

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Ingeniería Física



Tesis para optar el Título Profesional de:

Ingeniero Físico

Titulado:

“Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas a base de dióxido de titanio nanoestructurado”

Presentado por:

Alexander Raúl Naupa Roque

Asesora:

Dra. Mónica Gómez

LIMA – PERU

2012

*Dedicado a mi madre, mi padre y mis hermanos.
Trípode que sostiene mi motivación.*

AGRADECIMIENTOS

La presentación de este trabajo de tesis es el momento propicio para agradecer a las personas que durante mi formación académica, en el desarrollo de mis prácticas pre profesionales y durante la realización de esta tesis supieron orientarme y guiarme a ingresar en el nunca sencillo camino de la investigación. Es por ello que deseo agradecer a los profesores investigadores de la Facultad de Ciencias quienes con sus trabajos, sirven de estímulo a nuevos estudiantes que cada año llegan al mundo de la ciencia. Entre ellos quiero agradecer al Dr. Abel Gutarra por las enseñanzas otorgadas durante el décimo ciclo de la carrera y al Dr. José Solís por sus enseñanzas y por la oportunidad de realizar prácticas pre-profesionales en el Instituto Peruano de Energía Nuclear en donde pude trabajar al lado de los doctores Julio Santiago, Justo Rojas y Alcides López quienes con sus conocimientos forjaron en mí el interés por las pesquisas. De la misma manera quiero agradecer al ingeniero Javier Gago y a la bióloga Keti León por sus enseñanzas en el laboratorio y también por transmitir sus valores, ética y disciplina, por ser un ejemplo para los practicantes y por su grata compañía durante cada día hábil del periodo de duración de mis prácticas en el IPEN.

Deseo agradecer en el laboratorio de Películas Delgadas de la UNI a la Dra. Mónica Gómez por su ayuda durante el desarrollo de este trabajo y también agradecer la ayuda de la Dra. María Quintana por los materiales y apoyo en la caracterización en la Universidad de Uppsala en Suecia, sin las cuales no hubiera sido posible realizar esta tesis.

Deseo también agradecer a los Doctores Manfred Horn y Walter Estrada quienes impulsan, fomentan y patrocinan estas investigaciones.

Agradecimientos al Licenciado Clemente Luyo, a mis compañeros de laboratorio Julieta Cabrera por su ayuda, consejos y amistad, a Luis Sánchez por su compañerismo y trabajo incansable, a Henry Huanca por darme la mano siempre y ayudarme a sobrellevar las complicaciones presentadas en este trabajo, a José Condori y Juan Rivero por una lista interminable de cosas, a Robert Paria por su amistad sincera, a Carlos Ramos, a Efraín Huamani, a Abner Velazco, a mis compañeros Roberto Colonia, Paúl Alvarado y Rocío Lobato, a mis compañeros de investigación en celdas solares Tatiana Rojas y Martín Quispe, a mis compañeros de la maestría en Energías Renovables Víctor, Vanesa, Evelyn y María y finalmente a todas las personas que me dieron alguna palabra de aliento durante este camino.

RESUMEN

Se han desarrollado celdas solares del tipo sensibilizadas con colorante elaboradas en base a dióxido de titanio, en particular estas celdas solares fueron preparadas empleando electrodos formados por recubrimientos de nanopartículas de dióxido de titanio comercial P25. Para esto se mezcló el dióxido de titanio nanocrystalino con etanol hasta obtener una mezcla homogénea, con la mezcla resultante se recubrió un sustrato conductor por el método doctor blading y se sometió a un tratamiento térmico, luego este recubrimiento fue sensibilizado con el colorante a base de rutenio N719. La celda se armó empleando como contraelectrodo un sustrato conductor platinizado y un electrolito conteniendo el par redox I/I_3^- .

La caracterización de las celdas desarrolladas incluyó técnicas de caracterización estructural, morfológica, óptica y fotoeléctrica. Con la obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido MEB se observó la morfología superficial porosa de las películas de TiO_2 y su espesor, el cual se midió también usando un perfilómetro. Usando la técnica de difracción de Rayos X y el programa Topas Academic se determinó las fases presentes y la proporción de estas en el electrodo, así también como los tamaños promedio de cristal.

Se usó la espectroscopía UV-VIS para estudiar el colorante, encontrándose su pico de absorción en la región visible en 530 nm, y con la espectroscopía FTIR se encontró los picos correspondientes a los grupos orgánicos del colorante. Se estudió la eficiencia de conversión fotón incidente en corriente IPCE de las celdas de TiO_2 donde se obtuvo que la eficiencia fue de 25 % para la longitud de onda de 530 nm. Para la caracterización corriente-voltaje de las celdas se usó el método de resistencia variable con iluminación artificial, para lo cual se usó un arreglo horizontal con iluminación de lámpara dicróica en el cual se estudió la influencia de parámetros como la intensidad de irradiación, el área de la celda y su espesor en la eficiencia fotométrica de estas celdas. Además comparativamente se efectuaron medidas empleando un simulador solar. Se encontró que el rendimiento de las celdas depende directamente de la iluminación que recibe, las celdas con un área de 0.25 cm^2 y una sola capa de espesor obtuvieron la mejor eficiencia, con valor de 2.10 %. Finalmente se hizo una prueba de la celda fabricada usando iluminación solar directa.

INDICE

1. INTRODUCCION1
1.1 La tecnología fotovoltaica..2
1.2 La oferta energética solar6
1.3 Objetivos.9
2. FUNDAMENTO TEORICO10
2.1 Celda solar convencional...10
2.1.1 Principio de operación de la celda solar convencional10
2.2 Celda solar sensibilizada con colorante12
2.2.1 Principio de operación de la celda solar sensibilizada12
2.2.1.1 Absorción de la luz13
2.2.1.2 Separación de la carga14
2.2.1.3 Transporte de la carga16
2.2.1.4 Regeneración del colorante17
2.2.2 Componentes de la celda solar sensibilizada21
2.2.2.1 El colorante21
2.2.2.2 El semiconductor...22
2.2.2.3 Los sustratos y el contraelectrodo24
2.2.2.4 El electrolito25
2.2.2.5 El sellador y los contactos eléctricos.27
3. PARTE EXPERIMENTAL29
3.1 Preparación de la celda solar sensibilizada...29
3.1.1 Obtención del electrodo de trabajo..29
3.1.2 Preparación del colorante y sensibilización..29
3.1.3 Preparación del electrolito30
3.1.4 Preparación del contraelectrodo30
3.1.5 El armado de la celda...30

3.2 Técnicas de caracterización de la celda solar...31
3.2.1 Caracterización estructural y morfológica...	...31
3.2.1.1 Difracción de Rayos X.....31
3.2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido32
3.2.2 Caracterización óptica...32
3.2.2.1 Espectroscopia UV-VIS33
3.2.2.2 Espectroscopia FTIR....33
3.2.3 Caracterización fotoelectroquímica34
3.2.3.1 Eficiencia de la conversión fotón incidente-corriente generada (IPCE)...34
3.2.3.2 Caracterización Corriente-Voltaje..36
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....39
4.1 Resultados de caracterización estructural y morfológica..39
4.1.1 Difracción de Rayos X... 39
4.1.2 Caracterización morfológica por MEB...40
4.2 Resultados de caracterización óptica42
4.2.1 Caracterización UV VIS.. 42
4.2.2 Caracterización FTIR43
4.3 Resultados de la caracterización fotoelectroquímica44
4.3.1 Caracterización IPCE 44
4.3.2 Caracterización Corriente-Voltaje..45
4.3.2.1 Influencia de la intensidad de iluminación de la celda en la eficiencia..45
4.3.2.2 Influencia del espesor del electrodo en la eficiencia..46
4.3.2.3 Influencia del área del electrodo en la eficiencia47
4.3.2.4 Mediciones de reproducibilidad de la celda solar sensibilizada48
4.3.2.5 Determinación de la eficiencia de la celda solar sensibilizada48
4.3.2.6 Evaluación de la celda solar sensibilizada con luz solar49
5. CONCLUSIONES51
5.1 Recomendaciones para trabajos futuros52
6. REFERENCIAS.....52

Lista de Abreviaciones y símbolos

AM 1.5: Masa de aire 1.5, del inglés Air Mass 1.5.

BSE: Electrones retrodispersados, del inglés Back Scattering Electrons.

DSSC: Celda solar sensibilizada con colorante, del inglés Dye Sensitized Solar Cell.

FTIR: Infrarrojo por Transformada de Fourier, del inglés Fourier Transform Infra-Red.

FTO: Oxido de estaño dopado con Fluor, del inglés Fluorine-doped Tin Oxide.

HOMO: Orbital molecular ocupado más alto, del inglés Highest Occupied Molecular Orbital.

Imp_p: Corriente en el punto de potencia máxima, del inglés Current in the Maximun Power Point.

IPCE: Eficiencia de conversión fotón incidente corriente generada, del inglés Incident Photon Current Efficiency.

ITO: Oxido de Indio Estaño, del inglés Indium Tin Oxide.

LUMO: Orbital molecular desocupado más bajo, del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

MEB: Microscopia Electrónica de Barrido.

MLCT: Transferencia de carga del metal al ligando, del inglés Metal to Ligand Charge Transfer.

SFD: Sistema fotovoltaico domiciliario.

SFV: Sistema fotovoltaico.

SE: Electrones secundarios, del inglés Secondary Electrons.

TCO: Óxidos transparentes conductores, del inglés Transparent Conductor Oxides.

UV-VIS: Ultravioleta-Visible.

V_{mpp}: Voltaje en el punto de potencia máxima, del inglés Voltaje in the Maximun Power Point.

W_p: Watt-pico.

1. INTRODUCCION

La preocupación actual por la disminución de las fuentes naturales de energía no renovable como el petróleo, el carbón o el gas han acelerado la búsqueda de fuentes de energías alternativas limpias, de bajo costo y de gran disponibilidad. El petróleo ha sobrepasado ya su pico de extracción y se obtiene cada vez menos cantidad de esta fuente energética estimándose que en pocas décadas ya no se podrá contar con este y otros suministros como fuente energética [1]. Esta llamada crisis energética va acompañada por el aumento de su precio y de los efectos del calentamiento global en muchas partes del mundo. Sin embargo, la naturaleza ofrece otra gran variedad de opciones de abastecimiento energético, entre las que destacan las que se derivan del aprovechamiento directo de la energía solar (radiación) o indirecto (vientos, olas, corrientes de agua, biomasa) para generar energía. En ese contexto la energía solar posibilita aprovechar al sol como una fuente limpia e inagotable de energía renovable. Las celdas fotovoltaicas han sido entonces desarrolladas por ser ambientalmente seguras y porque pueden ser usadas en cualquier parte del mundo que cuente con buena radiación solar. Con los paneles fotovoltaicos puede transformarse la energía solar directamente en electricidad, y su uso es sumamente simple, pero su fabricación requiere de alta tecnología y pocas fábricas en el mundo en países desarrollados pueden acceder a ella, teniendo como principal dificultad su alto costo. Estos paneles fotovoltaicos son una adecuada solución para el abastecimiento eléctrico en áreas que cuentan con un recurso solar abundante. La electricidad obtenida mediante estos sistemas fotovoltaicos (conjunto de celdas solares), puede utilizarse en forma directa, o ser almacenada en baterías para utilizarla durante la noche. La producción de la energía neta de las celdas es elevada, pero los relativamente altos costos involucrados en su producción son una desventaja. Por esta razón surgieron distintas investigaciones desde fines del siglo pasado para crear celdas solares eficientes a costo razonable. Las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) desarrolladas en la última década del siglo anterior son bastante atractivas porque se pueden producir a bajo costo y la eficiencia alcanzada en países desarrollados ha superado ya el 12% en laboratorios de investigación [2].

En el Perú la energía solar es el recurso energético con mayor disponibilidad en casi todo el territorio, la disponibilidad es bastante grande y bastante uniforme durante todo el año comparado con otros países, lo que hace atractivo su uso. El problema es transformar con un costo razonable esta energía solar en energía útil como para calentar agua, secar productos, cocinar, electrificar un ambiente, etc. [3][4].

1.1 La tecnología fotovoltaica.

Las celdas solares fotovoltaicas son dispositivos que transforman la energía luminosa del sol en energía eléctrica. El punto de partida de esta transformación se debe a la observación del físico francés Edmundo Becquerel en 1839, quién encontró que ciertos materiales producían pequeñas cantidades de corriente eléctrica cuando eran expuestos a la luz. En 1905, Albert Einstein estudió la naturaleza de la luz y explicó el llamado efecto fotoeléctrico, y con ello dio las bases de la tecnología fotovoltaica, esto lo hizo acreedor del Premio Nobel de Física.

El primer módulo fotovoltaico fue construido en los laboratorios Bell en 1954; este fue descrito como una batería solar y era más que nada una curiosidad, ya que resultaba demasiado costoso como para justificar su utilización a gran escala. En la década de los 60's, la industria espacial comenzó por primera vez a hacer uso de esta tecnología para proveer energía eléctrica a bordo de las naves espaciales. A través de los programas espaciales, la tecnología avanzó, alcanzando un alto grado de confiabilidad y reduciendo su costo. Durante la crisis de energía en la década de los 70's [1], la tecnología fotovoltaica empezó a ganar reconocimiento como una fuente de energía para aplicaciones no relacionadas con el espacio.

Las primeras celdas solares fueron fabricadas a base de obleas de silicio y posteriormente aparecieron las celdas solares de película delgada usando también silicio o semiconductores similares, solo en los últimos años con la motivación de producir celdas de bajo costo y de mayor eficiencia se han incrementado las investigaciones en nuevos tipos de celdas solares.

La evolución de las celdas solares comúnmente se ha agrupado según su forma de operación. La primera generación de celdas solares o celdas solares basada en oblea de silicio son actualmente las que dominan el mercado fotovoltaico por amplio margen (90% en el año 2000) [5]. En este tipo de celdas tenemos a las celdas solares de silicio monocristalino, que es la más antigua y todavía la más popular celda solar, son llamadas monocristalinas debido a que las celdas son producidas a partir de un único cristal de silicio extremadamente puro preparado muy laboriosamente y bajo condiciones muy controladas. Con respecto a otras celdas estas tienen mayor eficiencia (superior al 20%), sin embargo, su proceso de producción y los equipos que se usan son muy caros, haciendo que su costo de producción y comercialización sea elevado. Tenemos también las celdas solares de silicio policristalino, este tipo de celdas es más barato de producir pues se producen obleas de silicio en moldes a partir de múltiples cristales de silicio en vez de un solo cristal y las condiciones para su producción no necesitan ser tan estrictamente controladas, pero su eficiencia es inferior a las celdas monocristalinas. Las celdas hechas de silicio son generalmente más eficientes y duran

más que las de otros materiales, sin embargo disminuyen su eficiencia a elevadas temperaturas (días calurosos) en comparación con las celdas basadas en películas delgadas.

La segunda generación de celdas o celdas solares de película delgada, como las celdas de silicio amorfo, telururo de cadmio (CdTe) y de cobre indio galio selenuro (CIGS) se basan en una o varias capas delgadas (para responder a distintas longitudes de onda) de semiconductores sobre obleas con concentradores (como metal, vidrio o plástico) en vez de la formación de cristales del material fotovoltaico. Esta requiere menos material (así un material caro puede ser usado económicamente) [6] y de esta manera no son tan caras de producir aunque el equipo requerido sí lo es. Sus eficiencias aún no alcanzan a las de las celdas de silicio cristalino. Celdas más complicadas, por ejemplo, las llamadas celdas Tándem se fabrican combinando semiconductores con banda prohibida diferente, estas superan el límite del 28%; de hecho, una eficiencia de 33.7% se ha demostrado con celdas Tándem de GaAs/GaSb (Arseniuro de Galio/Antimoniuro de Galio).

Hay un grupo más reciente de celdas solares que nace aproximadamente hace 20 años como producto de la nanotecnología teniendo aquí distintos tipos de celdas, como las celdas en base a puntos cuánticos, las celdas orgánicas o las celdas sensibilizadas con colorante (DSSC), que están todas aún en proceso de investigación, el objetivo es desde luego la producción de celdas de bajo costo y alta eficiencia.

En particular la celda solar sensibilizada con colorante fue presentada en 1991 en los laboratorios de la universidad de Lausanne por el profesor investigador Michael Grätzel en Suiza [7]. Muchos estudios que se habían realizado con semiconductores tales como ZnO ó TiO_2 concluyeron que la desventaja principal de estos materiales es que sus pares electrón-hueco requieren fotones de alta energía, es decir estos semiconductores poseen un “band-gap” grande y requieren fotones cuya longitud de onda se localiza en la región ultravioleta, y como gran parte de la radiación ultravioleta queda retenida en las capas superiores de la atmósfera la fracción de radiación solar que puede ser aprovechada es muy limitada. Por lo tanto, para mejorar la captación de la energía del sol se hizo necesario ampliar el intervalo de frecuencias en la zona del visible para que sean absorbidas por una celda. La alternativa de Michael Grätzel fueron los colorantes, los que recubriendo al semiconductor, logran absorber la luz solar (fundamentalmente en el visible) y traspasan el electrón excitado al semiconductor; luego el colorante recupera su estado inicial por un proceso posterior.

Primera Generación de celdas solares



monocrystalino
polycrystalino

Obleas



Alta energía
Alta tecnología
Precio elevado
Más conocido

Segunda Generación de celdas solares



amorfo CIGS CdTe

Películas delgadas



Menor tecnología
Menor costo
Menor eficiencia

Tercera Generación de celdas solares



No requiere alta tecnología
Bajo costo Baja eficiencia
En investigación

Figura 1. Distintas generaciones de celdas solares, desde las celdas basadas en silicio que son actualmente las más eficientes, hasta las celdas actuales en investigación como las DSSC.

El uso de colorantes o sustancias sensibilizadoras planteó nuevos desafíos de diseño y síntesis molecular, dado que son diversas las variables que están en juego. como son las características estructurales y electrónicas del colorante, su relación con el semiconductor y su interacción con los restantes componentes de una celda solar. También se encontraron ciertos requerimientos básicos que debían cumplir como: Permitir la absorción de luz solar en una amplia zona visible del espectro, también debían inyectar los electrones excitados a la banda de conducción de un material semiconductor con alto rendimiento, debían también poseer un potencial redox suficientemente alto como para permitir una rápida regeneración electrónica y estar firmemente unida o “anclada” al semiconductor. Los tintes inorgánicos, específicamente los complejos polipiridínicos de Rutenio, Osmio o Renio cumplieron esas características y se convirtieron por lo tanto en los tintes más utilizados en los inicios de las investigaciones.

En este tipo de celda solar las moléculas coloreadas están adsorbidas sobre óxidos semiconductores nanocrystalinos como TiO_2 o ZnO para coleccionar la luz del sol y coleccionar la carga producida, respectivamente. Al ser estos semiconductores nanoporosos, la superficie de contacto se ve aumentada lo que permite una mayor captación de luz para aumentar la eficacia de la conversión de fotones incidentes en energía eléctrica. La absorción de la luz por los colorantes y el proceso de colección de la carga por el semiconductor, son separados, imitando de esta manera a la natural absorción de la luz en la fotosíntesis que es realizado por las plantas y representa la capacidad de la clorofila (pigmento verde de las plantas) para

convertir la luz del sol en energía química que se almacena como carbohidratos y en otros productos. Entonces lo que distingue a las DSSC respecto a otras celdas solares es el uso de colorantes, y como se ha visto, el agotamiento de los recursos energéticos no renovables y la opción que brinda la capacidad de absorber luz solar por medio de pigmentos, es la razón por la que los investigadores han estudiado estos sistemas que tienen la propiedad de convertir, al igual que el proceso fotosintético natural, la energía solar en energía química utilizable.

Las DSSC proveen una alternativa económica y técnica a los actuales sistemas fotovoltaicos convencionales de unión p-n [8] de alto costo de producción y comercialización, pues usan materiales relativamente baratos para su elaboración como vidrios, polvos de óxidos semiconductores, colorantes y electrolitos.

En la Figura 2 se puede apreciar la evolución de las eficiencias alcanzadas por los principales tipos celdas solares desarrolladas desde mediados del siglo anterior hasta la actualidad.

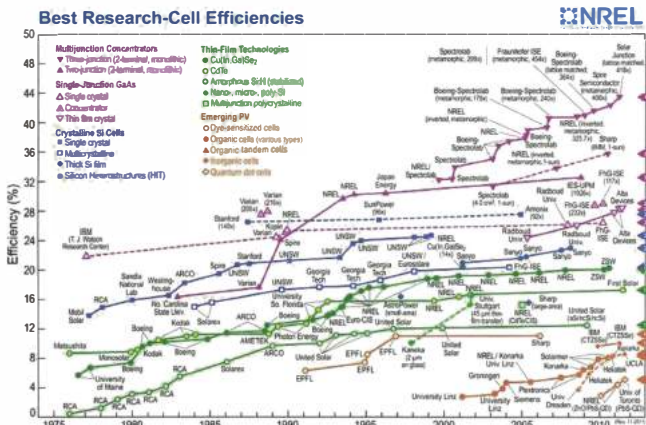


Figura 2. Gráfico de la evolución de los distintos tipos existentes de celdas solares, nótese la aparición de las DSSC en anaranjado desarrollada a partir del año 1991 [9].

1.2. Oferta energética solar.

El sol presenta una alternativa viable que ofrece un potencial energético que equivale a varios millares del consumo mundial de energía, y el reto de su aprovechamiento directo o indirecto se hace indispensable.

La intensidad de la radiación solar a una distancia desde el sol hasta la parte externa de la atmósfera terrestre es de aproximadamente 1367 W/m^2 , llamado también la constante solar. La radiación solar es emitida desde la fotosfera solar a aproximadamente 6000 K de temperatura, el cual da un espectro que se asemeja a la distribución espectral de un cuerpo negro a esa temperatura.

Atravesando la atmósfera terrestre la radiación solar es atenuada por la absorción de las moléculas en la atmósfera en particular por el oxígeno, ozono, vapor de agua y dióxido de carbono lo que produce la conocida apariencia del espectro solar (Figura 3). Este espectro está compuesto por una región ultravioleta que se expande desde aproximadamente los 200 nm hasta los 380 nm , un rango visible que va desde los 380 nm hasta los 780 nm y una región infrarroja que se expande desde los 780 nm hasta los 4000 nm . Los gases y otros componentes de la atmósfera no absorben de igual forma los distintos tipos de radiación. El ozono absorbe la radiación ultravioleta, oxígeno y nitrógeno molecular no absorben. Mientras que otros como el vapor de agua, dióxido de carbono, metano y óxidos de nitrógeno absorben las radiaciones del infrarrojo. En el caso de un día nublado el porcentaje absorbido principalmente por el infrarrojo es mayor. Así, la energía que logra llegar al nivel del mar se compone de aproximadamente un 49% de la radiación infrarroja, un 42% del visible y en menor porcentaje, aproximadamente 9% , de la radiación ultravioleta [5]. El porcentaje de esta última, como sabemos, ha ido en aumento en los últimos años debido al deterioro de la capa de ozono. Naturalmente, toda la radiación que llega a la tierra no se acumula; parte de ella se refleja, alrededor de 30% en lo que se conoce como el albedo o brillo de la Tierra. Se calcula que alrededor de la mitad de este albedo es causado por las nubes, aunque este valor es variable dependiendo de la ubicación geográfica, el 70% de la energía es no reflejada, es decir, es absorbida. La absorción es mayor en algunas zonas de la Tierra, lo que origina fenómenos de convección; el equilibrio se produce gracias a transportes de calor por las corrientes atmosféricas y a fenómenos de evaporación y condensación que en definitiva son responsables del clima.

La disponibilidad de la irradiación solar depende principalmente de la altitud, latitud y de la estación del año. La irradiación solar anual total sobre una superficie horizontal es de 700-1000, 900-1300, 1300-1800 kWh/m² en el norte, centro y sur de Europa respectivamente y 1800-2300 kWh/m² en regiones cercanas al ecuador [10].

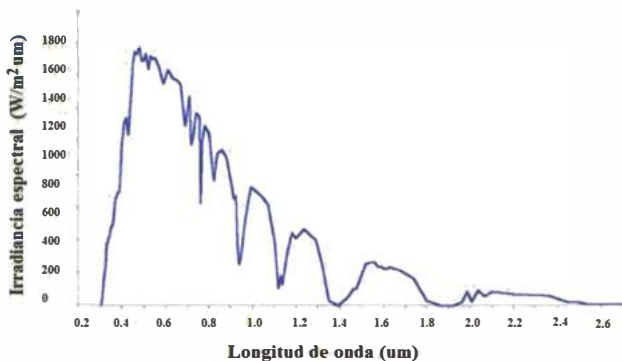


Figura 3. Irradiancia solar espectral en condiciones estándar 1.5AM. Figura adaptada de [10].

En el Perú, comparado con otros países, existen todavía pocos sistemas fotovoltaicos (SFV), Hasta el 2005, había alrededor de 10 000 SFV instalados, con una potencia total de 1,5 MWp. 65 % de esta potencia corresponde a SFV para telecomunicaciones, 29 % para iluminación interna de casas, incluyendo postas de salud, salas comunales, etc. Y el resto para otros usos (refrigeración, bombeo de agua, etc.). Hay que anotar que la mayoría de los SFV usados para electrificación rural son del tipo “Sistema Fotovoltaico Domiciliario” (SFD) con potencias típicas de 50 – 60 Wp, operando junto con una batería de plomo ácido, un regulador de carga, y 2 – 4 lámparas fluorescentes de 9 – 11 W, teniendo un costo del orden de US\$ 600 (incluyendo impuestos e instalación). Un SFD satisface las necesidades usuales de electricidad de una familia en el campo [3].

Como se mencionó, en el Perú la energía solar es el recurso energético con mayor disponibilidad en casi todo el territorio. En términos generales, se dispone, en promedio anual, de 4-5 kWh/m²día en la costa y selva y de 5-6 kWh/m² día en la sierra, aumentando de norte a sur (ver Tabla 1).

Esto implica que la energía solar incidente en pocos metros cuadrados es, en principio, suficiente para satisfacer las necesidades energéticas de una familia en Perú. [3][4]. En la Tabla 1 se puede ver los valores de energía solar diaria como promedio anual para distintos departamentos del Perú, información tomada del “Atlas de Energía Solar del Perú” del año 2003.

En nuestro país ya se tiene experiencias en el uso de paneles fotovoltaicos convencionales para la electrificación de zonas rurales o con baja densidad poblacional donde es difícil o muy costoso la llegada de la red eléctrica convencional [3]. En pocas décadas, debido a su bajo costo, se podría empezar a usar electrificación de sistemas de baja potencia o rural usando también las tecnologías de celdas solares emergentes.

Tabla 1. Energía solar diaria promedio anual en kWh/m².

CIUDAD CAPITAL DE DEPARTAMENTO	ENERGIA SOLAR DIARIA PROMEDIO ANUAL kWh/m2
TUMBES	5.67
PIURA	5.54
CHICLAYO	5.50
TRUJILLO	5.13
HUARAZ	5.29
LIMA	5.13
ICA	5.50
AREQUIPA	6.08
MOQUEGUA	6.04
TACNA	5.83
PUNO	5.21
CUSCO	5.17
ABANCAY	5.13
AYACUCHO	5.17
HUANCAVELICA	5.33
HUANCAYO	5.33
CERRO DE PASCO	5.46
HUNUCO	4.83
CAJAMARCA	5.25
CHACHAPOYAS	4.67
MOYOBAMBA	4.67
IQUITOS	4.42
PUCALLPA	4.63
PUERTO MALDONDO	4.79

1.3 Objetivos.

- Fabricar celdas solares del tipo sensibilizadas con colorante, usando un electrodo elaborado a base de dióxido de titanio comercial P25.
- Implementar un sistema para determinar las gráficas corriente – voltaje que permita estimar la eficiencia de las celdas solares desarrolladas en el laboratorio.
- Determinar la dependencia en la eficiencia de la celda solar de parámetros como el área del electrodo, el espesor del electrodo, la intensidad de radiación que recibe la celda solar y otros factores que intervengan en el rendimiento de la celda, además, determinar los parámetros óptimos para una mayor eficiencia.

2. FUNDAMENTO TEORICO.

En esta parte se describen los principios de funcionamiento de las celdas solares convencionales y de las celdas solares sensibilizadas con colorante.

2.1 Celda solar convencional.

El mecanismo de funcionamiento de las celdas convencionales es explicado en esta parte.

2.1.1 Principio de operación de la celda solar convencional.

El principio de operación de las celdas solares estándar se basa en la unión de capas de semiconductores dopadas del tipo p y del tipo n. formando una unión conocida como unión p-n. Los semiconductores de tipo n son obtenidos dopando un semiconductor con átomos del grupo V (en el caso del semiconductor de silicio) teniendo así un electrón de valencia de exceso con respecto a los átomos de silicio. Los semiconductores del tipo p se obtiene dopando semiconductores con átomos del grupo III (en el caso del silicio) teniendo así un electrón de valencia menos con respecto a los átomos de silicio vecinos. Los átomos donantes en el material tipo n son fácilmente ionizados por excitación térmica debido a la proximidad de los estados donantes a la banda de conducción, la ionización de los átomos donantes genera electrones libres en la banda de conducción y deja estados donantes vacíos, por la misma razón en el material tipo p los estados aceptores originalmente vacíos son parcialmente llenados con electrones de la banda de valencia dejando huecos móviles en la banda de valencia. La unión p-n conlleva a un transporte de electrones y huecos a través de la unión hasta que el equilibrio se alcance. Esto puede ser descrito como la ecualización del Nivel de Fermi en ambos materiales en equilibrio térmico con el otro, este proceso se produce cerca a la unión donde prácticamente no hay cargas libres, pero se produce un campo eléctrico (diferencia de potencial en la unión) (Figura 4)[10].

Bajo iluminación de la unión p-n los fotones absorbidos por excitación de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción dejan huecos en la banda de valencia. la existencia del campo eléctrico mencionado en la unión p-n es la fuente de movimiento de actividad fotovoltaica en la celda. Bajo iluminación, un gran número de electrones y huecos son generados en la celda. Los portadores minoritarios (huecos en el material tipo n y electrones en el material tipo p) generados en la zona de depleción de la unión p-n son trasladados al lado opuesto de la unión por el campo eléctrico de esta unión. Bajo iluminación, los electrones se acumulan en el material tipo n y los huecos en el material

tipo p, generando un voltaje entre ambos lados de la unión p-n y una corriente que se puede aprovechar externamente.

Los pasos básicos de la conversión fotovoltaica son:

1. Absorción de la luz.
2. Separación de la carga.
3. Colección de la carga.

Los procesos físicos y químicos en estos pasos varían entre los distintos tipos de celdas solares y materiales fotovoltaicos. La eficiencia de una celda solar depende de la eficiencia de cada una de estos pasos y debe ser maximizada. En resumen la celda solar estándar de unión p-n. La absorción de la luz ocurre vía excitación de la banda prohibida del material semiconductor, la separación de la carga ocurre por el campo eléctrico interno que aparece en la unión p-n y la colección de la carga es por transporte de electrones y huecos (corriente eléctrica) a través del material hacia los contactos eléctricos externos [10].

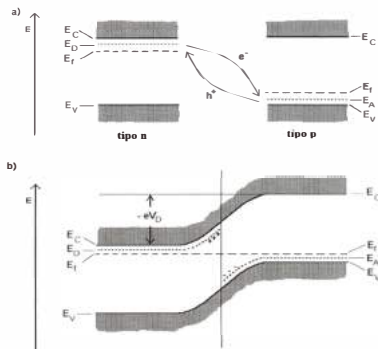


Figura 4. Formación de la unión semiconductor p-n (a) Esquema de bandas en los materiales dopados tipo n y tipo p mostrando las bandas de conducción E_C , de valencia E_V , los niveles donantes E_D , los niveles aceptores E_A y el nivel de Fermi E_F . (b) Unión p-n en equilibrio térmico mostrando la diferencia de potencial V_D a través de la unión. Figura adaptada de [10].

2.2 Celda solar sensibilizada con colorante.

El mecanismo de funcionamiento de las celdas sensibilizadas se explica en esta parte.

2.2.1 Principio de operación de la celda solar sensibilizada.

Este tipo de celda solar usa moléculas de colorantes adsorbidas sobre óxidos semiconductores nanocrystalinos como TiO_2 o ZnO para coleccionar la luz del sol, la absorción de los fotones por el colorante es seguida de un proceso de inyección o colección de la carga por el semiconductor que actúa como electrodo. Los electrones producidos son transportados a través del semiconductor hacia la superficie de un sustrato conductor y luego estos electrones son canalizados hacia un circuito externo y aprovechados para realizar un trabajo, seguidamente la corriente llega hasta un contraelectrodo donde entra en contacto con un electrolito que usa estos electrones para reducir al colorante oxidado en la absorción, y se completa así el circuito de la celda solar. Se puede dividir el proceso de funcionamiento de la celda en cuatro pasos, absorción de la luz, la inyección de los electrones, transporte de la carga y regeneración del colorante. Un esquema simple se puede apreciar en la Figura 5.

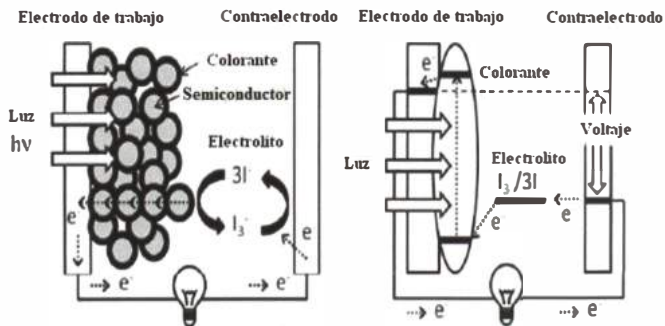
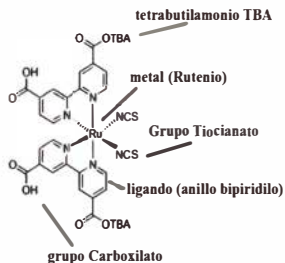


Figura 5. Esquema de una celda solar sensibilizada con colorante, se observan sus principales componentes como el colorante, el semiconductor, electrolito I^-/I_3^- , vidrios conductores TCO, juntos transforman los fotones $h\nu$ en corriente eléctrica e^- [11].

2.2.1.1 Absorción de la luz

La absorción de los fotones incidentes se lleva a cabo por moléculas especiales que recubren el semiconductor. Esta absorción ocurre por una excitación entre los estados electrónicos de la molécula, en el caso de colorantes como el N719 (con fórmula *cis*-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio(II) bistetrabutilamonio), la excitación electrónica es por los complejos metálicos de rutenio vía absorción fotónica en una transferencia de carga del metal hacia el ligando (MLCT) (Fig. 6), esto significa que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del colorante está localizado cerca al átomo metálico, rutenio en este caso, mientras que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) está localizado en la especie ligando, los anillos bipiridilo en este caso. Cuando ocurre la excitación, un electrón va desde el nivel HOMO al nivel LUMO [10], además el nivel LUMO que se extiende incluso hasta los grupos de coordinación -COOH, esta espacialmente cerca de la superficie de TiO₂, lo cual significa que hay una superposición significativa entre las funciones de onda del electrón del nivel LUMO del colorante y la banda de conducción del TiO₂ habiendo entonces una alta probabilidad de transferencia de carga [12]. En el colorante N719, el grupo tiocianato se coordina al metal a través del nitrógeno, el grupo tiocianato del colorante es el responsable de la reducción del colorante oxidado. Los ligandos de los grupos tiocianato están parcialmente dirigidos hacia el electrolito y facilitan la reducción del colorante oxidado por el yoduro (I⁻) del electrolito. La adsorción de la molécula colorante sobre la superficie del semiconductor se lleva a cabo específicamente por medio de grupos especiales de coordinación, en el colorante N719 por ejemplo se trata de los grupos carboxílicos (-COOH) al final de los anillos piridilo (Fig. 6). El grupo -COOH forma un enlace con la superficie de un óxido semiconductor como el TiO₂, la fijación causa una gran interacción electrónica entre los ligandos del colorante y la banda de conducción del TiO₂, resultando en una efectiva inyección de electrones desde el colorante al TiO₂.

colorante N719



1. absorción. 2. separación de la carga.

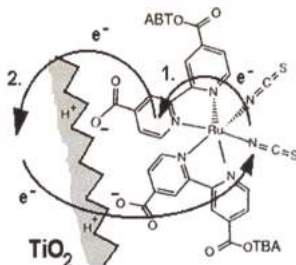


Figura 6. La absorción de los fotones se lleva a cabo por el colorante que es un complejo metálico compuesto por el metal y sus ligandos. Cuando ocurre la excitación, un electrón va desde el nivel HOMO cerca del átomo metálico al nivel LUMO que se extiende incluso hasta los grupos de coordinación $-\text{COOH}$ [10].

2.2.1.2 Separación de la carga.

La separación de carga es el proceso de transferencia del electrón desde las moléculas del colorante hacia el óxido semiconductor y el transporte de huecos desde el colorante oxidado hacia el electrolito. En las uniones semiconductoras p-n es debido a los campos eléctricos en el área de la unión, la situación en las celdas sensibilizadas es diferente, el tamaño de las partículas en el electrodo nanoestructurado típicamente de unas decenas de nanómetros es demasiado pequeño para la formación de algún campo eléctrico significativo entre las nanopartículas individuales al interior del electrodo [10]. Un conjunto de nanopartículas suficientemente gruesa podría tener una carga espacial colectiva, sin embargo, el electrolito que rodea a todas las partículas desacopla y apantalla cualquier campo eléctrico existente dentro de un nanómetro. Existe sin embargo un campo eléctrico en la interface semiconductor – electrolito debido a que la molécula adsorbida de colorante tiene usualmente grupos ácidos ($-\text{COOH}$) como unidades de fijación y al unirse un protón (H^+) es liberado a la superficie oxidada dejando a la molécula negativamente cargada. La diferencia de potencial a través de esta capa de Helmholtz ayuda a separar las cargas y reducir la recombinación [10].

El mayor mecanismo para la separación de cargas es sin embargo el posicionamiento de los niveles de energía (Fig. 7) entre la molécula colorante y la nanopartícula semiconductor. El estado excitado del colorante (el nivel LUMO) está por encima del borde de la banda de conducción del óxido semiconductor, y el nivel HOMO del colorante se encuentra por debajo del potencial químico del par redox yoduro/triyoduro del electrolito, favoreciendo así la transferencia de carga unidireccionalmente. La tasa de inyección está dado por la regla de oro de Fermi de probabilidad de cambio de estado para el electrón $k_{iny} = (4\pi^2/h) (V)^2 \rho(E)$ que depende del acoplamiento electrónico V entre el colorante y el semiconductor y la densidad de estados de la banda de conducción $\rho(E)$, h es la constante de planck, el valor de V es atribuido a la superposición entre la función de onda del estado excitado del colorante excitado y la banda de conducción, y esto depende de la distancia espacial entre el colorante adsorbido y la superficie del semiconductor, y como el colorante está fuertemente adsorbido sobre la superficie del semiconductor resulta en un alto valor de V [13]. Además la banda de conducción del semiconductor tiene una continua y gran densidad de estados, así, la inyección de electrones desde el colorante hacia el semiconductor ocurre con una alta tasa, ultrarrápida del orden de los picosegundos, mucho mayor a la tasa de recombinación que es del orden de los micros o milisegundos.

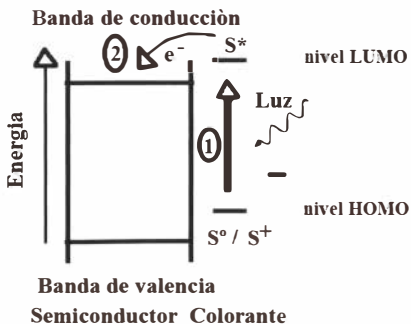


Figura 7. La inyección de electrones se ve favorecida por la posición de los niveles de energía del estado excitado del colorante, la banda de conducción del semiconductor, el potencial redox del electrolito y por su cercanía espacial [14].

2.2.1.3 Transporte de carga en el semiconductor nanoestructurado.

El semiconductor actúa no solo como un electrodo de gran área superficial para las moléculas del colorante sino también como un medio de transporte para los electrones inyectados desde el colorante. Debido a la estructura porosa del electrodo y el efecto de apantallamiento del electrolito el electrodo puede ser visto como un conjunto de partículas individuales a través de las cuales viajan los electrones de una partícula hacia la otra. El tamaño pequeño de las partículas previene la formación de una capa de carga y un campo eléctrico dentro de las partículas, así el salto de electrones desde el colorante hacia la banda de conducción del TiO_2 bajo iluminación resulta en un gradiente de concentración de electrones en el electrodo y de esta manera los electrones son llevados hasta el otro extremo del semiconductor por difusión hasta el sustrato con recubrimiento que tiene una película conductora como se puede apreciar en la Figura 8. Las mediciones han demostrado que la difusión de electrones está caracterizada por una distribución de coeficientes de difusión, las cuales han sido relacionados a saltos de los electrones a través de estados trampas de distintas profundidades. Esas trampas de electrones son estados energéticos localizados justo debajo de la banda de conducción del TiO_2 y ellos juegan un papel significativo en el transporte de electrones [14]. El coeficiente de difusión de los electrones depende del cuasi-nivel de Fermi bajo iluminación. A condiciones de baja iluminación solo las trampas más profundas participan en el transporte de electrones causando un bajo coeficiente de difusión, incrementado la intensidad de la luz aumenta el cuasi-nivel de Fermi y las trampas profundas desaparecen y son las trampas poco profundas las que contribuyen al movimiento de los electrones resultando en un mayor coeficiente de difusión. Incrementado la iluminación así, se incrementa la conductividad del electrodo de TiO_2 .

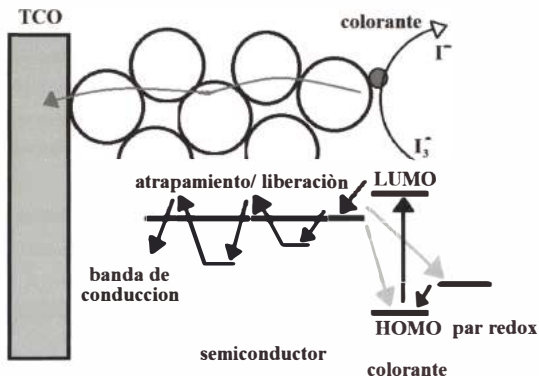


Figura 8. Transporte de electrones a través del semiconductor debido a una distribución de coeficientes de difusión relacionado a la presencia de estados energéticos trampa. Figura adaptada de [14].

2.2.1.4 Regeneración del colorante: transporte de carga en el electrolito.

En el contraelectrodo platinizado, escogido por su alta actividad electrocatalítica, en la interfase con el electrolito que contiene el par redox I^-/I_3^- , la especie I_3^- al entrar en contacto con los electrones (provenientes del electrodo) es reducida a I^- , esta especie se traslada por difusión a través del electrolito hasta encontrar al colorante oxidado (después de la inyección de sus electrones hacia el TiO_2) y lo regenera, dejando al colorante listo para un nuevo proceso y produciendo a la vez la especie I_3^- que se traslada por difusión hasta el contraelectrodo, es por esta razón que a veces el I_3^- es llamada portador de huecos (Figura 10).

El electrolito tiene que estar directamente ligado a los niveles energéticos del material semiconductor y del colorante, por tal motivo es necesario saber la relación que existe entre los potenciales redox del electrolito y la energía relativa del semiconductor. Se requiere que el potencial redox del electrolito se encuentre por encima de la energía de estado no excitado del colorante para que la regeneración sea de manera espontánea.

El máximo voltaje obtenido en la celda corresponde a la diferencia de potencial entre el Nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito.

En la Figura 9 se pueden apreciar también las reacciones químicas que ocurren durante el funcionamiento de la celda solar sensibilizada, estas celdas solares como se mencionó poseen ciertas ventajas sobre otros sistemas fotovoltaicos principalmente por sus componentes de bajo costo (Figura 11), sin embargo también presentan ciertas desventajas como degradación ultravioleta [15], el cuadro de la Tabla 2 ayuda a comparar las ventajas y desventajas de la DSSC con los otros tipos de celdas solares.

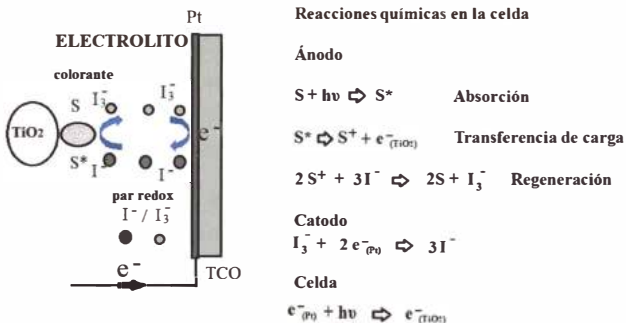


Figura 9. Izquierda: Regeneración del colorante por las moléculas del par redox. Derecha: Se aprecian las reacciones químicas fundamentales que ocurren en la celda solar sensibilizada con colorante cuando incide radiación ($h\nu$).

A diferencia de los metales y semiconductores, en el electrolito la corriente es transportada por iones, otra diferencia es que en el caso de los semiconductores donde se tienen dos tipos de portadores y uno prevalece sobre el otro debido a las impurezas que tenga el material (tipo n o tipo p) en el caso de los electrolitos se tienen siempre iones que se presentan en iguales concentraciones (anión y catión) [12]. El potencial redox $E_{red/ox}$ del electrolito puede ser calculado usando la ecuación de Nernst:

$$E_{red/ox} = E^{\circ}_{red/ox} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{ox\}}{\{red\}} \quad (1)$$

Donde $E_{red/ox}^{\circ}$ es el potencial estándar de hidrogeno, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, n es el número de electrones transferidos en la reacción redox y {ox} y {red} son las actividades de las especies oxidadas y reducidas de la molécula redox. En electroquímica, el potencial redox del electrodo normal de hidrogeno es definido como cero, mientras que para un semiconductor la energía en el vacío es tomado como el cero, la relación entre estas dos escalas de energía esta dado por la relación.

$$E_F = - 4.6 - q \cdot E_{red/ox} \text{ (eV)} \quad (2)$$

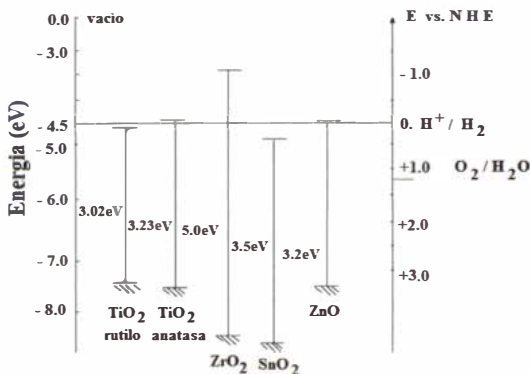


Figura 10. Escala de energía absoluta usada para semiconductores y escala electroquímica con el electrodo normal de hidrogeno (NHE).

La corriente oscura surge en las celdas por la recombinación de los portadores de carga por la reducción del I_3^- en lugares de la superficie del semiconductor que no tienen moléculas de colorante y también, al menos en principio, en el electrodo TCO expuesto al electrolito a través de los poros del electrodo nanoporoso. La corriente oscura reduce el voltaje máximo de la celda obtenible, y por supuesto la fotocorriente.

Tabla 2. Esquema comparativo entre los principales tipos de celdas existentes [15].

Tipo	Material	Estructura/Proceso	Eficiencia	Ventajas	Desventajas
Celdas de Silicio	Monocristal de Silicio	Capa de silicio dopado tipo n sobre monocristal de silicio dopado tipo p	25.0	Alta eficiencia	Alto costo
	Policristal de silicio	Capa de silicio dopado tipo n sobre policristal de silicio dopado tipo p	20.4	Alta eficiencia, menor costo que celdas monocristalinas	Menor eficiencia que celdas monocristalinas, precio variable de insumos
	Silicio amorfo	Capa p, capa i y capa n depositadas por método CVD.	9.5	Poco uso de silicio, menor costo que celdas monocristalinas	Menor eficiencia que celdas monocristalinas
Celdas Película Delgada	GaAs	Metal-Organico CVD	26.1	Alta eficiencia/soporta condiciones espaciales	Usa materiales tóxicos (As), alto costo
	CdTe	Capa policristalina de CdTe dopado tipo p sobre capa de CdS dopado tipo n	16.7	Variedad de métodos de producción: óptimo band gap para generación, menor costo que celdas monocristalinas	Usa altamente tóxico Cd, depende del escaso Te
	CIS/CIGS	Vapor deposition of CIS/CIGS layers	19.4	Alta absorbanza	Depende del escaso In
Celda sensibilizada con colorante	Colorante/Semiconductor/electrolito	Colorante adsorbido sobre semiconductor en un electrolito	10.4	Producción al aire libre, colorable, transparente. Puede operar con luz ambiental	Degradación ultravioleta

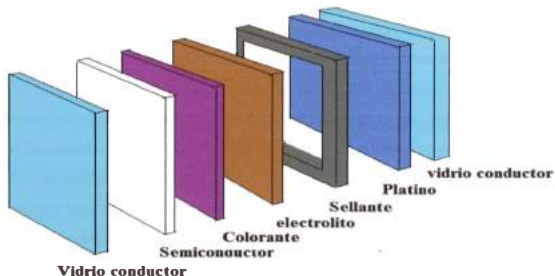


Figura 11. Principales componentes de la CSSC. Figura adaptada de [16].

2.2.2 Componentes de la celda solar sensibilizada con colorante.

2.2.2.1 El colorante.

Como se discutió anteriormente la obtención de una corriente de electrones a partir de luz incidente en este tipo de celdas se realiza por moléculas especiales naturales o artificialmente creadas, adsorbidas sobre la superficie de los electrodos semiconductores. Se han usado distintos tipos de colorantes para este propósito, con los que mejores resultados se han obtenido son con los colorantes a base de complejos de rutenio; entre ellos el colorante conocido como N719. También se usan otros colorantes como el colorante N3 o también el colorante conocido como “colorante negro”. El uso de estos colorantes se debe principalmente a tres factores importantes: su buena absorbancia molar, su potencial electroquímico y su tiempo de vida de estado excitado. Para lograr un alto rendimiento de las celdas, el colorante debe poseer ciertas propiedades:

1. Absorción: El colorante debe absorber longitudes de onda de hasta 920 nm, es decir la energía del estado excitado de la molécula debe ser por lo menos 1.35 eV por encima de su estado electrónico no excitado. Y debe tener adecuado coeficiente de extinción.

El N719 y N3 absorben hasta 720 nm.

2. Energía: Para minimizar las pérdidas de energía y maximizar el fotovoltaje, el estado excitado del colorante adsorbido debería estar ligeramente por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor pero suficientemente arriba como para generar una fuerza de movimiento para el proceso de inyección de electrones, por la misma razón el estado no excitado de la molécula debería estar solo ligeramente por debajo del potencial redox del electrolito.

3. Cinética: El proceso de inyección de electrones desde el colorante debería ser suficientemente rápido para evitar reacciones químicas no deseadas o procesos de relajación. La excitación de la molécula debería ser preferencialmente del tipo MLCT.

4. Estabilidad: La molécula adsorbida debería ser suficientemente estable en el ambiente donde se desempeñará (en la interfase semiconductor-electrolito) para durar por lo menos 20 años de operación expuesto a luz natural del sol [17].

5. Propiedades interfaciales: Buena adsorción en la superficie del semiconductor.

6. Propiedades prácticas: alta solubilidad en el solvente usado con el colorante.

2.2.2.2 El semiconductor.

Los óxidos semiconductores son los preferidos en fotoelectroquímica debido a su excepcional pasividad contra la fotocorrosión. Su ancho de banda prohibida (>3 eV) es requerido en la DSSC por su transparencia en gran parte del espectro solar para electrodos semiconductores. Además del TiO_2 , otros semiconductores son también usados como electrodos porosos nanocristalinos en la DSSC, por ejemplo el ZnO , sin embargo su eficiencia es relativamente baja y es muy inestable. También se estudian semiconductores como CdSe , CdS , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , Nb_2O_5 y Ta_2O_5 [13]. Sin embargo el dióxido de titanio ha sido y todavía es el principal semiconductor nanoestructurado para este tipo de celdas.

El factor de área superficial interna de la película comparado con su área geométrica, llamado el factor de rugosidad, debe ser alto, alrededor de 1000; esto es, por ejemplo, una película de TiO_2 con 1 cm^2 tendría una superficie equivalente de más de 1000 cm^2 . Como el colorante es fijado sobre la superficie del semiconductor, la cantidad de colorante fijada es de esta manera considerablemente aumentada. Esto resulta en un significativo incremento del aprovechamiento de la luz (cercano al 100 % en los picos de absorción) en comparación con la cantidad absorbida por superficies de monocristal o policristal de semiconductores en donde la cantidad absorbida es apenas alrededor del 1 % aun en los picos de absorción. La interdependencia de las propiedades de las películas y la performance de la celda son diversas, por ejemplo, el área superficial interna de la película determina la absorción del colorante, el tamaño de poro y distribución afecta la difusión de iones, el tamaño de partículas determina las propiedades ópticas, y la percolación de electrones depende de la interconexión de partículas.

Dióxido de Titanio TiO_2

Es un material barato y ampliamente extendido como pigmento blanco en pinturas, el dióxido de titanio es de color blanco, absorbiendo solo en la región ultravioleta. Por su ausencia de toxicidad, se emplea como abrasivo en las pastas dentífricas y también en otros productos cosméticos. El dióxido de titanio tiene una muy buena estabilidad química bajo irradiación en solución y además tiene buena fotoconductividad. Dos son las formas cristalinas del TiO_2 más importantes, la anatasa y el rutilo, la tercera forma cristalina es la brookita, es difícil de producir y además no es de práctico interés para celdas.

La anatasa tiene una estructura tetragonal y es estable a temperaturas bajas, mientras que el rutilo se forma en procesos de altas temperaturas, los anchos de banda de las formas cristalinas son 3.2 eV (con límite de absorción en 388 nm) para la anatasa y 3.0 eV (límite de absorción de 413 nm) para el rutilo. El rutilo absorbe cerca del 4 % de la luz incidente en el ultravioleta cercano, y la excitación de su ancho de banda prohibido genera huecos que actúan como oxidantes fuertes disminuyendo la estabilidad a largo plazo de la celda. La anatasa ha sido la principal fase usada en las preparaciones coloidales, ya que es la fase primaria formada en las preparaciones, sin embargo algunos estudios revelaron que celdas usando rutilo puro exhiben solo un 30 % menos en corriente de corto circuito comparado con celdas basadas en anatasa pura y prácticamente de igual valor de fotovoltaje a circuito abierto [10].

Para preparar celdas solares de alta eficiencia es necesario controlar la morfología y las propiedades del electrodo de TiO_2 como rugosidad, tamaño de partículas, tamaño de poro, etc. La porosidad de las películas es muy importante porque la solución electrolítica que contiene los iones redox debe ser capaz de penetrar la película efectivamente. Coloides preparados con TiO_2 han alcanzado eficiencias de cerca de 10 %. La síntesis de TiO_2 (anatasa con un poco de rutilo) empleando distintos solventes dan eficiencias de 9.13 % comparado con los 8.49 % (del TiO_2 de Solaronix) y los 5.82 % obtenidos con P25 [18]. Una buena porosidad se logra por la adición de una apropiada cantidad de polímeros como el polietilenglicol (PEG) y etilcelulosa (EC) en las soluciones coloides de TiO_2 seguidos de procesos adicionales y de calcinación. La preparación de una solución coloidal de TiO_2 para hacer los electrodos de las celdas puede ser un proceso largo y delicado pero también se consigue altas eficiencias usando soluciones de TiO_2 a partir de polvos comerciales como el P25 de Degussa (con fases de aproximadamente 70 % anatasa y 30 % rutilo) que es el más usado (Figura 12). También se puede hacer películas de TiO_2 para electrodos por métodos físicos como por la técnica de sputtering [19].

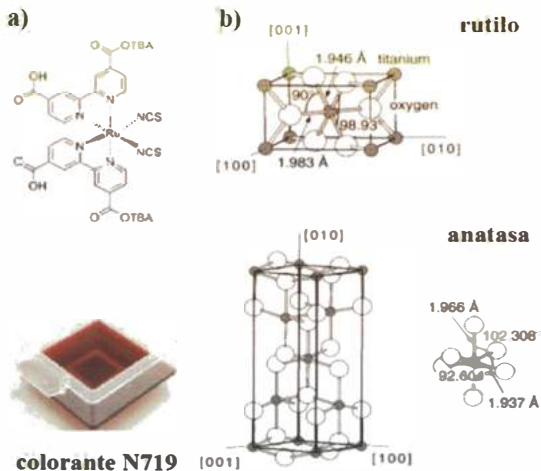


Figura 12. a) Molécula del colorante artificial comercial N719 b) fases presentes rutilo y anatasa en el dióxido de titanio comercial P25 [20].

2.2.2.3 Los sustratos electrodo y contraelectrodo.

Los sustratos electrodo.

Los electrodos de las celdas solares sensibilizadas estándar son preparados con recubrimientos de óxidos semiconductores depositados sobre sustratos de vidrio con película conductora de óxidos transparentes conductores (TCOs). El recubrimiento conductor del vidrio actúa como un colector de corriente y también como estructura de soporte y protección para la celda del medio exterior. Para obtener una alta eficiencia, este sustrato debe tener una baja resistencia y alta transparencia, además, la preparación estándar de las celdas sensibilizadas incluyen procesos de sinterización de las películas de TiO_2 entre 400 y 500 °C, la resistencia del vidrio conductor debe ser entonces también independiente de la temperatura de calcinación de la película hasta esas temperaturas.

El óxido de indio estaño (ITO) es el TCO más comúnmente usado, pues tiene baja resistencia a temperatura ambiente, sin embargo, el ITO tiene una baja estabilidad térmica de su resistencia.

El único TCO estable a altas temperaturas es el dióxido de estaño dopado con flúor (FTO) por tal razón estos son usados como sustratos para las celdas [13].

Debe haber también un equilibrio entre las propiedades del material TCO, a mayor conductancia menor es la transmitancia y viceversa, por ejemplo Sustainable Technologies International ha optimizado la performance de sus celdas usando electrodos de ($15 \Omega/\text{sq}$) de alta transmitancia para el TiO_2 y sustratos de ($8 \Omega/\text{sq}$) en el contraelectrodo para alta conductancia [10]. Una alternativa a los sustratos de vidrio son las láminas de plástico cubiertas con TCO que han sido introducidas.

Los sustratos contraelectrodo.

En la superficie del contraelectrodo el ion triyoduro I_3^- (que se forma por la reacción del colorante oxidado Ru (III) con el ion I^-) es reducido de nuevo a ion I^- . Con el objetivo de reducir el ion triyodo efectivamente y suficientemente rápido, el contraelectrodo debe tener una alta actividad electrocatalítica, se usan para tal fin recubrimientos de platino o alternativamente carbón como catalizadores en los contraelectrodos [13].

Se han obtenido por ejemplo películas de catalizador de platino sobre la superficie del TCO, electroquímicamente, por sputtering, pirocatalíticamente, por spin coating, por chemical vapor deposition (CVD) o un método alternativo de depósito de platino llamado "platinum thermal cluster catalyst". El platino tiene una acción catalítica excelente, sin embargo el platino es inestable en la presencia del yodo del electrolito y tiene la desventaja de ser un material muy caro, por esta razón se han desarrollado contraelectrodos alternativos más económicos los cuales usan contraelectrodos porosos de carbón como catalizadores, este contraelectrodo de carbón es hecho de una mezcla de carbón negro, grafito y partículas de TiO_2 nanocristalino.

2.2.2.4 El electrolito.

El electrolito usado en la DSSC consiste de iones yoduro (I^-) y triyoduro (I_3^-) como par redox en un solvente como metoxypropionitrilo con otros aditivos incluidos para mejorar las propiedades del electrolito y la performance de la celda.

El par redox I^-/I_3^-

Las características ideales del par redox para el electrolito son:

1. Potencial redox energéticamente favorable con respecto al potencial redox del colorante para maximizar el voltaje de la celda.
2. Alta solubilidad en el solvente para asegurar alta concentración de portadores de carga en el electrolito.
3. Alto coeficiente de difusión en el solvente usado para posibilitar un eficiente transporte de masa.
4. Ausencia de características espectrales en la región visible para prevenir la absorción de la luz incidente en el electrolito.
5. Alta estabilidad de las formas reducidas y oxidadas del par para posibilitar un largo tiempo de operación.
6. Químicamente inerte con todos los otros componentes de la celda.

El Solvente.

1. Debe ser un líquido con baja volatilidad a las temperaturas de operación (-40°C a 80°C) para evitar congelamiento o dilatación del electrolito que pudiera dañar la celda.
2. Debe tener baja viscosidad para permitir rápida difusión de los portadores de carga.
3. El par redox debe ser soluble en el solvente.
4. Debe tener alta constante dieléctrica para facilitar la disolución del par redox.
5. El colorante no debe presentar desorción en este solvente.
6. Debe ser resistente a la descomposición por un prolongado periodo de tiempo.
7. Desde el punto de vista comercial debe ser de bajo costo y baja toxicidad.

El solvente usado en las primeras celdas, el acetonitrilo, parece ser todavía la mejor elección para maximizar la eficiencia de la celda, sin embargo, con respecto a las propiedades mencionadas el acetonitrilo falla en algunos puntos, primeramente es altamente volátil con temperatura de ebullición de 82°C, la cual es la temperatura de una celda en un techo con plena luz del sol.

Debido a esta alta volatilidad fácilmente escapa de la celda a través del material sellante además el acetonitrilo es altamente tóxico, es un químico cancerígeno que no puede ser usado en celdas solares comerciales.

Entre otros solventes el metoxypropionitrilo parece surgir como el candidato para las celdas solares comerciales ya que es no tóxico y tiene un punto de ebullición de 160°C.

Los aditivos.

La performance y estabilidad de las celdas puede ser mejorada por la adición de componentes específicos al electrolito. Un ejemplo son las propiedades ópticas del electrolito, el triyodo absorbe luz por debajo de los 500 nm, así. la concentración de triyodo en el electrolito no debe ser muy alta, esto puede ser evitado usando una base por ejemplo tetrabutyl-amoniohidroxido (TBAOH), el cual convierte al absorbedor de luz I_3^- en un ion incoloro IO^- el cual es reducido a $I^- + OH^-$ en el contraelectrodo.

Otro importante propósito es mejorar la estabilidad a largo plazo de la celda bajo operación. Usualmente aditivos como tert-butylpiridina (TBP) son usados para mejorar la eficiencia de las celdas [13].

2.3.2.5 El sellador y los contactos eléctricos.

El sellado.

El sellado de la celda es una de las partes más importantes y difíciles debido al electrolito volátil y corrosivo basado en yodo que se usa, y debido a que es un parámetro relacionado a la estabilidad a largo plazo es un factor importante que debe cumplir:

1. No permitir fuga del electrolito y ser impermeable al oxígeno del ambiente y al vapor de agua.
2. Ser químicamente inerte con el electrolito y todos los demás componentes de la celda.
3. Adherirse bien al sustrato conductor de vidrio.

Se han usado distintos materiales como sellante, por ejemplo la resina epoxy, sin embargo la resina ionómera surlyn de Du Pont ha mostrado mejor desempeño con los requisitos mencionados. La estabilidad química y fotoquímica del material sellante con los componentes del electrolito y su solvente es muy importante.

Por ejemplo los polímeros de adhesión térmica como el surlyn y los copolímeros de polietileno y poliacrílico son buenos sellantes, adicionalmente resina epoxy se usa como un sellante externo para aumentar la durabilidad a largo plazo que es menor si no se utiliza este último elemento [13].

Los contactos eléctricos.

Similarmente a las celdas de silicio amorfo y otras celdas de película delgada obtenida sobre vidrios conductores, el diseño de la celda es afectado por la limitada conductividad de la capa conductora. Para mantener las pérdidas por resistencia en un nivel bajo, la máxima distancia a recorrer por la fotocorriente hacia el colector de corriente no debe exceder 1 cm [10]. Por ejemplo puede ser usado pintura de plata y cinta de cobre adhesiva para extender el área de contacto del colector de corriente.

Un electrolito basado en yodo es altamente corrosivo y ataca a la mayoría de los metales como plata, cobre, aluminio, níquel e inclusive el oro, lo cual es un problema.

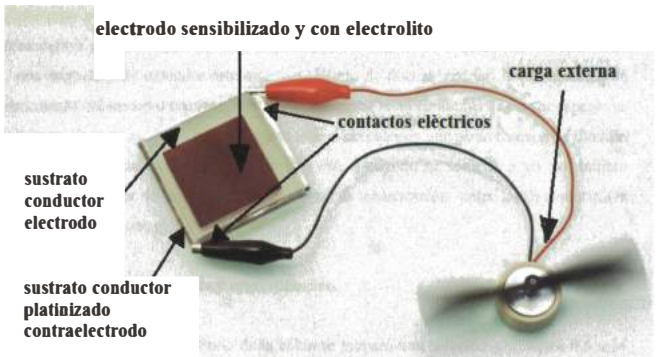


Figura 13. Principales elementos que componen la celda solar sensibilizada con colorante.

3. PARTE EXPERIMENTAL.

En esta sección se describen los detalles del procedimiento experimental de la construcción de la celda solar, los materiales y las técnicas usadas para la preparación y su caracterización.

3.1 Preparación de la celda solar sensibilizada con colorante.

Se detalla en esta parte el procedimiento realizado para la preparación de cada uno de los componentes que forman parte de esta celda solar.

3.1.1 Preparación del electrodo de trabajo.

Los recubrimientos para el electrodo de las celdas se obtuvieron a partir de una mezcla de 2.0 g de nanopartículas de TiO₂ comercial P25 con 10 mL de etanol, homogenizadas por agitación mecánica y sonicadas por espacio de 30 min. Con esta mezcla se hizo un recubrimiento sobre la superficie conductora de un sustrato de vidrio conductor cubriendo un área delimitada por cinta adhesiva pegada sobre la superficie conductora del vidrio. Se usó una bagueta para extender esta mezcla (Método de doctor blading) obteniendo así un recubrimiento del material semiconductor. Para preparar recubrimientos de mayor espesor se repitió este proceso sobre un recubrimiento inicial obteniendo una segunda capa de dióxido de titanio sobre la capa inicial. Seguidamente este electrodo se sometió a un tratamiento térmico a 450°C por 45 minutos para conseguir la sinterización entre las nanopartículas del semiconductor y con el sustrato.

3.1.2 Preparación del colorante y sensibilización.

Para la sensibilización del electrodo de la celda se preparó una solución alcohólica 0.5 mM del colorante comercial N719. El electrodo semiconductor nanoporoso fue sumergido en este colorante por espacio de 14 horas. Luego los electrodos fueron directamente usados para ensamblar la celda.

3.1.3 Preparación del electrolito.

El electrolito usado está conformado por el par redox I^-/I_3^- que es preparado con una concentración de yodo 0.5 mM con solvente metoxypropionitrilo junto con la sal yodada LiI 2.5 mM con 4-ter butilfenol 2.25 mM.

3.1.4 Preparación del contraelectrodo.

Para preparar los contraelectrodos se coloca una pequeña cantidad de solución de H_2PtCl_6 sobre la superficie de un sustrato de vidrio conductor, seguido por un proceso de calentamiento a 380 °C por 15 min. Esto resulta en la formación de pequeños conglomerados metálicos sobre la superficie conductora del vidrio.

3.1.5 El armado de la celda.

Luego del proceso de sensibilización del recubrimiento de TiO_2 se procede a añadir el electrolito usando una pequeña pipeta. La estructura tipo sándwich de la celda se completa colocando el contraelectrodo sobre el electrodo de trabajo conteniendo el TiO_2 coloreado y el electrolito. Luego se agrega los contactos eléctricos (pintura de plata en los extremos de la celda) para mejorar la conductividad eléctrica. De esta manera la celda solar esta lista para ser caracterizada.

3.2. Técnicas de caracterización de la celda solar.

Dentro de las principales técnicas de caracterización para estas celdas tenemos la caracterización estructural, morfológica, óptica y la caracterización fotoeléctrica.

3.2.1 Caracterización estructural y morfológica.

3.2.1.1 Difracción de Rayos X.

Esta técnica es muy usada para analizar la estructura cristalina de diversos materiales. los átomos son expuestos a un haz coherente y monocromático de Rayos X y las ondas difractadas dispersadas por los planos cristalinos interfieren en forma constructiva o destructiva. Esto está relacionado con la distribución espacial de los átomos en el sólido. La diferencia de camino óptico entre dos rayos que interfieren constructivamente es: $2d\sin\theta = n\lambda$ donde λ es la longitud de onda de los Rayos X, 2θ es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado, d es la distancia interplanar en el sólido y n es el orden de la difracción.

Las medidas de rayos X se realizaron usando un difractómetro RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray con ánodo de Cu ($\text{CuK}\alpha$ radiación ($\lambda=0.15045\text{nm}$)) a 30 kV y 20 mA con una velocidad de barrido de $3^\circ / \text{min}$, este equipo se encuentra en las instalaciones del Instituto Peruano de Energía Nuclear IPEN. Se usó la ecuación de Debye Scherrer con el programa Topas Academic para determinar las fases cristalinas presentes en los recubrimientos de TiO_2 , así como su proporción y tamaños promedio de grano cristalino.

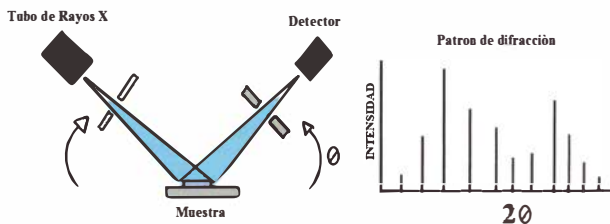


Figura 14. Esquema de funcionamiento del difractómetro de Rayos X.

3.2.1.2 Microscopia electrónica de Barrido (MEB).

En la microscopia electrónica de barrido, se tienen electrones con alta energía obtenidas de una fuente termoiónica, los electrones son acelerados por un campo eléctrico con un voltaje entre 1-50 kV entre el ánodo y el cátodo, luego el haz es condensado y colimado por lentes magnéticas y focalizados en un fino haz que barre la superficie de la muestra a estudiar, ocurriendo interacciones del haz de electrones con los átomos de la muestra.

Los electrones emitidos consisten de; electrones secundarios (SE) que son los electrones arrancados de la muestra producto de la colisión con el haz de electrones incidentes, los electrones de retro dispersión (BSE) que son los electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados, y los electrones Auger, que son electrones de átomos de la muestra que han sido emitidos producto de la interacción con el haz incidente. Los electrones SE y BSE nos dan información acerca de la topografía de la muestra [12], obteniéndose como resultado una imagen de la superficie del material estudiado el cual es posteriormente analizado.

Se usó esta técnica con el microscopio electrónico de barrido SEM 505 PHILLIPS en modo imagen para observar la morfología superficial y el espesor de las películas de TiO_2 .

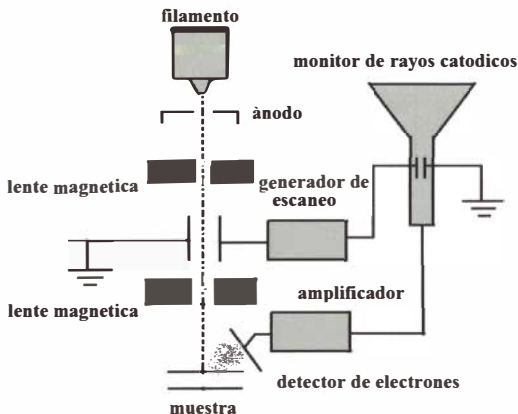


Figura 15. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

3.2.2 Caracterización óptica.

3.2.2.1 Espectroscopia UV- VIS.

La espectroscopia ultravioleta y visible (UV-VIS) mide la absorción de la luz por los electrones de las moléculas de diferentes sustancias entre longitudes de onda de 200 y 800 nm. En este rango de longitudes de onda la absorción de la radiación electromagnética es causada por transiciones energéticas de electrones de niveles de menor energía a niveles de mayor energía. Una gráfica de absorbancia versus longitud de onda da el espectro de absorción de la muestra. Esta espectroscopia es usada para investigaciones cualitativas y cuantitativas de las muestras. La longitud de onda en el máximo de absorción da información acerca de la estructura de la molécula o ión y la altura del pico es proporcional a la cantidad de luz absorbida por la muestra. Análisis cuantitativos usan la ley de Beer o Lambert-Beer.

Se usó esta técnica para el estudio del colorante N719. Para realizar estas medidas se usó el espectrofotómetro LAMBDA25 UV/VIS SPECTROMETER PERKIN ELMER PRESICELY.

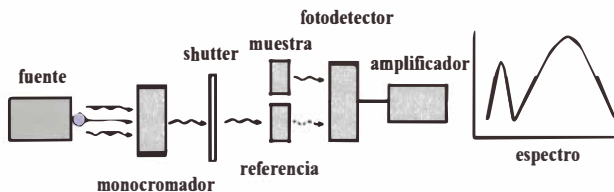


Figura 16. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro UV VIS.

3.2.2.2 Espectroscopia infrarroja FTIR.

La espectroscopia infrarroja FTIR trabaja en el rango de número de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} , la energía asociada con los fotones en este parte del espectro electromagnético no es suficiente para excitar a los electrones, pero puede inducir vibraciones de átomos o

de grupos de átomos. Las medidas de FTIR se realizaron con el espectrofotómetro FTIR-8300 SHIMADZU en el modo reflectancia.

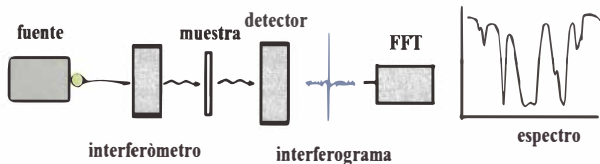


Figura 17. Esquema de funcionamiento del espectrofotómetro FTIR.

3.2.3 Caracterización fotoelectroquímica.

3.2.3.1 Eficiencia en la conversión de fotón incidente en corriente, IPCE.

Para medir la fotorespuesta se calculó la “eficiencia en la conversión fotón incidente-corriente, IPCE”. Esta medida de IPCE es definida como el número de electrones generados en el circuito, dividido por el número de fotones incidentes en el sistema, en general el IPCE es medido bajo condiciones de corto circuito y se presenta como una función de la longitud de onda de excitación. Así, si todos los fotones de cierta longitud de onda son absorbidos y si se colectan los electrones producidos entonces a una particular longitud de onda el valor de IPCE sería uno, pero casi siempre hay factores como la recombinación que disminuyen la corriente producida. El valor de IPCE para fotones con energía por debajo del ancho de banda prohibido es igual a cero. Para calcular la IPCE se empleó la expresión normalizada con la carga elemental q , y puede ser calculado de la siguiente forma.

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{i}{q \Gamma(\lambda)} \quad (3)$$

$$\text{con} \quad \Gamma(\lambda) = \frac{P}{h\nu} \quad (4)$$

$$\text{ó } \text{IPCE } (\lambda) = \frac{1240i}{P\lambda q} \quad (5)$$

Donde **i** es la densidad de fotocorriente producida, se expresa en (mA/cm²).

Γ(λ) es el flujo de fotones dado a la longitud de onda, se expresa en (fotones/cm².seg).

P es la potencia luminica sobre el sistema en (mW/cm²), **q** es la carga elemental, **h** la constante de planck y **v** la frecuencia correspondiente a la longitud de onda λ (nm).

Las medidas de IPCE se obtuvieron usando una lámpara de Xenón de 300 Watts CERMAX ILC Technologies con monocromador CVI DIGIKROM CM 110, medidor de corriente KEITHLEY 2400 y filtros ópticos para eliminar radiaciones menores a 350 nm. Estas mediciones se hicieron en los laboratorios de la Universidad de Uppsala en Suecia. Se hicieron mediciones de IPCE para películas de TiO₂ de una y dos capas de espesor.

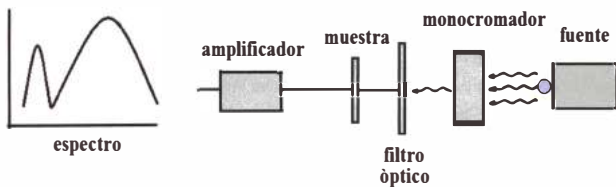


Figura 18. Esquema del equipo de IPCE empleado para caracterizar las celdas solares.

3.2.3.2 Caracterización Corriente-Voltaje.

Una de las principales caracterizaciones de los sistemas fotovoltaicos es la obtención de la eficiencia del sistema, el cual se obtiene a partir de sus curvas corriente vs voltaje.

Para obtener estos valores se usó el método de la resistencia variable que se usa para caracterizar dispositivos que proporcionan potencia eléctrica sobre una carga o resistencia.

Método de resistencia variable

El sistema presenta una carga o resistencia variable conectada en serie con el dispositivo, (Figura 19) y con una fuente de iluminación. La resistencia variable incluye valores de resistencia para corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y valores de resistencia intermedios. En el punto donde la resistencia variable es mínima (teóricamente cero) el voltaje es cero y no hay fuerza que se oponga al movimiento de la corriente, entonces se tiene el punto de corriente máxima del sistema o corriente de cortocircuito (I_{sc}). Por otra parte en el punto donde la resistencia variable es máxima (teóricamente infinita) no hay flujo de corriente y se tiene en ese punto el máximo voltaje del sistema o voltaje en circuito abierto (V_{oc}).

Se mide simultáneamente el voltaje a través de la resistencia variable y la corriente a través de la carga para cada valor de la resistencia (la corriente puede ser obtenida también conociendo el valor del voltaje para cada valor de la resistencia variable y aplicando la ley de Ohm). Con esa información se grafica la curva corriente vs voltaje y es suficiente para obtener los parámetros de la celda, se puede obtener la potencia máxima entregada por la celda como el producto de la corriente y voltaje en ese punto I_{mpp} y V_{mpp} , respectivamente, de esa manera se puede obtener también el factor de llenado de la celda (FF) que puede ser calculado como se muestra en las ecuaciones (6) y (7), el factor de llenado mide la “cuadratura” de la curva, por ejemplo cuando hay pérdidas por resistencia en la celda estas se muestran directamente en la forma de la curva I-V haciéndola más achatada y disminuyendo el factor de llenado, por supuesto la eficiencia (η) de la celda se puede calcular también a partir de este valor. Mientras mayor sea el área que cubra la curva I-V mayor será la eficiencia del sistema. Para hacer los resultados independientes del tamaño de la celda se usa la densidad de corriente expresado en (A/cm^2) en vez de solo la corriente en (A).

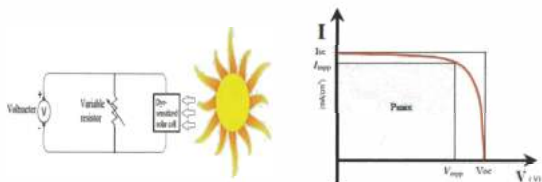


Figura 19. Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V [21].

Factor de llenado
$$FF = \frac{P_{max}}{(V_{oc})(I_{sc})} \quad (6)$$

Eficiencia
$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{(V_{oc})(I_{sc})(FF)}{P_{in}} \quad (7)$$

Las curvas corriente–voltaje de una celda solar dependen de la distribución espectral ($W/m^2\mu m$), de la irradiancia (W/m^2) y también de las condiciones ambientales (principalmente la temperatura). Las medidas de corriente –voltaje se realizaron en dos montajes experimentales: En la UNI se empleó el sistema mostrado en la Figura 20, que consta de un sistema con iluminación artificial en arreglo de banco óptico que incluye una lámpara dicróica de 50 W con fuente de iluminación alimentada con una fuente de poder de 4 A y 12 V, filtro de agua para bloquear la radiación IR y celda, alineados horizontalmente en arreglo de banco óptico, además, un radiómetro SOLAR118 instrument Hafnni Messgerate para la medición de la intensidad de radiación, un multímetro para registrar el voltaje, una resistencia variable en serie con la celda y una hoja de cálculo fueron usadas para aproximar la respuesta I-V de las celdas. Se obtuvo el espectro de esta lámpara usando la esfera integradora LabSphere con espectrofotómetro LabSphere CDS 1100. El sistema armado es útil solo para celdas de pequeña área ($< 1cm^2$) debido a que la uniformidad de la radiación se da en una pequeña región frente a la fuente de luz.

En el segundo montaje experimental se usó el simulador solar Newport Oriel 300 W modelo 91160 que se encuentra en las instalaciones de la Universidad de Uppsala en Suecia en condiciones estándar de 25 °C de temperatura, 1000 W/m² de irradiancia y espesor de atmósfera estándar AM1.5G del espectro solar que se usó para medir las eficiencias de las celdas de una y dos capas de espesor.

Cuando se obtuvieron parámetros óptimos para la celda solar se utilizó la iluminación solar para comprobar su funcionamiento.

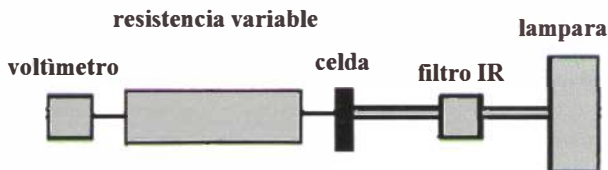


Figura 20. Arreglo desarrollado para la obtención aproximada de las curvas IV.

4. RESULTADOS.

4.1 Resultados de caracterización estructural y morfológica.

4.1.1 Difracción de Rayos X.

Los resultados de la caracterización por difracción de Rayos X de los recubrimientos de dióxido de titanio P25 usados para la preparación del electrodo antes y después del tratamiento térmico a 450 °C se muestran en la Figura 21. Se aprecian los picos característicos del TiO₂, anatasa y rutilo, así como los picos procedentes de la superficie conductora (F:SnO₂). Por medio del programa Topas Academic se obtuvo que los tamaños promedio de las fases cristalinas de anatasa y rutilo son 32 y 50 nm respectivamente en el recubrimiento sin sinterizar con porcentaje anatasa-rutilo de 81.5 % y 18.5 % respectivamente. Mientras que para el recubrimiento sinterizado los tamaños promedio de las fases anatasa y rutilo son de 32 y 54 nm respectivamente con relación porcentual de 81 % y 19 % respectivamente. Lo que muestra que luego del proceso de la sinterización no se presenta cambio estructural en el semiconductor nanoporoso.

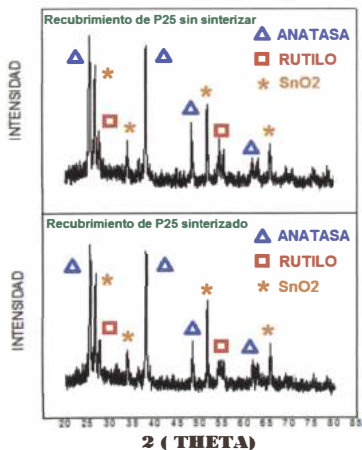


Figura 21. Difractogramas de Rayos X del recubrimiento de TiO₂ en sustrato conductor.

4.1.2 Caracterización morfológica por MEB.

La Figura 22 muestra imágenes por MEB de la superficie nanocrystalina de los recubrimientos de TiO_2 antes (a) y después (b) del tratamiento térmico, la Figura 22a muestra el recubrimiento tal como es depositado, se puede apreciar que está constituida de material muy poroso conformado de conglomerados cristalinos que varían ampliamente en tamaño (100-200 nm) Se observa también la presencia de un gran número de cavidades entre los conglomerados. La figura 22b presenta este recubrimiento después del tratamiento térmico, en esta imagen se puede apreciar que los conglomerados se han unido formando una superficie donde hay menos cavidades. Por otro lado en la figura 22c se tiene una imagen panorámica del recubrimiento donde se observa la presencia no deseada de fracturas en la superficie del recubrimiento semiconductor.

Para determinar el espesor de los recubrimientos se realizaron cortes transversales a los sustratos. La Figura 23 muestra las imágenes del espesor de los recubrimientos de una y dos capas obtenidas como se explicó en la sección 3.1.1, podemos ver que un recubrimiento de una capa tiene un espesor entre 5 y 10 micras mientras que uno de dos capas tiene un espesor de aproximadamente 20 μm .

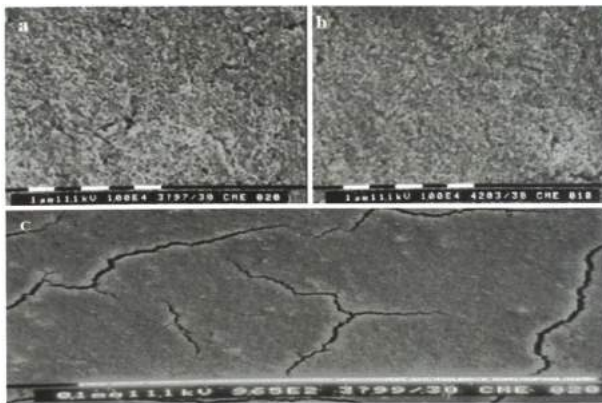


Figura 22. Imágenes de MEB de las superficies de los recubrimientos de TiO_2 antes y después del tratamiento térmico, 22a y 22b, respectivamente. En la Figura 22c se aprecian micro-fracturas presentes en la superficie del recubrimiento.

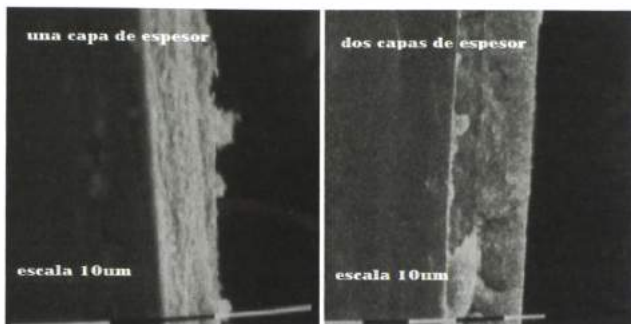


Figura 23. Imágenes por MEB de los espesores de los recubrimientos de TiO_2 de una y dos capas de espesor.

El espesor medio de los recubrimientos fue medido también por perfilometría con un perfilómetro Dektak 3 de Veeco Instrument realizado en la Universidad de Upssala en Suecia. Se encontró que este espesor no es homogéneo, reportándose valores promedio para una capa entre 7 y 11 μm . Mientras que para dos capas se obtuvieron valores entre 14 y 20 μm .

Tabla 3. Medidas de los espesores promedio de los recubrimientos de dióxido de titanio de una y dos capas de espesor medidas con un perfilómetro.

Nº capas	Espesor promedio (μm)
Una capa	7.0
	8.6
	8.9
	10.0
	11.0
Dos capas	14.4
	20.0

4.2. Resultados de la caracterización óptica.

4.2.1 Caracterización UV-VIS.

El colorante usado en las celdas fue el cis-bis (isotiocianato)-bis (2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato) rutenio (II) bistetrabutil amonio más conocido como el colorante N719.

La Figura 24 contiene el espectro de absorción de este colorante, se observa dos picos de absorción en el visible en 530 nm y en 380 nm y un pico de absorción en la región ultravioleta en 310 nm. El pico en el medio de la región visible que coincide con el pico de la intensidad espectral de la radiación solar hace posible usar este colorante como elemento para la absorción de la luz en la celda sensibilizada. Pero comparte la limitación de las celdas basadas en silicio pues absorben solo una porción de la región visible y no en la mayor parte de esta.

En la región visible la aparición de los picos de absorción puede ser explicado por la absorción de fotones del complejo metálico de rutenio (transferencia de carga del metal hacia el ligando) mientras que en la región ultravioleta se puede explicar por transiciones electrónicas de ligando a ligando [22].

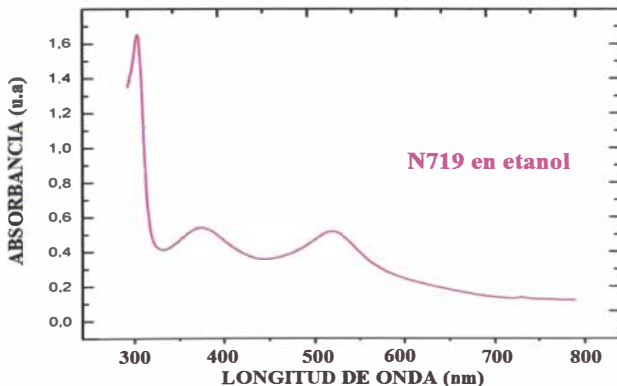


Figura 24. Espectro de absorción del colorante N719, se observan sus picos de absorción en la región ultravioleta y en la región visible.

4.2.2 Caracterización infrarroja FTIR.

En la Figura 25 se observa el espectro de absorción en la región infrarroja del recubrimiento de dióxido de titanio antes y después del proceso de sensibilización obtenido por la técnica de reflectancia. En la gráfica correspondiente al recubrimiento sin sensibilizar se observan los picos correspondientes a las vibraciones Ti-O ($\sim 900\text{ cm}^{-1}$) que se espera deben estar unidos a la superficie del semiconductor. La curva del recubrimiento sensibilizado muestra la presencia de este colorante, se observa las vibraciones atribuidas a los grupos carboxilato ($\sim 1370\text{ cm}^{-1}$, 1610 cm^{-1}), tiocianato ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) y TBA ($\sim 1470\text{ cm}^{-1}$) que forman parte de la estructura molecular del colorante [23].

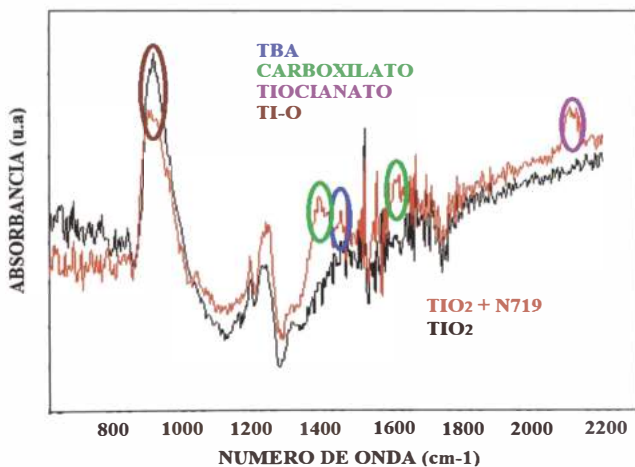


Figura 25. Espectro de absorción FTIR del recubrimiento de TiO_2 sin sensibilizar y sensibilizado.

4.3. Resultados de la caracterización fotoelectroquímica.

4.3.1 Caracterización de la Eficiencia de conversión Fotón incidente-Corriente generada (IPCE).

La Figura 26 muestra los resultados de IPCE para los recubrimientos de una y dos capas de espesor, mostrándose que los procesos de conversión máximos ocurren a una longitud de onda de 530 nm, lo cual concuerda con el máximo de absorción del colorante sensibilizador, tal como se ha visto en la sección 4.2.1.

Por otro lado el máximo valor de conversión en ambos casos analizados es casi el mismo, solo se puede observar un incremento de la muestra constituida por dos capas de espesor en relación a la muestra conformada solo por una en el rango cercano al ultravioleta. Estos resultados no van en concordancia con la literatura, donde se reporta que para espesores de la película semiconductor entre 10 y 20 μm , se encuentra un incremento constante en el valor de IPCE. En este caso esta discordancia puede deberse a los defectos superficiales (fracturas) que se presentan en los recubrimientos obtenidos en este trabajo.

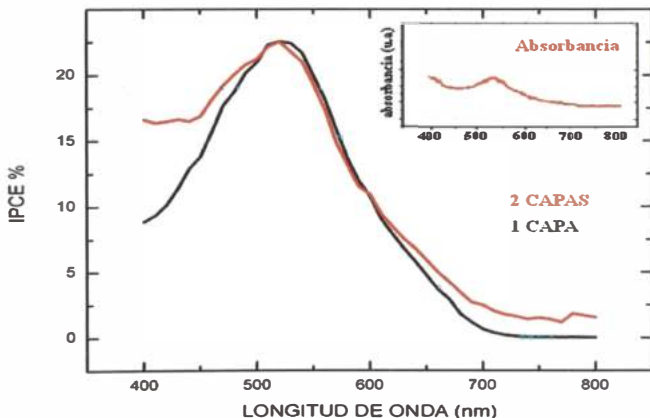


Figura 26. Curva IPCE de los recubrimientos sensibilizados de una y dos capas de TiO_2 .

4.3.2 Caracterización corriente vs voltaje.

La Figura 27 muestra la intensidad espectral de la lámpara dicroica usada como fuente de iluminación para la caracterización I-V de las celdas medido con una esfera integradora, comparado con el espectro solar estándar AM1.5. De la figura se puede ver que el espectro de la lámpara dicroica presenta un corrimiento hacia longitudes de onda correspondientes al rango infrarrojo con respecto al espectro solar estándar habiendo poca intensidad de luz para las regiones violeta y azul, lo cual hace difícil hacer estimaciones cuantitativas del comportamiento de la celda solar. Sin embargo esta fuente de iluminación puede reportarnos resultados cualitativos útiles para las celdas.

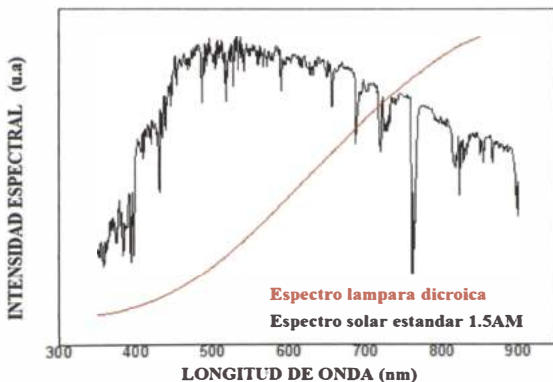


Figura 27. Intensidad espectral de la lámpara dicroica comparado con la intensidad espectral solar estándar AM1.5.

4.3.2.1. Influencia de la intensidad de iluminación incidente sobre la celda en el rendimiento de la celda.

Se estudió la variación de la eficiencia de las celdas con respecto a la intensidad de iluminación que recibe utilizando distintas intensidades de iluminación, esto se consiguió modificando la distancia de la celda solar a la fuente (un aumento en la distancia para disminuir el flujo o una disminución de la distancia para aumentarlo).

Una mejor respuesta se consiguió como se aprecia en la Figura 30 con la intensidad estándar de 1000 W/m^2 .

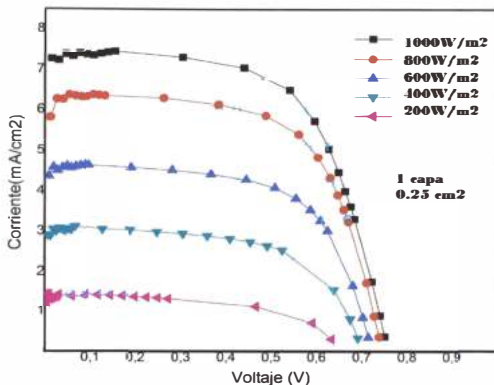


Figura 28. Variación de la eficiencia de una celda con respecto a la intensidad de la fuente luminica. El área de la celda fue de 0.25 cm^2 .

4.3.2.2. Influencia del espesor del electrodo en el rendimiento de la celda solar.

Se estudió el efecto del rendimiento de las celdas con respecto al espesor del recubrimiento de TiO_2 , encontrándose que el uso de una segunda capa resulta en una disminución del rendimiento de las celdas, este resultado puede estar fuertemente ligado a la presencia de las pequeñas micro-fracturas en el recubrimiento. Además también se sabe que un aumento de espesor puede desarrollar disminución de eficiencia de la celda debido al incremento de los procesos de recombinación de la carga (Figura 29).

El espesor del recubrimiento es un parámetro esencial, la eficiencia de la celda varia cambiando el espesor de la celda, sin embargo es difícil de lograr esto por el método doctor blading. El espesor variable fue la principal fuente de variación de resultados de eficiencia y baja reproducibilidad en la fabricación de las celdas solares en este trabajo.

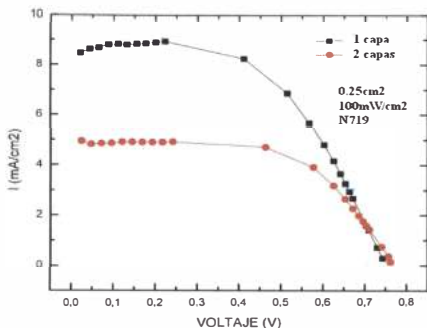


Figura 29. Variación de la eficiencia con respecto al espesor del electrodo.

4.3.2.3. Influencia del área del electrodo en el rendimiento de la celda solar.

Se obtuvieron las curvas características I-V de las celdas de una capa de espesor con recubrimientos cubriendo distintas áreas. Las condiciones de iluminación fueron las mismas con $1000 \text{ W}/\text{m}^2$. Se encontró el máximo valor de eficiencia para un área de 0.25 cm^2 , áreas mayores mostraron un decaimiento progresivo de los valores de eficiencia. Este efecto está asociado a la mayor resistencia que presenta el sistema al paso de corriente a través de él.

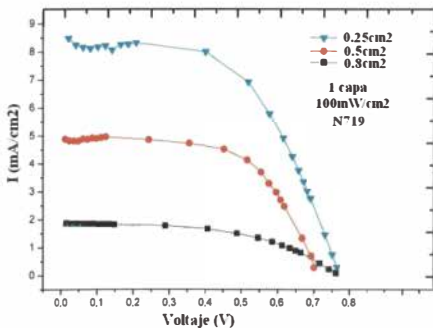


Figura 30. Variación de la eficiencia con respecto al área de la celda solar.

4.3.2.4 Mediciones de reproducibilidad de fabricación de las celdas.

Con los parámetros obtenidos se hicieron repetidas mediciones para observar la reproducibilidad de la fabricación de estas celdas. Se encontró un rango medio de valores para la curva I-V, producido principalmente por variaciones en el espesor de los recubrimientos que no se pueden fijar con precisión por el método doctor blading.

Otros posibles factores que intervienen en la baja reproducibilidad es el error en la medición del área del electrodo, debido a su pequeño valor menor a 1 cm^2 que se determina manualmente, también ligeras variaciones en la concentración del colorante o en la preparación de la mezcla para el electrodo, el tiempo de sensibilización, es decir una poca estandarización del proceso de construcción de la celda resultan en una baja reproducibilidad en su obtención. La Figura 31 muestra las medidas obtenidas para cinco celdas solares constituidas por una sola capa y de un área de 0.25 cm^2 , la irradiancia para todas fue de 1000 W/m^2 . Los valores de corriente de cortocircuito oscilan entre 6.5 mA/cm^2 , mientras que los valores de voltaje de circuito abierto están entre $0.72 - 0.76 \text{ V}$.

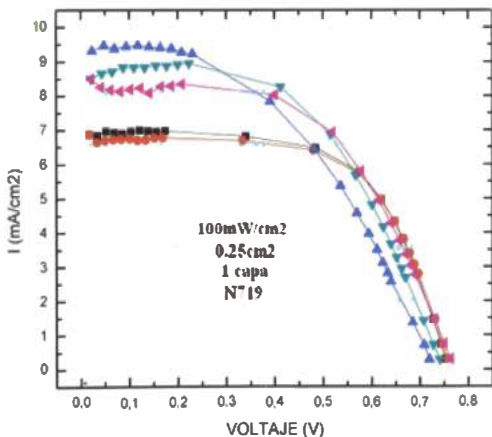


Figura 31. Medidas de reproducibilidad de la celda solar sensibilizada con los parámetros encontrados.

4.3.2.5 Determinación de la eficiencia de la celda solar sensibilizada.

Estas medidas fueron realizadas con un simulador solar como se indica en la sección 3.2.3.2. La Figura 32 muestra las graficas que se obtuvieron para una celda constituida por una sola capa de espesor donde se obtuvo una eficiencia de 2.10 %, mientras que para una celda conformada por dos capas se obtuvo un valor de eficiencia de 1.26 %.

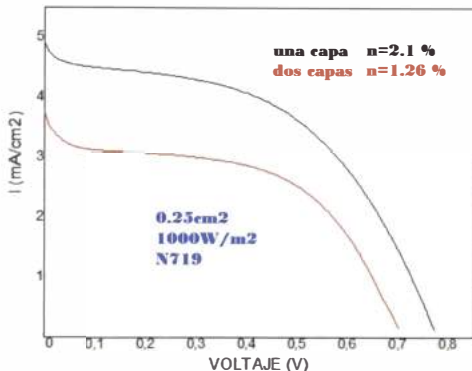


Figura 32. Determinación de la eficiencia de las celdas usando simulador un solar.

Las mediciones hechas fueron realizadas con celdas abiertas (sin sellar), observándose gradual disminución de los valores medidos de corriente y voltaje al paso de pocas horas, ocurre evaporación del electrolito en solo un día en estas condiciones sin sellado. Algunas celdas no presentaron respuesta fotovoltaica durante las mediciones.

4.3.2.6. Evaluación de la celda solar sensibilizada con luz natural del sol.

Se evaluó el funcionamiento de la celda preparada utilizando como fuente de iluminación a la radiación solar en día soleado, la Figura 33 muestra la curva I-V de celda solar sensibilizada con el colorante N719 de una sola capa de espesor con un área de 0.25 cm^2 evaluada con la luz natural del sol al mediodía del 24 de Noviembre de 2011 a las afueras de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Ingeniería, la radiación solar promedio fue de 700 W/m^2 , medida con un radiómetro. La radiación fue casi constante

con variaciones producidas por el paso de nubes durante el tiempo de las mediciones. Se tomó como promedio la irradiancia medida para el cálculo de la curva I-V. Como se vió anteriormente el rendimiento de las celdas depende de la cantidad de luz presente durante su evaluación, de la curva obtenida se ve que con esta intensidad de radiación se obtiene un valor de corriente y eficiencia comparable al obtenido en el laboratorio con

1000 W/m^2 , este caso la radiación de 700 W/m^2 no es la radiación estándar de 1000 W/m^2 por lo que es de esperarse un mejor desempeño y/o eficiencia para esa intensidad estándar.

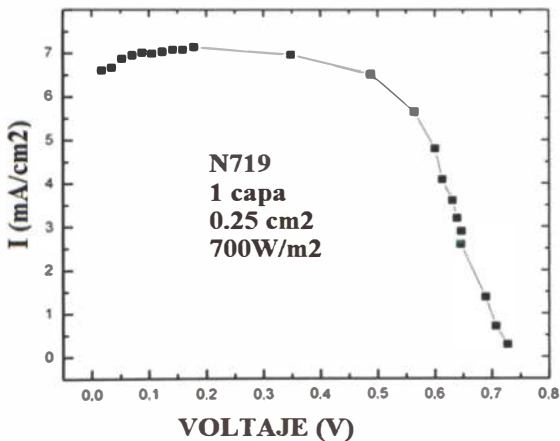


Figura 33. Curva I-V de la celda solar obtenida con iluminación natural del sol.

5. CONCLUSIONES

Se fabricaron celdas solares sensibilizadas con colorante N719 con electrodo a base de dióxido de titanio comercial P25 y etanol solamente, que arrojaron eficiencias de 2 % para una capa de espesor de electrodo.

De acuerdo a los resultados se observa la dependencia del rendimiento de las celdas por parámetros como el área de los electrodos, encontrándose que una disminución del área de los recubrimientos incrementa su eficiencia, se trabajaron con áreas de 1.0, 0.5 y 0.25 cm² encontrándose la mejor fotorespuesta con celdas de 0.25cm². El rendimiento de las celdas también depende del espesor del electrodo de titanio, encontrándose que recubrimientos gruesos de más de 20 μm tienen menor eficiencia comparados con recubrimientos de una sola capa de espesor (entre 7 μm y 11 μm). La intensidad de la radiación incidente sobre la celda también influye en el rendimiento de la celda sensibilizada habiendo un incremento en la eficiencia a medida que se incrementa la intensidad lumínica en el rango de entre 200 a 1000 W/m².

Influyen en la reproducibilidad de las celdas parámetros como la estandarización del proceso de preparación de la pasta semiconductor, la sensibilización y el armado de la celda. Las curvas I-V también mostraron que las celdas preparadas en este trabajo no muestran una buena reproducibilidad, muy probablemente debido a variaciones en el espesor y homogeneidad del recubrimiento que es difícil de lograr con el método empleado para su obtención.

5.1 Sugerencias para futuros trabajos.

El proceso de obtención de recubrimientos se puede mejorar si se optimiza el proceso de depósito del recubrimiento semiconductor empleando un sistema de Screen Printing que garantice un espesor constante y homogéneo para el electrodo. La implementación del sistema para determinar las curvas corriente – voltaje otorgaría mejores resultados con el uso de una lámpara de xenón en lugar de una lámpara de tungsteno, teniendo en cuenta que este espectro no iguala al espectro solar pero puede ser usado para hacer mejores estimaciones de la eficiencia de la celda.

Futuros trabajos deben centrarse en el estudio y optimización en el laboratorio de cada parámetro de la celda, se recomienda estudiar la aplicación de distintos materiales como electrodos para las celdas sensibilizadas dadas las ventajas de simplicidad, bajo costo, bajas

temperaturas y tiempos cortos de fabricación. Es recomendable para futuros trabajos también en celdas de dióxido de titanio comercial mejorar el preparado de la pasta del semiconductor con el uso de aditivos o también el prensado de la celda.

La investigación en celdas solares es interdisciplinaria y debe involucrar la participación de químicos, físicos e ingenieros físicos para el estudio de las propiedades físicas y químicas del colorante, el electrolito, el semiconductor, sus interacciones fotoelectroquímicas, el estudio de las interfaces y los modelos computacionales para hacer simulaciones y mejorar la preparación para un mejor desarrollo de las investigaciones en este campo. Para eso es importante entender muy bien cuál es el mecanismo de funcionamiento de estas celdas.

La investigación en celdas sensibilizadas se ha iniciado con el uso de sustratos de vidrio pero se debe empezar también ha investigar en sustratos alternos como son los sustratos plásticos flexibles, implicando el estudio de sus propiedades físicas y químicas.

Como se describió previamente, las celdas solares sensibilizadas con colorante son un tipo de celdas que se pueden desarrollar a bajo costo en el país para el aprovechamiento de la energía solar pues su proceso de producción no requiere de costosos equipos ni condiciones muy controladas y también su manufactura es sencilla y tiene buena eficiencia en relación a la simplicidad de su elaboración y costo.

Las celdas solares desarrolladas en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la UNI impulsarán las investigaciones en el Perú en el campo de las energías renovables.

6. REFERENCIAS

- [1] K. Aleklett; "The Peak of the Oil Age" *Energy Policy*, (2010) 38 (3) 1398-1414.
- [2] M. Grätzel; "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency" *Science*, (2011) 334 (6056) 629-634.
- [3] M.Horn; "Los retos energéticos del Perú" *Perú económico*, (2006) XXIX (11) 10-11.
- [4] M.Horn; "Energía solar para el desarrollo de regiones rurales andinas alejadas" XVIII Simposio Peruano de Energía Solar Lima 14 –18.11.011.
- [5] K.We; "Commercialization Potential of the Dye sensitized Mesoscopic Solar Cells" 2008, Master Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA.
- [6] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta; "Thin-Film Solar Cells: An Overview" *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2004) 12, 69–92.
- [7] Brian O'Regan & Michael Grätzel; "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature* (1991) 353, 737 – 740.
- [8] M. Grätzel; "Dye sensitized solar cells" *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (2003) 4, 145–153.
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell. Revisado en Febrero 2012.
- [10] J.Halme; "Dye sensitized Nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary test" 2002, Master Thesis, Helsinki University of Technology, Finland.
- [11] <http://www.mase.nagasaki-u.ac.jp/search/energy.html>

- [12] H. Alarcón, "Celdas solares basadas en películas de dióxido de titanio sensibilizado y modificado con óxido de aluminio" 2005, Tesis de Maestría; Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.
- [13] V. Ramamurthy, "Semiconductor photochemistry and photophysics" 2003 Marcel Dekker, Inc.
- [14] Q. Zhang; "Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells", Nano Today (2011) 6, 91-109.
- [15] J. Kawakita; "Trends of Research and Development of Dye-Sensitized Solar Cells" Quarterly Review (2010) 35, 70-81.
- [16] <http://www.solaronix.com/technology/guide/>. Revisado en Febrero 2012.
- [17] A. Hagfeldt, M. Grätzel, "Molecular Photovoltaics", Account of Chemical Researches. (2000) 33, 269-277.
- [18] V. Anh; "Degradation of the solar cell dye sensitizer N719 Preliminary building of dye-sensitized solar cell" 2006, Master Thesis; Roskilde University, Dinamarca.
- [19] M. Gomez; " Photoelectrochemical and physical properties of sputter deposited Titanium oxide electrodes" 2001, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.
- [20] U. Diebold; "The surface science of titanium dioxide" Surface Science Reports (2003) 48 53-229.
- [21] <http://www.chemistry-blog.com/2011/07/25/build-your-own-dye-sensitized-solar-cell/>
- [22] S. Woo; "Electric field-induced Charge transfer of $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ru}(\text{dcbpyH})_2(\text{NCS})_2]$ on gold, Silver, and Cooper electrode surfaces investigated by means of surface-enhanced Raman Scattering", Bull Korean Chem.Soc (2007)28(8) 1405- 1409.
- [23] K. Kuribayashi; "N719 dye adsorption on anatase TiO_2 surfaces investigation by infrared absorption spectroscopy" The Electrochemistry Society Transactions (2007) 6(13) 15-19.