proporciona información cualitativa limitada. La luz que llega al detector es la luz transmitida a través de la muestra, por lo que es común conocer esta técnica por absorción por transmitancia [43]. Sin embargo, para el caso de las DSSC, debido a la adición de la película de TiO_2 opaca, la luz no es transmitida a través de la celda, por lo que no es posible utilizar la absorción por transmitancia y se utiliza la técnica de absorción por reflectancia difusa. Al igual que en la absorción por transmitancia, una fuente de luz emite un espectro de radiación continua, la cual pasa a través de un monocromador, seleccionando una sola longitud de onda. El haz monocromado entra a una esfera con paredes de alta reflectividad e interacciona con la muestra dispersándose hacia varios ángulos, o bien, siendo absorbido. Luego de que es dispersada por la muestra, la luz es reflejada por la esfera varias veces hasta salir por una apertura, donde es detectada. Luego, el monocromador hace un barrido de longitudes de onda en el intervalo que se desea medir, generando así un espectro completo de absorción [44]. En este trabajo, la absorbancia se midió con un espectrofotómetro de la marca Agilent modelo 8453 y se usó el accesorio para las muestras líquidas para el colorante diluido en los diferentes solventes, tal como se muestra en la figura 3.16.

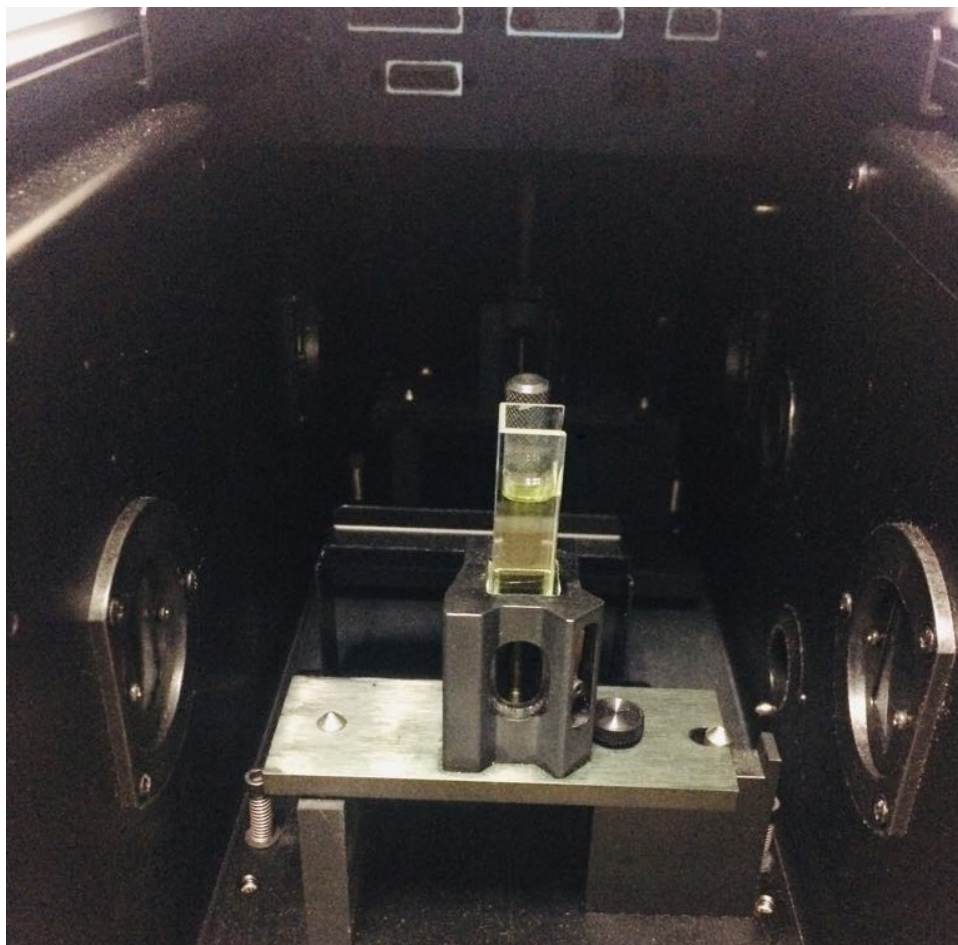


Figura 3.16 Espectroscopía de absorción Ultravioleta-Visible para muestras líquidas de colorante.

- Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja (espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Se puede utilizar para identificar y estudiar sustancias químicas. Las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a $1000\ \mu\text{m}$ respectivamente. Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. El principio de funcionamiento de ésta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un

haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo, estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de esa sustancia; los cuales muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes [45].

En el presente trabajo se obtuvieron espectros infrarrojo para el colorante usado. Primero, se analizaron las soluciones de colorante preparada con los cinco solventes diferentes (metanol, isopropanol, etanol, agua y acetonitrilo) a fin de conocer los grupos funcionales en dichas soluciones y así poder predecir algunos enlaces que se llevarían a cabo entre el colorante y la película semiconductor de titanio. Asimismo, se llevó a cabo un análisis de espectroscopía infrarroja para una muestra de la clorofila en polvo, sin disolver, para lo cual se siguió el procedimiento que se describe a continuación. El método utilizado fue el de ensayo de identidad de las principales bandas para la obtención del espectro de la muestra en polvo de colorante, mediante un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) marca Bruker, modelo Tensor 27, lo que proporciona una indicación del número de onda (en cm^{-1}) de las principales bandas. Este estudio se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: temperatura: 23.1 °C y humedad relativa: 25%. Se preparó una pastilla con la muestra en polvo, para lo cual se utilizó bromuro de potasio (KBr) grado espectrofotométrico libre de humedad, se disolvió junto a una fracción del colorante en polvo, y se puso en un horno a 100°C durante 2 horas. El procedimiento que se siguió para realizar la medición fue el siguiente: 1) preparación del espectrómetro

con el accesorio de transmitancia, y software correspondiente, 2) adquisición de background, 3) adquisición del espectro de la muestra, y 4) realización de la compensación atmosférica e identificación de las bandas principales en el espectrograma.

3.4.5 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica consiste, generalmente, en monitorear el voltaje o la corriente en la celda al aplicarse un estímulo controlado (voltaje, luz). El instrumento que se utiliza para controlar el voltaje y monitorear la corriente es un potencióstato, cuya función es controlar la diferencia de potencial entre un electrodo de trabajo (el fotoelectrodo) y un electrodo de referencia inyectando corriente a través de un electrodo auxiliar (el contraelectrodo). El monitoreo de la corriente en la celda se da a través de medir el voltaje a través de una resistencia y aplicar la ley de Ohm para calcular la corriente. Para el caso de la luz, usualmente se utiliza un monocromador o un simulador solar, y se calibra la potencia lumínica con respecto a una celda cuya respuesta es conocida. En el presente trabajo, las muestras fueron iluminadas con un simulador solar Oriel 3A, y se realizaron mediciones para muestras depositadas mediante las técnicas de inmersión, pipetero y electroforesis, así como con las diferentes soluciones de colorante preparadas.

- Curva de corriente-voltaje (I-V).

La eficiencia de las celdas se obtiene a partir de las curvas I-V. Para obtener esta curva se conecta la celda a un potencióstato bajo iluminación a una potencia conocida y se varía el voltaje aplicado a la celda mientras se monitorea la corriente de respuesta. Los parámetros I_{sc} y V_{oc} son los valores donde la curva corta los ejes de corriente y voltaje, respectivamente. El valor del factor de llenado puede ser calculado utilizando los valores de I_{max} y V_{max} extraídos de la curva. Para obtener las curvas I-V se utilizó el simulador solar Oriel 3A acoplado al potencióstato Gamry 600 de referencia y se realizó un escaneo de 0 a 700 mV a 100 mV/s.

- Eficiencia.

La eficiencia de conversión fotoeléctrica se midió utilizando un potencióstato Gamry 600

y un simulador solar Oriel Sol 3A con una sola intensidad de luz solar (100 mW/cm^2). El área activa de los electrodos de TiO_2 fue de 0.19 cm^2 . Las densidades de fotocorriente (J_{max}) y fotovoltaje (V_{max}) para las mediciones de potencia máxima (P_{max}) se obtuvieron a partir de la curva J-V; la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) se utilizaron para obtener el factor de llenado (FF).

Capítulo 4

Resultados y discusión

Con el fin de conocer el desempeño y características de los dispositivos fabricados en este trabajo, las celdas y algunos de sus componentes se sometieron a diferentes pruebas con el fin de conocer sus características estructurales, ópticas y eléctricas. Los resultados obtenidos se detallan a continuación.

4.1 Caracterización estructural

Esta caracterización se llevó a cabo debido a lo siguiente. Entre los materiales semiconductores de óxidos que se utilizan para fabricar los electrodos para las DSSC, el TiO_2 es el más ampliamente recomendado dado que posee las siguientes características: 1) Posee una brecha prohibida amplia con un valor de 3.2 eV. 2) Excelentes propiedades físicas, químicas y ópticas. 3) Buena estabilidad química bajo la irradiación de la luz, es decir, no presenta fotocorrosión. 4) La estructura cristalina y morfología pueden ser fácilmente controladas. 5) No es tóxico y tiene bajo costo. Y 6) La fase anatasa provee una alta área superficial debido a su orientación cristalográfica (110), lo cual sirve para absorber una mayor cantidad de colorante. De acuerdo a esta última suposición, se decidió corroborar si los electrodos de TiO_2 fabricados tenían la fase anatasa mediante un difractómetro de rayos X de marca Rigaku con ángulo de 2θ en el rango de 10-80 grados. Así, al comprobarse la existencia de la fase anatasa, los electrodos tendrán la mayor área superficial para la contención del colorante, lo que incrementará a su vez el área activa para absorber fotones. La figura 4.1 muestra el espectro de difracción de rayos X para el electrodo de TiO_2 . De acuerdo a la base de datos del equipo se puede identificar

la presencia de óxido de titanio, así como la del FTO el cual forma parte del sustrato de este electrodo. Se encontró una fase característica del TiO_2 , correspondiente a la fase anatasa. Se encontraron fases correspondientes a una estructura tetragonal y hexagonal, con grupo espacial para la fase de anatasa. Las orientaciones cristalográficas en la fase anatasa se presentaron en los planos (101), (004), (200) y (204), los cuales coinciden con lo reportado por Young Ran Park, et. al. [46] y A. Bendavid, et. al. [47] con la base de datos del equipo de XRD. Los datos correspondientes se resumen en la tabla 4.1.

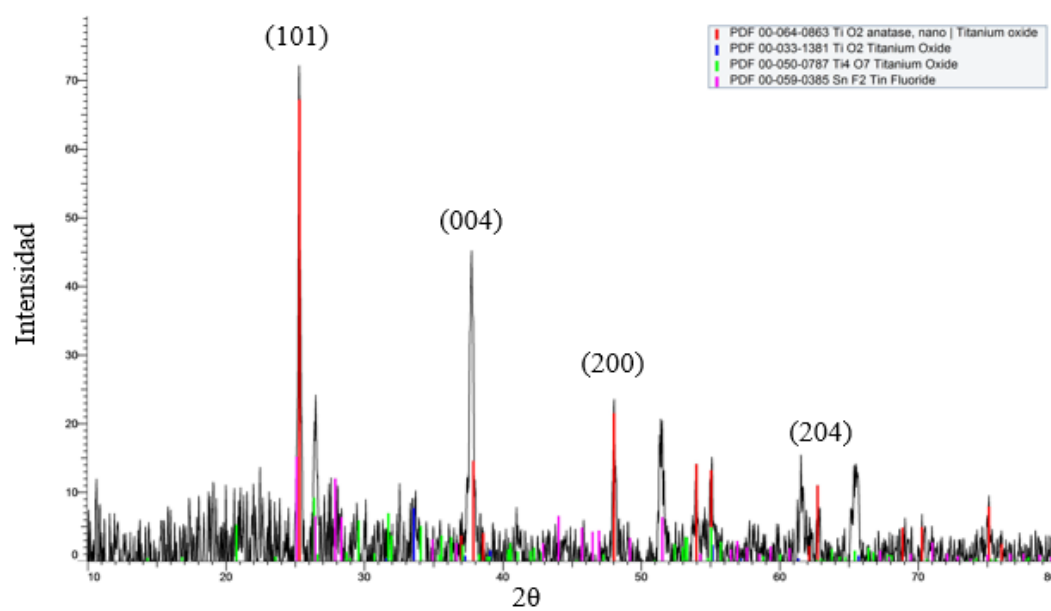


Figura 4.1 Espectro de rayos X para un fotoelectrodo de TiO_2 sin sensibilizar.

Tabla 4.1 Índices de Miller de los picos característicos obtenidos del espectro de rayos X del fotoelectrodo de TiO_2 sin sensibilizar.

2θ	h	k	l
25.30	1	0	1
37.87	0	0	4
38.58	1	1	2
48.03	2	0	0
53.98	1	0	5
55.05	2	1	1
62.13	2	1	3
62.73	2	0	4
68.87	1	1	6
70.27	2	2	0
74.21	1	0	7
75.12	2	1	5

Posteriormente, la figura 4.2 muestra el espectro de difracción de rayos X para el polvo de TiO_2 obtenido de un electrodo sin colorante. Se observa que la titania de esta muestra también corresponde a la fase anatasa del material, con la presencia de los mismos picos característicos encontrados en la primer muestra (4.1), aunque con una intensidad menor.

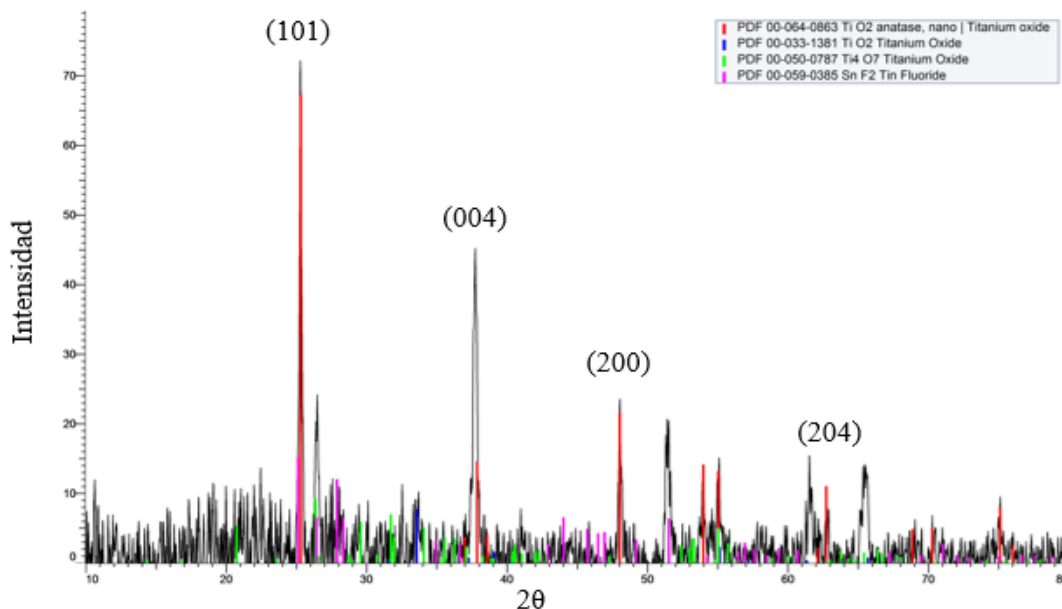


Figura 4.2 Espectro de rayos X para una muestra en polvo de la TiO_2 del fotoelectrodo.

4.2 Caracterización morfológica

En este apartado se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para muestras de electrodo sensibilizado con las diferentes soluciones de colorante, con el fin de observar si el colorante hace modificaciones sobre la morfología de la titania, así como obtener los espesores de cada una de las películas TiO_2 . El depósito adecuado de estas películas es muy importante ya que cada una tiene función dentro de la celda: la película compacta de TiO_2 se utiliza para bloquear la superficie de FTO con el electrólito redox y para obtener una corriente fotovoltaica más alta, la película de TiO_2 transparente garantiza una mejor carga de nanopartículas pequeñas y la película de TiO_2 opaca aumenta la captación de luz [48]. En la figura 4.3 se puede apreciar la morfología de un electrodo TiO_2 con un corte transversal, sensibilizado con la solución de clorofila disuelta en metanol. De izquierda a derecha se pueden distinguir las siguientes películas. Primero se presenta parte del sustrato de vidrio, sobre el cual está depositada una película delgada de FTO, la cual es completamente uniforme ya que se trata de un sustrato comercial estandarizado. Después del FTO debería observarse la película TiO_2 compacta, pero es tan delgada, de aproximadamente 150 nm, que no es posible visualizarla en

este equipo. Posteriormente, le sigue la película de TiO_2 transparente la cual se ve bastante compacta y uniforme, con un espesor de $2.05 \mu m$. Y finalmente se encuentra la película de TiO_2 opaca de $4.33 \mu m$, la cual se ve bastante heterogénea a pesar de que fue depositada mediante la técnica de impresión serigráfica; aunque también es posible que la presencia del colorante haya contribuido a aglomerar más las nanopartículas de titania presentes en esta película. De manera general, se puede decir que el colorante no modifica en gran medida la matriz de titania, si no que al tener una estructura porosa permite que el colorante penetre con facilidad y se incruste sobre las nanopartículas de la titania. Los espesores correspondientes a cada película mencionados anteriormente fueron medidos usando la herramienta Fiji ImageJ, la cual es un paquete de procesamiento de imágenes, una distribución de ImageJ, que incluye una gran cantidad de complementos que facilitan el análisis científico de imágenes.

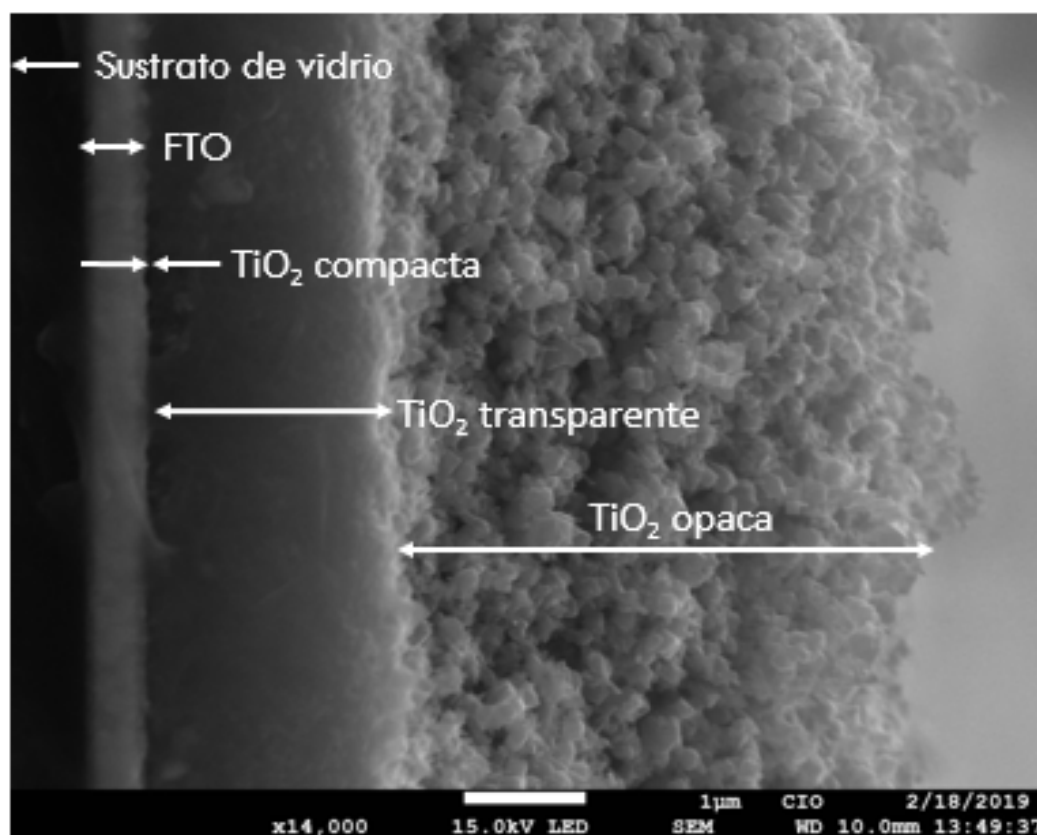


Figura 4.3 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con clorofila diluida en metanol.

En la figura 4.4, se muestra una imagen del fotoelectrodo sensibilizado con el colorante disuelto en isopropanol. En esta imagen se pueden observar películas muy irregulares. Esto se debe en gran medida a que los cortes transversales no se hicieron de manera correcta, ya que se debió hacer el corte por el lado posterior del electrodo donde no hubiera depósito de películas; pero como se hizo el corte del lado del depósito, las películas fueron dañadas, los bordes se hicieron muy irregulares y se difundieron partículas de TiO_2 opaca a las capas anteriores. Sin embargo, al hacer la medición del espesor a lo largo de las películas si se encontró que fueron uniformes a lo largo del corte, obteniendo espesores promedio de 4.54 y 5.16 μm para las películas de TiO_2 transparente y opaca respectivamente.

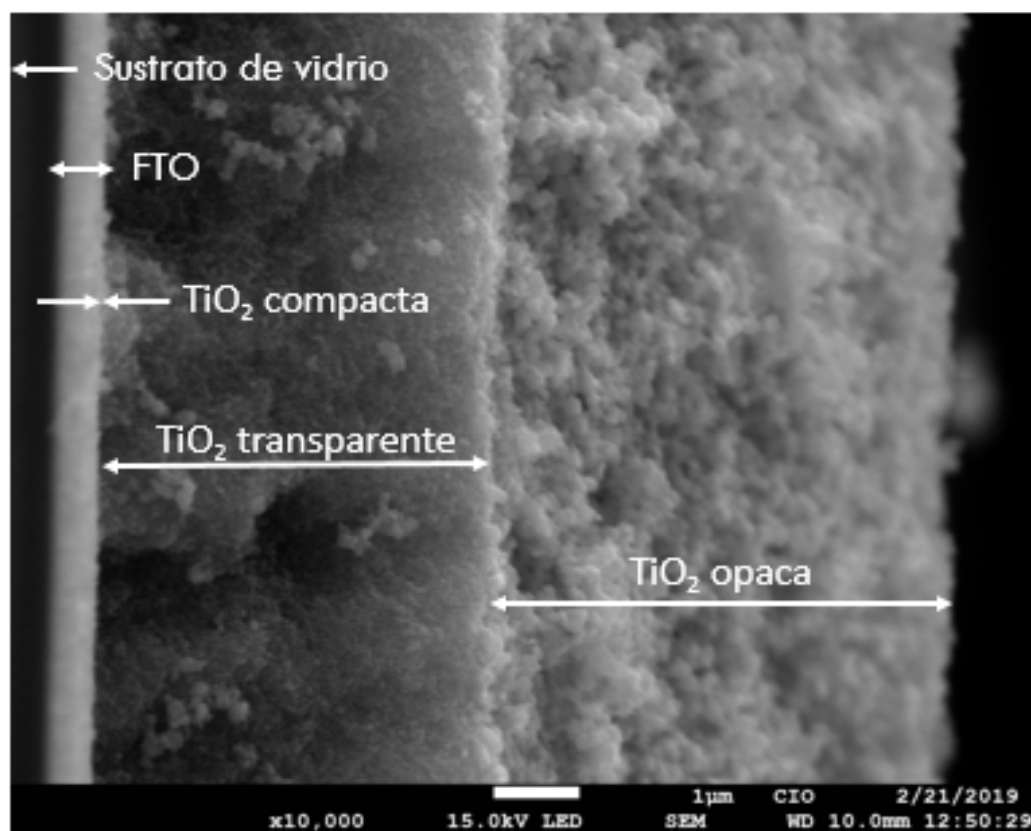


Figura 4.4 Imagen obtenida a través de microscopía SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en isopropanol.

La figura 4.5 muestra una imagen de microscopía SEM de la sección transversal del fotoelectrodo sensibilizado con el colorante disuelto en etanol, donde se pueden distinguir las

distintas fases correspondientes a las películas de TiO_2 y al FTO. De derecha a izquierda, lo primero que se observa es parte del vidrio usado como sustrato, luego se observa una franja más clara, la cual corresponde al FTO. Seguido del FTO se debería observar la película de TiO_2 compacta, pero debido a su espesor tan delgado (150 nm idealmente), no es posible distinguirla mediante este equipo. Luego, se aprecia la película de TiO_2 transparente, con un espesor de $3.45 \mu\text{m}$ y uniforme a lo largo del corte. Por último, se encuentra la película de TiO_2 opaca de $5.85 \mu\text{m}$ de espesor, que al igual que las figuras 4.3 y 4.4, se ve heterogénea, pero esto último se debe a la misma naturaleza de la pasta con la que se forma esta película, dando lugar a una estructura porosa.

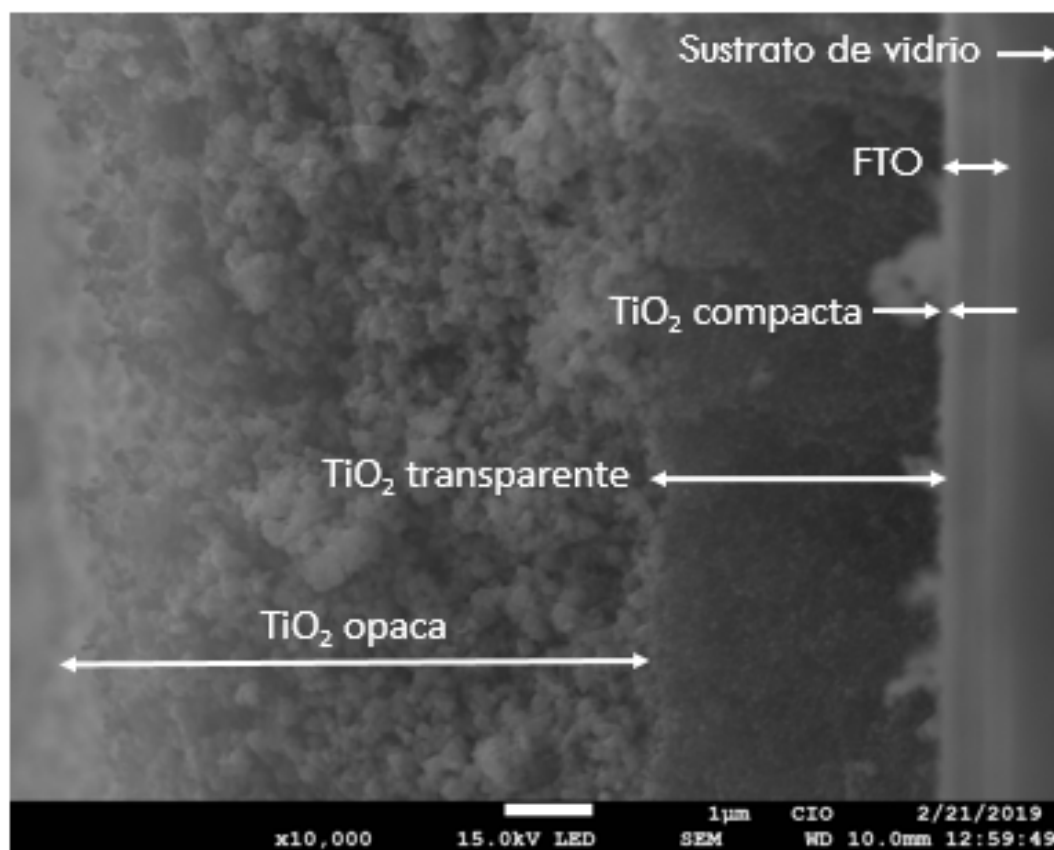


Figura 4.5 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en etanol.

La figura 4.6, corresponde a una imagen del fotoelectrodo sensibilizado con el colorante disuelto en agua. En esta imagen sólo se pueden observar con claridad las películas de TiO_2

transparente y opaca, de izquierda a derecha. Los espesores de estas dos películas fueron de 4.53 y 5.70 μm , respectivamente. En este caso se observa que las nanopartículas de TiO_2 en la película opaca se ven más pequeñas que en las muestras anteriores y la película parece más uniforme. Esto puede ser debido a que en esta muestra se usó la solución de colorante disuelto en agua y, como se verá más adelante en las imágenes de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), esta solución se quedó casi por completo sobre la superficie de la titania, por lo que la película opaca absorbió sólo una pequeña parte de la solución de colorante.

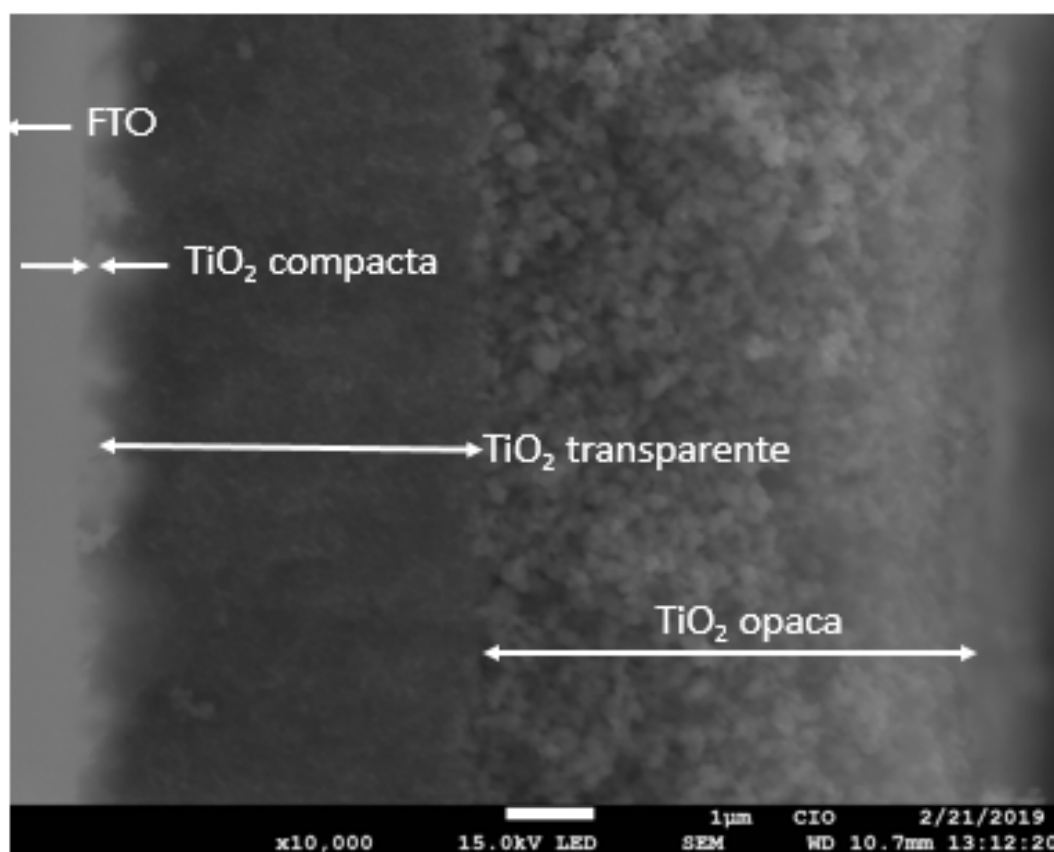


Figura 4.6 Imagen obtenida a través de microscopía SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en agua.

Para finalizar la caracterización estructural mediante SEM, la figura 4.7 corresponde a una muestra de fotoelectrodo de TiO_2 sensibilizado con el colorante disuelto en acetonitrilo. En esta imagen también se observa que el corte transversal del electrodo no se realizó de la mejor

manera ya que se dañó sobre todo la película de TiO_2 opaca; sin embargo, si es posible distinguir las diferentes películas que conforman el fotoelectrodo. De derecha a izquierda se observa una parte del sustrato de vidrio, luego se puede distinguir la película de FTO, seguido de la película de TiO_2 transparente, con un espesor de $3.63 \mu m$ y finalmente se encuentra la película de TiO_2 opaca con espesor de $5.50 \mu m$. Se pueden observar aglomerados a lo largo del corte transversal, probablemente producto del desprendimiento de la película opaca al momento de hacer el corte; aunque también se pueden deber a la nucleación causada en la superficie debido al propio solvente.

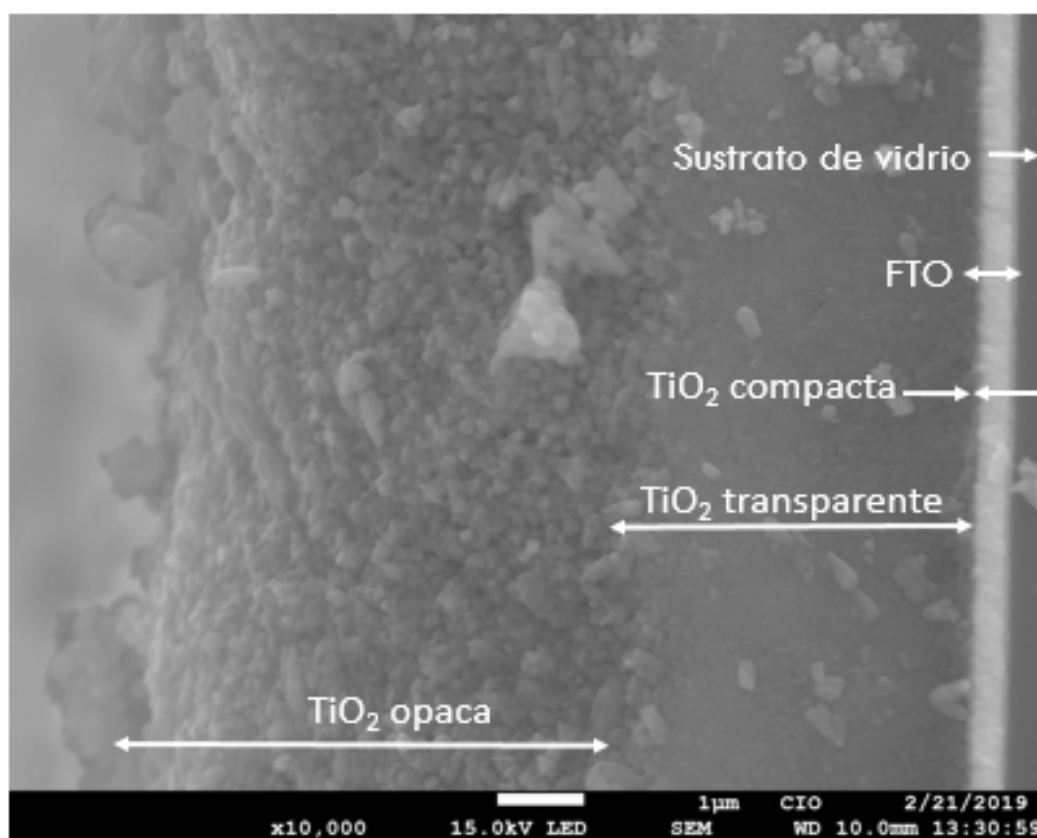


Figura 4.7 Imágen obtenida a través de microscopia SEM de la sección transversal de un fotoelectrodo, sensibilizado con colorante diluido en acetonitrilo.

4.3 Caracterización química

Se obtuvieron resultados de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) en el microscopio electrónico de barrido, con la finalidad de conocer la composición química elemental de los electrodos con cada uno de las soluciones de colorante. En la figura 4.8, se evidencia la distribución de los elementos constituyentes del fotoelectrodo utilizando la solución de colorante con metanol como material sensibilizador; la presencia de Si y Na es debida al vidrio utilizado como sustrato, mientras que el Sn corresponde a la película del óxido transparente conductor utilizado, FTO. La presencia del carbono en el electrodo está asociada a la presencia del colorante, donde según la figura 4.8, se encuentra distribuido en las películas opaca y transparente de titania. Posteriormente se comprobó que fue precisamente la celda con esta solución de colorante la que obtuvo la mejor eficiencia de fotoconversión. De igual forma se obtuvo la composición de los demás elementos presentes en el electrodo. La figura 4.9 muestra un espectro EDS con la cuantificación de la composición. El titanio en el fotoelectrodo tuvo un máximo de 34.7% en peso, un 49% en peso de oxígeno y carbono con una contribución de 16.3% en peso, el cual corresponde al colorante impregnado en la titania. Este fue el electrodo en el que se encontró la cantidad más alta de carbono, lo que sugiere, tomando en cuenta que todas las soluciones de colorante contaban con la misma concentración de clorofila, que el metanol favoreció la adhesión del colorante a la titania. El metanol es el alcohol más sencillo, lo que hace que sea utilizado ampliamente como disolvente. Al ser un buen disolvente ayuda a que se distribuya mejor el colorante en la titania. Además, según lo reporta Rosiles-Perez, C., et al. [56], esto se debe a probablemente a un ángulo de contacto mayor con el metanol.

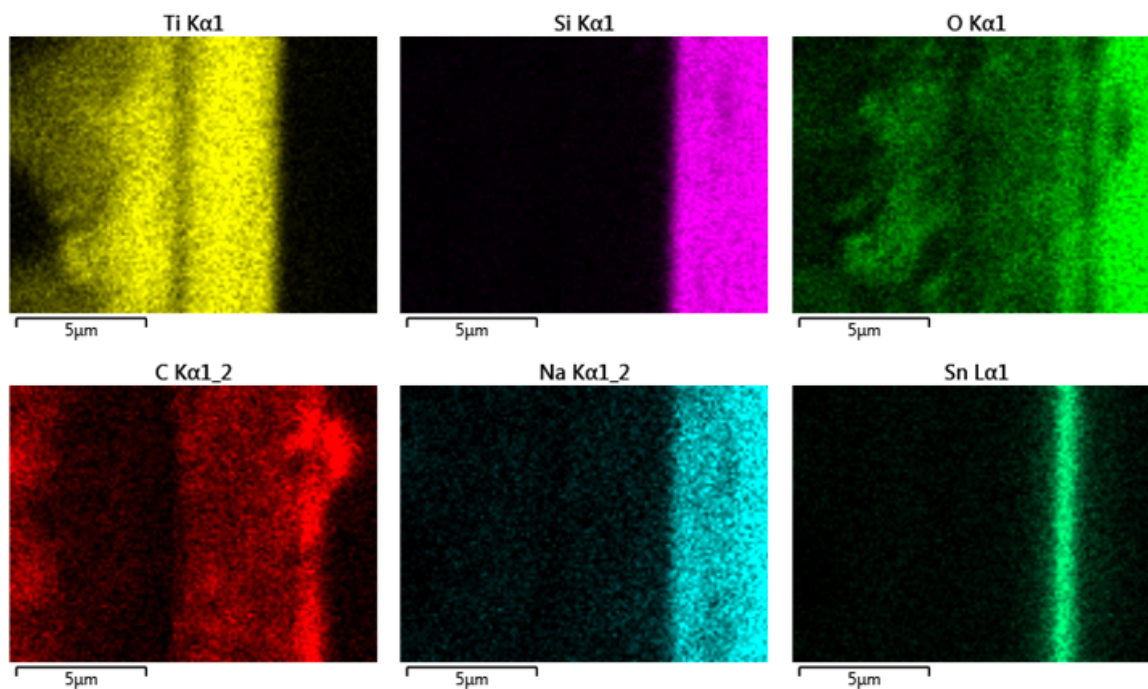


Figura 4.8 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en metanol.

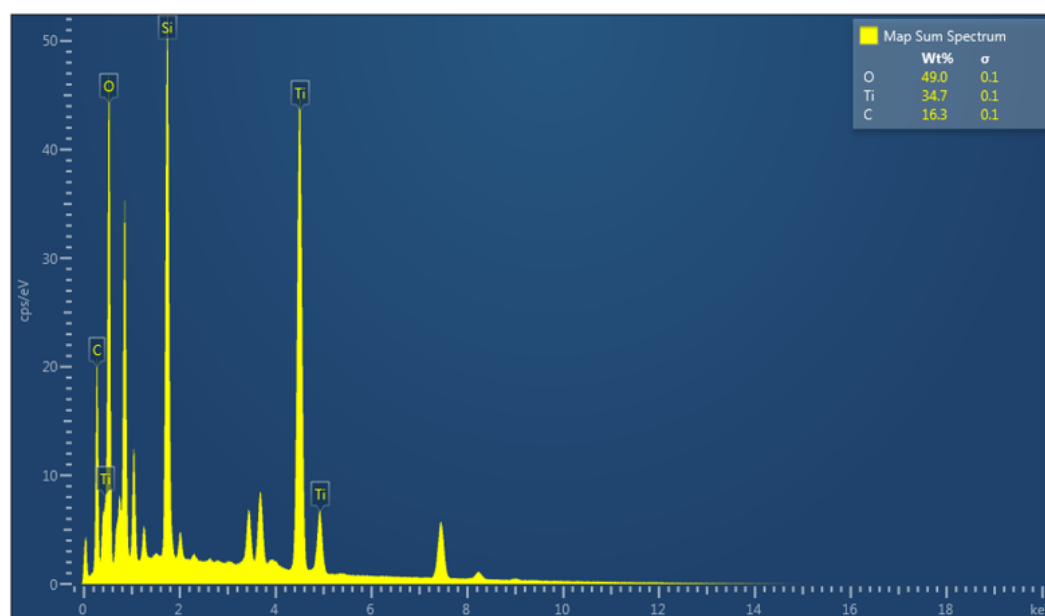


Figura 4.9 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en metanol.

En la figura 4.10 se muestra la distribución de los elementos en los fotoelectrodos usando como sensibilizante la solución de clorofila con isopropanol. De igual forma se distinguen los elementos Si, Sn y Na, lo cuales se encuentran en el sustrato y en el FTO. El titanio parece tener una mayor distribución que en la muestra con metanol, lo que se refleja en el espectro de la figura 4.11, donde se obtiene 49.9% en peso de Ti; sin embargo, los porcentajes de O y C disminuyeron con esta solución de isopropanol, con 44.5 y 6.1% en peso respectivamente. Por lo que, a pesar de que el carbono también se encuentra distribuido de manera homogénea en la matriz de titania de acuerdo a la figura 4.10, el porcentaje real de este elemento es mucho menor que el del colorante con metanol. El isopropanol, también llamado alcohol isopropílico no se usa como disolvente de manera común, sino que una de sus aplicaciones más conocidas es la de agente limpiador, ayudando a la eliminación de residuos, grasas, pegamento, manchas, entre otros, por lo que en la parte de la limpieza del FTO sí resulta indispensable. Sin embargo, también es utilizado en laboratorios como conservador de especímenes biológicos, por lo que le puede dar estabilidad a la clorofila como colorante en las DSSC; pero a su vez permite la precipitación de moléculas biológicas, por lo que es mejor que sea utilizado en el proceso de extracción de los colorantes naturales usados en DSSC.

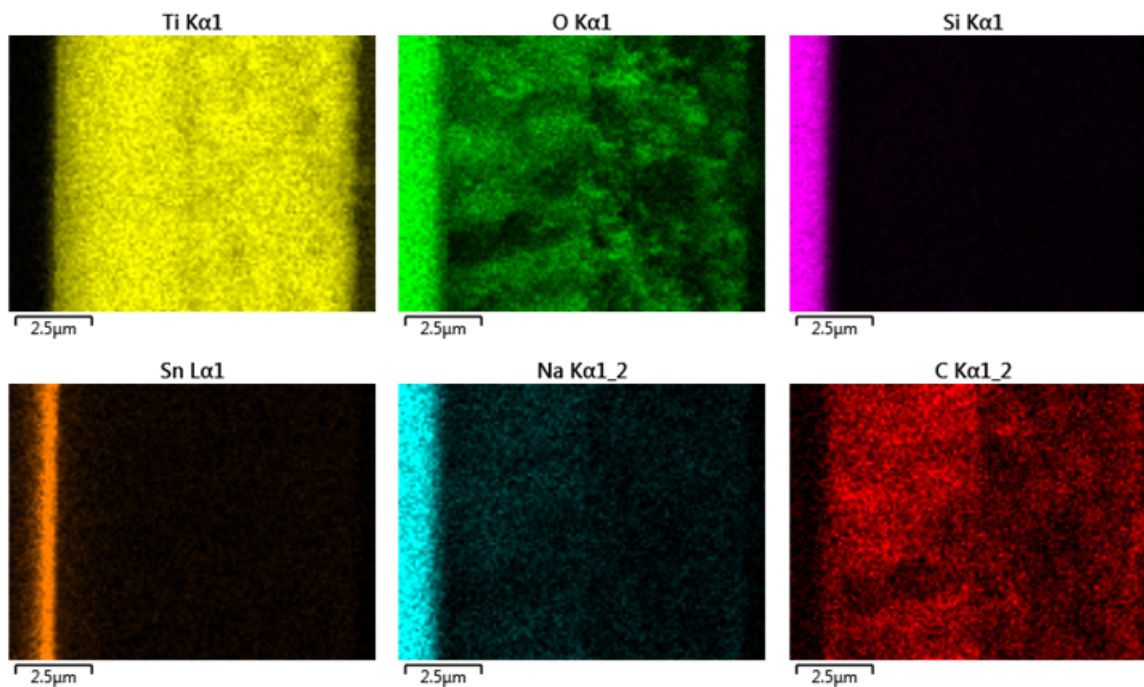


Figura 4.10 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en isopropanol.

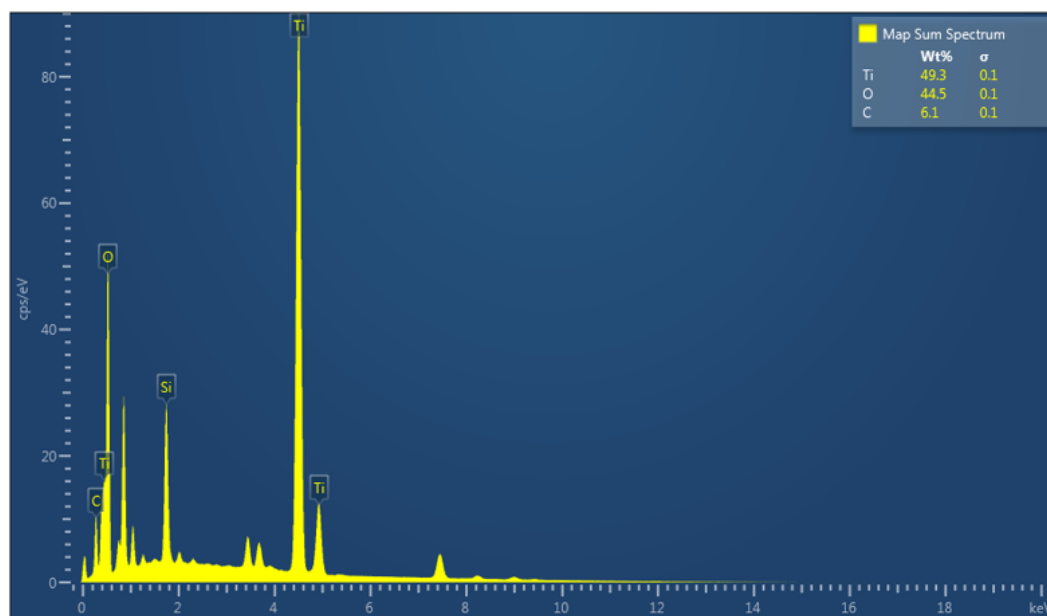


Figura 4.11 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en isopropanol.

De igual forma se realizó el análisis elemental EDS a través de la sección transversal para un fotoelectrodo con el colorante disuelto en etanol, correspondiente a la figura 4.12. Mediante EDS se puede conocer la distribución de los elementos a lo largo del electrodo. Se puede observar que para la concentración de carbono (color rojo), correspondiente al colorante, el depósito de colorante se distribuyó de manera menos homogénea respecto a las dos soluciones anteriores y se observa que gran parte del colorante se quedó en la superficie y no logró penetrar por completo a la titania. Sin embargo, de acuerdo al espectro de la figura 4.13 se tiene una composición de carbono del 7.8% en peso, muy similar a la del colorante con isopropanol y mayor concentración de titanio respecto a las dos soluciones anteriores, con un 52.3% en peso. Se esperaría que al tener una mayor concentración de la titanio, hubiera una mayor área superficial para el depósito del colorante y por lo tanto, una mayor captación de electrones, pero los resultados obtenidos en las mediciones demostraron lo contrario, con eficiencias bajas para esta solución de colorante. De manera general el etanol es un buen disolvente, sin embargo, fue difícil disolver la clorofila en este solvente, lo que se refleja en los resultados obtenidos en la sección de caracterización eléctrica.

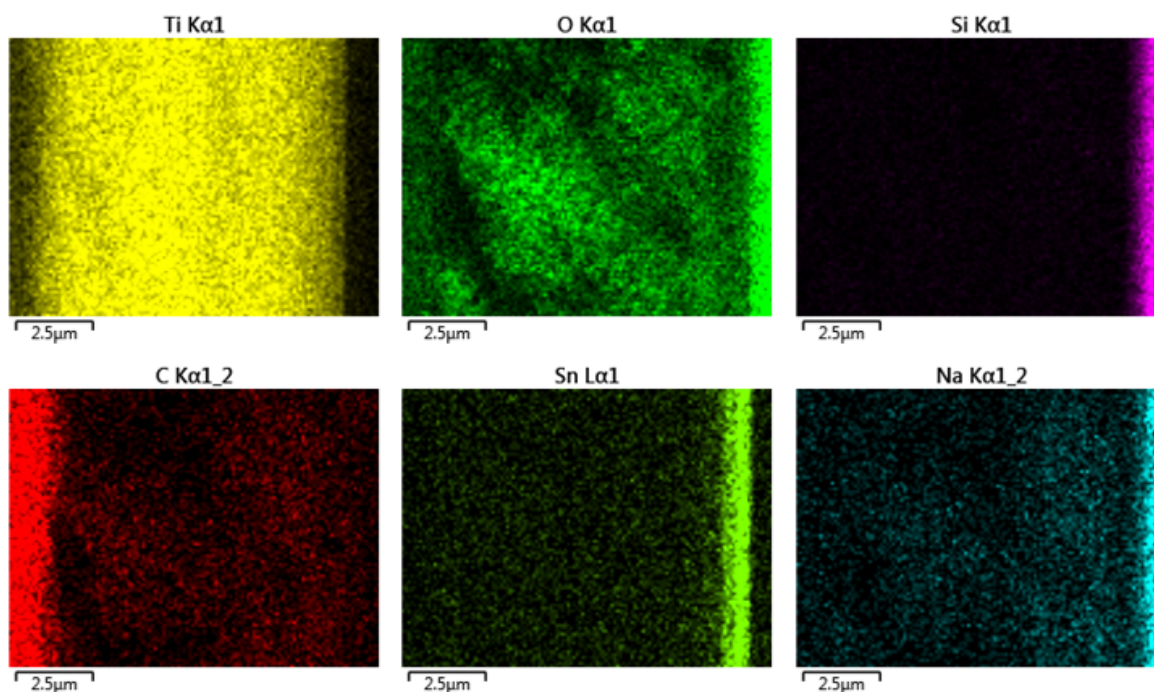


Figura 4.12 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en etanol.

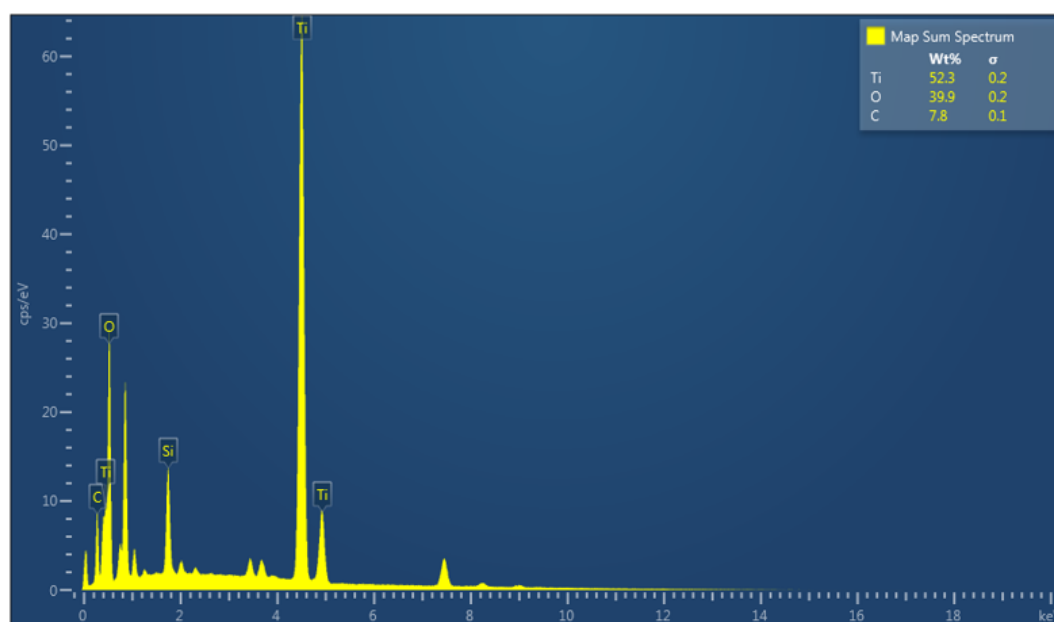


Figura 4.13 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en etanol.

También se realizó el análisis elemental EDS a través de la sección transversal para un fotoelectrodo con la clorofila disuelta en agua. Este análisis se muestra en la figura 4.14. Se observa que la concentración de carbono (color rojo), correspondiente al colorante, el material se concentró en gran medida en la superficie del fotoelectrodo, por lo que se observa la ausencia de carbono elemental en las películas transparente y opaca. Adicionalmente, cabe resaltar que el óxido de titanio es insoluble en agua. Sin embargo, de acuerdo al espectro de la figura 4.15, se tiene una concentración de carbono del 13.1% en peso, pero como ya se mencionó, la presencia de carbono se concentró mayormente en la superficie del fotoelectrodo.

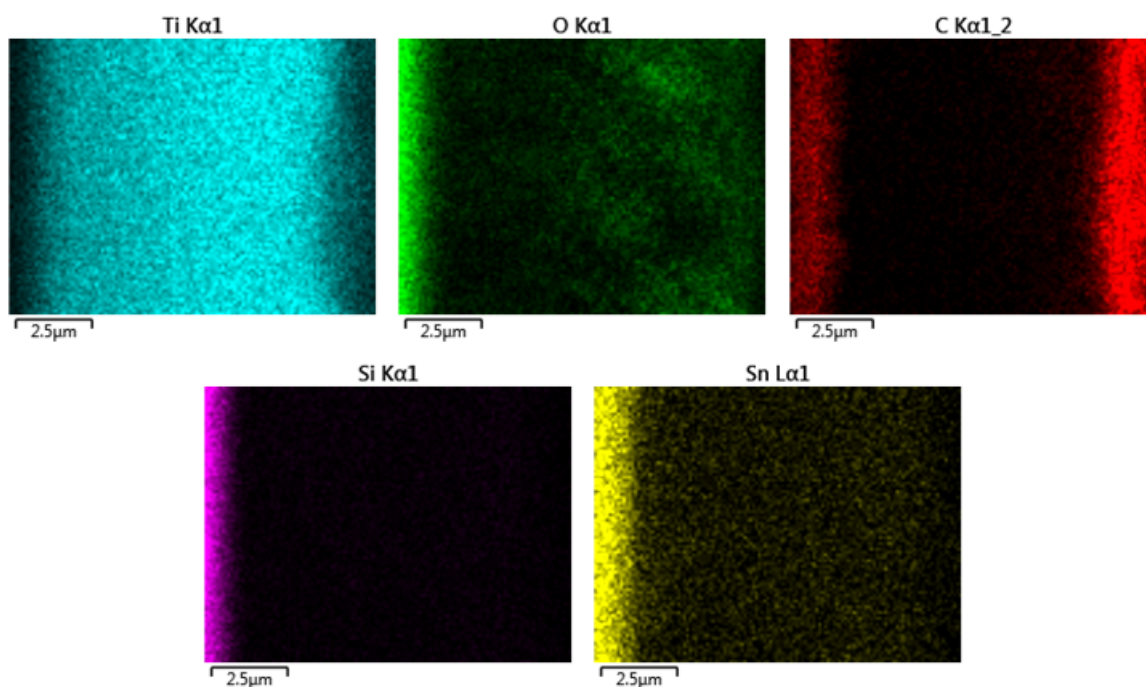


Figura 4.14 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en agua.

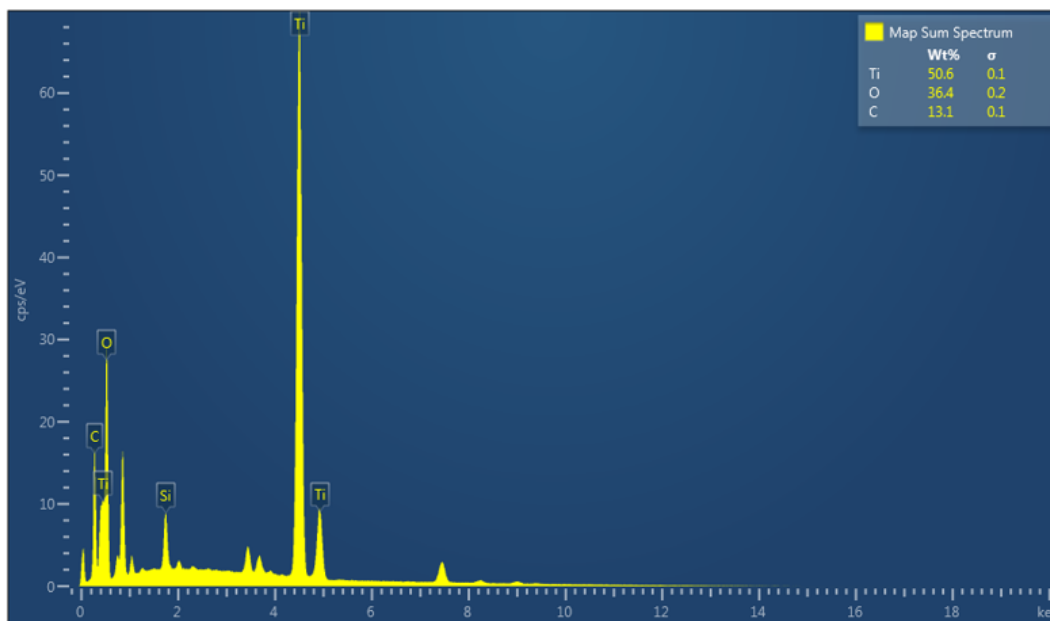


Figura 4.15 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en agua.

En la figura 4.16 se muestra la composición de los electrodos utilizando como sensibilizante la solución de clorofila disuelta en acetonitrilo. Se distinguen los elementos Si (franja color morada) y Sn (franja color azul) correspondientes al vidrio y FTO, respectivamente. El titanio parece estar uniformemente distribuido (color naranja) al igual que el oxígeno que presenta la composición más elevada (50.7% en peso) en comparación a las muestras anteriores. Esto se ilustra en el espectro de la figura 4.17. El carbono también parece estar distribuido de manera uniforme en la matriz de titania, sobre todo en la película opaca, por lo que se esperaría que los dispositivos fabricados con las condiciones de este electrodo tuvieran un buen rendimiento, debido a la buena inmersión del colorante. El acetonitrilo es ampliamente utilizado por su capacidad de disolver electrólitos, su viscosidad baja, reactividad química baja y como disolvente para la fabricación de productos farmacéuticos [49]. Sin embargo, para la preparación de esta solución de colorante, fue muy difícil disolver la clorofila en el acetonitrilo, lo que se reflejó en los rendimientos bajos en las DSSC sensibilizadas con esta solución

de colorante. Debido a esto, no se recomienda utilizar este solvente para la preparación de colorantes en DSSC; además de que desde principios de 2009 ha disminuido considerablemente la producción de acetonitrilo [50].

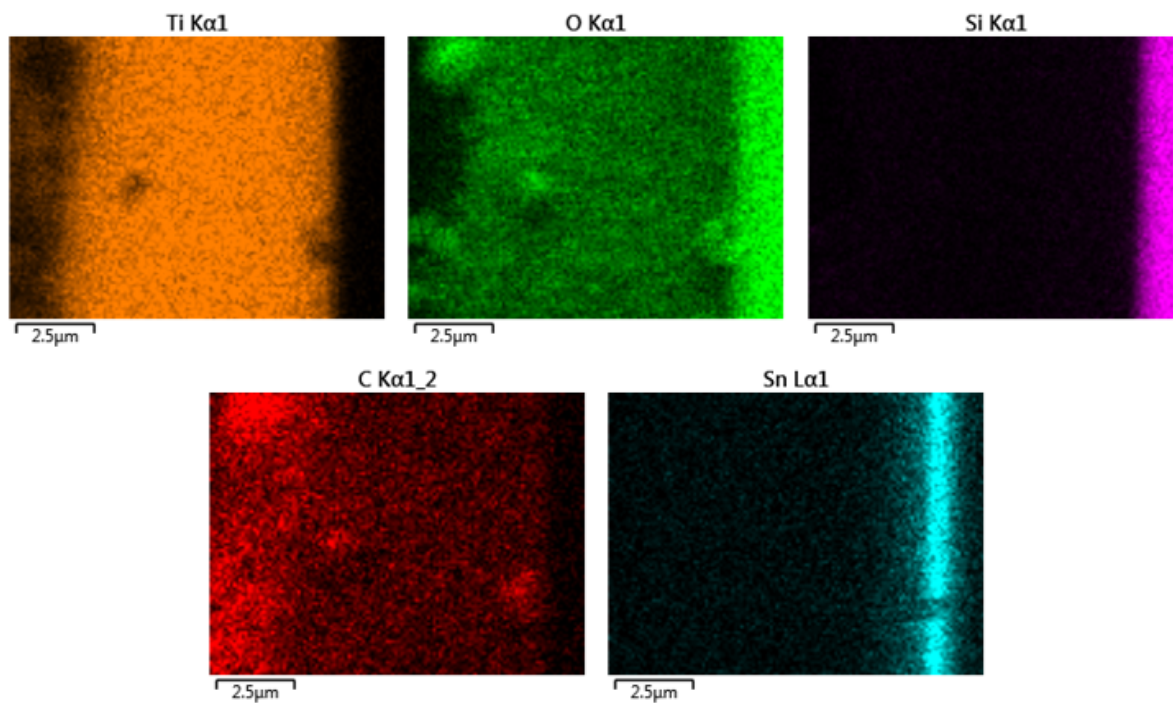


Figura 4.16 Análisis elemental EDS a través de la sección transversal de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en acetonitrilo.

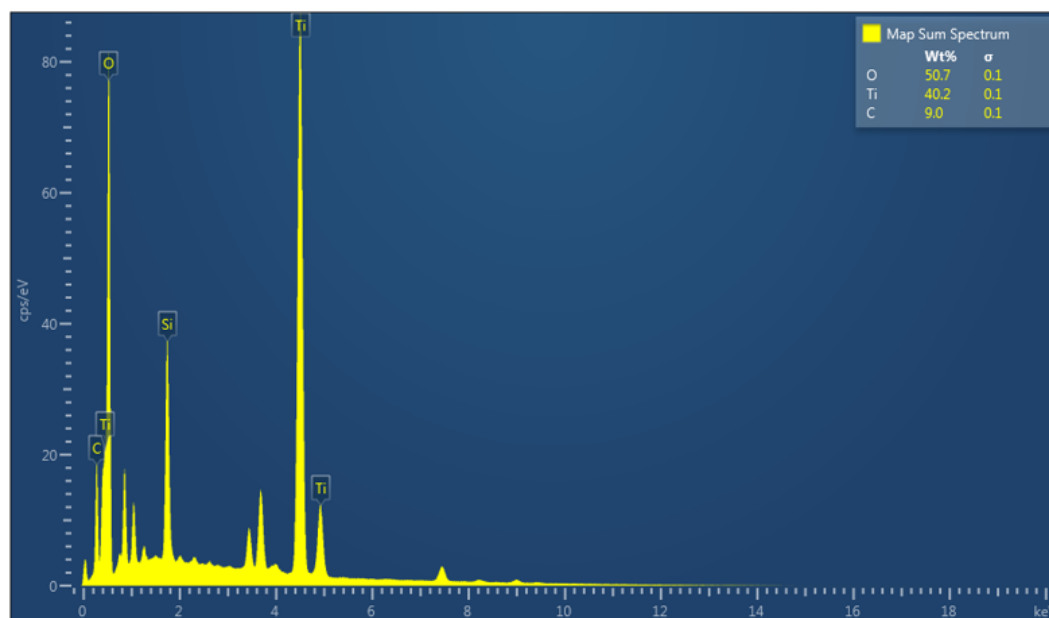


Figura 4.17 Espectro EDS de fotoelectrodos sensibilizados con la solución de clorofila disuelta en acetonitrilo.

4.4 Caracterización óptica.

Los espectros de absorción ultravioleta-visible de las cinco diferentes soluciones de colorante se analizaron en un intervalo de longitud de onda de 200 a 1000 nm utilizando un espectrofotómetro Agilent 8453. En la figura 4.18 se observan las curvas de absorción de la clorofila disuelta en diferentes soluciones, bajo las mismas condiciones de preparación. El análisis de las curvas para encontrar los picos de absorbancia se realizó con el programa Origin. La clorofila disuelta en metanol corresponde a la curva de color negro, esta presenta 2 picos entre los 200 y 500 nm. El pico ubicado entre los 400 y 500 nm podría corresponder a la clorofila a, tomando como referencia la imagen 4.19. Es con esta solución con la que se obtuvieron las mejores eficiencias, a pesar de que el espectro muestra que la intensidad de absorbancia es baja con respecto a las otras cuatro soluciones. La idea principal al usar la clorofila como colorante es obtener absorbancia en el rango visible, y utilizar como solvente el que mayor rango de absorción presente en esa región del espectro. Sin embargo, los espectros de absorbancia reflejan

una concentración muy baja del colorante, probablemente las soluciones se encontraban demasiado diluidas y los espectros corresponden prácticamente a los solventes; teniendo mayor absorbancia en el rango ultravioleta (< 400 nm) que en el visible. Esto se deduce porque las clorofilas tienen típicamente dos tipos de absorción en el espectro visible, uno en el rango de la luz azul (400-500 nm de longitud de onda) y otro en la zona roja del espectro (600-700 nm), dependiendo del solvente [51]; sin embargo, reflejan la parte media del espectro correspondiente al color verde (500-600 nm), dentro de la cual no se presentaron picos de absorción.

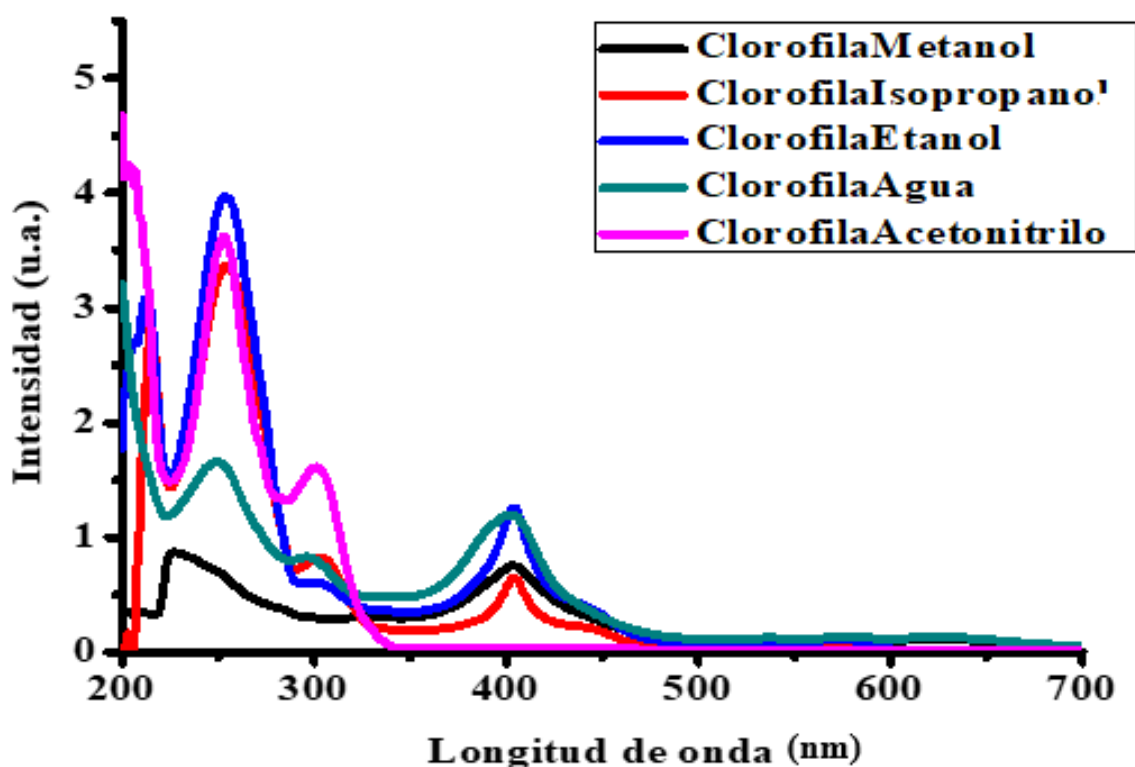


Figura 4.18 Espectros de absorción UV-Visible de la clorofila diluida en los diferentes solventes.

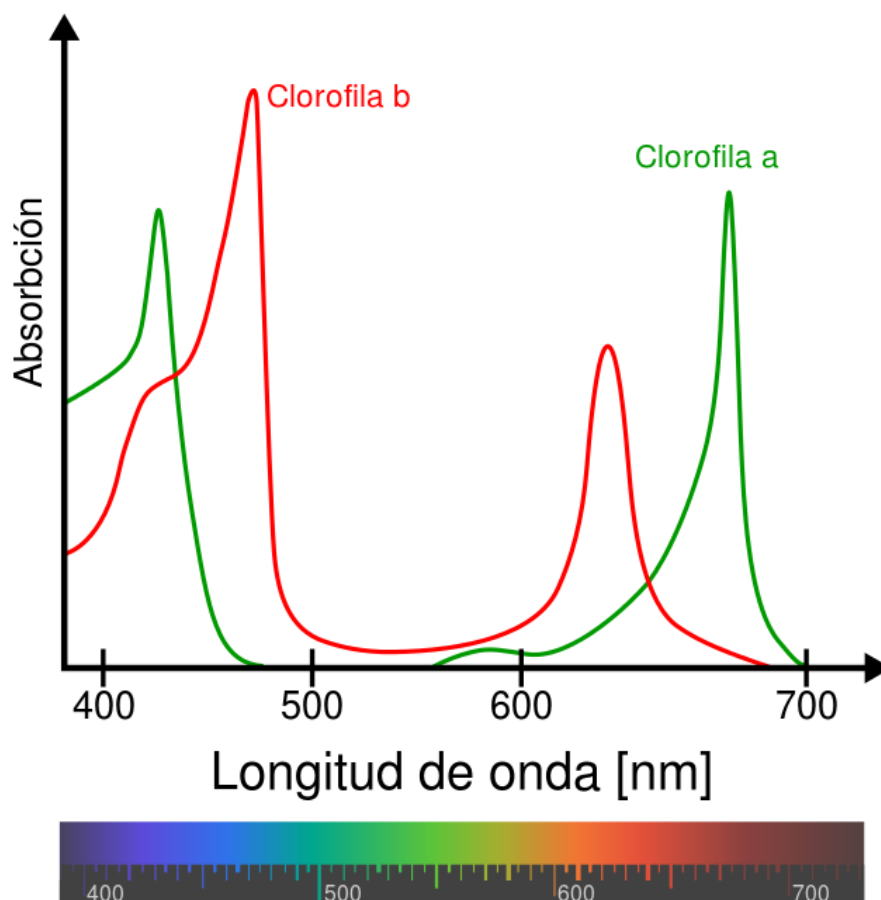


Figura 4.19 Absorción de las clorofilas a y b a distintas longitudes de onda [52].

En cuanto a las demás soluciones, la clorofila con isopropanol presentó un pico en 406 nm, así como otras bandas en la parte del espectro ultravioleta, en 300 y 250 nm. La solución de clorofila disuelta en etanol también presentó bandas de absorción en 405, 299 y 254 nm, siendo ésta última la de mayor intensidad entre todas las muestras. La solución de clorofila disuelta en agua presentó un pico de absorción en 404 nm con la misma intensidad que la muestra con etanol, además de las bandas en 300 y 250 nm de menor intensidad que las muestras anteriores. Finalmente, la solución de colorante diluido en acetonitrilo no exhibió ninguna banda de absorción en la región de luz visible, sólo bandas en los 300 y 250 nm.

Para conocer la contribución de absorción por parte del colorante en el fotoelectrodo, es necesario saber cuál es el espectro de absorción de la titania. El dióxido de titanio por sí solo presenta una muy débil absorción que es casi completamente plana en el rango 400-800 nm.

De acuerdo a la figura 4.18, las soluciones de clorofila utilizadas como sensibilizadores en este trabajo, sólo aportarían a la absorción en el rango de los 400 a 500 nm. Se utilizaron concentraciones bajas de clorofila en las soluciones debido a que la alta concentración de clorofila resulta en un rendimiento fotoelectroquímico más bajo en DSSC [53].

Posteriormente, como parte de la caracterización óptica del colorante, se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los colorantes mediante un espectrómetro infrarrojo para producir un espectro infrarrojo., los cuales se muestran en la figura 4.20. El espectro infrarrojo se puede visualizar en una gráfico de la absorbancia de luz infrarroja (o transmitancia como es el caso de la figura 4.21) en el eje vertical, en función de la frecuencia la longitud de onda en el eje horizontal. Las unidades típicas de frecuencia utilizadas en los espectros IR son centímetros recíprocos (también llamados números de onda), que se simbolizan mediante cm^{-1} . En el presente trabajo, esta caracterización se realizó a fin de identificar grupos funcionales presentes en el colorante, así como la comprobación de grupos carboxilos en el colorante que sirvan de anclaje para lograr una buena interacción química de las moléculas de clorofila con el semiconductor (TiO_2) y que bajo iluminación inyecten los electrones con una eficiencia cuántica unitaria (tales como los fosfonatos y carboxilatos).

En este caso, se utilizó el infrarrojo medio, que se localiza aproximadamente entre 400-4000 cm^{-1} , el cual se utiliza para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional-vibratoria asociada de la muestra a estudiar. Es posible identificar estructuras porque los grupos funcionales dan lugar a bandas características tanto en términos de intensidad como de posición (frecuencia). Las posiciones de estas bandas se resumen en tablas de correlación que permiten identificar las principales bandas de espectroscopia IR. También hay que considerar que en un espectro infrarrojo se deben identificar dos regiones: 1) Región del grupo funcional, después de 1500 cm^{-1} , en la cual hay uno a unos pocos canales por grupo funcional; y 2) Región fingerprint, antes de los 1500 cm^{-1} , o región de las huellas dactilares, donde hay muchos canales que forman un patrón intrincado que se puede usar como una huella dactilar para determinar el tipo de compuesto que se está estudiando.

Según diferentes bases de datos consultadas en la literatura, los principales grupos funcionales que se encontraron fueron los siguientes. Grupos hidroxilo (R-OH) entre 3200 y 4000 cm^{-1}

en las muestras de metanol, isopropanol y etanol, ya que es la serie homóloga de los alcoholes primarios. Una serie homóloga es un conjunto de compuestos que comparten el mismo grupo funcional y poseen propiedades y reacciones muy similares. Los símbolos R que aparecen en algunas etiquetas pueden referirse a una cadena hidrocarbonada, a un átomo de hidrógeno, o incluso a cualquier conjunto de átomos. Grupo funcional alquilo (C-H), formado por la separación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo saturado o alcano, para que el alcano pueda enlazarse a otro átomo o grupo de átomos, el cual se localiza entre 2800 y 3200 cm^{-1} . También se encontraron funciones oxigenadas que sugieren la presencia de algún enlace carbono-oxígeno, los cuales pueden ser sencillos (C-O) o dobles (C=O), y que se localizan entre 1500 y 1800 cm^{-1} . Asimismo, dentro de las principales bandas se encontró el grupo carboxilo, el cual contiene una banda C=O a 1700 cm^{-1} y una banda OH a 3500 cm^{-1} (grupo total -COOH). Con lo anterior se comprueba que aún con la clorofila disuelta se pueden encontrar grupos carboxilos en el colorante que promuevan el anclaje con las partículas de la titania.

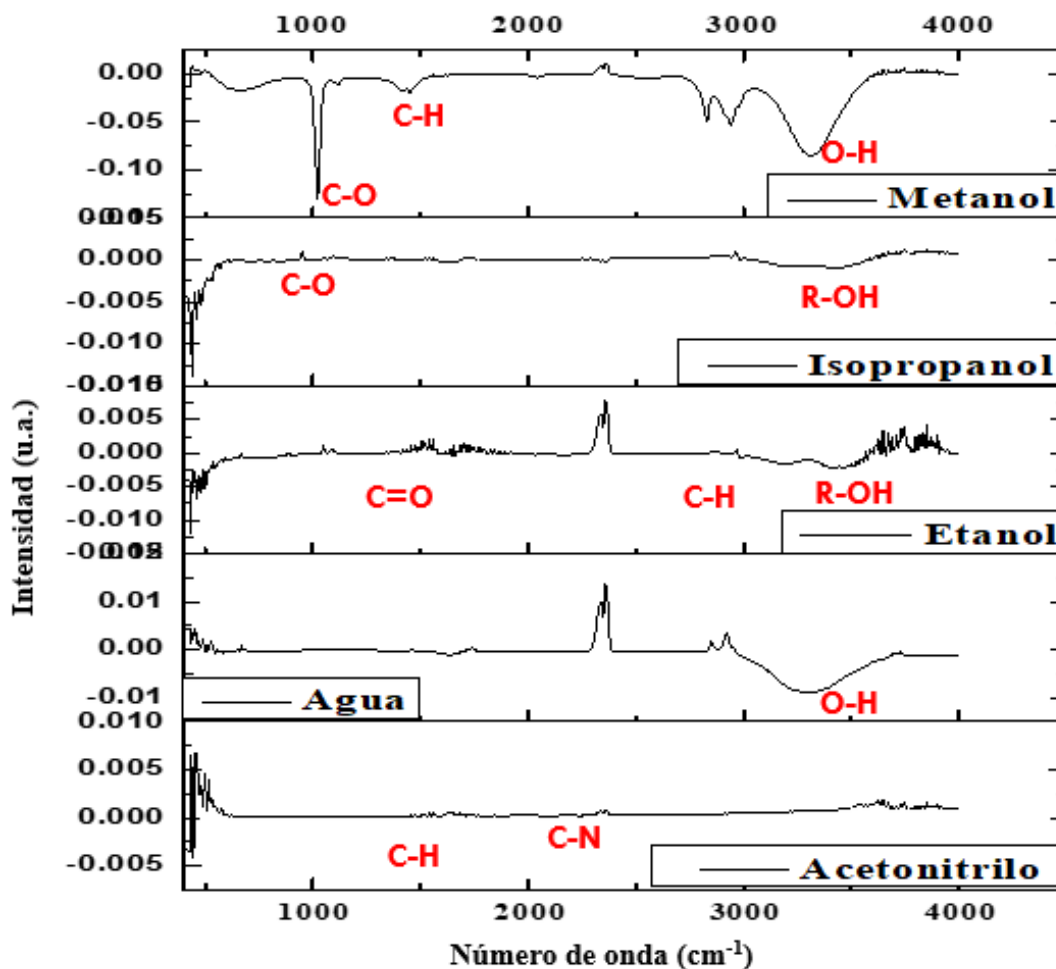


Figura 4.20 Espectros de infrarrojo para la clorofila disuelta en los cinco diferentes solventes.

Además, se obtuvieron espectros IR de la clorofila en polvo, para lo cual se preparó una pastilla de la manera que se describe en la sección experimental y se llevó a cabo la medición en el equipo de espectrofotometría de infrarrojo. Las bandas obtenidas se muestran en el espectro de la figura 4.21. Además de los grupos funcionales ya identificados de acuerdo al espectro anterior, para la clorofila en polvo se encontró también la presencia de alquenos entre el número de onda de 2100 a 2300 cm^{-1} , que son hidrocarburos insaturados que tienen uno o varios enlaces carbono-carbono ($C=C$) en su molécula. Un alqueno es un alcano que ha perdido dos átomos de hidrógeno produciendo como resultado un enlace doble entre dos carbonos. En esta muestra también se detectó la presencia de la serie éter, debido a bandas de C-O-C localizadas entre 900 y 1200 cm^{-1} .

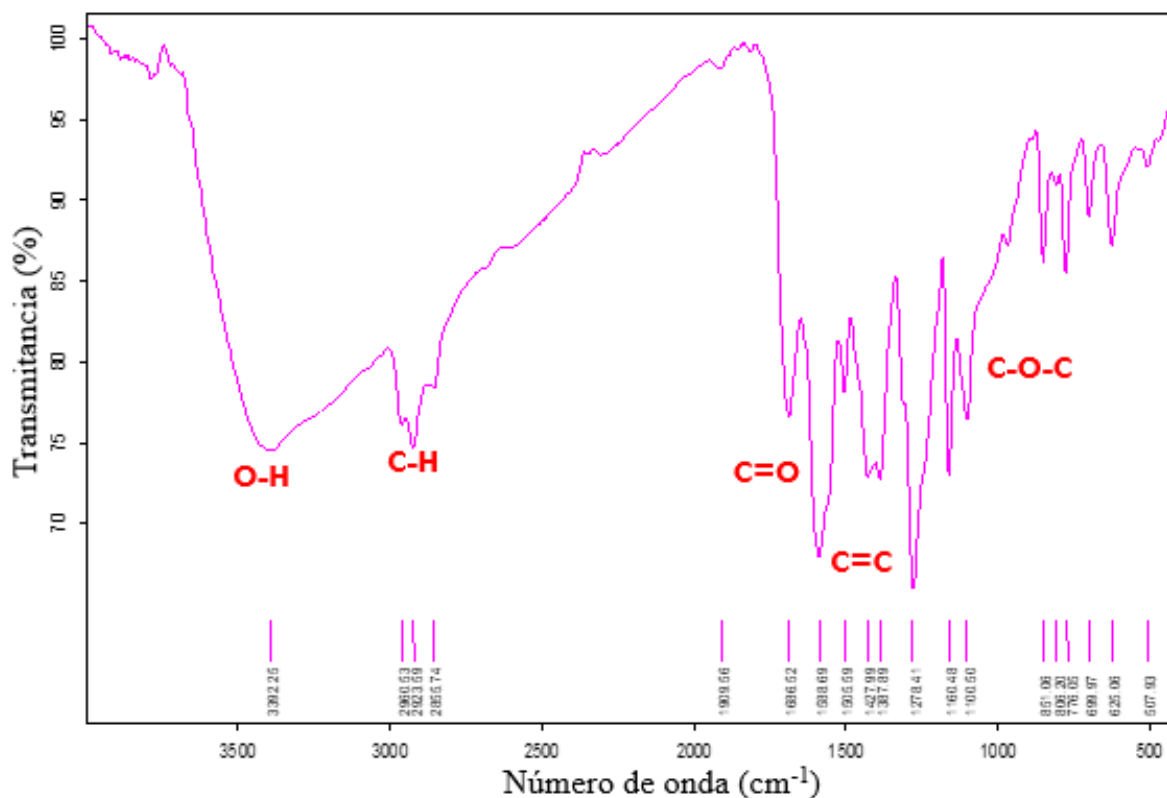


Figura 4.21 Espectro de infrarrojo de la muestra de colorante en polvo, indicando las bandas principales en número de onda (cm^{-1}).

4.5 Caracterización eléctrica

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica de los dispositivos fabricados mediante las tres técnicas (inmersión, pipeteo y electroforesis) y con los cinco diferentes solventes (metanol, isopropanol, etanol, agua y acetonitrilo), cada una de las muestras fueron iluminadas con un simulador solar Oriol 3A. Para la obtención de las curvas J-V se realizó el barrido desde 0 hasta 800 mV, a 100 mV/s. Los resultados obtenidos se detallan a continuación. Primero, se fabricaron celdas con el concentrado de clorofila sin modificar y con las películas de TiO_2 transparente y opaca depositadas mediante la técnica de doctor blade. Se llevaron a caracterizar al simulador solar y se obtuvieron las curvas J-V de la figura 4.22. El comportamiento de las celdas así como de las soluciones de colorante se evaluó mediante la densidad de corriente de

cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia de fotoconversión (η).

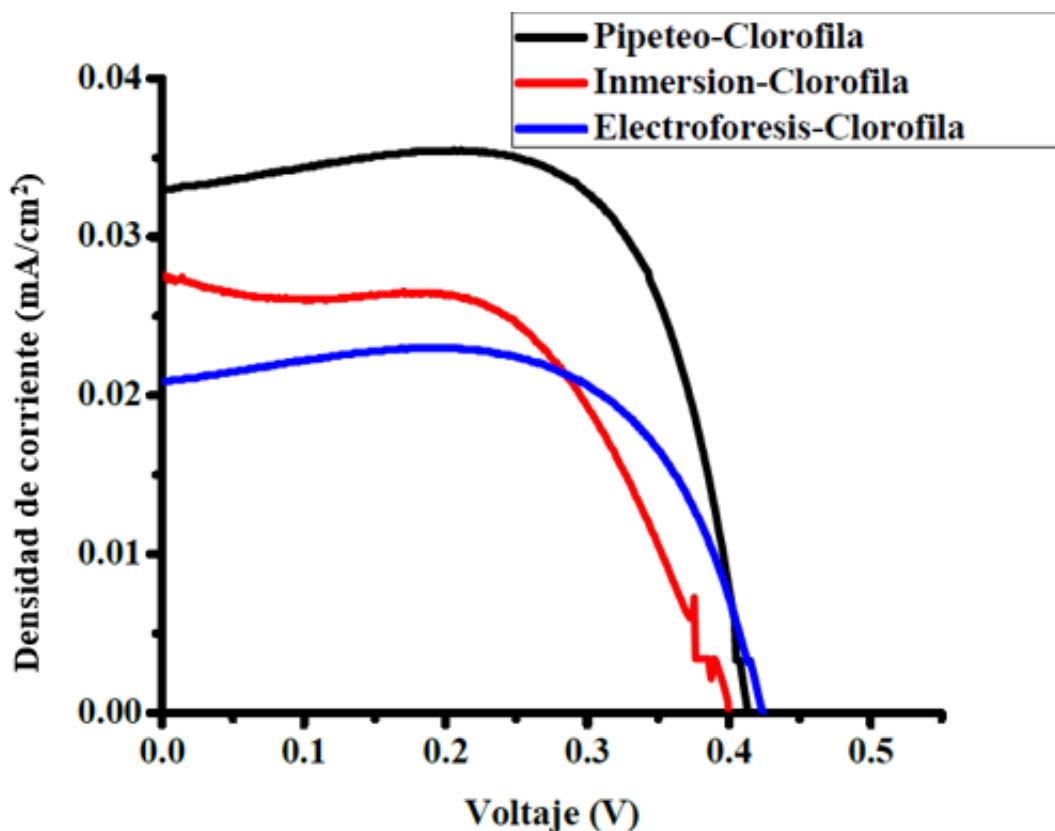


Figura 4.22 Curvas J-V de las celdas con la solución concentrada de clorofila.

Como se puede observar en la tabla 4.2, el factor de llenado para las celdas sensibilizadas mediante pipeteo y electroforesis es superior 70%, y para la celda en que se usó la técnica de inmersión el valor de FF fue de 56%. A pesar de que el FF fue similar para las muestras de pipeteo y electroforesis, la eficiencia sí fue diferente, de 0.09% para goteo y 0.0612 % para electroforesis. Para este lote de celdas, la técnica de inmersión fue la que arrojó el resultado más bajo de eficiencia, con un valor de 0.061%, aún siendo muy distante del valor de la titania medida sin colorante, cuyo valor fue de 0.011%. Estos valores se pueden atribuir a que el concentrado de clorofila era una solución muy concentrada y provocó una sobresaturación de colorante en la titania, y posiblemente pudo haber entorpecido la generación y el transporte de los portadores de carga. Esta serie de celdas utilizaron la técnica de depósito de doctor blade,

que es una técnica simple y ampliamente utilizada para el depósito de las películas transparente y opaca de titania. Sin embargo, en este caso se observó que las películas obtenidas fueron irregulares y presentaron agrietamientos en las orillas. A pesar del bajo rendimiento de estos dispositivos, si se logró observar diferencias en cuanto a las diferentes técnicas utilizadas, obteniendo la mejor eficiencia (0.099%) con la técnica de pipeteo. Los valores de J_{sc} y V_{oc} no presentaron mucha variación de una técnica a otra, la densidad de corriente que generó fue de 0.033, 0.027 y 0.022 mA/cm^2 para las celdas sensibilizadas mediante goteo, inmersión y electroforesis, respectivamente.

Tabla 4.2 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas con la solución concentrada de clorofila.

Técnica de depósito	Solución	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Pipeteo/100 μ L	Concentrado de clorofila	0.033	0.413	71.833	0.099
Inmersión/24 hrs	Concentrado de clorofila	0.028	0.398	56.029	0.061
Electroforesis, 60 min	Concentrado de clorofila	0.020	0.425	70.125	0.062

Posteriormente, con el fin de mejorar el depósito y la penetración del colorante en la titania se fabricaron celdas con cinco solventes diferentes. En trabajos publicados en la literatura, se observó el uso de alcoholes como solventes para los colorantes naturales, por lo cual se propuso el uso de metanol, isopropanol y etanol; asimismo se preparó colorante diluido en acetonitrilo debido a que el electrolito usado en este tipo de celdas tiene como solvente base el acetonitrilo. Se probaron estas soluciones en las celdas, depositándolas primero mediante la técnica de inmersión, obteniendo como mejores resultados las curvas J-V que se muestran en la figura 4.23. Todos los electrodos sensibilizados mediante inmersión se dejaron reposar en las soluciones durante 24 horas, tiempo suficiente para obtener una buena pigmentación en la titania; sin embargo, la solución de colorante tiende a asentarse en la base del contenedor, por

lo que el colorante sólo penetra en la titania al momento de vaciarlo y con el paso del tiempo ya no se sigue depositando material. Por eso es común ver en la literatura trabajos en los que la inmersión sólo dura un par de horas.

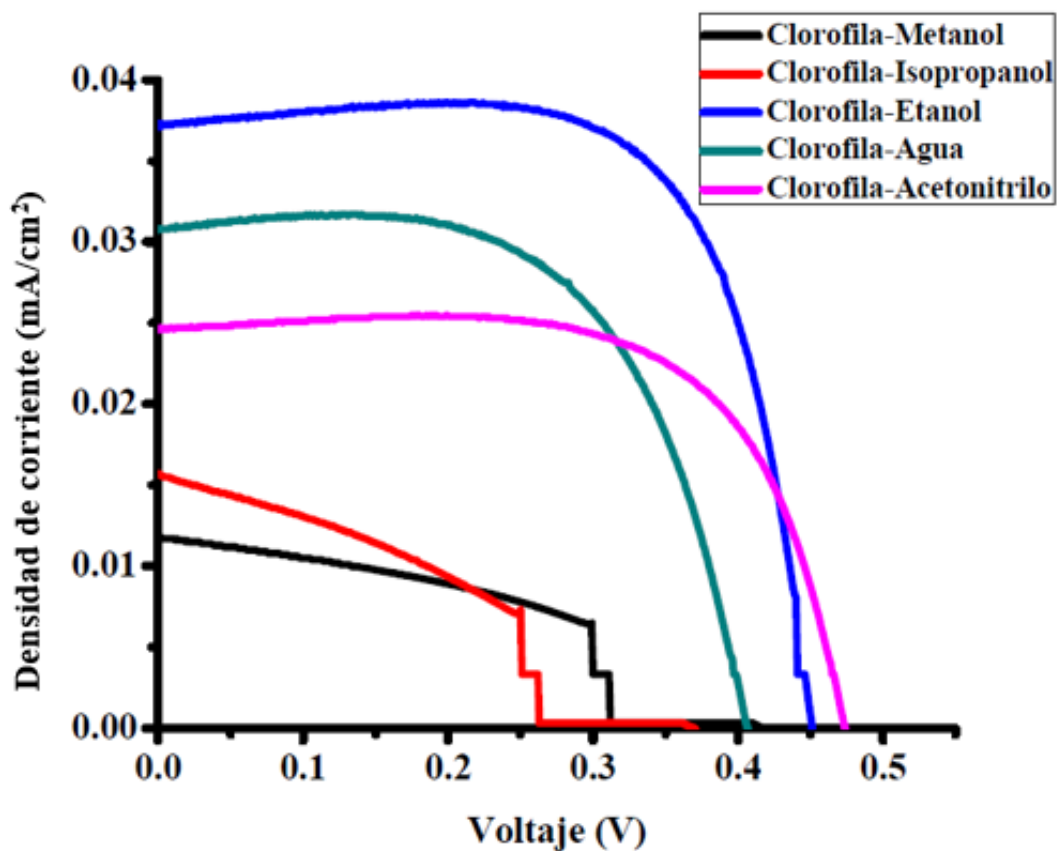


Figura 4.23 Curvas J-V de las celdas sensibilizadas por inmersión.

Los parámetros eléctricos de las celdas sensibilizadas mediante inmersión se muestran en la tabla 4.3. Se ha observado que la técnica de inmersión es ampliamente utilizada en las DSSC; sin embargo, con esta técnica se obtuvieron los parámetros más bajos de J_{sc} , correspondiente a la celda sensibilizada con la solución de metanol con un valor de 0.011 mA/cm^2 . En cuanto al voltaje de circuito abierto, la celda que exhibió el mayor voltaje para esta técnica fue la sensibilizada con la solución de acetonitrilo con 0.474 V. En cuanto al FF, las celdas sensibilizadas con la solución de etanol obtuvieron los valores más altos con 69.97%, al igual que la mayor eficiencia para esta técnica con un valor de 0.117%.

Tabla 4.3 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas por inmersión.

Técnica de depósito	Solución	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Inmersión/24 h	Metanol	0.012	0.419	39.842	0.019
Inmersión/24 h	Isopropanol	0.016	0.367	32.240	0.018
Inmersión/24 h	Etanol	0.037	0.452	69.976	0.117
Inmersión/24 h	Agua	0.030	0.408	61.836	0.077
Inmersión/24 h	Acetonitrilo	0.025	0.475	67.603	0.079

Se fabricaron celdas sensibilizadas mediante la técnica de pipeteo. Los resultados obtenidos de las curvas J-V se muestran en la figura 4.24 y los parámetros eléctricos se muestran en la tabla 4.4. La mayor ventaja de la técnica de pipeteo es que permite dosificar el colorante de forma rápida y precisa; con esta dosificación se logra que el colorante se pueda adsorber en la de titania de manera eficiente, sólo hay que tener cuidado de no dispensar la solución de colorante demasiado rápido y de hacerlo en un ángulo correcto: 90° para aspirar la solución y 45° para dispensar. Además, esta técnica no requiere tiempos largos de depósito, por lo que ahorra tiempo en la fabricación de los dispositivos. Debido a la precisión de esta técnica y a la reproducibilidad que se logra, se alcanzaron mejores eficiencias con las soluciones de metanol e isopropanol. Con la solución de metanol se obtuvo el valor máximo J_{sc} alcanzado con esta técnica de 0.126 mA/cm², un V_{oc} de 0.4608 V, un FF de 60.25%, así como una eficiencia para esta técnica que sería luego la mayor alcanzada en este trabajo de 0.35%. Con la solución de isopropanol se obtuvo el valor más alto de voltaje de circuito abierto para las celdas preparadas mediante goteo con 0.4635 V, un J_{sc} de 0.087 mA/cm² muy por debajo del valor obtenido para el mismo parámetro con la solución de metanol, pero también presentó el FF más alto para esta técnica, con 61.82%, y una eficiencia de 0.25%, la cual también fue de las más altas encontradas en este trabajo. La solución de acetonitrilo fue la que presentó los parámetros más bajos para esta técnica, con una eficiencia de 0.047%, muy similar a la alcanzada con la solución de agua, de 0.049%. Las celdas sensibilizadas con la clorofila disuelta en agua tuvieron el valor de FF más bajo, de 40.80%, lo cual se refleja en su correspondiente curva J-V

que aparece casi como una diagonal, muy distante del rectángulo ideal esperado para el factor de llenado.

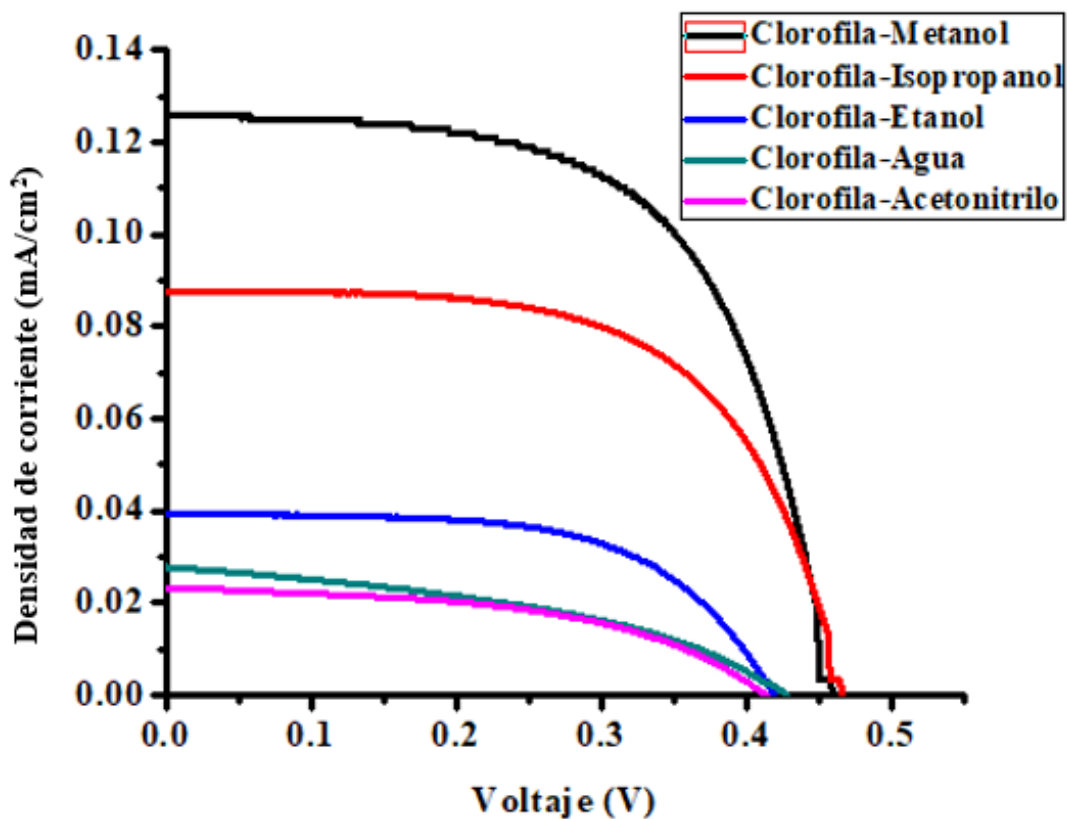


Figura 4.24 Curvas J-V de las celdas sensibilizadas por pipeteo.

Tabla 4.4 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas por pipeteo.

Técnica de depósito	Solución	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
Pipeteo/100 μ L	Metanol	0.126	0.460	60.253	0.351
Pipeteo/100 μ L	Isopropanol	0.087	0.463	61.820	0.250
Pipeteo/100 μ L	Etanol	0.039	0.419	59.234	0.098
Pipeteo/100 μ L	Agua	0.028	0.427	40.809	0.049
Pipeteo/100 μ L	Acetonitrilo	0.023	0.414	49.122	0.047

De igual manera, se llevaron a caracterización en el simulador solar, DSSC preparadas mediante electroforesis, obteniendo los resultados correspondientes a las curvas de la figura 4.25. Se puede observar que las curvas de color negro y verde, correspondiente a las condiciones de depósito de 10 V, 60 minutos y 5 V, 30 minutos tienen un comportamiento eléctrico aceptable, mientras que las curvas representadas en rojo (5 V, 60 minutos) y azul (10 V, 30 minutos) prácticamente no presentan curvatura, sino que se asemejan más a una diagonal lo cual concuerda con sus valores correspondientes de factor de llenado mostrados en la tabla 4.5 de 32.51% y 28.82%, respectivamente. Esto ilustra que el factor de llenado proporciona información sobre la calidad del dispositivo. De acuerdo a estos resultados, no parece haber una relación clara entre el tiempo de depósito del colorante y el voltaje aplicado; sin embargo, para esta técnica todas las celdas fueron preparadas sólo con la solución de clorofila disuelta en metanol. Probablemente con un mayor número de muestras si se hubiera alcanzado a distinguir una tendencia lineal en la variación de voltaje y tiempo de depósito. En la tabla 4.5 se observa que los resultados de eficiencia para las celdas sensibilizadas mediante electroforesis con las condiciones 10 V, 60 minutos y 5 V, 30 minutos fueron buenos, con valores de 0.386% y 0.307%, respectivamente; J_{sc} de 0.173 y 0.148 mA/cm^2 , así como FF de 53.79 y 43.55%.

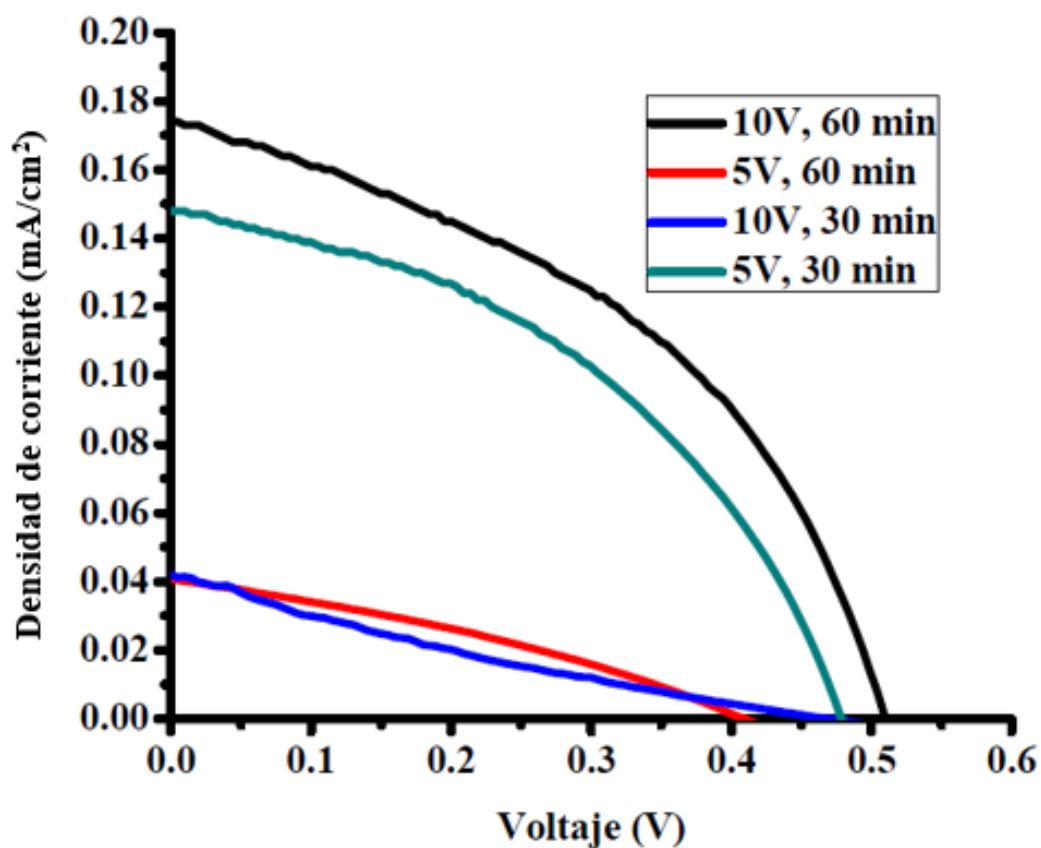


Figura 4.25 Curvas J-V de las celdas sensibilizadas por electroforesis.

Tabla 4.5 Parámetros eléctricos para las celdas sensibilizadas por electroforesis.

Técnica de depósito	Solución	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
Electroforesis, 10V, 60 min	Metanol	0.174	0.508	53.790	0.386
Electroforesis, 5V, 60 min	Metanol	0.041	0.415	32.517	0.054
Electroforesis, 10V, 30 min	Metanol	0.041	0.439	28.820	0.040
Electroforesis, 5V, 30 min	Metanol	0.148	0.477	43.553	0.307

Finalmente, para concluir con la caracterización eléctrica, se resumen las mejores eficiencias logradas con cada técnica de sensibilización (inmersión, pipeteo y electroforesis) y se indica

con cuál solvente fue con el que se obtuvieron dichos parámetros, los parámetros fotoelectroquímicos de las DSSC se presentan en la tabla 4.6. En la figura 4.26 se puede observar cómo fue el comportamiento eléctrico para las mejores celdas de cada técnica. La curva azul, correspondiente a la sensibilización por electroforesis, presentó valores más altos de J_{sc} con 0.173 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.508 V y eficiencia de 0.38% , respecto a las otras dos técnicas; no obstante, el FF fue el menor, con 53.79% . La mejor celda sensibilizada mediante inmersión, correspondiente a la curva en color rojo, obtuvo un J_{sc} bajo (0.037 mA/cm^2) en comparación a las otras dos técnicas pero un FF más alto (69.97%), así como la eficiencia más baja entre las tres técnicas con 0.11% (un tercio de lo alcanzado con electroforesis y pipeteo), por lo que de acuerdo a esos resultados no resulta recomendable dicha técnica. Los valores obtenidos para la mejor celda sensibilizada por pipeteo fueron: J_{sc} $0.126 \text{ (mA/cm}^2)$, V_{oc} 0.460 V , FF de 60.25% y una eficiencia del 0.35% .

De acuerdo a la tabla 4.6, la celda con mejor rendimiento fue la sensibilizada mediante la técnica de pipeteo, porque aunque los valores de FF de todas las celdas se encuentran dentro del rango óptimo los valores de FF (lo que podría atribuirse a la densidad de fotocorriente mejorada y a una buena inyección de electrones desde el colorante hacia la titania) el valor de FF es mayor que el obtenido mediante electroforesis; además para la celda de 0.38% de eficiencia con electroforesis el resultado fue aislado, mientras que los valores presentados para las celdas sensibilizadas por inmersión y pipeteo corresponden a valores promedio de todas las celdas fabricadas mediante esas técnicas. En general, en las celdas del tipo DSSC se han obtenido eficiencias bajas, las cuales se pueden atribuir, entre otros aspectos, a que las moléculas del colorante se encuentren parcialmente adheridas a las nanopartículas de titania y esta última no logre recubrirse directamente con el colorante [54].

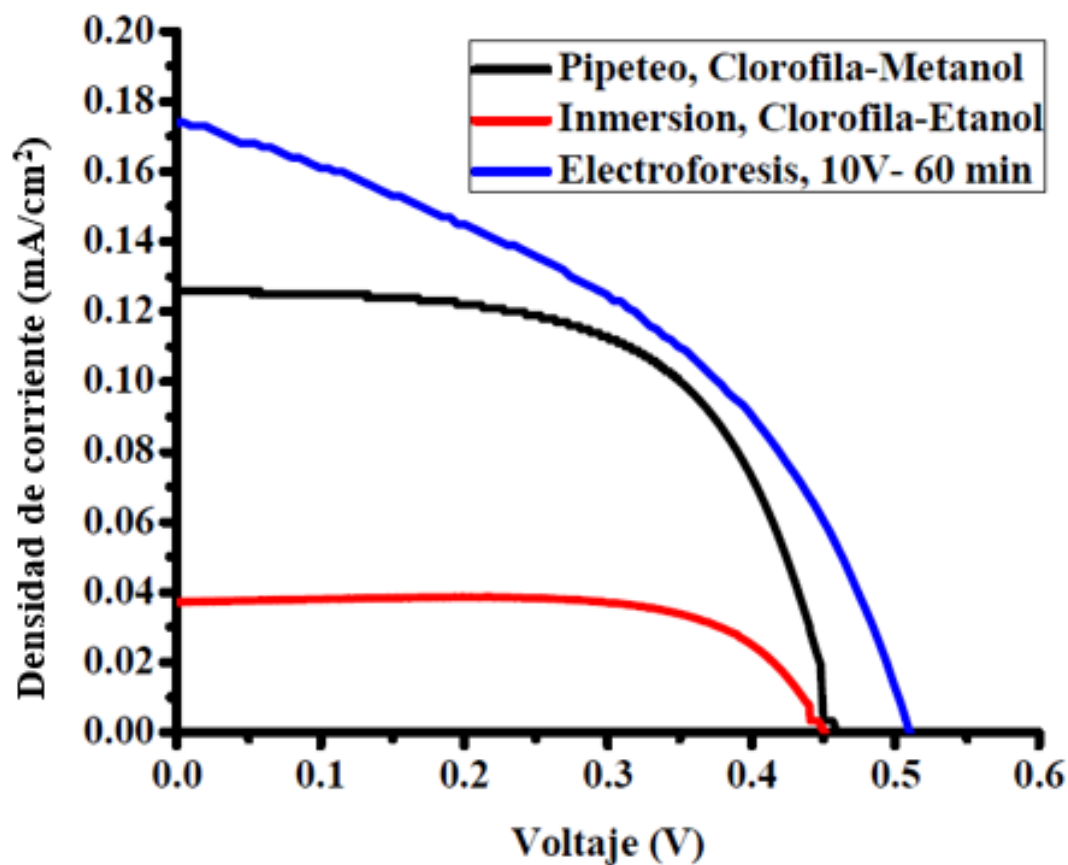


Figura 4.26 Curvas J-V, mejores resultados con cada técnica, para clorofila disuelta.

Tabla 4.6 Parámetros eléctricos de los mejores resultados con cada técnica.

Técnica de depósito	Solución	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	η (%)
Pipeteo/100 μ L	Metanol	0.126	0.460	60.253	0.351
Inmersión/24 h	Etanol	0.037	0.452	69.976	0.117
Electroforesis, 10V, 60 min	Metanol	0.174	0.508	53.790	0.386

Las DSSC fabricadas usando clorofila proveniente de hierbabuena (*mentha spicata*) como sensibilizador, si tuvieron una buena respuesta eléctrica. Esto se puede deber a la posible presencia de enlaces disponibles entre el colorante y la titania, a través de los cuales los electrones pueden transportarse desde las moléculas del colorante excitadas hacia la película de TiO_2 [55]. Esto indica también que la interacción entre el material sensibilizador y la matriz semiconductor, así como una buena dispersión de las moléculas de colorante en la superficie de la titania de TiO_2 es significativa para mejorar la eficiencia de fotoconversión de las DSSC.

Conclusiones

Este trabajo representa el primer estudio en el que se ha evaluado un concentrado comercial de clorofila proveniente de hierbabuena como sensibilizador para DSSC. Los resultados sugieren que el uso de un colorante comercial, es una buena opción para las DSSC por ser económico y se omite el proceso de extraer el colorante. Sin embargo, a pesar de esas ventajas, el colorante usado también presenta algunas desventajas; por ejemplo, el hecho de ser una solución comercial no permite saber la cantidad de componentes no deseados que pudieran interferir en las mediciones. Además, se concluye lo siguiente:

- La mejor celda sensibilizada por electroforesis fue la del colorante disuelto en metanol, la cual presentó los valores más altos de J_{sc} con 0.173 mA/cm^2 , V_{oc} de 0.508 V , un factor de llenado (FF) de 53.79% y una eficiencia de 0.38% .
- Los valores obtenidos para la mejor celda sensibilizada por pipeteo fueron: J_{sc} 0.126 mA/cm^2 , V_{oc} 0.460 V , FF de 60.25% y una eficiencia del 0.35% ; utilizando el colorante de clorofila disuelto en metanol.
- La mejor celda sensibilizada mediante inmersión fue la que utilizó como solvente el etanol, y obtuvo un J_{sc} de mA/cm^2 , un FF de 69.97% , así como la eficiencia más baja entre las tres técnicas con 0.11% .
- La eficiencia de las DSSC con clorofila disuelta en diferentes disolventes indicó que el solvente utilizado en la sensibilización influye en la eficiencia de las DSSC.
- Los resultados para la clorofila disuelta en metanol fueron mejores que con los otros solventes estudiados (etanol, isopropanol, agua, acetonitrilo) por lo que se obtuvo una

eficiencia mayor. Esto se debe a probablemente a un ángulo de contacto mayor con el metanol, según lo reportado por Rosiles-Perez, C., et al.

- Según el patrón de difracción de rayos X para la película de TiO_2 , se encontró la fase característica de este tipo de material, correspondiente a la fase anatasa.
- Los resultados de EDS demuestran que el metanol permitió una mayor penetración del colorante en la titania, lo que se demuestra con el porcentaje de carbono en la muestra con 16%.
- Según los resultados de UV-VIS con las diferentes soluciones, los picos de absorción del colorante se encuentran en el rango de luz visible. Se puede observar que hay un pico de absorción en aproximadamente 416 nm para la solución de clorofila con metanol; lo que concuerda con la literatura.
- De acuerdo a los espectros infrarojo, se comprobó la presencia de grupos carboxilos en el colorante los cuales pueden promover el anclaje con las partículas de titania.
- Las eficiencias obtenidas utilizando clorofila comercial como sensibilizador en DSSC indican que la interacción entre el sensibilizador y la película de TiO_2 es significativa para mejorar la eficiencia de conversión de las DSSC.
- En general, los colorantes naturales utilizados como sensibilizadores de las DSSC son prometedores debido a que son amigables con el medio ambiente, con bajo costo de producción y fabricación sencilla.

Trabajo a futuro

- Es necesario trabajar en la mejora de la eficiencia de estas celdas solares, para lo cual hay diferentes rutas a seguir. Las posibilidades incluyen la automatización del depósito de la película compacta de titania, la purificación del colorante, la utilización de colorantes mixtos para incrementar la absorción en el rango del espectro solar, la utilización de electrolito sólido, entre otras variantes.

- De igual forma, se puede hacer experimentación variando la concentración del colorante en la celda una de las técnicas de sensibilización y comprobar si hay cambios en los resultados.
- En cuanto a la técnica de electroforesis es necesaria más experimentación variando el voltaje y el tiempo. En la técnica de inmersión también se pueden hacer variaciones con el tiempo.
- El desarrollo de cada uno de los componentes del dispositivo puede mejorarse para obtener mejores prototipos de DSSC.
- Es necesario realizar pruebas de caracterización electroquímica de las DSSC mediante la espectroscopía de impedancia, a fin de conocer de manera más precisa los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en los dispositivos fabricados.
- Aunque se realizaron mediciones para obtener la eficiencia de fotoconversión y se comprobó la generación de energía eléctrica, sería interesante llevar a cabo estudios de estabilidad del material activo, para conocer cuál es el tiempo de vida del colorante utilizado.
- Es recomendable continuar las investigaciones respecto a la construcción de celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales a fin de obtener prototipos cada vez más eficientes y que a su vez permitan abaratar el costo de estos dispositivos. Asimismo, es recomendable continuar con la síntesis y desarrollo de materiales fotovoltaicos novedosos, que permitan el diseño de nuevas estructuras de celdas fotovoltaicas.

Referencias

[1] Valencia, Lilian Paola Umbarila, Freddy Leonard Alfonso Moreno, and Julio César Rivera Rodríguez. "Importancia de las energías renovables en la seguridad energética y su relación con el crecimiento económico." *Revista de Investigación Agraria y Ambiental* 6.2 (2015): 231-242.

[2] Kumar A., Richhariya G., Sharma. "Solar photovoltaic technology and its sustainability." *Energy Sustainability Through Green Energy*, Springer, New Delhi, (2015). 3-25.

[3] Hurtado, O. G. C., and Rojas, I. O. C. "Tendencias en ingeniería de materiales para la fabricación de células solares fotovoltaicas." *Ingeniería Solidaria*, 13(23) (2017): 151-162.

[4] Mehmood, Umer, et. al. "Recent advances in dye sensitized solar cells." *Advances in Materials Science and Engineering*, vol 2014 (2014). Article ID 974782, 12 pages.

[5] Zhang, Shufang, et. al. "Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges." *Energy & Environmental Science* 6.5 (2013): 1443-1464.

[6] Tétreault, N. and Gratzel, M. "Novel nanostructures for next generation dye-sensitized solar cells." *Energy & Environmental Science* 5.9 (2012): 8506-8516.

[7] Lee, Jung-Kun, and Mengjin Yang. "Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells." *Materials Science and Engineering: B* 176.15 (2011): 1142-1160.

[8] Ludin, Norasikin A., et. al. "Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014): 386-396.

[9] Basheer, Bismi, et. al. "An overview on the spectrum of sensitizers: the heart of dye sensitized solar cells." *Solar Energy*, 108 (2014): 479-507.

[10] Syafinar, R., et al. "Chlorophyll pigments as nature based dye for dye-sensitized solar cell (DSSC)." *Energy Procedia*, 79 (2015): 896-902.

[11] Narayan, Monishka Rita. "Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.1 (2012): 208-215.

[12] Richhariya, Geetam, et. al. "Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2017): 705-718.

[13] Torchani, A., et. al. "Sensitized solar cells based on natural dyes." *Current Applied Physics* 15.3 (2015): 307-312.

[14] Granderson, Ainka A. "Making sense of climate change risks and responses at the community level: A cultural-political lens." *Climate Risk Management* 3 (2014): 55-64.

[15] Simons, Paul. "Energía renovable en América Latina y el mundo." *International Energy Agency (IEA)* (2016).

[16] Wenham, Stuart R., et. al. *Applied photovoltaics*. Routledge, 2013.

[17] Kittel, Charles. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, 1995.

[18] Birkmire, R. W., & McCandless, B. E. "CdTe thin film technology: Leading thin film PV into the future." *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 14.6 (2010): 139-142.

[19] Lavery, Brandon. "Novel processing approaches for thin film solar and related technologies." *Electronic Theses and Dissertations* (2017). Paper 2792.

[20] Mertens, Konrad. *Photovoltaics: fundamentals, technology, and practice*. John Wiley & Sons, 2018.

[21] Suáit, M. S., Rahman, M. Y. A., and Ahmad, A. "Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)." *Solar Energy* 115 (2015): 452-470. (2015).

[22] Gratzel, M. "Dye-sensitized solar cells." *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* 4.2 (2003): 145-153.

[23] Chien, Chiang-Yu, and Ban-Dar Hsu. "Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer." *Solar energy* 98 (2013): 203-211.

[24] Richhariya, Geetam, and Anil Kumar. "Fabrication and characterization of mixed dye: Natural and synthetic organic dye." *Optical Materials* 79 (2018): 296-301.

[25] Shalini, S., et. al. "Review on natural dye sensitized solar cells: operation, materials and methods." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015): 1306-1325.

[26] Yamazaki, Eiji, et. al. "Utilization of natural carotenoids as photosensitizers for dye-sensitized solar cells." *Solar Energy* 81.4 (2007): 512-516.

[27] Flota Robledo, A. G. "Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO." (2015).

[28] Tachibana, Yasuhiro, et. al. "Performance improvement of CdS quantum dots sensitized TiO_2 solar cells by introducing a dense TiO_2 blocking layer." *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.10 (2008): 102002.

[29] Esparza, Diego, et. al. "Effect of different sensitization technique on the photoconversion efficiency of CdS quantum dot and CdSe quantum rod sensitized TiO_2 solar cells." *The Journal of Physical Chemistry C* 119.24 (2015): 13394-13403.

[30] Ghann, William, et. al. "Fabrication, optimization and characterization of natural dye sensitized solar cell." *Scientific reports* 7 (2017): 41470.

[31] Plass, Robert, et. al. "Quantum dot sensitization of organic-inorganic hybrid solar cells." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.31 (2002): 7578-7580.

[32] Yella, Aswani, et. al. "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III) based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency." *science* 334.6056 (2011): 629-634.

[33] Chakrapani, V., Baker, D., and Kamat, P. V. "Understanding the Role of the Sulfide Redox Couple (S^{2-}/S^{2-}) in Quantum Dot-Sensitized Solar Cells." *Journal of the American Chemical Society* 133.24 (2011): 9607-9615.

[34] O'Regan, Brian, and Michael Gratzel. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films." *Nature* 353.6346 (1991): 737.

[35] Stathatos, E. "Dye Sensitized Solar Cells: A New Prospective to the Solar to Electrical Energy Conversion. Issues to be Solved for Efficient Energy Harvesting." *Journal of Engineering Science & Technology Review* 5.4 (2012).

[36] Basheer, Bismi, et. al. "An overview on the spectrum of sensitizers: the heart of dye sensitized solar cells." *Solar Energy* 108 (2014): 479-507.

[37] Hamadani, Masood, et. al. "Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sensitized solar cells (DSSCs)." *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 (2014): 733-739.

[38] Ananth, S., et. al. "Natural dye extract of lawsonia inermis seed as photo sensitizer for titanium dioxide based dye sensitized solar cells." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 128 (2014): 420-426.

[39] Islam, Mohammad A., and Irving P. Herman. "Electrodeposition of patterned CdSe nanocrystal films using thermally charged nanocrystals." *Applied Physics Letters* 80.20 (2002): 3823-3825.

[40] Skoog, D. A., F. J. Holler, and TA Nieman *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill (2001).

[41] Cullity, Bernard Dennis, and Stuart R. Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Vol. 3. New Jersey: Prentice hall, 2001.

[42] Dunlap, Michael, and J. E. Adaskaveg. "Introduction to the scanning electron microscope." *Theory, practice, & procedures*. Facility for Advance Instrumentation. UC Davis 52 (1997).

[43] Knowles, A., and C. Burgess. "Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry, vol. 3. Practical Absorption Spectrometry." (1984).

[44] Wurfel, P. "Physics of solar cells: From principles to new concepts. Verlag GmbH & Co KGaA." (2005).

[45] Kazarian, Sergei G., and KL Andrew Chan. "ATR-FTIR spectroscopic imaging: recent advances and applications to biological systems." *Analyst* 138.7 (2013): 1940-1951.

[46] Park, Young Ran, and Kwang Joo Kim. "Structural and optical properties of rutile and anatase TiO_2 thin films: Effects of Co doping." *Thin Solid Films* 484.1-2 (2005): 34-38.

[47] Bendavid, A., et. al. "Structural and optical properties of titanium oxide thin films deposited by filtered arc deposition." *Thin Solid Films* 355 (1999): 6-11.

[48] Cerdán-Pasarán, Andrea, et. al. "Photovoltaic properties of multilayered quantum dot/quantum rod-sensitized TiO_2 solar cells fabricated by SILAR and electrophoresis." *Physical chemistry chemical physics* 17.28 (2015): 18590-18599.

[49] Quezada Rosales, Fabiola. "Tensión superficial del acetonitrilo (C_2H_3N)." (2015).

[50] Lowe, Derek. "The great acetonitrile shortage." *Corante.com* (2009).

[51] Lichtenthaler, Hartmut K., and Claus Buschmann. "Chlorophylls and carotenoids: Measurement and characterization by UV-VIS spectroscopy." *Current protocols in food analytical chemistry* 1.1 (2001): F4-3.

[52] Chen, Min, et al. "A red-shifted chlorophyll." *Science* 329.5997 (2010): 1318-1319.

[53] Godibo, Desalegn J., Sisay T. Anshebo, and Teketel Y. Anshebo. "Dye sensitized solar cells using natural pigments from five plants and quasi-solid state electrolyte." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 26.1 (2015): 92-101.

[54] Chou, Chuen-Shii, et al. "Preparation of TiO_2/NiO composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells." *Advanced Powder Technology* 22.1 (2011): 31-42.

[55] Hao, Sancun, et al. "Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell." *Solar energy* 80.2 (2006): 209-214.

[56] Rosiles-Perez, C., et al. "Improved performance of CdS quantum dot sensitized solar cell by solvent modified SILAR approach." *Solar Energy* 174 (2018): 240-247.