

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

CELDA GRÄTZEL DE TiO_2 SENSIBILIZADAS CON EL COLORANTE NATURAL AYRAMPO (*Opuntia Soehrensii*), USANDO GRAFITO COMO CONTRAELECTRODO.

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADOPOR:

RUSSELL NAZARIO TICSE

ASESORA:

Dra. MARÍA ESTHER QUINTANA CÁCEDA

LIMA – PERÚ
2016

DEDICATORIA

A Dios por darme la vida y tener a una hermosa familia

A mis padres Moisés Nazario, Aydee Ticse, Gelasio Ticse

A S. Rosario

A mis hermanos Evelyn y Elvis

A toda mi familia

A las provincias Bolognesi y Oyón

Espejito del cielo

AGRADECIMIENTO

Agradezco a **Dios** por cada día de vida y por la oportunidad de llegar hasta este momento y por concluir esta etapa en mi vida.

Un agradecimiento de manera muy especial a la Dra. María Quintana Cáceda por toda la confianza y paciencia que ha depositado en mí persona, por compartir sus conocimientos y por las facilidades en el laboratorio de Películas Delgadas y de guiar paso a paso el avance y culminación del trabajo.

Al Dr. Walter Estrada López por conferir facilidades para el grupo de investigación.

A las personas que buscan un desarrollo científico en el país (CONCYTEC), gracias por brindar esta oportunidad para realizar investigación de modo que la ciencia tenga una contribución en el progreso y desarrollo de nuestro país, ya que la única manera que progrese el país es con trabajo y estudio.

De igual manera un agradecimiento a la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias por la oportunidad y facilidades brindadas todo este tiempo. También agradezco a los Profesores Flavio Sousa y Ana Champi, también a sus alumnos por brindarme la oportunidad de realizar las caracterizaciones en los laboratorios de Universidad Federal ABC

Al profesor Hugo Alarcón por realizar las medidas de FITR en las instalaciones del laboratorio de química de la Facultad de Ciencia

Por último a mi alma mater la Universidad Nacional de Ingeniería gracias.

PRÓLOGO

La investigación presentada en esta tesis fue desarrollada en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima-Perú bajo la supervisión de la Dra. María Quintana, y parte de las caracterizaciones en la Universidad Federal ABC (Sao Paulo - Brasil) bajo la supervisión del Dr. Flavio Sousa y la Dra. Ana Champi durante el periodo 2014- 2016.

El objetivo del trabajo de investigación es la aplicación de un colorante natural en celdas Grätzel, teniendo al Ayrampo (*Opuntia soehrensii*) como sensibilizador. Se sabe que el elemento más costoso de una celda sensibilizada es el colorante metal-orgánico, colorante que se sintetiza en laboratorios, por eso se ha trabajado con elementos más económicos de tal manera de realizar una fabricación a gran escala los módulos solares. En el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, se desarrolla la investigación sobre las aplicaciones de los nanomateriales, en la conversión de energía solar en energía eléctrica. Por ello se investiga y busca de nuevas fuentes de energía renovable, alternativas a las fuentes convencionales que transforman la energía solar en energía eléctrica, usando una energía renovable y limpia, además de tener un menor costo en comparación con las celdas solares convencionales (primera y segunda generación de celdas solares).

El principal enfoque de la tesis es el estudio de nuevos materiales que pueden ser utilizados en la celda Grätzel de tal manera que sean más económicos que los materiales usados convencionalmente, estos materiales son: un colorante natural de origen peruano llamado Ayrampo (*Opuntia soehrensii*) como sensibilizador que reemplace a los colorantes sintetizados en laboratorio, y la utilización del Grafeno como contraelectrodo de modo que reemplace al Platino utilizado con tal fin, la otra intención es encontrar las condiciones óptimas para que estos nuevos materiales tengan un mejor desempeño en la eficiencia de la celda, al momento de convertir la energía solar en energía eléctrica, y de esta forma contribuir a la investigación sobre nuevas fuentes de energía a nivel mundial. Este trabajo de investigación consta de siete partes: introducción, fundamento teórico, parte experimental, resultados y caracterizaciones de las celdas con diversos equipos, discusiones, conclusiones y la referencia bibliográfica.

RESUMEN

En busca de nuevos colorantes que hagan factible la fabricación en gran escala de las celdas solares sensibilizadas con colorantes, se buscan materiales que sean más económicos en comparación con los materiales convencionales que son producidos solo en laboratorios. Como se sabe, una aplicación de la nanotecnología es la conversión de energía solar en energía eléctrica por medio de la tecnología fotovoltaica, ya que se utilizan nanomateriales y/o películas con espesores nanométricos para la fabricación de celdas solares sensibilizadas con colorante, por otro lado se propone el uso de colorantes naturales como sensibilizador dentro de la celda Grätzel de TiO_2 . Estas celdas están conformadas por capas superpuestas, cada una tiene una función determinante y específica, siendo el colorante el encargado de absorber los fotones y convertirlos en electrones, teniendo una gran importancia en el voltaje de circuito abierto y en la eficiencia de la celda. El semiconductor (TiO_2) es una capa nanoporosa sintetizada sobre un *sustrato conductor* FTO, cuyo espesor está en la escala micrométrica (μm), luego este semiconductor se sensibiliza con el colorante, para ello el semiconductor es impregnado por el colorante natural (Ayrampo). El contraelectrodo es una capa de grafito sobre el FTO, el electrodo se hará cortocircuito con el *contraelectrodo*, entre ambos se colocará el electrolito. Los electrodos de TiO_2 preparados por el método de doctor blade luego fueron sinterizados, su espesor fue caracterizado por perfilometría para determinar su espesor, para después ser sensibilizados con el Ayrampo. Estas películas pigmentadas fueron caracterizadas por FTIR, para encontrar los tipos de enlaces presentes. Las celdas se caracterizaron con su curva Corriente versus Voltaje para determinar: FF , I_{SC} , V_{OC} , V_{PMM} , I_{PMM} , y la eficiencia de la celda solar. También se realizó la caracterización de impedancia de la celda para observar su comportamiento interno. El principio de funcionamiento de la celda está dado por el efecto fotovoltaico, cuando la radiación solar cae sobre la celda, el fotón choca con la molécula de colorante, esto le da energía suficiente para excitarlo y hacer que el electrón pueda escapar de la molécula del colorante y pasar al semiconductor TiO_2 , cuando esto ocurre, se crea un flujo de electrones (e^-). Entonces el electrolito líquido yoduro/Triyoduro (I^- / I_3^-) regenera al colorante con uno de sus propios electrones, los electrones viajan y crean un circuito eléctrico. La curva I-V muestra que la celda solar tiene un máximo de eficiencia en 0.75%.

ABSTRACT

For new dyes that make feasible the manufacture in large-scale solar cells sensitized with dyes, materials that are more economical compared to conventional materials which are produced only in laboratories seek. As an application of nanotechnology is known is convection solar energy into electrical energy using photovoltaic technology, as nanomaterials and / or films with thicknesses in the nanometer scale are used, but looking for new dyes, this paper research using own natural dyes of our country, this paper aims was studied to ayrampo (*Opuntia soehrensii*) dye only known for its culinary and medicinal use for its antioxidant properties, but now will use as a sensitizer in of the Grätzel cell (TiO_2), these cells are made up of superimposed layers, each has a decisive and specific function, being the dye responsible for absorbing photons and convert them into electrons, having a great importance in the open circuit voltage and the cell efficiency. The semiconductor (TiO_2) is a nanoporous layer synthesized on a conductive FTO substrate, whose thickness is in the micrometer scale (μm), then this semiconductor sensitized with the dye, for which the semiconductor is impregnated by the natural dye (ayrampo). The counter electrode is a graphite layer on the FTO electrode join the counterelectrode by fasteners and between the electrolyte is placed. electrodes TiO_2 prepared by the doctor blade method were then sintered, its thickness was characterized by profilometry to determine its thickness, and then be sensitized with ayrampo. These pigmented films were characterized by FTIR, to find the types of bonds present. The cells were characterized with its current versus voltage curve to determine: FF , I_{SC} , V_{OC} , V_{PMM} , I_{PMM} , and efficiency of the solar cell. the characterization of the cell impedance to observe their internal behavior was also performed. The principle of operation of the cell is given by the photovoltaic effect, when solar radiation falls on the cell, the photon strikes the dye molecule, this gives you enough to excite energy and make the electron can escape the molecule dye and move to the semiconductor TiO_2 , when this occurs, a flow of electrons (e^-) is created. Then the liquid electrolyte iodide / Tri-Iodide (I^- / I_3^-) regenerates the dye with one of their own electrons, electrons travel and create an electrical circuit. I-V curve shows that the solar cell has maximum efficiency at 0.75%.

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{redox}	: Energía del par redox
$F(E)$: Distribución de Fermi Dirac
$h\nu$: Iluminación de luz (fotones)
h	: Constante de Planck
η	: Eficiencia de absorción.
η	: Eficiencia de inyección
η	: Eficiencia de colección
I_{sc}	: Corriente de corto circuito.
FF	: Factor de Forma.
F	: Constante de Faraday
J_{sc}	: Corriente de corto circuito sobre área.
Ox	: Oxidación
P_{max}	: Potencia máxima
P_{out}	: Potencia de salida
Red	: Reducción
qe	: Carga elemental
S	: Colorante
S^*	: Colorante excitado
S^+	: Colorante oxidado
V_{oc}	: Voltaje de circuito abierto
U_{redox}	: Potencial redox
U_{red}	: Potencial del estado de reducción
U_{ox}	: Potencial del estado de oxidación
U_{redox}^0	: Potencial redox estándar
ν	: Frecuencia
I^-	: Yoduro
I_3^-	: Triyoduro
e^-	: Electrón
TiO_2	: Dióxido de Titanio
Ru	: Rutenio
ZnO	: Óxido de Zinc

LISTA DE ABREVIATURAS

AM 1.5	: Masa de aire 1.5, del inglés Air Mass 1.5.
DSC	: Celda solar sensibilizada del inglés Dye Sensitized Solar Cell.
FTO	: Óxido de estaño dopado con Flúor, del inglés Fluorine doped Tin Oxide
ITO	: Óxido de Indio Dopado con Estaño del inglés Indium doped Tin Oxide
HOMO	: Orbital molecular ocupado más alto, del inglés highest Occupied Molecular Orbital.
LUMO	: Orbital molecular desocupado más bajo, del inglés Lowest Un occupied Molecular Orbital.
BC	: Banda de conducción
BV	:Banda de valencia
B_g	: Banda Prohibida del inglés Band Gap
FTIR	: Infrarrojo por transformada de Fourier, del inglés Fourier Transform Infra- Red.
IPCE	: Eficiencia de conversión en corriente eléctrica del fotón incidente del inglés, Incident Photon Current Efficiency
EIS	: Espectroscopía de Impedancia Electrónica, del inglés EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy),
UV-VIS	: Ultravioleta Visible.
MPN	: metoxypropionitrilo del inglés methoxypropionitrile
V_{MPP}	: Voltaje en el punto de potencia máxima, del inglés Voltaje in the Maximun Power Point.
I_{MPP}	: Corriente en el Punto de Potencia Máxima, del inglés Current in the Maximun Power Point.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
LISTA DE SÍMBOLOS.....	3
LISTA DE ABREVIATURAS.....	4
ÍNDICE.....	5

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. RESEÑA HISTÓRICA.....	8
1.2. Aplicaciones de los nanomateriales.....	10
1.3. Objetivos de este trabajo.....	11
1.3.1. Objetivo general.....	11
1.3.2. Objetivos específicos.....	11

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	12
2.1. COLORANTES	12
2.1.1. Clasificación de los colorantes en las celdas sensibilizadas.....	12
2.1.2. COLORANTES ORGÁNICOS.....	12
2.1.3. COLORANTES NATURALES.....	13
2.1.3.1. El Ayrampo (<i>Opuntia Soehrensii</i>).....	13
2.1.3.2. Ubicación sistemática taxonomía.....	15
2.1.3.3. Composición física del “Ayrampo”.....	15
2.1.3.4. Composición química del Ayrampo.....	16
2.1.3.5. Zonas de producción.....	16
2.1.4. Colorante: betalainas.....	16
2.2. SEMICONDUCTORES.....	21
2.3. DIÓXIDO DE TITANIO.....	24
2.3.1. Naturaleza de las partículas de TiO_2	24
2.3.2. ELECTRODO DE TRABAJO.....	26
2.4. ELECTROLITO.....	27
2.5. CONTRAELECTRODO.....	30
2.6. CAPAS DE BLOQUEO.....	31
2.7. FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA GRÄTZEL.....	33
2.7.1. Absorción de la luz	36
2.7.2. Separación de cargas.....	39
2.7.3. Transporte de carga.....	40
2.8. MODELO ELECTRÓNICO DE CELDAS SOLARES.....	41
2.8.1. Modelo con un diodo.....	42
2.9. Circuito equivalente de una celda solar sensibilizada con colorante.....	44
2.9.1. Circuito.....	45

CAPÍTULO III

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.1. Preparación del Electrodo de trabajo.....	51
3.2. Preparación del colorante	52
3.3. Preparación de películas del contraelectrodo.....	53
3.4. Preparación del electrolito.....	53
3.5. Preparación de la celda.....	53
3.6. CARACTERIZACIONES.....	54
3.6.1. ESTUDIO ESTRUCTURAL.....	54
3.6.1.1. Perfilometría	54
3.6.2. ESTUDIO ÓPTICO.....	55
3.6.2.1. Espectroscopia ultravioleta y visible (UV/VIS).....	55
3.6.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	56
3.6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA.....	58
3.6.3.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	58
3.6.3.2. Curva I-V.....	62

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS.....	64
4.1. ESTUDIO ESTRUCTURAL.....	64
4.1.1. Perfilometría.....	64
4.2. ESTUDIO ÓPTICO.....	65
4.2.1. Espectroscopia ultravioleta y visible (UV/VIS).....	65
4.2.2. Caracterización infrarroja FTIR.....	65
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA.....	66
4.3.1. Impedancia.....	66
4.3.2. Curva I-V.....	72

CAPITULO V

5. DISCUSIÓN.....	73
-------------------	----

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSIONES.....	77
----------------------	----

CAPÍTULO VII

7. BIBLIOGRAFÍA.....	78
----------------------	----

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se entiende como la síntesis, diseño, manipulación, aplicación y análisis de los nanomateriales, aparatos y sistemas a través del control de la materia en la nanoescala, como se sabe el sufijo nano indica un factor de 10^{-9} , es decir la materia de entre 1 a $100nm$, así como el aprovechamiento de fenómenos y propiedades de la materia a ese nivel. La nanotecnología da origen a materiales, aparatos y sistemas novedosos en sí y en sus propiedades. El nivel nano, permite manipular y trabajar estructuras moleculares y sus átomos.

La contaminación en estos tiempos ha alterado el balance natural de los niveles de CO_2 en la atmósfera. Como sabemos la causa del efecto invernadero es la absorción infrarroja emitida por la superficie terrestre y la permanencia del CO_2 atmosférico. Por esta razón en nuestro planeta se agrava cada día el problema con el medio ambiente. Entonces los retos más grandes que encara los tiempos actuales son el incremento global de la demanda de energía y el control del nivel de emisiones de CO_2 . Por lo tanto, uno de los objetivos de la humanidad es el desarrollo de fuentes de energías alternativas como las energías renovables, buscando la protección del medio ambiente y las fuentes de energía, ya que la escasez del petróleo es más pronunciada cada día. La naturaleza es fuente de las energías renovables, siendo virtualmente inagotables, no solo porque contienen una inmensa cantidad de energía sino porque, además, son capaces de regenerarse por medios naturales. Así como la naturaleza nos brinda diferentes tipos de energía renovable y limpia, también nos brinda una infinidad de recursos que lo podemos aprovechar de alguna manera.

El Perú es un país que cuenta con una gran diversidad de flora y fauna autóctonos, además de una geografía única en el mundo. Una fruta oriunda especie de flora en nuestro país es el *Ayrampo (opuntia soehrensii)*, planta de la familia de las cactáceas, originaria de la región andina del Perú. Su fruto es utilizado como colorante alimenticio y medicina tradicional, ya que en algunos lugares preparan helados o mazamoras, atribuyéndole propiedades medicinales contra: fiebres, males cardíacos, úlceras de estómago.

Entonces aprovechando nuestros recursos naturales y las nuevas tecnologías, como la nanotecnología, se propone usar los colorantes en la aplicación de tecnología

fotovoltaica para tener una alternativa más en la transformación de energía solar en eléctrica.

Entonces dada esta situación, en todo el mundo se está encaminado a la utilización de las energías renovables y en la investigación de los nanomateriales para aprovechar sus propiedades específicas. Un tipo de energía renovable es la energía solar y una forma de aprovechar este tipo de energía, es a través de la tecnología fotovoltaica. Ahora un tipo de celdas fotovoltaicas son las celdas solares sensibilizadas con colorante. Entonces la forma de dar una utilidad en este aspecto al Ayrampo, es como sensibilizador en una celda Grätzel.

1.1. RESEÑA HISTÓRICA

Para muchos la nanotecnología nace, con la idea de utilizar estructuras atómicas construyendo átomos sobre átomos propuesta por el Dr. Richard Feynman en el año de 1952, cuando anticipó conceptos que hoy son realidad en las actividades nanotecnológicas.[1] Richard Feynman en 1959, quien menciona la célebre frase: “*There’s plenty of room at the bottom*” que traducido al español sería: “hay mucho espacio en la parte inferior”, quien pronosticó que, en un futuro se pudieran fabricar y manipular materiales de dimensiones atómicas o moleculares, se dio inicio a una nueva y revolucionaria ciencia.

El nombre Nanotecnología fue atribuido en el año de 1974 por el Prof. *Norio Taniguchi* de la Universidad de Ciencias de Tokio, en un artículo publicado: “Nanotecnología consiste en el procedimiento de separación, consolidación y deformación de materiales átomo por átomo o molécula por molécula”. [1] Considerado el padre de la nanotecnología el primer doctor en el área, el ingeniero estadounidense Eric Drexler, autor de los motores de la creación: la próxima era de la nanotecnología (Mills de la creación: el advenimiento de la era de la nanotecnología), 1986 [2]

Si bien es cierto la nanotecnología es nueva, los nanomateriales no lo son, están presentes en la vida desde sus inicios, para dar algunos ejemplos, en un molusco llamado oreja de mar (*Haliotis*) constituyen conchas muy fuertes, cuya superficie interior es iridiscente, mediante la organización del carbonato de calcio en forma de unidades nanoestructuradas, unidades entre sí por un pegamento hecho de una mezcla de carbohidratos y proteína. [3]

Veamos el uso de la nanomateria por el hombre a través del tiempo. El uso más antiguo de los coloides (nanopartículas en suspensión), se reporta hace 17000 años en pinturas rupestres de *Lascaux* en Francia, al usar pigmentos basados en óxido de hierro, carbón y arcilla, molidos finamente y separados luego por sedimentación para ser dispersados en agua utilizando aceites naturales. Es interesante resaltar el uso decorativo de una tecnología muy relacionado a los actuales métodos de pintado cerámico. [4] Se sabe que en siglo IV (a.C.) los vidrieros romanos fabricaron cristales que contenían metales nanométricos, los cuales provocaban un cambio de coloración al hacer pasar un haz de luz por el material. [3] En el museo Británico de Londres se puede ver un utensilio, llamado la copa de licurgo, la copa que representa la muerte del Rey Licurgo (siglo IV d.C.), está hecha de vidrio de sosa-cal-sílica, que contiene nanopartículas de oro y plata. [5] También la gran variedad de bellos colores de las vidrieras de las catedrales medievales se deben a la presencia de nanopartículas metálicas en el vidrio. El químico irlandés Robert Boyle reconoció la potencial importancia de las partículas en su *Sceptical Chymist*, publicado en 1661, donde critica la creencia de Aristóteles de creer que la materia está compuesta por cuatro elementos: agua, fuego, aire y tierra. En su lugar sugiere que la materia está formada por pequeñas partículas que denomino corpúsculos.

La fotografía, tecnología desarrollada en los siglos XVIII y XIX, basada en la producción de nanopartículas de plata sensibles a la luz. La película fotográfica está formada por una emulsión, suspensión coloidal de bromuro de plata en gelatina que forma la capa sensible a la luz. La luz descompone los haluros de plata, produciendo nanopartículas de plata, que son los pixeles de la imagen. [3]

En 1857 Michael Faraday, publicó un artículo en la revista "*Philosophical Transactions of the Royal Society*" en el que trató de explicar cómo las nanopartículas influyen sobre el color de los mosaicos de las iglesias, pero fue Gustav Mie el primero en poder explicar cómo el color de los vidrios depende del tamaño y del tipo del metal. [3]

Otro visionario Ralph Landauer físico teórico que trabajaba para IBM en 1957, tuvo la idea sobre la electrónica a escala nanométrica y comprendió la importancia que los efectos mecánicos-cuánticos que alcanzarían en tales dispositivos. [3]

Al inicio de los años 60 empieza a utilizarse al TiO_2 como material nanoestructurado para conversión de energía solar en fotoelectroquímica y luego

dentro del área medioambiental como fotocatalizador, lo que hasta el momento se mantiene como gran fuente de investigación.

Luego de estos hechos históricos se produjo el descubrimiento de nuevos materiales en la escala nanométrica, acompañado de una tecnología más moderna que pudiera manipular los nanomateriales y desarrollar la nanotecnología dando diversas aplicaciones en muchos de los campos.

Entre los descubrimientos más resaltantes se dan en 1991, Sumio Iijima descubre los Buckminster fullerenos tubulares o nanotubos de carbono. Y el 2001, investigadores de IBM desarrollan un método para crecer nanotubos. [1]

Un material con gran interés por la comunidad científica es el grafeno como se recordara, el grafeno fue descubierto el 2004 por: Andréy Gleim, Konstantín Novosiólov y sus colaboradores colocaron, en la Universidad de Manchester, una cinta adhesiva sobre una muestra de grafito y la removieron consecutivamente hasta aislar una sola capa de átomos de carbono, poniendo fin a las predicciones de Pierls y Landau de que este material no podría aislarse sin que las vibraciones del material a temperatura ambiente lo destruyeran. Por este logro obtuvieron el premio Nobel de Física del 2010. Pero tampoco este material es tan nuevo ya que en realidad se conoce y se ha descrito hacía más de medio siglo atrás. El enlace químico y su estructura se describieron durante la década de los 30, siendo Philip Russell Wallace quien calculó por primera vez (en 1949) la estructura electrónica de bandas del grafito. [7] La palabra grafeno se adoptó oficialmente en 1994, después de haber sido designada de manera indistinta “monocapa de grafito”.

1.2. Aplicaciones de los nanomateriales

La aplicación de las nanomateriales no tiene límite, ya que cada día se realizan nuevas investigaciones sobre que aplicación se le pueda dar en diferentes campos, pero para dar una idea la tecnología que nos rodea hoy en día, son aplicaciones de la nanotecnología, desde los aparatos electrónicos con los microchips, así como el recubrimiento de los materiales con películas delgadas, la pantalla táctil, las cámaras de video, la ropa antibacteriana, celdas solares, ventanas inteligentes, sensores, nanopartículas en el concreto, etc.

Muchos de los campos tienen una aplicación de la nanotecnología, pero nuestro interés es la aplicación en la energía.[8] Teniendo a las Celdas solares

sensibilizadas con colorante utilizando nanopartículas semiconductoras como el TiO_2 o ZnO , entre otros nanomateriales, como una gran aplicación para la transformación de energía.

1.3. Objetivos de este trabajo

El presente trabajo de investigación tiene como objetivos.

1.3.1. Objetivo general

- Aplicación de un colorante natural en celdas Grätzel, teniendo al Ayrampo (*opuntia soehrensii*) como sensibilizador.

1.3.2. Objetivos específicos

- Establecer un protocolo para el proceso de extracción de un colorante natural, para la posterior sensibilización del TiO_2 , de manera que sean las condiciones óptimas para el rendimiento dentro de la celda.
- Estudios de caracterización de las celdas sensibilizadas con colorante natural.
- Estudios de la eficiencia en celdas sensibilizadas con colorante natural y un contraelectrodo económico como el grafito.

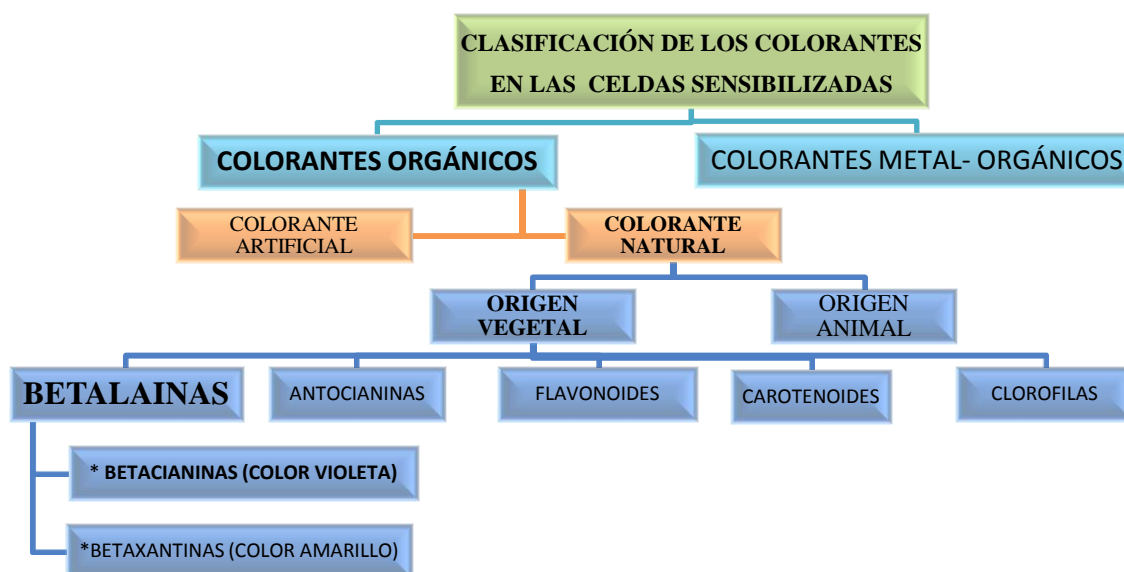
CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. COLORANTES

El colorante se adhiere sobre la superficie del electrodo de trabajo (semiconductor) recubriéndolo y coloreándolo. Se dice sensibilizador porque es el responsable de la captura los fotones provenientes de la radiación solar en el DSC, debido a la absorción en el rango visible mientras que el semiconductor o electrodo solo captura el rango UV. Los colorantes tienen tipos de moléculas naturales o creadas artificialmente como se muestra en la clasificación de colorante en el uso de celdas Grätzel. Los colorantes procesados en laboratorio se pueden dividir en dos categorías: complejos orgánicos a base de metal y colorantes orgánicos sin metal. Hasta el momento los colorantes con una estructura metal-orgánica, basados en complejos de rutenio son los que mejor performance (mayor a 10%) [9] han logrado hasta el día de hoy.

2.1.1. Clasificación de los colorantes en las celdas sensibilizadas



2.1.2. COLORANTES ORGÁNICOS

Como se sabe existen dos grandes grupos de colorantes que se dan uso en las celdas Grätzel, los colorantes Metal-Orgánicos y los colorantes orgánicos, de los artículos y publicaciones se puede apreciar que los colorantes del grupo metal-orgánico son de mejor rendimiento, generalmente el metal presente en estos

tipos de colorantes es el Rutenio (Ru), pero este es un metal escaso y caro. Los colorantes de rutenio más destacados hasta la fecha son N719 y N3, colorante Negro, K19 y K77. Siendo el N3 el colorante pionero reportado en 1993 por Nazeeruddin [10].

Cuando la producción en masa de los DSC se vuelva factible, los colorantes de complejos de Ru no serán los preferidos. Por lo tanto, se hicieron grandes esfuerzos para sintetizar colorantes orgánicos para DSC [11]. Desde el año de 2000, el interés por los tintes orgánicos se ha incrementado de manera constante produciendo eficiencias récord de 4% a 9 %, con colorantes totalmente orgánicos. El reciente avance en el diseño molecular de los colorantes orgánicos ha sido revisado a fondo, donde las principales ventajas de los colorantes orgánicos son las rutas sintéticas cortas, establecidas para que las modificaciones estructurales de los colorantes sean relativamente fáciles [12]. Los colorantes orgánicos tienen bandas de absorción muy estrechas en comparación con los colorantes metal-orgánicos, tienden a tener la vida de los electrones más corto en comparación con los colorantes convencionales de Ru [11,12]. Las moléculas de colorante generalmente tienen los grupos de ácido carboxilo ($-\text{COOH}$) como unidades de fijación en el proceso de sensibilización al unirse con el metal del semiconductor, se libera o desprende un protón (H^+) en la superficie del óxido, saliendo la molécula de colorante cargada negativamente. [41]

2.1.3. COLORANTES NATURALES

2.1.3.1. El Ayrampo (*Opuntia Soehrensii*)

El Ayrampo (Quechua), es una variedad del genero opuntia muy similar a la tuna pero más pequeña, por eso en algunos lugares se le conoce como tunilla, es perenne, xerófila, propia de zonas cálidas o templadas, de tallos rastreros cuyo tamaño varia de 13 a 20 cm, estos tallos son aplanados y ovoides, con una gran capacidad de almacenar agua, carnosos, suculentos denominados cladiolos o pencas, las hojas con las que cuenta son modificadas y reducidas a fuertes espinas que desempeñan la función de protección contra animales de pastoreo, sus flores son bisexuales homoclamídeas variable. Los frutos son bayas carnosas cuyas semillas recubiertas por un tejido parenquimatoso contiene abundante colorante del grupo de las betalainas (color rojo-violeta). Cuando son maduros

se vuelven de color vinoso o rojizo y son muy jugoso de sabor ligeramente dulce. [13-15] El nombre específico honra al botánico alemán Johannes Söhrens [16]



Figura 1. Fotografía del Ayrampo en Arequipa, lado izquierdo la planta y el lado inferior derecho el fruto. [16]

El desarrollo de estos frutos se da con temperaturas entre 12 a 34°C, con un rango óptimo de 17 a 23°C, son arenosos calcáreos en tierras marginales y poco fértiles, superficiales, pedregosos, caracterizándole una amplia tolerancia edáfica; sin embargo, los suelos altamente arcillosos y húmedos no son convenientes para su cultivo. La familia Cactácea es reconocida en el Perú por presentar 43 géneros y alrededor de 250 especies. [17] En cuanto a la distribución de cactáceas en el país, solo en dos de las 8 regiones naturales existentes en el Perú, ya que no han sido reportadas en la región Janca o cordillera y la región omagua o bosque bajo. Crece desde el nivel del mar hasta 3000 m.s.n.m. teniendo un mejor desarrollo para alturas entre los 1700 a 2500

m.s.n.m. [13-15] Se denomina como suculentas aquellas plantas que almacenan agua en los tallos, en las hojas o en las raíces, ya que necesitan reservas de agua que les permiten vivir en ambientes áridos y cálidos. Estas son además plantas perennes que han evolucionado generando mecanismos de adaptación, que les dan un aspecto morfológico particular y les permiten economizar y concentrar el agua en el tronco y la raíz.

2.1.3.2. Ubicación sistemática taxonomía

Reino	: Vegetal.
División	: Antofitas
Clase	: Dicotiledóneas
Orden	: Opuntia cactáceas
Familia	: Cactáceas
Género	: Opuntia
Especie	: Opuntia soehrensii
Nombre vulgar	: “Ayrampo”, “Ayrampu”, “Airampo”

2.1.3.3. Composición física del Ayrampo

La composición física del Ayrampo (fruto) es como sigue: [12-15]

- Pulpa: es la porción carnosa del fruto y representa el 72.8% del peso total de muestra (pepa más pulpa); cuando los frutos se encuentran maduros, la pulpa es dulce y tiene un sabor ligeramente ácido.
- Pepa: el contenido de pepa en los frutos secos del Ayrampo representa el 27,2% del peso total de muestra (pepa más pulpa) estas pepas se encuentran recubiertas por un tejido parenquimatoso que contiene el colorante en la pepa y esta representa el 3.5 % de la muestra (pepa más pulpa).
- Colorante bruto: se tiene referencia que del fruto seco del Ayrampo (*Opuntia soehrensii*) se puede obtener el colorante en un 23,6% del peso total. muestra seca mientras que para el fruto fresco del Ayrampo, se dice que hay un 1,07% de betanina en el fruto

2.1.3.4. Composición química del Ayrampo

La composición química del fruto del Ayrampo (*Opuntia soehrensii*) es mostrada en el cuadro.

Tabla 1: composición química del fruto del Ayrampo por cada 100 gramos de muestra húmeda. [14]

Composición	Cantidad (g)
Energía	49 Kcal
Agua	70.5
Grasas	1.2
Cenizas	1.5
Proteínas	8.9
Azúcares	5.6
Fibra	12
Vitamina B1	0.0001
Vitamina B2	0.00032
Vitamina C	0.01034

2.1.3.5. Zonas de producción

El Ayrampo es una planta que crece óptimamente en zonas secas, a veces es semiarborescente. Las regiones donde se cumplen estas condiciones son: Ayacucho, Cuzco, Arequipa, Apurímac, Moquegua, es decir el sur del Perú es óptimo para la explotación de este recurso natural por ser una zona seca y tener pisos ecológicos cálidos (ejemplos los valles y riveras de los ríos), además esta planta crece en la sierra del Perú y en los valles interandinos de la cordillera andina en América, pero como su cultivo y aprovechamiento es hasta la actualidad en forma artesanal no se puede delimitar exactamente qué zona de nuestro país tiene la mayor producción, ya que no existen datos estadísticos de esta planta. [12-15]

2.1.4. Colorante: betalainas

Como ya se mencionó el fruto del Ayrampo contiene semillas recubiertas por un tejido parenquimatoso que contiene abundante colorante del grupo de las betalainas. Las plantas que contienen estos pigmentos se limitan a 10 familias del orden Centrospermae, cuyas tonalidades son violáceas y amarillentas, las betalainas son un grupo de pigmentos vegetales que contienen nitrógeno y son

solubles en agua. Una de esas familias que contienen a las betalainas son las cactáceas, la presencia de betalainas en plantas es mutuamente excluyente de la presencia de antocianinas. A la fecha se conocen unas setenta betalainas y todas ellas poseen la misma estructura básica (ácido betalámico). Las betalainas se dividen en dos grupos: las betacianinas, de color violeta, y las betaxantinas, de color amarillo.

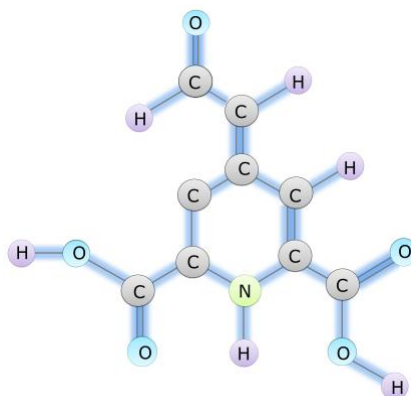


Figura 2. Ácido betalámico

El ácido betalámico, la unidad estructural básica de estos pigmentos, se encuentra condensado con un aminoácido o amina, en las betaxantinas, y conjugado con *ciclo*-dihidroxifenilalanina (*ciclo*-DOPA) en las betacianinas. Esta molécula puede incorporar azúcares y ácidos a través de uno de los dos grupos hidroxilo presentes en el anillo aromático, con lo que origina dos familias de compuestos: los derivados de la betanina (betanidina-5-*O*- β -glucósido) o de la gomfrenina I (betanidina-6-*O*- β -glucósido). [18]

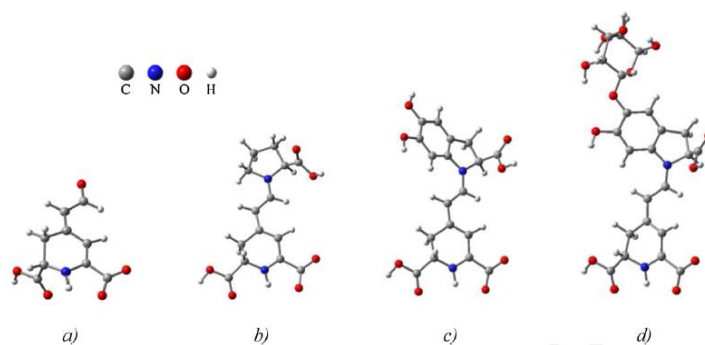


Figura 3. Las estructuras químicas de: ácido betalámico (a), indicaxantina (b), betanidin (c), y betanina (d), [19].

De acuerdo a esta información podemos concluir que, para la betanina, colorante presente en el Ayrampo tiene la forma química seria $C_{24}H_{27}N_2O_{13}$ además que su masa molar es $551,48 \text{ g/mol}$.

El colorante debe contar con las siguientes características:

- **Absorción:**

El colorante debe tener un amplio espectro de absorción, de preferencia hasta abarcar todo el rango visible, con el fin de absorber la mayor cantidad de fotones incidentes como sea posible. Es decir, el colorante debe absorber longitudes de onda mayores de 700 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 lo que permitirá el uso de películas delgadas de semiconductores y mantener un alto grado de fotones absorbidos.

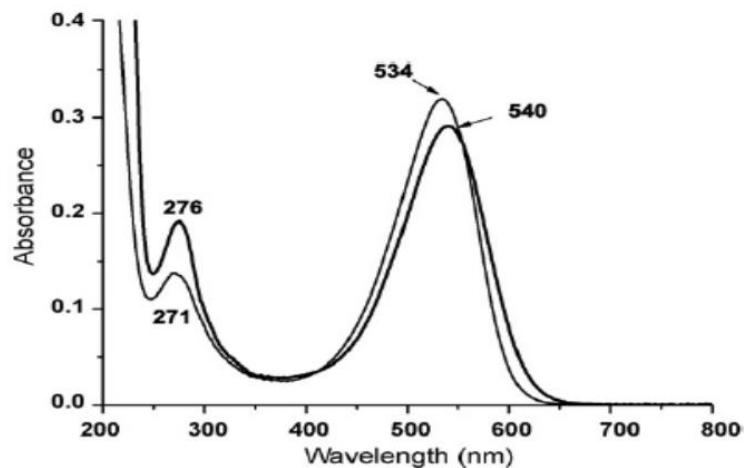


Figura 4. Espectro de absorción del extracto de remolacha acuosa a pH neutro (máximos de absorción a 271 nm y 534), y que de la misma muestra después de la conversión de betanina a betanina por glucosidasa a pH 3,5 (máximos de absorción a 276 y 540 nm). [20]

- **Energía:**

Para minimizar las pérdidas de energía y para maximizar el fotovoltaje, el estado excitado de la molécula de colorante adsorbido debe ser sólo ligeramente por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor pero suficientemente alta como para generar una fuerza de movimiento para el proceso de inyección de electrones. Por la misma razón, el estado fundamental de la molécula debe ser sólo ligeramente por debajo del potencial redox del electrolito [21].

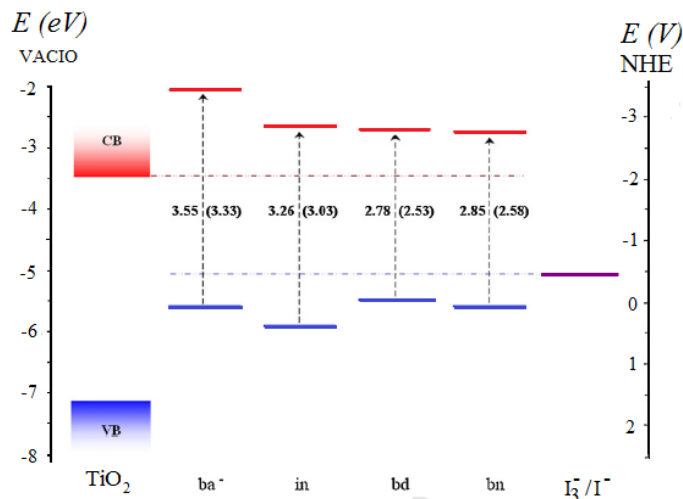


Figura 5. Nivel de energía del colorante de betalaínas entre la energía del electrodo de trabajo (semiconductor TiO₂) y el electrolito I⁻/I₃⁻ [19].

- **Cinética:**

La Cinética del electrón en la DSSC, muestra los tiempos que el electrón demora en trasladarse por las diferentes interfaces de la celda, por ejemplo la excitación del colorante de la HOMO al nivel LUMO, la relajación del estado excitado (60 ns), la inyección de electrones desde el nivel del LUMO a la banda de conducción **TiO₂** (50 fs-1,7 ps), recombinación del electrón en la banda de conducción **TiO₂** con un agujero (I₃⁻) en el electrolito (10 ms), y la regeneración del colorante oxidado por I⁻ (10 ns). [22] El proceso de inyección de electrones desde el colorante debería ser suficientemente rápido para evitar reacciones químicas no deseadas o procesos de relajación, Es decir la recombinación del electrón libre en las interfases del semiconductor/electrolito o el colorante/ electrolito. Los niveles de energía deben coincidir con la banda de conducción del semiconductor y el potencial redox del electrolito. [23]

- **Estabilidad:**

La molécula adsorbida debería ser suficientemente estable en el ambiente donde se desempeñará (entre el semiconductor y el electrolito) para durar por lo menos 2 años de operación expuesta a luz natural del sol como componente de las celdas Grätzel [22]. Un requisito del colorante en las celdas es su estabilidad a la temperatura, a la radiación solar, y las reacciones químicas, que pueda ocasionarse por estar en contacto con los demás elementos de la celda. Se analiza a continuación la respuesta de las

betalaínas a distintas condiciones: pH, temperatura y oxidación. El pH es uno de los principales factores que tienen los colorantes naturales que se encontraron hasta el momento, al influir en su estabilidad. Por ejemplo, en el caso de pigmentos hidrosolubles, las antocianinas han demostrado ser muy lábiles en medio ácido, hidrolizándose rápidamente. [24] En el caso de las betalaínas, al ser ionizables en medio ácido, sufren cambios de color tanto a un pH por debajo de 3.5 pero no se hidrolizan por lo cual se pueden utilizar para alimentos ácidos. Su máxima estabilidad está entre pH 5 y 6. [24]

- **Estabilidad a la Luz.**

Las betalaínas se degradan en presencia de luz siempre y cuando también estén expuestas a oxígeno. En condiciones anaeróbicas su oxidación es insignificante. Ya expuesto al oxígeno son relativamente oxidables, dando compuestos de color marrón. Esto se puede evitar o disminuir en presencia de antioxidantes tales como vitamina C. [24]

- **Metales.**

En general las betalaínas puras se hidrolizan más fácilmente en presencia de cationes metálicos. [24]

- **Temperatura.**

Indudablemente es el factor que más afecta la estabilidad de las betalaínas, acelerando las reacciones de hidrólisis que dan como productos el ácido betalámico incoloro y otros productos de color marrón, hasta 40°C es la temperatura donde las betalaínas es estable [24]

- **Antioxidantes.**

La presencia de antioxidantes estabiliza a las betalaínas, particularmente el ácido ascórbico. [24]

- **Propiedades interfaciales:**

Buena adsorción a la superficie del semiconductor. Para la estabilidad a largo plazo [21].

- **Propiedades prácticas:**

Fácil y sencilla forma de sintetizar para la futura producción a gran escala. Alta solubilidad en el solvente usado con el colorante. Baja toxicidad y la posibilidad de reciclar [21].

2.2. SEMICONDUCTORES

La clasificación de los materiales según sus propiedades eléctricas, se distinguen en tres grandes grupos, y una forma de distinguir a los materiales es según la resistividad eléctrica, y estos son: los conductores $\sim 10^{-6} \Omega - cm$ que tienen una baja resistividad eléctrica, los aislantes que tienen una alta resistividad $\sim 10^{14} a 10^{22} \Omega - cm$, y los semiconductores que tienen una resistividad intermedia comprendida entre $\sim 10^{-2} a 10^9 \Omega - cm$ [25]. De forma similar pero en relación inversa se puede clasificarlos en función a su conductancia eléctrica. Los semiconductores modifican sus propiedades eléctricas debido a diversos factores, como por ejemplo la temperatura, el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre. El comportamiento de las propiedades eléctricas de los materiales se debe a la configuración electrónica y a la estructura cristalina del material. Este tipo de estudio es llamado generalmente Teoría de Bandas, donde según la teoría cuántica nos indica que existen regiones energéticas prohibidas que no existe solución en la ecuación de Schrödinger, estas regiones energéticas prohibidas son llamadas bandas prohibidas. De acuerdo al ancho de banda se puede hacer una clasificación entre aislante, semiconductor y conductor. Un cristal puro y perfecto semiconductor en el cero absoluto $0^\circ K$ se comporta como un aislante ya que todos los electrones están en la banda de valencia. [25]

Al estudiar las propiedades eléctricas de los materiales es necesario hablar del electrón, esta partícula elemental es un fermión, entonces esta partícula obedece a la estadística del fermi, donde la función de distribución está dada por:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}} + 1} \quad (1)$$

Donde E_F es el nivel de fermi, este nivel energético divide los niveles llenos de los vacantes, k_B es la constante del boltzman y T es la temperatura absoluta.

- **Los semiconductores intrínsecos**

Las impurezas en la red cristalina hacen que los semiconductores cambien sus propiedades eléctricas ya que hacen que varié el nivel de Fermi, a estos semiconductores dopados se le conoce como semiconductores extrínsecos y los

semiconductores que no tienen impurezas o no presentan efectos se le conoce como semiconductores intrínsecos. [26]

El número de electrones por unidad de volumen en la banda de conducción está dado por:

$$N_e = 2(2\pi m_e k_B T / h^2)^{3/2} \cdot e^{\frac{(E_F - E_G)}{k_B T}} = n_i \quad (2)$$

El número de agujeros está dado por:

$$N_h = 2(2\pi m_h k_B T / h^2)^{3/2} \cdot e^{\frac{-E_F}{k_B T}} = p_i \quad (3)$$

Multiplicando ambas ecuaciones tenemos los productos

$$N_e N_h = 4(2\pi k_B T / h^2)^3 (m_h m_e)^{3/2} \cdot e^{\frac{-E_G}{k_B T}} \quad (4)$$

Por la teoría de masas, es decir la cantidad de carga negativa debe ser igual a la cantidad de carga positiva. Es decir $N_e N_h$ es constante

$$n_i = p_i = 2(2\pi k_B T / h^2)^{3/2} (m_h m_e)^{3/4} \cdot e^{\frac{-E_G}{2k_B T}} \quad (5)$$

Igualando las expresiones se tiene que

$$e^{\frac{2E_F}{k_B T}} = (m_h / m_e)^{3/2} \cdot e^{\frac{E_G}{k_B T}} \quad (6)$$

Resultado que la energía de fermi está dada por la ecuación:

$$E_F = \frac{1}{2} E_G + \frac{3}{4} k_B T \log\left(\frac{m_h}{m_e}\right) \quad (7)$$

Siendo

E_G : El ancho de la banda prohibida, m_h = Masa del hueco, m_e : Masa del electrón

- **Semiconductores extrínsecos**

En los semiconductores donde las impurezas producen una modificación en sus propiedades eléctricas, son los llamados semiconductores extrínsecos. La ubicación del nivel de fermi no solo depende de la estructura electrónica y de la temperatura, sino que también de la presencia de impurezas atómicas que se pueden introducir en la red cristalina, en este

último caso el nivel de Fermi se ajusta donde se encuentra la neutralidad de carga en el sólido [27,28], el nivel de Fermi es de primordial importancia en los sólidos como el potencial electroquímico lo es en los electrolitos.

La posición del nivel de Fermi respecto a la banda de valencia y conducción distingue metales, semiconductores y aislantes. En los metales, E_F cae en la banda de conducción, mientras que, para los semiconductores y aislantes, cae en la banda prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por la anchura de la banda prohibida de energía. Por ejemplo, para los semiconductores, la banda es lo suficientemente pequeña como para poder excitar (calor, luz o una descarga eléctrica) electrones de la banda de valencia a la banda de conducción [25]. La conductividad del material está directamente relacionada con la existencia de carga transportada, los electrones son llevados en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Los electrones y huecos tienen carga opuesta; en consecuencia, que se aceleran en dirección opuesta bajo campo eléctrico. La sustitución de algunos átomos con impurezas sólidas (en el orden de 1 átomo de impureza por cada 10^9 átomos del semiconductor a dopar) presenta niveles localizados cuya energía cae dentro de la banda prohibida. Los excesos de electrones proporcionados por átomos donadores están situados en los estados con energía, E_d , cerca de la parte inferior de la banda de conducción. Estos átomos pueden ser oxidados, la transferencia de electrones a la CB. La presencia de estas impurezas donantes aumento de la densidad de electrones en BC ($n \gg n_i \gg p$). Para los semiconductores tipo n los portadores de carga son mayoritarios mientras que para los semiconductores tipo p los portadores de carga mayoritarios son agujeros. La posición relativa del nivel de Fermi varía según la relación entre la densidad de portadores de carga en la banda de conducción N_e y la densidad de carga de los iones donadores N_d en función de la concentración de electrones y agujeros, es decir, el dopaje de semiconductores, entonces la posición relativa del nivel de Fermi está dada por la ecuación: [26]

$$E_F = E_G + kT \ln \left(\frac{N_d}{N_e} \right) \quad (8)$$

La densidad de portadores de carga típicas para el semiconductor varía de 10^{15} a 10^{19} cm^{-3} , que corresponde a los niveles de Fermi, E_F , que se encuentra por abajo de $0.04 - 0.25 \text{ eV}$ (semiconductor n) o por debajo de la banda más estrecha. [29] En un semiconductor de tipo n con toda impureza donante ionizado, la concentración de electrones en la banda de conducción es aproximadamente igual a la concentración de impurezas, N_d . Dado que el n_{xp} es constante, la concentración de los agujeros disminuye en relación con un semiconductor intrínseco.

2.3. DIÓXIDO DE TITANIO

2.3.1. Naturaleza de las partículas de TiO_2

El dióxido de titanio es un sólido inorgánico de color blanco, insoluble en medio acuoso, y no tóxico. Puede presentar fotoactividad, es químicamente inerte, y se fabrica en grandes cantidades. Es un excelente pigmento blanco que se aplica en las industrias del plástico, papel, pintura y alimentación. También recibe importantes aplicaciones en el campo de la tecnología, como por ejemplo en sensores de gases, filtros de radiaciones y membranas cerámicas [30]. El dióxido de titanio tiene tres estructuras polimórficas, que son: anatasa, rutilo y brookita, como se muestra en la Figura 6. Las propiedades catalíticas del material están relacionadas con los estados energéticos de los átomos que se encuentran en la superficie. Estos átomos tienen números de coordinación disminuidos respecto a los del interior del cristal y, en consecuencia, presentan una mayor reactividad. El dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente [31]. Un gran número de trabajos han reportado que el TiO_2 es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida ($\sim 3.2 \text{ eV}$) [31]. Los polvos de dióxido de titanio han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre ellos: síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, precipitación controlada y el denominado proceso sol-gel, entre otros [32-35].

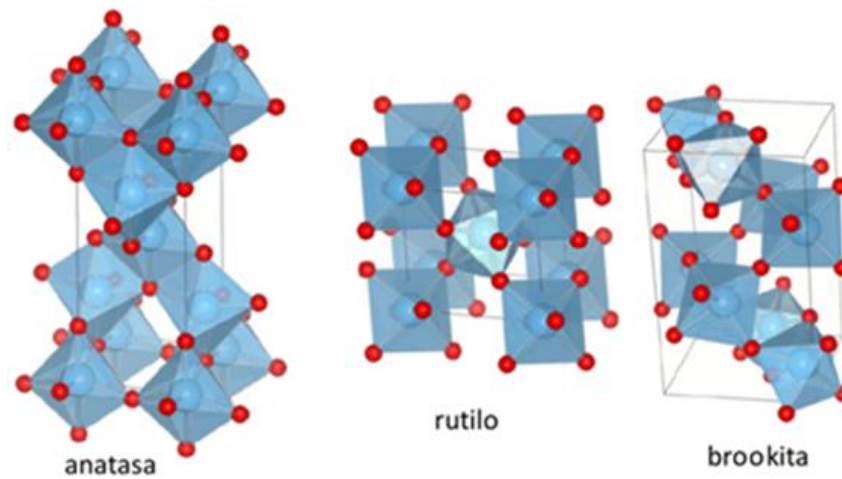


Figura 6. Estructuras cristalina del titanio: anatasa, rutilo, brookita [36].

Tabla 2. Propiedades físicas del TiO_2 en sus fases de anatasa, rutilo, brookita [34-38].

Fase	Anatasa	Rutilo	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal centrada en el cuerpo	Tetragonal simple	Ortorrónica
Densidad (g/cm^3)	3.89	4.25	4.12
Parámetros de red			
a (Å)	3.785	4.593	5.455
b(Å)			9.181
c(Å)	9.513	2.959	5.142
Energía de banda prohibida (eV)	3.2	3.0	3.4
Temperatura de estabilidad (°C)	300~700 °C	500~1200 °C	< 400 °C
Aplicaciones	Fotocatálisis Bactericida Celdas solares Aislante y dieléctrico	Pigmentos Catalizador Joyería	Microelectrónica

El óxido de titanio tiene propiedades fundamentales que lo hacen muy útil:

- Es una de las sustancias químicas más blancas que existen: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega, y mantiene su color de forma permanente.
- Es una de las sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado o mezclado, y por esta misma razón es muy opaco. Esta propiedad sirve para proteger en cierta medida de la luz del sol: refleja prácticamente toda la luz, incluso ultravioleta, y la que no refleja la absorbe.
- Es un fotocatalizador muy eficaz acelerando las reacciones químicas provocadas por la radiación luminosa. Gracias a esta propiedad del óxido de titanio se puede usar en las celdas Grätzel y se pueden usar innumerables tipos de colorantes.
- El óxido de titanio (IV) es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El óxido de titanio (IV) es muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido hidrofúorídrico.

2.3.2. ELECTRODO DE TRABAJO

Una propiedad fundamental en los nanomateriales, es el área específica del material a esta escala, ya que amplifica de gran manera el área que interactúa con los otros materiales en contacto, al recordar las primeras clases de química elemental, se dice que una manera de aumentar la rapidez de una reacción química, es que a menor tamaño de los elementos (reactantes), tienen mayor posibilidades de aumentar la rapidez de una reacción química, esto gracias a que existe mayor interacción, al aumentar la superficie de los elementos cuando son más pequeños. Como se vuelve a mencionar se trabajó con TiO₂ nanoestructurado, que comercialmente es conocido como el P25, que tiene una superficie específica de $(50 \pm 15) \text{ m}^2/\text{g}$. [39]

Recordemos que la capa porosa de TiO_2 (electrodo de trabajo) obtenido por el método doctor blade, tiene el propósito de aumentar el área donde se depositará el colorante (proceso de sensibilización del colorante) aprovechando que el TiO_2 nanoestructurado tiene un área específica de gran valor al ser de un tamaño de 25nm, realizaremos el cálculo, de cuanto se amplificó el área en relación al área de trabajo de la celda (5mmx5mm). Para realizar este objetivo tenemos que pesar los gramos que están en el volumen de toda la capa porosa de TiO_2 , al tener el masa del TiO_2 lo multiplicamos con la área específica del TiO_2 , la amplificación del área tiene relación con el espesor de la película porosa, ya que el espesor del electrodo de trabajo aumenta el área donde se deposita el colorante, aumentando la corriente eléctrica ya que se genera más pares electrón-hueco, pero este espesor hace que la trayectoria del electrón se extienda, haciendo que exista la probabilidad de incrementarse la recombinación del electrón, por esto se debe trabajar con el espesor óptimo de la capa porosa que amplifique el área y que la trayectoria del electrón por el semiconductor no sea tan extenso.

2.4. ELECTROLITO

El electrolito es el que realiza un papel importante en la transferencia del electrón dentro de la celda Grätzel porque permite la regeneración del colorante sensibilizador, [40] y el hueco hacia el contraelectrodo. El electrolito usado en la DSC, generalmente consta de un par redox $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ disuelto en un solvente orgánico junto con otras sustancias añadidas ayudan a mejorar las propiedades del electrolito. La pareja redox se caracteriza por tener moléculas o iones (en solución) que están en un estado reducido y un estado oxidado en las reacciones de transferencia de electrones [21,41].

El sistema redox del electrolito tiene niveles de energía vacíos y ocupados, que son comparables a las bandas de conducción y de valencia en el semiconductor sólido, respectivamente. La tendencia de donar o aceptar los electrones depende de la distribución de los niveles de energía de la molécula redox cuando esta se aproxima a la superficie del electrodo sólido. La diferencia de energía del estado reducido y oxidado es debido a la energía de reorganización del disolvente y del par redox. Debido a las fluctuaciones de la capa de solvatación de las moléculas

redox hacen que sus estados de energía estén distribuidos por encima de cierto rango. Se asume una oscilación armónica de la capa de solvatación, la densidad de los estados ocupados (D_{red}) y de los estados desocupados (D_{ox}) se pueden describir mediante funciones Gaussianas [42] (véase la Figura 7).

Las posiciones máximas de la función de Gauss determinan las posiciones energéticas del nivel de las formas oxidada y reducida, es decir los potenciales electroquímicos de estas especies [43].

El punto de intersección de la distribución de las especies oxidada y reducida es el nivel que corresponde al potencial redox del electrolito $E_{red/ox}$, el cual representa al nivel de energía de la disolución redox:

$$E_{redox} = q_e U_{redox} \quad (9)$$

Este punto representa un estado donde la posibilidad de encontrar un electrón es $f(E) = 1/2$, donde la mitad de los orbitales están ocupados, como es el nivel de Fermi (E_F) para el semiconductor.

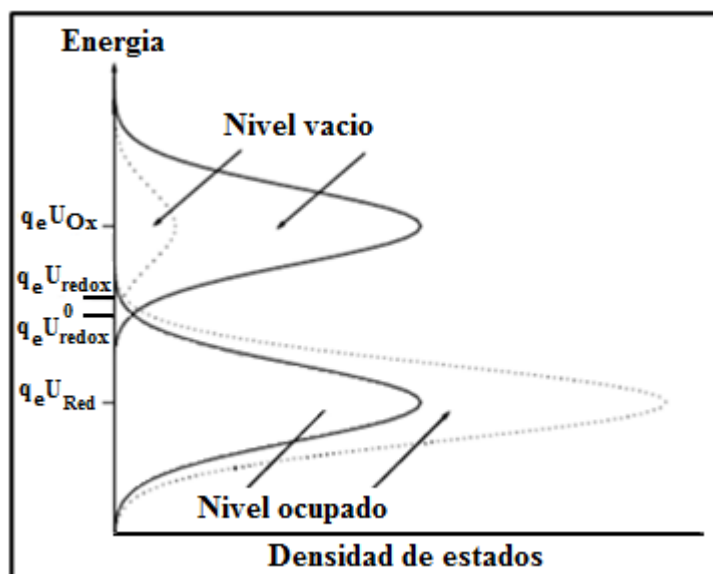


Figura 7. Distribuciones gaussianas de estados electrónicos ocupados y vacíos de un proceso redox de un electrolito. Las líneas continuas indican un electrolito $\{Red\} = \{Ox\}$ y la intersección de las dos curvas corresponde al potencial redox estándar U_{redox}^0 . Un electrolito con una relación de 9/1 para $\{Red\} / \{Ox\}$ es indicado por líneas punteadas en la solución potencial redox.

El potencial de un par redox (U_{redox}) puede ser medido en una celda contra un electrodo de referencia y puede ser calculada utilizando la ecuación de Nernst.

$$U_{redox} = U_{redox}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \quad (10)$$

Donde z es el número de electrones transferidos en la reacción redox, F es la constante de Faraday, $\{Ox\}$ y $\{Red\}$ son las actividades de las especies oxidada y reducida del par redox, respectivamente. El U_{red} y U_{ox} son potenciales implicados en reacciones redox [44].

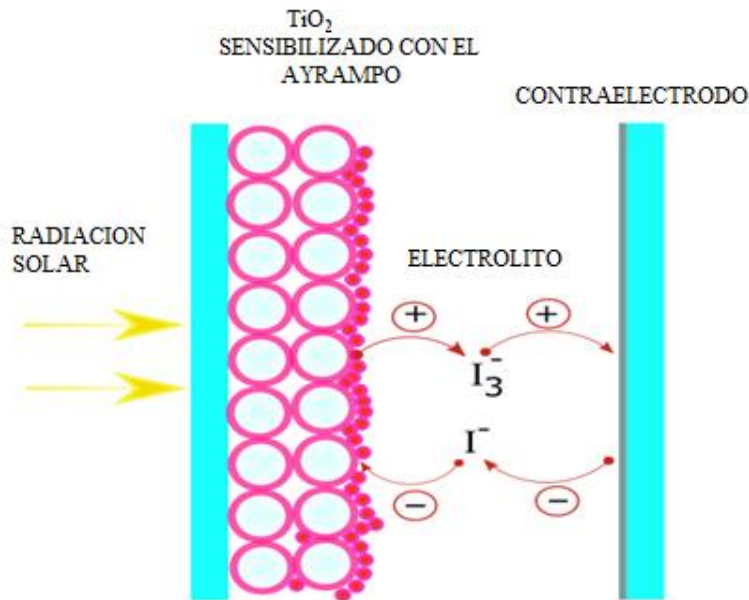


Figura 8. Trabajo del electrolito en la celda Grätzel, la tarea de la regeneración del colorante y su auto regeneración del mismo con el contacto al contraelectrodo.

Las características ideales del par redox para el electrolito son [21]:

1. Tener un potencial redox energéticamente favorable con respecto al potencial redox del colorante para maximizar el voltaje de la celda.
2. Alta solubilidad en el solvente a ser usado en la celda, alta concentración de portadores de cargas 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 el rango visible para prevenir la absorción de la luz incidente en el electrolito.
5. Alta estabilidad de las formas oxidadas y reducidas, para que operen durante un largo tiempo.
6. Alta reversibilidad, facilidad del electrón para la transferencia cinética.
7. Químicamente inerte con todos los componentes de la celda.

2.5. CONTRAELECTRODO

La función del contraelectrodo es regenerar al I^- , opera de siguiente manera, en la superficie del contraelectrodo el ion Triyoduro I_3^- (que se forma por la reacción del colorante oxidado con el ion I^-) es reducido de nuevo a ion I^- . Con el objetivo de reducir el ion triyodo I_3^- efectivamente y suficientemente rápido, el contraelectrodo debe tener una alta actividad electrocatalítica [45].

El platino ha sido usado casi exclusivamente en la literatura. Un método alternativo de depósito de platino llamado "platinum thermal cluster catalyst" provee una mejor performance que los tradicionales métodos de depósito, cinética, química y estabilidad electroquímica en la DSSC [21]. El platino tiene una acción catalítica excelente, sin embargo, tiene la desventaja de ser un material muy caro, por esta razón se ha desarrollado contraelectrodos alternativos más económicos los cuales se usan para tal fin recubrimientos de platino o alternativamente carbón, grafito, grafeno y otro material conductor como catalizadores en los contraelectrodos.

2.6. CAPAS DE BLOQUEO

Una de las formas de mejorar el rendimiento de las celdas solares es la aplicación de capas de bloqueo en la interfase entre el electrodo (semiconductor TiO_2) y el FTO del sustrato, pues siendo el TiO_2 una capa nanoporosa, al estar en contacto con el FTO quedan lugares en los que no hay un buen contacto entre dichos componentes de la celda y el electrón que se propaga por el semiconductor, el cual termina recombinándose antes de llegar al FTO del sustrato. [46] En este trabajo de investigación se ha empleado la capa de bloqueo (del inglés blocking layers) con el propósito de suprimir la recombinación entre el interfase semiconductor/FTO del DSC basado en TiO_2 . Esto implica la inserción de una película ultra fina de TiO_2 entre las interfases de semiconductor (TiO_2)/FTO como se muestra en la figura 9. La capa aislante actúa como una barrera física para evitar el contacto directo entre electrodo (pasta) TiO_2 y sustrato conductor F:SnO₂. Esta capa debe tener el espesor apropiado con el fin de mantener la eficiencia de tunelización de los electrones de que se transportan por el TiO_2 que pasan al F:SnO₂. Esta idea parece

razonable para la supresión de la recombinación interfacial. La capa de bloqueo se obtuvo usando la técnica del Rociado Pirolítico. [47]

El espesor de la capa de bloqueo de TiO_2 fue controlado por el número de ciclos o pasadas con el rociador.

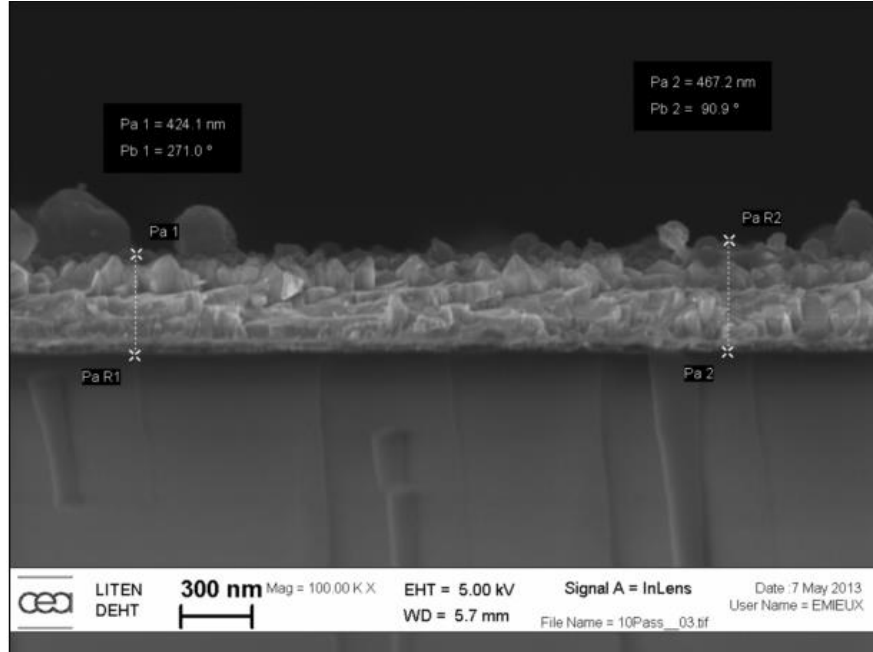


Figura 9. Sección transversal del SEM de la capa de TiO_2 compacta entre el vidrio conductor FTO y el electrodo de TiO_2 nanoporoso [47].

Con el fin de evitar pérdidas en la eficiencia, debida a la recombinación del electrón que se propaga por la estructura nanoporosa del TiO_2 hacia el electrolito, se deposita una capa más compacta de TiO_2 que denominamos capa de bloqueo, como se ha mencionado anteriormente. Se ha encontrado que la inyección de un electrón del colorante en estado excitado hacia el semiconductor se realiza en muy poco tiempo, pero el tiempo que requiere el electrón para alcanzar los electrodos es del mismo orden de magnitud del tiempo requerido para recombinarse con el electrolito. La recombinación de un electrón en el sustrato de FTO (e_{FTO}^-) con las especies redox oxidados:



La recombinación al electrolito se puede disminuir por medio de la capa bloqueante, ya que una vez inyectados los electrones en el semiconductor nanoporoso se busca que, al colocar una capa más densa del mismo

semiconductor, los electrones no tengan ningún impedimento para continuar con su propagación, pero se disminuye considerablemente los espacios ocupados por el electrolito. Una vez que el electrón se ha difundido a cierta profundidad por el semiconductor, ya no se requiere gran cantidad de poros.

En trabajos anteriores se investigó el efecto de la capa de TiO_2 compacta en la recombinación interfacial por medio de las mediciones con el método de resistencia variables para determinar la relación entre el voltaje y corriente eléctrica para determinar la curva V-I. Esta medición proporciona una investigación directa sobre la influencia en la eficiencia de la celda Grätzel. El resultado debe ser prometedor. La capa de bloqueo debería mejorar todos los parámetros de la celda, incluyendo el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), la corriente de cortocircuito (J_{SC}), el FF , y la eficiencia de conversión. Las mejoras en V_{OC} y FF son evidencia directa de la supresión de la recombinación interfacial semiconductor/FTO. El mejor rendimiento de la capa de bloqueo se dio a un espesor de 90nm aproximadamente. Al usar la técnica de Rociado Pirolítico se evidencia circunferencias sobre la película (capa de bloqueo) como se observa en la figura 10. [47]



Figura 10. Micrografía de la superficie para de la capa de bloqueo de 104.2 nm de espesor de la capa de bloqueo. Escala $2\mu m$. [47]

2.7. FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA GRÄTZEL

El objetivo de cualquier dispositivo de celda solar, es la de convertir la energía luminosa del sol en energía eléctrica. El principio de funcionamiento del DSC implica algunos procesos clave como: la absorción de la luz, separación de carga y recolección de carga, como se ilustra en la Figura 11. Bajo la iluminación de la luz solar, los colorantes absorben fotones (luz) y se da la fotoexcitación, paso (1). Las moléculas de colorante excitado se oxidan, luego inyectan los electrones en el electrodo de trabajo TiO_2 , paso (2). La separación de cargas se alcanza a través de la interfaz de semiconductores donde se encuentra un electrón en el TiO_2 y un hueco se encuentra en la molécula de colorante oxidado. Los electrones luego se filtran a través de la red porosa de TiO_2 y, finalmente, llegan al contacto posterior del electrodo de trabajo donde se produce la recolección y extracción de carga, paso (3). La carga extraída puede realizar posteriormente el trabajo eléctrico en el circuito externo y, finalmente, volver al contraelectrodo, donde la reducción del mediador redox se lleva a cabo, paso (4). El electrolito redox líquido completa el circuito, reduciendo el colorante oxidado, paso (5) [43].

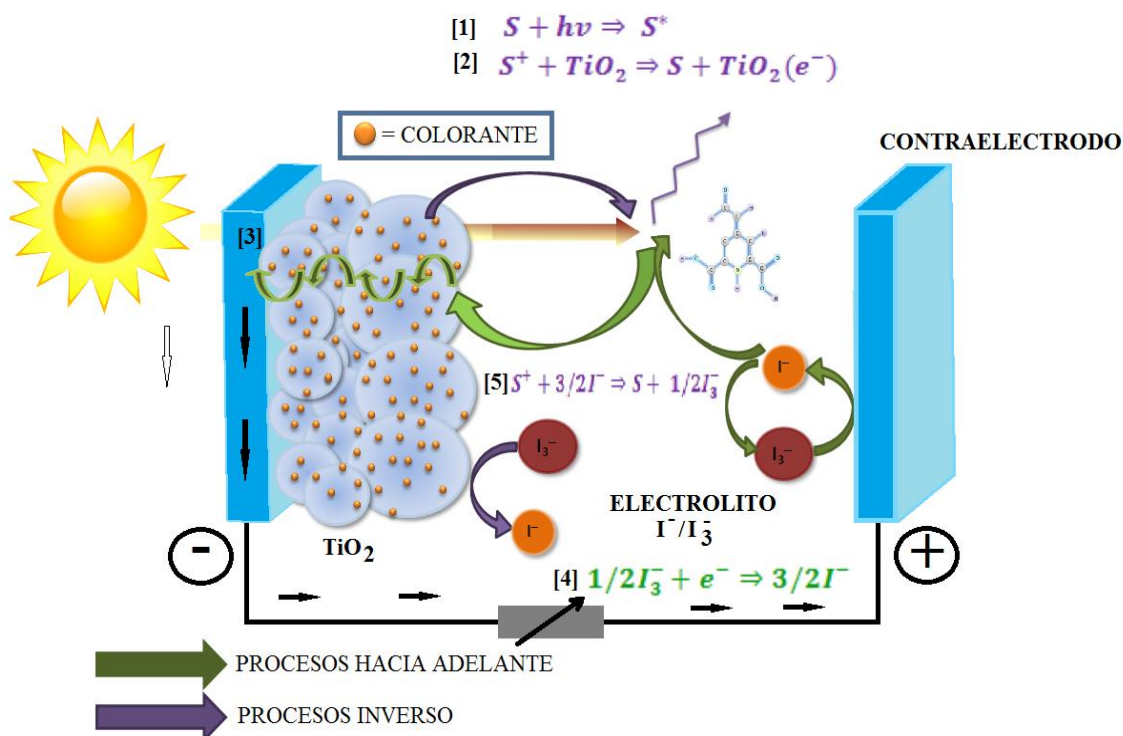


Figura 11. Ilustración esquemática del flujo de electrones en un DSC operativo. (1) La excitación del colorante, (2) la inyección de electrones del colorante fotoexcitado en TiO_2 , (3) de colección de carga en el electrodo de trabajo, (4) la reducción de triyoduro en el contraelectrodo y (5) la regeneración (reducción) del colorante oxidado.

La celda Grätzel usa semiconductores como por ejemplo TiO_2 ó ZnO pero estos sólo absorben la radiación solar en el rango ultravioleta, para ello se coloca colorante en la superficie del semiconductor, que amplía su respuesta espectral haciendo que estas moléculas absorban fotones de la región del espectro visible. Este último proceso es llamado la sensibilización del semiconductor [48].

La operación de una celda solar general lo podemos dividir en las etapas básicas [42].

- Absorción de la luz.
- Separación de carga.
- Transporte de carga.
- Colección de la carga.

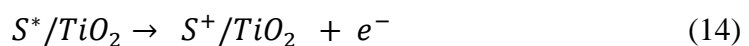
Consideramos en primer lugar las reacciones que tienen lugar en el ánodo, donde la absorción de la luz por el colorante S conduce a la formación del Estado electrónicamente excitado. Es decir la fotoexcitación del colorante: la molécula del colorante S absorción energía del fotón ($h\nu$) de la luz solar, y pasa de su estado basal a su estado excitado S^* , es decir, un electrón se promueve del HOMO al LUMO con la energía del fotón absorbido.



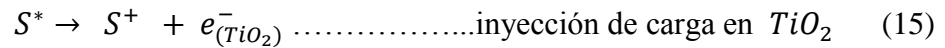
La molécula en el estado excitado puede decaer de nuevo a estado fundamental o someterse a enfriamiento oxidativo:



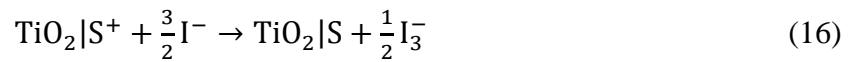
Cuando se da la fotoexcitación del colorante se genera un excitón (par electrón-hueco). Los electrones se inyectan en la banda de conducción del TiO_2 . El electrón situado en el LUMO del colorante se transfiere a la CB del TiO_2 , debido a que está ligeramente más baja en energía (fuerza motriz), dejando al tinte en su forma oxidada. Esta reacción debe ser más rápida que la reacción de recombinación (12), para evitar la competencia cinética de dichas reacciones



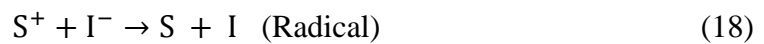
La transferencia de carga en el TiO_2 , se da cuando el electrón pasa a través de la capa de TiO_2 hasta el electrodo de trabajo, generalmente FTO. De aquí el electrón pasa por el circuito externo al contraelectrodo, como se ilustra en la figura 11.



Junto a la matriz nanoporosa de TiO_2 , se deposita el electrolito que en este caso es el yodo/Yoduro, no olvidemos que al generar los excitones también se genera los huecos, estos son llevados por el electrolito hacia el contraelectrodo (cátodo) y el electrolito dona un electrón al colorante S ayudando a que se regenere.



Regeneración del colorante, en este paso se da la reducción de las especies oxidadas del tinte mediante la oxidación del I_3^- a I^- (electrolito).



Procesos internos para la regeneración del electrolito.



Los electrones llegan al contraelectrodo a través de un circuito externo que reduce a su vez, al yoduro oxidado (I_3^-) de modo que toda la secuencia de reacciones de transferencia electrónica involucran al colorante y el mediador redox (I_2/I^-), lo cual es considerado un proceso cíclico. La regeneración del electrolito, en este paso se da la reducción de las especies oxidadas del electrolito con el electrón que llega al contraelectrodo, o sea, es la regeneración del electrolito y con este paso se cierra el circuito.

Cátodo:



Si solo tomaran lugar las reacciones citadas, el efecto global de la radiación solar es para conducir a los electrones a través del extremo del circuito, es decir la conversión directa de la luz solar a electricidad [46].

Celda:



En cada transición de cada uno de los elementos de las celdas o el paso por cada interfase existe un tiempo de demora el electrón en trasladarse.

Tabla 3. Procesos en la celda Grätzel con su respectivo tiempo. [41]

PROCESO	PERIODO DE TIEMPO
Excitación	Femtosegundo
Inyección	Femtosegundo
Relajación	Picosegundo
Recombinación	Micro-mili segundo
Regeneración del colorante	Nanosegundo
Reacción de recaptura de electrones	Micro-mili segundo

2.7.1. Absorción de la luz

Las celdas solares sensibilizadas con colorante, son un nuevo tipo de celda fotovoltaica, donde el material que absorbe la radiación electromagnética, es un colorante, se encuentra absorbido a un semiconductor, por el cual se propagarán los electrones generados. En este tipo de dispositivos tiene lugar un fenómeno semejante al de la fotosíntesis, puesto que en ambos procesos intervienen colorantes orgánicos. [9]

Tabla 4. Relación entre los componentes de una celda DSC y la fotosíntesis.

Subsistema	Celda solar DSC	Fotosíntesis
Aceptor de electrones	Nanopartículas TiO_2	Dióxido de Carbono CO_2
Donantes de electrones	Electrolito Triyoduro I_3^-	Agua H_2O
Absorbedor de fotones	Colorante (Ayrampo)	Clorofila

La división del sensibilizador orgánico en tres componentes; donante, enlazador y aceptor, es un método conveniente para sistematizar los sensibilizadores. Los criterios básicos para un sensibilizador son: En primer lugar, la excitación de luz debe ser asociado con el flujo de electrones a partir de la fracción de recolección de luz del colorante, es decir, el donante y el enlazador, hacia la proximidad de los semiconductores, es decir, el aceptor/grupo de anclaje del colorante [49,50].

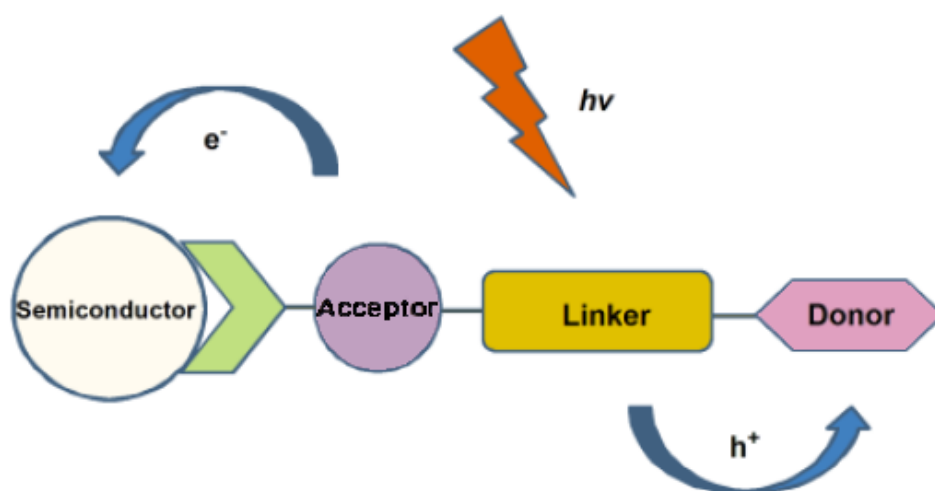


Figura 12. Esquema de un sistema Aceptor/ enlace/ donante para una colorante orgánico [50].

Esto puede ser visto como el HOMO situado sobre el donante y el enlazador, mientras que el LUMO está localizado sobre el aceptor, es decir, un efecto de empuje-tracción pronunciado. En segundo lugar, el potencial HOMO del colorante debe ser suficientemente positivo en comparación con el potencial redox del electrolito para la regeneración eficiente del colorante. En tercer lugar, el potencial LUMO del colorante debe ser suficientemente negativo para que coincida con el potencial del borde de banda de conducción del TiO_2 . En cuarto lugar, una fuerte conjugación y acoplamiento electrónico a través del donante y el aceptor es necesario para garantizar altas tasas de transferencia de electrones. Finalmente, el colorante debe ser eficiente generador de corriente. Existen dos tipos de anclaje en la interfase semiconductor /colorante: anclaje con ácido carboxílico o ácido fosfórico. Colorantes anclados con ácido fosfórico han demostrado una mejor estabilidad a largo plazo contra la humedad en el medio ambiente en comparación con el anclaje de ácido carboxílico que por lo general se degrada después de la absorción de la humedad [51]. Sin embargo, la

velocidad de inyección de electrones desde el colorante a través del grupo carboxílico se ha reportado que es casi el doble en comparación con la unión a través del grupo de anclaje fosfórico [52]. Por lo tanto, fotocorrientes de mayor intensidad se pueden obtener de los colorantes que enlazan con sus ácidos carboxílicos [53].

La distancia óxido metálico–colorante debe ser más corto y por lo tanto el modo de unión de colorante al óxido metálico necesita mayor atracción. Investigaciones previas han encontrado que los enlaces del colorante sobre la superficie del TiO_2 a través de la coordinación puente bidentado (ver Figura 13) es más estable. Porque el enlace bidentado es más corto y por lo tanto se incrementa la tasa de inyección de electrones.

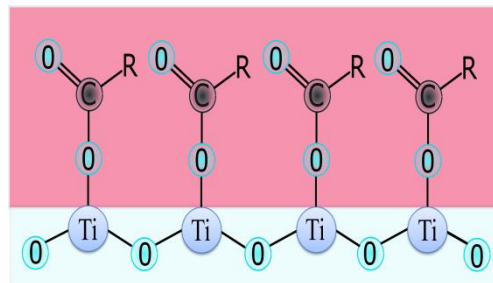


Figura 13 (a)

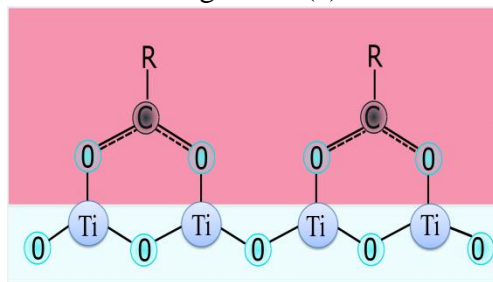


Figura 13 (b)

Figura 13. Posibles modos de enlace de los grupos de ácido carboxílico del colorante (Ayrampo) sobre la superficie del TiO_2 : a) Unidentado, b) Puente bidentado.

Otro punto es el tiempo que se realiza la sensibilización del semiconductor, es decir la coloración del TiO_2 , ya que el tiempo es necesario para controlar de alguna forma la optencion de la monocapa del colorante sobre el semiconductor, ya que a mayor tiempo, puede existir una superposición de capas de colorante haciendo que la inyección del electrón al BC del TiO_2 sea menos eficiente.

2.7.2. Separación de cargas

La transferencia o inyección de los electrones del colorante al semiconductor es fuertemente dependiente de la estructura electrónica de la molécula de colorante adsorbido y el nivel de energía correspondiente entre el estado excitado del colorante y la banda de conducción del semiconductor. Al producirse la fotoexcitación del colorante que produce la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor y la inyección de huecos en el electrolito, dicho colorante se reduce. Las moléculas de colorante que tienen al grupo de ácido ($COOH$) como unidades de fijación, cada molécula de colorante al unirse libera un hidrogeno positivo, quedando el colorante cargado negativamente. La diferencia de potencial en la capa de Helmholtz formada, se estima en aproximadamente $0,3\text{ eV}$, y ayudará a separar las cargas y reducir la recombinación [45].

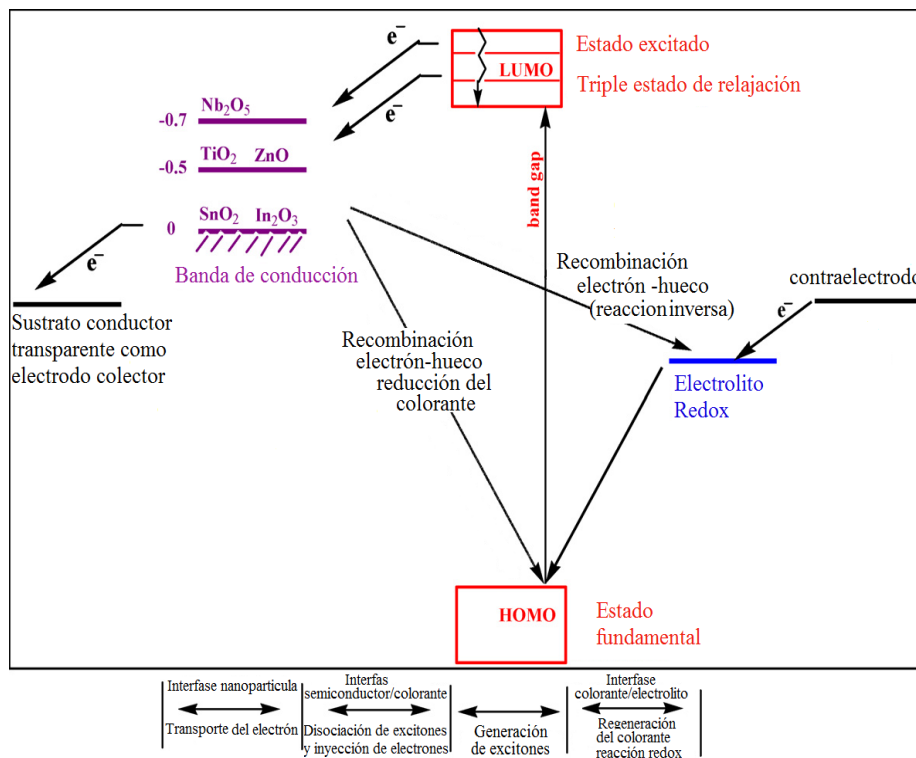


Figura 14. Diagrama de los niveles de energía para interfaces semiconductor/colorante/electrolito [53].

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. El mayor mecanismo para la separación de cargas es sin embargo el posicionamiento de los niveles de energía (Figura 16) entre la molécula del colorante y la

nanopartícula semiconductor. El estado excitado del colorante (el nivel LUMO) está por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor y el nivel HOMO del colorante está por debajo del potencial químico del par redox I^-/I_3^- en el electrolito, favoreciendo así la transferencia de carga unidireccionalmente [21].

2.7.3. Transporte de carga

La Inyección de electrones desde el colorante introduce concentración de electrones en la matriz de nanopartículas del semiconductor. Se altera la energía del nivel de cuasi-Fermi del semiconductor y crea un gradiente de potencial dentro de las partículas, que es la fuerza motriz para transporte de electrones. Las nanopartículas de semiconductor utilizados en DSC suelen ser una red de cristalitas al azar mal alineados [54] y, como consecuencia, los desajustes reticulares en los límites de grano desarrollan e influyen en la dispersión de electrones y actúan como trampa de electrones. Para la matriz de nanopartículas con un espesor de $10\ \mu\text{m}$, aproximadamente 10^6 partículas son visitados por un electrón [55]. Como resultado, el transporte de electrones será limitado y conducirá a la acumulación de electrones en la matriz de nanopartículas. Los electrones acumulados cambian el nivel de cuasi-Fermi y se someten a las pérdidas de energía por radiación, los electrones podrían recombinarse con el electrolito (reacción inversa) o el colorante reducido.

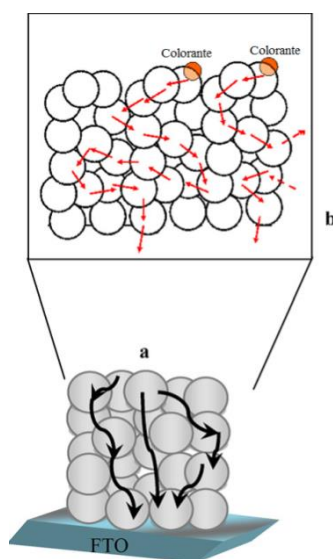


Figura 15. (a) Dispersión de electrones en las nanopartículas de semiconductor, (b) Vista ampliada de dispersión de electrones en la interfaz de nanopartículas esféricas [53].

Se tiene referencia que el aumento del espesor de la matriz compacta se ha traducido en un aumento de V_{OC} , FF y J_{SC} . Puede tenerse en cuenta que el espesor de la matriz utilizada para el transporte de electrones desempeña un papel fundamental. Se ha reportado que las nanoestructuras de mayor grosor proporcionen una mayor eficiencia para el TiO_2 . Cabe señalar que la longitud de difusión de electrones es una función del coeficiente de difusión y el tiempo de transporte de acuerdo con la correlación de la siguiente manera [56]:

$$L = \sqrt{D_e \tau_e} \quad (22)$$

Dónde: $D_e = kT\mu_e/e$ es decir $L \propto \tau_e$ y $L \propto \mu_e$

Donde L es la longitud de difusión, D_e es el coeficiente de difusión de electrones, τ_e es el tiempo de vida media de los electrones, es el tiempo antes que los electrones se recombinen y μ_e es la movilidad de electrones. Para igual tamaño de las nanopartículas de TiO_2 , la vida del electrón se ha encontrado significativamente más largo en ZnO que en TiO_2 . Los investigadores han medido τ_e en 0,6 s para TiO_2 y 1,0 s para ZnO [57], en condiciones experimentales similares para las interfases $N719/TiO_2$ y $N719/ZnO$ respectivamente. La residencia de electrones (τ_e) en el semiconductor se relaciona con V_{OC} , τ_e aumenta con la disminución de V_{OC} , por la relación [58]:

$$\tau_e = -\frac{kT}{e} \left(\frac{dV_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (23)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y e es la carga elemental. Por lo tanto, aumentando el espesor de película de nanomateriales podría facilitar la recombinación con el electrolito cuando se excede el espesor óptimo. El espesor óptimo tiene que ser diseñado sobre la base del rango espectral del colorante y del tipo del semiconductor empleado en DSC.

2.8. MODELO ELECTRÓNICO DE CELDAS SOLARES

El modelado de las celdas fotovoltaicas pasa necesariamente por una elección sensata de circuitos eléctricos equivalentes para desarrollar un circuito equivalente preciso para una celda fotovoltaica, es necesario entender la configuración física de los elementos de la celda, así como la característica eléctrica de cada elemento, tomando más o menos los detalles [59]. Entonces de acuerdo con este criterio se han desarrollado varios modelos matemáticos

(modelo con un diodo y modelo con dos diodos). Estos modelos se diferencian entre ellos por los procedimientos matemáticos y el número de parámetros que intervienen en el cálculo del voltaje y la corriente del módulo fotovoltaico.[59] Sobre todo para observar el comportamiento del voltaje de circuito abierto V_{OC} .

2.8.1. Modelo con un diodo

El funcionamiento de un módulo fotovoltaico es descrito por el modelo estándar para un diodo, se generaliza a un módulo fotovoltaico, al considerarla como un conjunto de celdas idénticas ramificadas en serie o paralelo este modelo incluye un diodo, como se observa en la figura 16 [59]

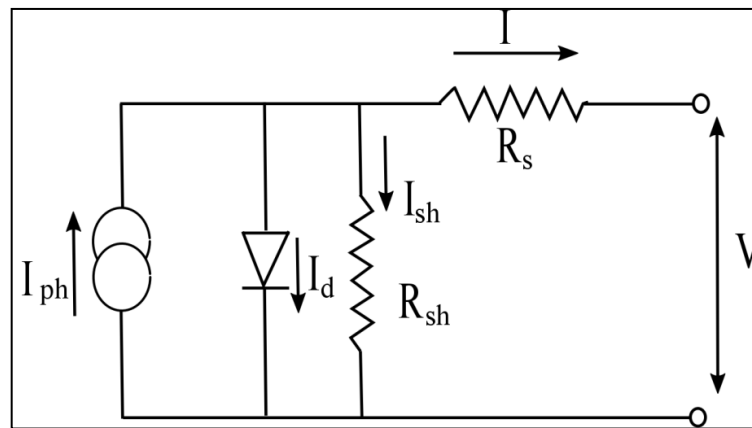


Figura 16 Circuito equivalente de una celda fotovoltaica. Modelo de un diodo.

Como se observa en la figura 16 se ilustra un circuito eléctrico equivalente que describe las características de una Celda solar. En la oscuridad, la polarización del voltaje aplicado genera una corriente oscura (I_{dark}) que sigue en la dirección opuesta a la de la fotocorriente que se genera bajo iluminación. Para un diodo ideal, la corriente oscura (I_{dark}) se relaciona con el voltaje por la siguiente ecuación: [60]

$$I_{dark} = I_S(e^{\frac{V_a}{V_T}} - 1) \quad 24$$

Dónde [60]:

I_S → Es la corriente de saturación del diodo, comprendido entre ($10^{-7} - 10^{-9}$ A).

V_a → Es el voltaje aplicado en los terminales de la celda.

V_T → Es el voltaje térmico.

Teniendo el voltaje térmico de la siguiente forma:

$$V_T = \frac{mk_B T}{e} \quad (25)$$

Dónde: [59]

$e \rightarrow$ Carga del electrón = $1,602 \times 10^{-19}$ *Coulomb* .

$k_B \rightarrow$ Constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K

$m \rightarrow$ Factor de idealidad del diodo. ($m = 1$ para un dispositivo ideal).

$T \rightarrow$ Temperatura efectiva de la celda [Kelvin].

Cuando a la celda se coloca bajo la irradiación solar, la fotocorriente generada se puede expresar por la siguiente ecuación: [60]

$$I = I_{ph} - I_{dark} \quad (26)$$

También se puede expresar como:

$$I = I_{ph} - I_S \left(e^{\frac{V_a}{V_T}} - 1 \right) \quad (27)$$

Siendo I_{ph} la corriente fotogenerada, producto de irradiación, como se observa el circuito equivalente, de la resistencia R_{shunt} puede surgir la recombinación de los electrones libres, la corriente en relación con este tipo de resistencia o impedancia se le conoce como *corriente shunt* (I_{shunt}). De la figura 16, la resistencia en serie R_S incluye la resistencia de contacto en las interfases, entonces con el sistema de un diodo la corriente total, mediante la ley de Kirchhoff, puede ser aproximado matemáticamente con la siguiente expresión [60]

$$I = I_{ph} - I_{dark} - I_{shunt} \quad (28)$$

La corriente suministrada por la celda viene dada por la siguiente relación, lo mismo sería si lo expresamos con esta ecuación:

$$I = I_{ph} - I_S \left(e^{\frac{eV}{mk_B T}} - 1 \right) - \frac{V + IR_S}{R_{shunt}} \quad (29)$$

Con:

$I \rightarrow$ Corriente suministrada por la celda [A].

$V \rightarrow$ Voltaje en los bordes de la celda. [V].

$I_{ph} \rightarrow$ La fotocorriente [A], que es proporcional a la irradiancia.

$I_S \rightarrow$ Corriente de saturación del diodo. Dependiente de la temperatura.

$R_S \rightarrow$ Resistencia en serie [Ω].

$R_{sh} \rightarrow$ Resistencia en paralelo [Ω].

El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) se mide cuando el circuito está sin carga externa está conectada o la resistencia sea muy alta. Bajo esta condición, no hay flujos de corriente externos entre los dos terminales es decir, $I = 0$ y $V = V_{oc}$. Si descuidamos las resistencias en derivación y en serie ($R_{shunt} \rightarrow \infty$ y $R_{series} \rightarrow \infty$), a partir de la ecuación 29 obtenemos: [60]

$$I_{ph} = I_S \left(e^{\frac{V_{oc}}{V_T}} - 1 \right) \quad (30)$$

Despejando el voltaje de circuito abierto obtenemos:

$$V_{OC} = V_T \cdot \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1\right) \quad (31)$$

Reemplazando el voltaje térmico sería lo mismo que:

$$V_{OC} = \frac{mk_B T}{e} \cdot \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1\right) \quad (32)$$

De este resultado se observa que el voltaje de circuito abierto V_{OC} aumenta logarítmicamente con la fotocorriente I_{ph} y la intensidad de la luz.

Por otra parte ahora se realiza el estudio cuando el voltaje aplicado es cero, de la ecuación de 32, se obtiene la corriente de cortocircuito (I_{sc}) obtenemos que:

$$I_{sc} = I_{ph} \quad \text{en} \quad V = 0 \quad (33)$$

2.9. Circuito equivalente de una celda solar sensibilizada con colorante

2.9.1. Circuito

El modelo de un circuito equivalente de DSSC permite no solo obtener la red de celdas (módulo) y simulación del sistema, sino que también contribuye al análisis de los procesos eléctricos implícitas, en general, un modelo tradicional del circuito equivalente de la DSSC contiene un solo diodo, una fuente constante de corriente del fotogenerador, resistencia de serie (R_s) y una resistencia en paralelo (R_{sh}), el diagrama del circuito equivalente se indica en la figura 17: [59]

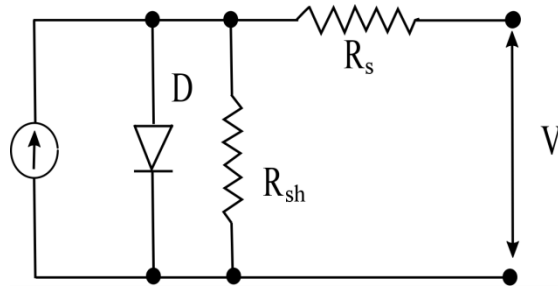


Figura 17. Circuito equivalente de una celda solar sensibilizada con colorante DSC.

Como se mencionó anteriormente la corriente de saturación es muy baja en comparación con la corriente fotogenerada, por ese motivo se puede realizar la siguiente aproximación:

$$\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1 \quad (34)$$

Entonces tenemos la siguiente aproximación

$$V_{OC} \cong V_T \cdot \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (35)$$

Se observa V_{OC} es función de la irradiación

Si reemplazamos el voltaje térmico:

$$V_{OC} = \frac{mkT}{e} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s}\right) \quad (36)$$

Este resultado es válido para cualquier celda fotovoltaica, para las celdas Grätzel, hay una pequeña variante en la nomenclatura en los términos, en algunas fuentes bibliográficas se puede encontrar que la corriente de saturación I_s como la corriente de oscuridad I_0 , también esto ocurre con la corriente fotogenerada I_{ph} ya que también se le conoce como la corriente inyectada I_{inj} porque es producto de la inyección de los electrones por el colorante hacia el semiconductor.

Una de los tres tipos de las recombinaciones del par electrón libre -hueco, se da en el interfase entre la capa nanoporosa del electrodo de trabajo y el electrolito, es la recombinación de $e_{TiO_2}^-$ con las especies redox oxidados. [61]



En este trabajo de investigación el par cupla redox es yoduro/Triyoduro (I^-/I_3^-) entonces nuestro redox oxidado es el I_3^- , entonces la recombinación de electrones inyectados con los iones I_3^- sobre el semiconductor, correspondiente a la corriente de oscuridad, es uno de los procesos primarios en las celdas DSC: [62]



Recordar que son tres los tipos de recombinación que se dan dentro de una celda, los otros tipos de recombinación se puede dar sobre la superficie del sustrato conductor FTO dado que la película del electrodo de trabajo TiO_2 tiene una alta porosidad y no cubre toda la superficie del FTO, pero predominantemente ocurre sobre la superficie del TiO_2 debido al área superficial alta del TiO_2 relativa a la del FTO, esto es debido a que las nanopartículas tienen una alta superficie específica amplificando el área de interacción. Esta reacción contribuye a la pérdida de eficiencia en una celda DSC análoga a la inyección de polarización de los huecos y electrones en una unión n-p. Regresando al análisis de la ecuación 36, entonces el voltaje de circuito abierto (V_{OC}), su valor es obtenido usando la corriente de inyección I_{inj} , representada por la siguiente ecuación: [62]

$$V_{OC} = \frac{mkT}{e} \ln\left(\frac{I_{inj}}{I_0}\right) \quad (39)$$

Entonces teniendo en cuenta la relación de la corriente oscura y la recombinación entre el interfaz del electrodo de trabajo y el electrolito se plantea la siguiente relación [62]

$$I_{ph} = e\eta J_{inj} \quad (40)$$

Donde e es la carga eléctrica del electrón, η es el rendimiento cuántico y J_{inj} es el flujo de fotones incidentes. Pero la constante de velocidad para la inyección de electrones, K_{et} , está dada por la ecuación de Fermi:

$$K_{et} = \left(\frac{4\pi^2}{h}\right) \rho(E) |H(E)|^2 \quad (41)$$

Donde $\rho(E)$ es la densidad de estados de aceptor (en metal oxidado), $H(E)$ es el factor de acoplamiento electrónico entre el fotosensibilizador y el semiconductor y h es la constante de Planck. El valor de $H(E)$ es atribuido a la superposición entre la función de onda de los estados excitados del material del fotosensibilizador adsorbido y la

superficie del semiconductor. En una celda DSC, el fotosensibilizador o nuestro colorante está fuertemente adsorbido sobre la superficie del semiconductor con grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) como anclajes, en el proceso de sensibilización el colorante libera un H^+ uniéndose al metal del semiconductor Ti^{4+} , resultando en un $H(E)$ muy grande entre el orbital π^* del estado excitado del orbital de Ti^{4+} . Además, la banda de conducción del semiconductor tiene una densidad de los estados relativamente alta y continua. En consecuencia, la inyección de electrones del fotosensibilizador al semiconductor ocurre a una tasa más alta que la relajación del estado excitado al estado fundamental. Por ejemplo, ya ha sido reportado que la inyección de electrones del tinte N3 en el TiO_2 ocurre sobre el orden de Femtosegundo cuando es medido por espectroscopia láser de resolución temporal [64,65].

Y la corriente oscura está relacionada por [62]

$$I_0 = e \cdot k_{et} \cdot n_s \cdot C_{ox}^p \quad (42)$$

Dónde: n_s es la densidad de electrones en la banda de conducción del semiconductor en la oscuridad, k_{et} es la constante de velocidad para la recombinación y C_{ox}^p es la concentración del ion redox oxidado (R^+) en la solución, para nuestro caso sería (I_3^-). De las ecuaciones anteriores, se produce la siguiente ecuación: [62,63]

$$V_{OC} = \frac{kT}{eu\alpha} \ln\left(\frac{\eta J_{inj}}{k_{et} n_s^{u\alpha} C_{ox}^p}\right) \quad (43)$$

Donde p y u son del orden de la velocidad de reacción de las especies redox oxidados y los electrones, α es el coeficiente de transferencia de electrones, k_{et} es constante la tasa de portador de electrones interfásica, n_s es la concentración en estado estacionario de los electrones en el partículas de TiO_2 , C_{ox} es la concentración de las especies redox oxidados. [62]

La teoría Marcus-Gerischer es típicamente, el punto de partida para calcular la constante de velocidad de inyección de electrones y la constante la tasa de portador de electrones interfacial, en una DSC es la fórmula Marcus para transferencia de carga entre un donante y un aceptor [66-69]:

$$K_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) |H(E)|^2 \times \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{\left(-\frac{(\lambda + \Delta G + E)^2}{4\lambda k_B T}\right)} dE \quad (44)$$

Donde $\rho(E)$ es la densidad de estados de aceptor (en metal oxidado), $H(E)$ es el factor de acoplamiento electrónico entre el electrolito y el semiconductor, ΔG es la diferencia de energía entre la banda de conducción del semiconductor y el estado redox del electrolito, y λ es la energía de reorganización. En muchos casos se supone que el colorante excitado es en la posición óptima con respecto a algunos de los estados aceptores (debido a la gran densidad de estados aceptores en el óxido de metal, en contraste con, por ejemplo, la transferencia de carga entre dos cromóforos diferentes) y así que, la interacción acoplamiento electrónico con tales estados aceptores es dominante.[62] en el que la tasa de portadores de electrones interfásial depende solo de la densidad de estados aceptores y los términos acoplamiento electrónico. Esta ecuación es estrictamente válida solo para un nivel de energía del colorante; es decir, debido a la heterogeneidad del sistema, una distribución de estados donantes y la variación correspondiente de ρ dentro de esta distribución es por lo general también se tienen en cuenta. Por lo tanto, según la teoría Marcus-Gerischer, la constante de transferencia de los electrones interfásial de la banda de conducción a la de las especies redox del electrolito está dado por la siguiente ecuación: [62]

$$k_{et} = \delta v_{th} \sigma \left[\frac{kT}{\pi \lambda} \right]^{\frac{1}{2}} e^{\left(-\frac{(E_{redox} - \lambda - E_{cb})^2}{4\lambda kT} \right)} \quad (45)$$

Donde δ es el espesor de la capa de reacción para la transferencia de electrones interfásial, v_{th} es la velocidad térmica de los electrones, σ es la sección transversal de reacción, λ es la energía de reorganización, E_{cb} es la posición de la banda de conducción y E_{redox} es el potencial redox de la solución del electrolito.

Recordar que la concentración de electrones está dada por n_s es la densidad de electrones en la banda de conducción del semiconductor en la oscuridad, Esta viene dada por la siguiente ecuación:

$$n_s = N_C e^{\left(\frac{E_{cb} - E_{redox}}{kT} \right)} \quad (46)$$

Donde N_C es la densidad efectiva de los Estados en la banda de conducción.

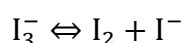
El potencial redox de la solución del electrolito se expresa por:

$$E_{redox} = E_0 + \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln(C_{ox}/C_{red}^3) \quad (47)$$

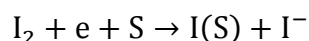
Donde E_0 es el potencial estándar de la par redox, R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, y C_{ox} y C_{red}^3 son las concentraciones de la especie oxidada y reducida, respectivamente.

De la literatura se pudo observar el orden de reacción de I_3^- es decir el valor de p , [62] entendiendo el mecanismo de reacción de I_3^- con los electrones de la banda de conducción, se observó el efecto de la concentración I_3^- en el fotovoltaje, manteniendo el nivel de Fermi de la solución constante mediante la fijación de concentración de I^- y I_3^- . Nuestro supuesto es que, como se mencionó anteriormente, la cinética de I_3^- de acuerdo con la Ecuación 38 no se ve afectada por la concentración de I^- . La figura 2 muestra la dependencia de la fotovoltaje de circuito abierto en el la concentración de I_3^- a 298 K bajo irradiación con diferentes intensidades. Con el aumento de la concentración de I_3^- , el fotovoltaje disminuye. Se obtuvo una relación logarítmica lineal. La pendiente de V_{OC} versus $\ln [I_3^-]$ se identifica como $-pkT/eu\alpha$, de acuerdo con la Ecuación 43, de la cual se obtuvo un valor de $-p = 1.1 \pm 0.1$. [62] Esto significa que la velocidad de la reacción de I_3^- con el electrón en la superficie del electrodo de TiO_2 es de primer orden, como la reducción de I_3^- en el contraelectrodo de Pt [44] Por lo tanto, el mecanismo de reacción puede escribirse como sigue:

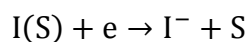
La relación de equilibrio químico del electrolito dentro de la celda



La interacción de Yodo I_2 con el colorante S.



La interacción de Yodo I_2 con el colorante S.



En los trabajos de Yao Liu y Anders Hagfeldt (1998) muestran resultados experimentales como se observa en la Figura 18 donde muestra la relación entre V_{OC} y la temperatura absoluta, T , para el electrodo de TiO_2 nanoporosa sensibilizada por colorante en los diferentes electrolitos (a) $0.5M LiI - 50mM I_2 - CH_3OCH_2CN$ y (b) $0.5 M KI - 50mM I_2 - EC/PC$. En ambas soluciones, el V_{OC} disminuye linealmente con el aumento de la temperatura. El fotovoltaje en KI/I_2 es mayor que en LiI/I_2 .

A fin de obtener una expresión explícita para V_{OC} en términos de la temperatura, sustituimos las ecuaciones. (45) y (46) en la ecuación (39) y obtener la siguiente expresión general para V_{OC} [70]:

$$V_{OC} = \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{\eta J_{inj}}{\delta v_{th} \sigma \left[\frac{kT}{\pi \lambda} \right]^{\frac{1}{2}} N_C C_{ox}} \right\} + \frac{E_{redox} - E_{cb}}{e} + \frac{(E_{redox} - \lambda - E_{cb})^2}{4 \lambda e u \alpha} \quad (48)$$

Donde se observa la influencia de términos como $\ln(T)$ como se muestra en la Figura 18, también nos indica que el voltaje del circuito abierto tiene una dependencia del colorante, por ser quien inyectan los electrones, del electrolito, y finalmente del semiconductor como se muestra en la ecuación 48.

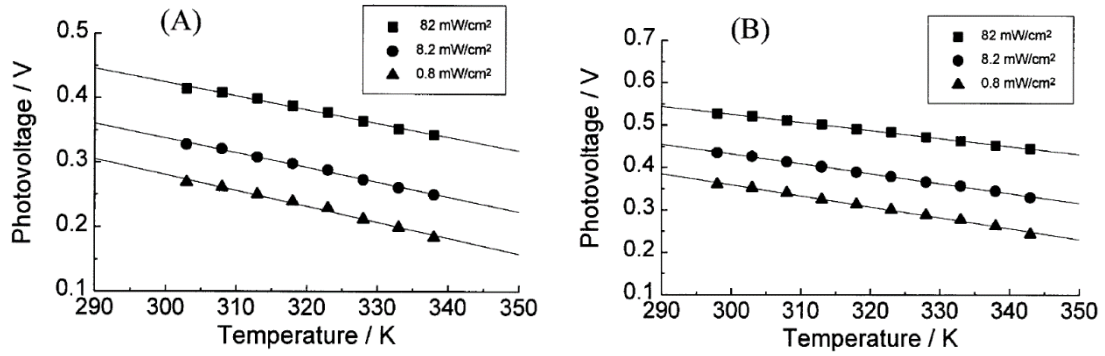


Figura. 18. Fotovoltaje de circuito abierto V_{OC} como una función de la temperatura a la intensidad de luz incidente diferente (A) en solución $0.5M LiI$ $50mM I_2$ – CH_3OCH_2CN (B) solución de $0.5 M KI$ – $50mM I_2$. carbonato de etileno / carbonato de propileno (50:50% en peso) [62]

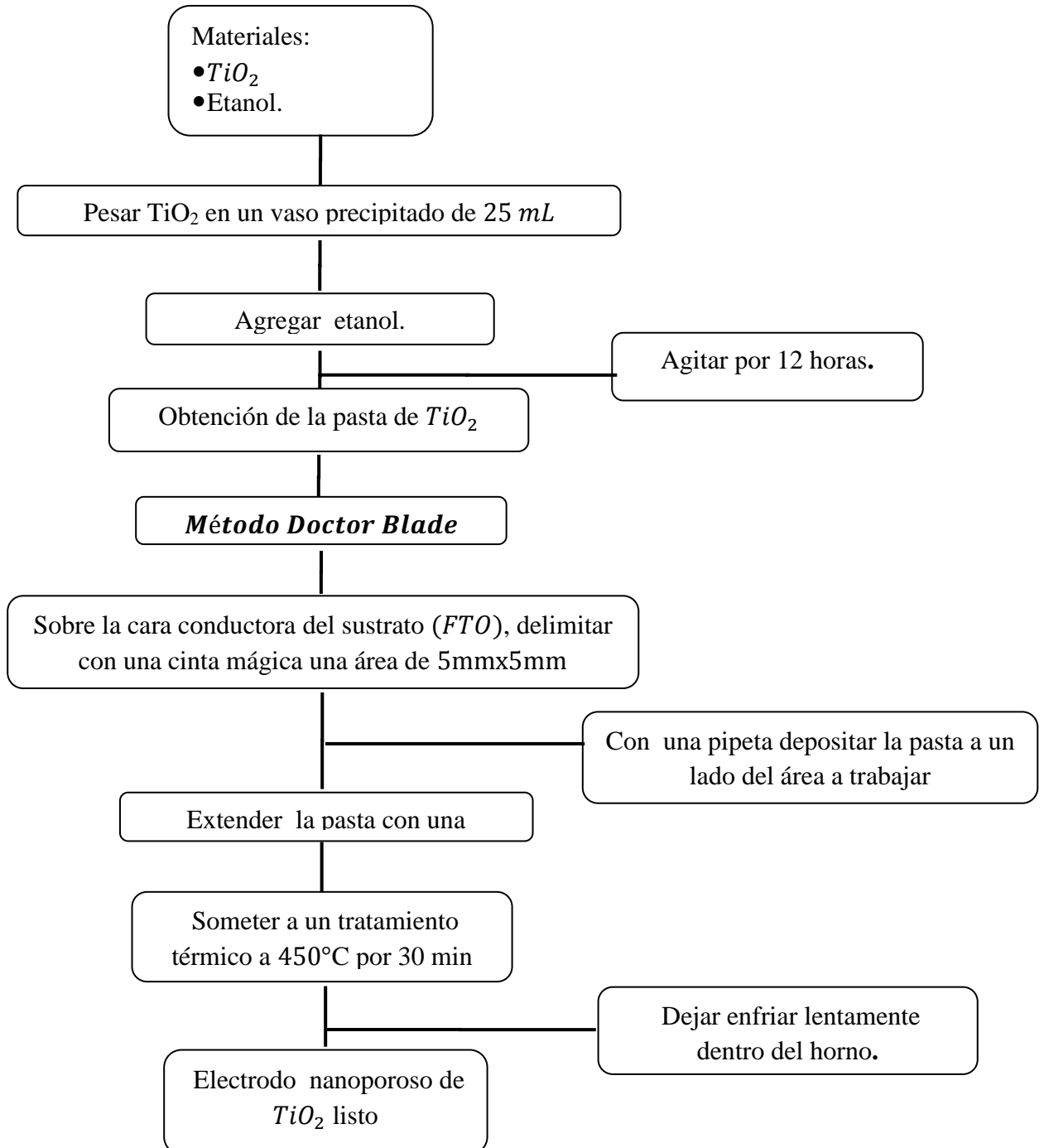
CAPÍTULO III

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Preparación del Electrodo de trabajo

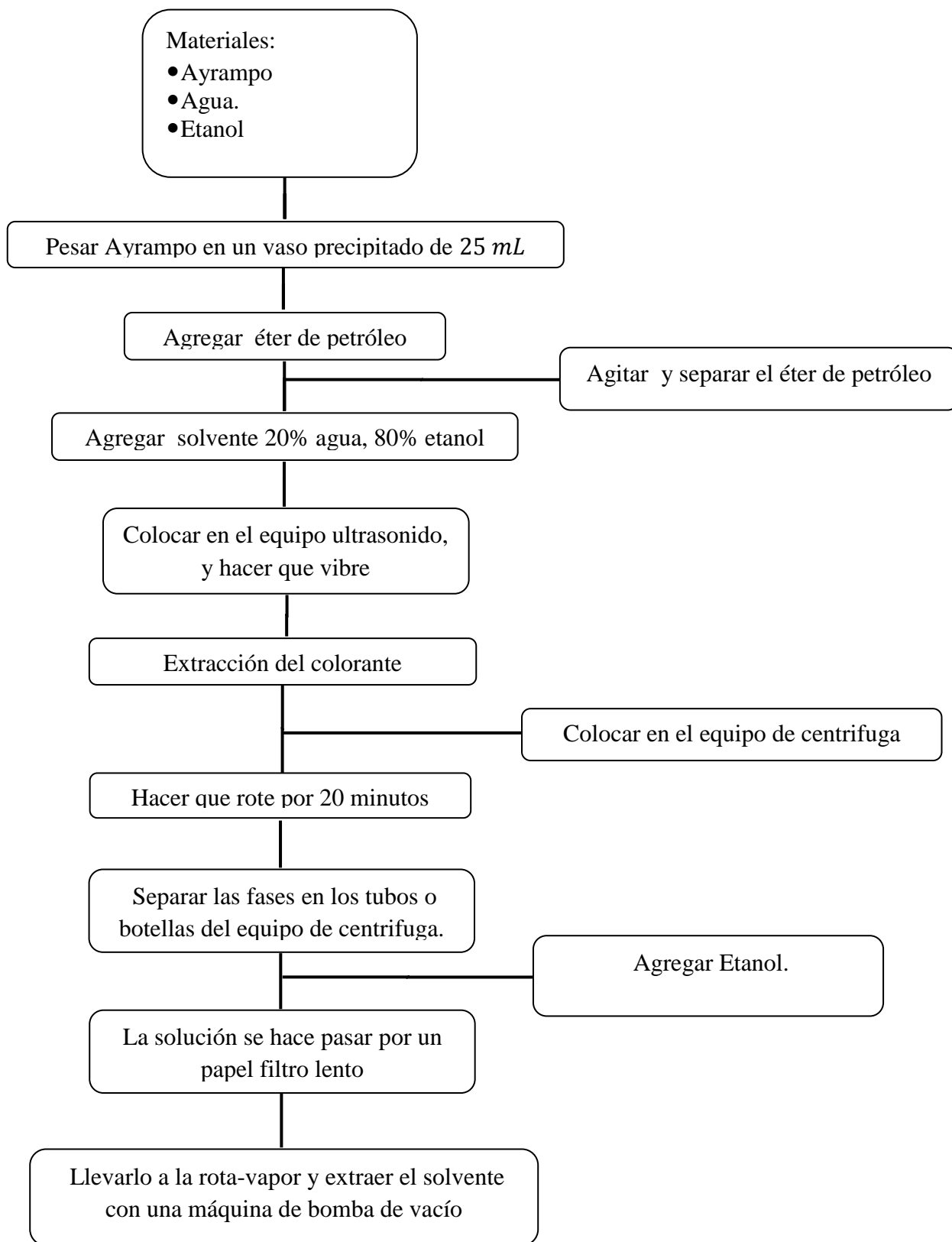
Preparación de películas de TiO_2 en sustratos conductores

Diagrama de la preparación del electrodo de trabajo usando una pasta de TiO_2 .



3.2. Preparación del colorante

Diagrama de la extracción del colorante



3.3. Preparación de películas del contraelectrodo

El contra electrodo está compuesto por una placa de sustrato conductor el cual es recubierto con un material catalítico (generalmente se deposita una solución de ácido cloroplatinico ($H_2Cl_6Pt.6H_2O$) con etanol como solvente con una concentración de 5mM [41]) después de aplicada la solución se le lleva al horno a una temperatura de 450 °C por un tiempo de 15 minutos y se deja enfriar lentamente en el mismo horno [74]. Para el contraelectrodo alternativo se deposita una película de grafito sobre el FTO. Sin necesidad de llevarlo a una temperatura alta.

3.4. Preparación del electrolito

Electrolito de Yoduro/Triyoduro (I^-/I_3^-) se preparó con: 0.5 M LiI 0.05 M I_2 , 0.5 M 4 – tert – butylpyridine (4 – TBP), teniendo como solvente 5 mL de 3 – metoxypropionitrilo (MPN) [75].

3.5. Preparación de la celda

En esta parte del trabajo luego del proceso de sensibilización del recubrimiento de TiO_2 por el colorante del Ayrampo se coloca papel óptico de $0.5cm \times 0.5cm$ sobre la capa mesoporoso de TiO_2 (electrodo), enseguida se coloca pintura de plata en los bordes del contraelectrodo y del sustrato donde está el electrodo. Luego usando una pipeta se procede a añadir una o dos gotas del electrolito Yoduro/Triyoduro (I^-/I_3^-), inmediatamente se ponen en contacto del electrodo y el contraelectrodo sujetados a presión usando ganchos, recubriendo la superficie de la celda solar, dejando solamente descubierto del área del electrodo. Finalmente se colocan los dientes de los cocodrilos sobre la zona donde está la pintura de plata cerrando el circuito eléctrico. De esta manera la celda esta lista para realizar la medición de la curva I-V.

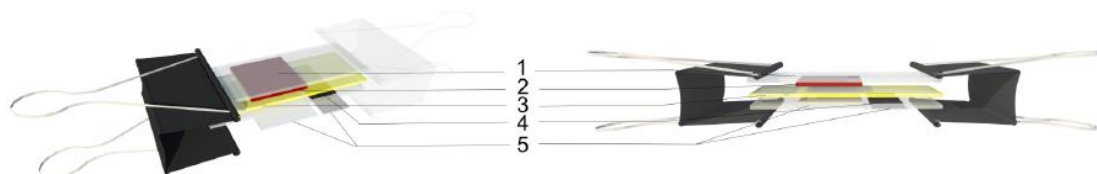


Figura 19. Ensamblado de la celda Grätzel, 1) FTO, 2) TiO_2 , 3) Ayrampo, 4) electrolito y 5) contraelectrodo.

3.6. CARACTERIZACIONES

3.6.1. ESTUDIO ESTRUCTURAL

3.6.1.1. Perfilometría

La perfilometría representa una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión para determinar el espesor de una película delgada. Un perfilómetro mide con exactitud las características verticales (espesor) desde aproximadamente 50 Å hasta aproximadamente 100 micras, de películas delgadas depositadas sobre una amplia variedad de sustratos. Para medir el espesor sólo se requiere de una pequeña área de sustrato sin depósito que permita observar el escalón que corresponde al paso del sustrato a la película.

El perfilómetro, está compuesto por una punta fina usualmente de diamante, con un radio en el rango de 0.5–2µm, la cual presiona la superficie a medir (ver Figura 20) con una presión del orden de 50 MPa, moviéndose sobre la superficie. El movimiento vertical de la punta, que es consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada a través de un sistema de cómputo. Entre las ventajas del método se destacan la capacidad de medir sobre grandes áreas y su fácil operación. Sus desventajas son el daño que puede ocasionar la punta sobre la superficie, si estos son de muy baja dureza, y la poca resolución lateral, la cual viene determinada por el radio de la punta (del orden de 0.5 µm). Mientras que la resolución vertical alcanza el orden de los 0.1 nm. Un perfilómetro puede analizar distancias hasta 200 mm y tomar hasta 30000 datos en un barrido con una velocidad de muestreo de 50 Hz – 1 kHz [76].

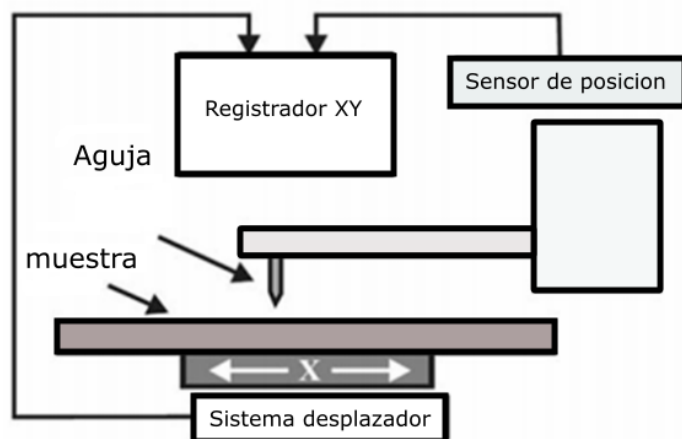


Figura 20. Esquema de perfilometría

Debido a que el sistema de medición de perfiles es muy sensible al ambiente bajo el cual opera, se recomienda que el perfilómetro sea operado en un área

libre de polvo excesivo, de corrientes de aire y de vibraciones mecánicas. La temperatura ambiente debe estar entre 18 y 24 °C. Es recomendable cuando se realicen mediciones mecánicas, que el sistema se estabilice al menos 15 minutos después del encendido. Además, la plataforma se debe limpiar con papel libre de pelusa y abrasivos, con agua desionizada o alcohol. Podemos mencionar como una desventaja que para determinar el espesor se requiere formar un escalón bien definido, lo cual no siempre es posible. [76]

3.6.2. ESTUDIO ÓPTICO

3.6.2.1. Espectroscopia ultravioleta y visible (UV-VIS)

Mientras que las espectroscopias Infrarroja y Raman, proporcionan información sobre las transiciones vibracionales y rotacionales de las sustancias bajo estudio, la espectroscopía UV-Vis brinda información sobre las transiciones electrónicas. Las energías asociadas con las transiciones electrónicas son muy altas, mayores incluso que la energía necesaria para producir la disociación de algunas moléculas. Este tipo de espectroscopía involucra la absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico base a un estado electrónico excitado. Del rango total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía. La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado.

En general, todos los materiales absorben radiación electromagnética en algún intervalo del espectro. El espectro de absorción de un material permite conocer la densidad óptica (DO) del mismo, que es una medida de la transmisión de la luz por el material. La absorción de luz a través de un medio material está caracterizada por el coeficiente de absorción (α), el cual describe la atenuación de la intensidad de la luz incidente en el material mediante la ley de Beer (ecuación 49): [77]

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (49)$$

Donde I es la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra, I_0 la intensidad de la luz que incide sobre la muestra cómo se ilustra en la Figura 21, en la que un

haz de luz atraviesa una muestra formada por una película delgada depositada sobre un sustrato transparente. [77]

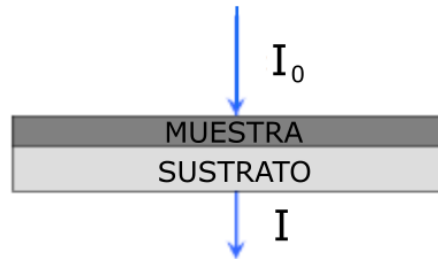


Figura 21. Esquema general de un haz de luz de intensidad I_0 que atraviesa una película delgada terminando con una intensidad I .

Haciendo algunos arreglos algebraicos tenemos a la ecuación 50:

$$\alpha = \frac{2.3}{x} \log (I_0/I) \quad (50)$$

Donde $\log (I_0/I)$ se define como la densidad óptica (DO), generalmente es lo que se obtiene en los equipos de medición, por lo tanto se tiene:

$$\alpha = \frac{2.3}{x} (DO) \quad (51)$$

3.6.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La región infrarroja del espectro se extiende entre las longitudes de onda de 750 nm a $1000 \mu\text{m}$. Usualmente, se utiliza la reciproca de la longitud de onda, el llamado *número de onda* y se expresa en cm^{-1} . Para analizar el proceso de transición energéticas de vibración y rotación, se refiere al espectro infrarrojo, a la región fundamental ($2.5 - 25 \mu\text{m}$ ó $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). [85,86]

Para que exista absorción de la radiación infrarroja por la materia existen dos requisitos: (1) La radiación debe tener la cantidad de energía necesaria para provocar transiciones vibracionales en las moléculas, esto se cumple si la radiación infrarroja corresponde exactamente a una frecuencia fundamental de vibración de una determinada molécula y (2) debe producirse un acoplamiento (o interacción) entre la radiación y la materia. Para esto, la molécula debe experimentar un cambio de momento dipolar cuando se da una vibración fundamental. Si no hay cambio en el momento dipolar al vibrar la molécula no habrá interacción de la radiación con la molécula pese a la compatibilidad energética y tampoco habrá absorción. Tal

vibración se dice que es inactiva en el infrarrojo [87]. En la actualidad se emplean dos tipos de espectrómetros IR que se diferencian en su instrumentación [86]. Ambos espectrómetros tienen el mismo fundamento: una fuente de luz IR que emite una radiación, que disminuye de intensidad al pasar a través de la muestra. La disminución depende de la frecuencia y corresponde a las vibraciones moleculares producidas por excitación. La radiación residual se mide en un detector y se transforma electrónicamente en un espectro. El espectrómetro IR por transformada de Fourier (FTIR), se basa en el registro simultáneo de todas las frecuencias del espectro IR por el detector. Esto se consigue si la luz policromática de la fuente luminosa IR, con la misma intensidad y banda de frecuencia se transforma en un interferograma que es función del tiempo (es decir transformación del dominio de frecuencias al dominio del tiempo).

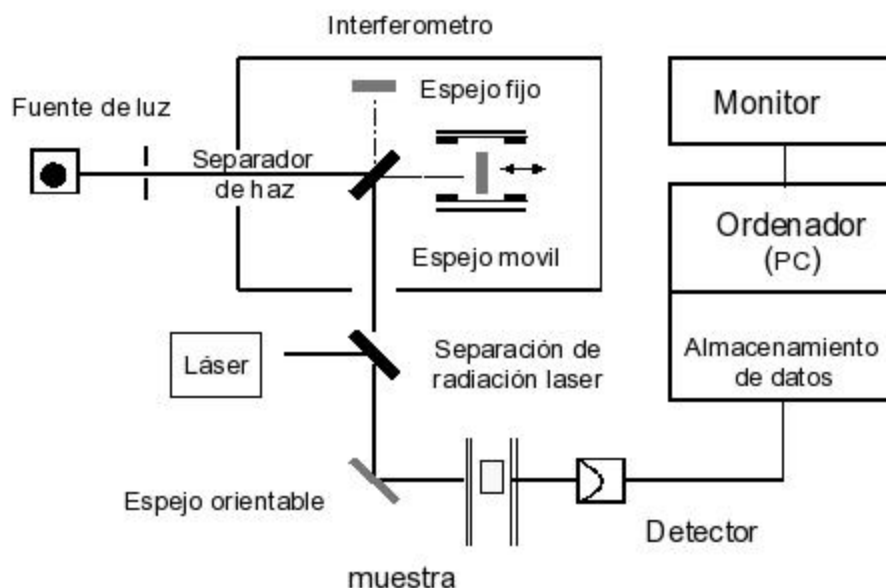


Figura 22. Equipo de espectrometría FTIR [88].

Después del paso de la radiación, a través de la muestra, se vuelve a convertir el interferograma en un espectro mediante una operación matemática, la transformación de Fourier (es decir, se vuelve al dominio de frecuencia) obteniéndose finalmente el espectro deseado. En el equipo mostrado en la Figura 22, la radiación IR se dirige hacia el interferómetro, donde un separador de haz lo divide en dos, una mitad hacia el espejo fijo y la otra mitad al espejo móvil. Ambos espejos reflejan la radiación hacia la placa, donde se produce la interferencia (constructiva o destructiva según la posición del espejo móvil).

Como la radiación IR es policromática, el interferograma obtenido es una superposición de los interferogramas individuales. A continuación, la radiación modulada atraviesa la muestra, donde es absorbida selectivamente, dependiendo de las vibraciones de excitación de la muestra. El detector registra la luz emergente que llega como interferograma, transforma las señales ópticas en eléctricas y las almacena en un ordenador. Éste convierte la información sobre las frecuencias, contenidas en el interferograma mediante la transformación de Fourier, nuevamente en frecuencia aislada y se obtiene el espectro acostumbrado. La luz monocromática del láser (de frecuencia conocida) se puede agregar para mejorar la precisión en el número de onda.

3.6.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA

3.6.3.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La caracterización de una DSC a partir de las curvas I-V solo brinda información de la eficiencia y parámetros como J_{SC} , V_{OC} , y FF , que reflejan el comportamiento de la celda en general. La espectroscopia de impedancia electrónica, EIS, es una de las mejores técnicas para caracterizar el comportamiento interno de una DSC, y obtener información de los procesos a nivel electrónico, las resistencias internas, proceso de recombinación, y la dinámica de los procesos de transferencia de carga, de la DSC pueden ser analizados discutidos por EIS y con ello poder determinar las causas de una baja o alta eficiencia.

La medición EIS es otra técnica para medir la respuesta de corriente a la aplicación de una tensión de CA como una función de la frecuencia f . [89] Una ventaja importante de EIS sobre otras técnicas es la posibilidad de aplicar un voltaje de CA con pequeñas amplitudes para perturbar los sistemas. Para medir la EIS, el dispositivo de prueba se perturba un sesgo potencial externa con una tensión de pequeña amplitud modulada armónicamente, como se muestra en la ecuación (52);

$$\Delta U = U_A e^{i\omega t} \quad (52)$$

Una perturbación pequeña tensión provoca un flujo de corriente, como en la ecuación (53)

$$\Delta I = I_A e^{i(\omega t - \theta)} \quad (53)$$

Con un retraso de fase por θ ángulo. donde la frecuencia es, $f = 2\pi/\omega$. La impedancia se puede definir como la razón, en el dominio de la frecuencia, del voltaje y la corriente y es un número complejo La impedancia del dispositivo está dada por. [60]

$$Z = \left| \frac{\Delta U}{\Delta I} \right| = \left| \frac{U_A}{I_A} \right| e^{i\theta} \quad (54)$$

Z se puede expresar como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (55)$$

Donde $Z'(\omega)$ es la parte real y $Z''(\omega)$ es la parte imaginaria

En las mediciones de impedancia las variaciones de (ω) , y (ω) , son pequeñas, de modo que (ω) sea lineal con respecto a (ω) o viceversa, y con ello Z es independiente de la magnitud de la perturbación [80]

Durante cada medición de impedancia, el sistema se deja en un estado “estacionario” fijando alguna variable estacionaria, generalmente el (ω) , y se hace un escaneo de frecuencias, desde mHz hasta MHz , o en barridos completos desde $0,1 mHz$ hasta $1 GHz$. En cada medición el equipo debe asegurar que el sistema se encuentre en estado estable, y esto hace que un barrido completo de impedancia tarde un tiempo considerable. [80]

Con cada barrido de impedancia para un valor de voltaje determinado, se obtienen un diagrama de Nyquist, que es una gráfica de la parte imaginaria de la impedancia en el eje “y” y la impedancia real en el eje “x”, tal y como se muestra en la Figura 23. [80] Con la EIS se puede obtener información de los diferentes procesos de transporte y recombinación de los electrones en el interior de la celda, mediante el análisis de las diferentes resistencias y capacitancias presentes en las diferentes interfases de la misma [81] Para un elemento resistivo C, la impedancia posee un valor real independiente de la frecuencia, mientras que para un elemento capacitivo C, la impedancia es un valor imaginario con valores que varían con la frecuencia. [79]

Se puede describir efectivamente el funcionamiento de una DSC por medio de un circuito equivalente que toma en cuenta los diferentes componentes e interfases de la celda. [78] Dicho circuito equivalente está formado por elementos resistivos y capacitivos, R y C, en serie y paralelo, y de elementos de Warburg, W, que describen procesos de difusión de especies iónicas en el electrolito [79].

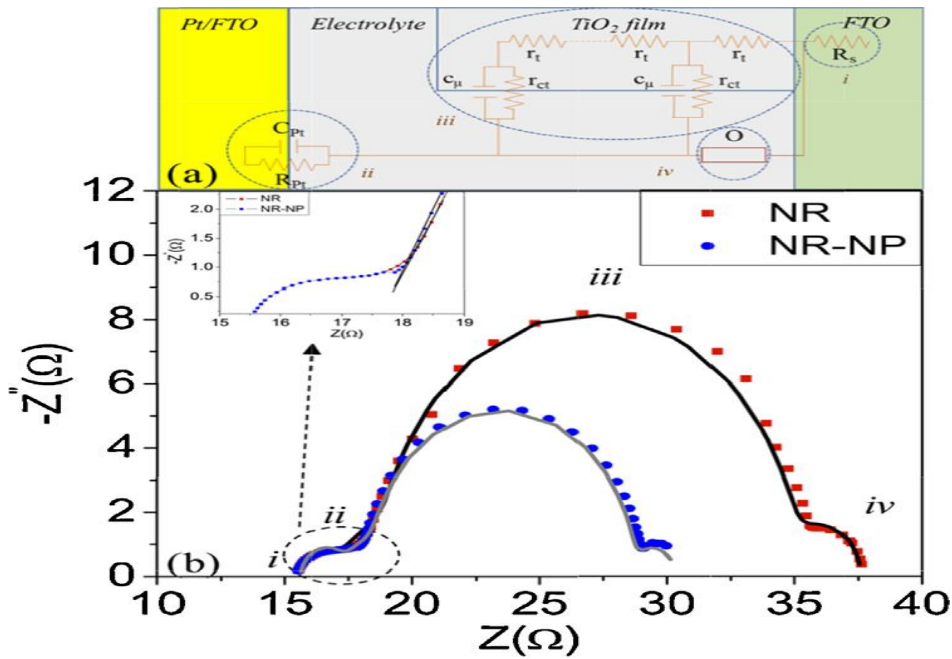


Figura 23. Modelo generalizada del circuito equivalente y (b) diagrama de Nyquist típica de una DSSC obtenida mediante EIS, líneas rectas en las frecuencias medias representan la resistencia de transporte de electrones en la película de TiO_2 .

Un elemento de circuito equivalente utilizado para adaptarse a la medición de impedancia se muestra en la Figura 24 [90,91]. Tener en cuenta que R_s es la Resistencia en serie, R_{TCO} y C_{TCO} son la resistencia de transferencia de carga, para la reducción de Triyoduro en la parte no cubierta de la FTO y la correspondiente capacitancia de doble capa electrolítica, R_{CO} y C_{CO} son la resistencia y la capacitancia de interfaz en el contacto FTO – TiO_2 , Z_w es la difusión de Nernst (Warburg) impedancia de la especie redox, y R_{CE} y C_{CE} son la resistencia de transferencia de carga y la capacitancia en la interfase contraelectrodo/electrolito redox, R_{TR} es la transferencia de electrones a través de la película de TiO_2 , R_{CT} se carga resistencia a la transferencia relacionada con recombinación TiO_2 /electrolito redox, y C_μ es la capacitancia total de las nanopartículas. [92, 93]

Cuando se aplica una pequeña polarización directa, los electrones se inyectan desde FTO en la película de TiO_2 (caracterizado por R_{CTO} y C_{CTO}) y luego se transfiere a las partículas adyacentes con una resistencia de R_T . Algunos de estos electrones se recombinan con las especies oxidadas de electrolito que se caracteriza por R_{CT} y C_μ . El R_{CTO} suele ser grande debido a la irreversibilidad de

cupla redox I^-/I_3^- sobre el *FTO*. La difusión de los iones de yoduro es descrito por una impedancia de Warburg (Z_W). Regeneración de iones de yoduro en el contraelectrodo se caracteriza por R_{CE} y C_{CE} .

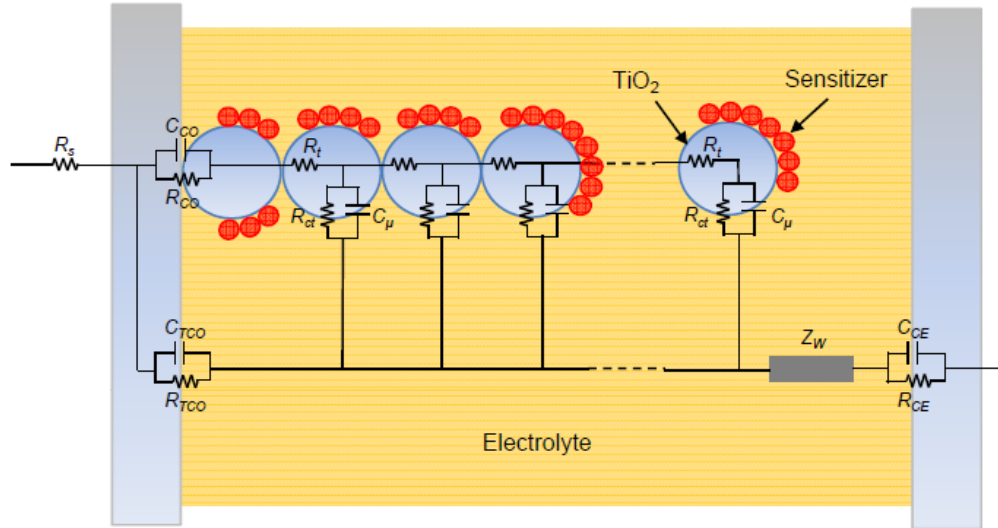


Figura 24. Un circuito equivalente para el ensayo de la medición de la impedancia en la DSC. [60]

Los datos experimentales están equipados empíricamente para obtener parámetros característicos del dispositivo de prueba es decir, R_T , R_{CTO} y C_μ . A partir de estos parámetros, se puede calcular: el tiempo de vida de electrones (τ_e), Tiempo de transporte (τ_{trans}), el coeficiente de difusión (D_e) y longitud de difusión de electrones (L_n) usando las siguientes ecuaciones:

Tiempo de vida media de los electrones. [60]

$$\tau_e = R_{CT} C_\mu \quad (56)$$

Tiempo de transporte

$$\tau_{trans} = R_t \cdot C_\mu \quad (57)$$

Coefficiente de difusión

$$D_e = \frac{d^2}{R_T C_\mu} \quad (58)$$

Longitud de difusión

$$L = d \sqrt{\frac{R_{CT}}{R_T}} \quad (59)$$

Donde d es el espesor de la película de TiO_2 nanoporoso, R_T es la transferencia de electrones a través de la película de TiO_2 , R_{CT} se carga resistencia a la

transferencia relacionada con recombinación TiO_2 /colorante /electrolito, C_μ es una propiedad de equilibrio que relaciona la variación de la densidad de portadores para el desplazamiento del nivel de Fermi. En proceso de simulación, C_μ fue reemplazado con el elemento de fase constante (CPE) en el procedimiento de ajuste debido a la continuación de interfaz película / solución en ideales la respuesta capacitiva de TiO_2 . La ecuación (59), asimismo se puede utilizar la ecuación 22, ya que indica lo misma, si se reemplaza la ecuación (58) en (22) también resulta la ecuación (59)

3.6.3.2. Curva Corriente versus Voltaje I-V

Método de resistencia variable, la relación entre I y V se determina mediante la variación de la resistencia del circuito exterior desde cero al infinito, registrando cada resistencia R y para cada resistencia simultáneamente se mide el voltaje V , 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. [82]

$$I = \frac{V}{R} \quad (60)$$

En la Figura 25 se muestra un esquema de la conexión de la celda con el dispositivo del circuito de resistencia variable. Se mide voltaje a través de la resistencia variable donde los datos registrados se conectan a cada punto y con esa información se grafica la curva corriente vs voltaje y es suficiente para obtener los parámetros de la celda.

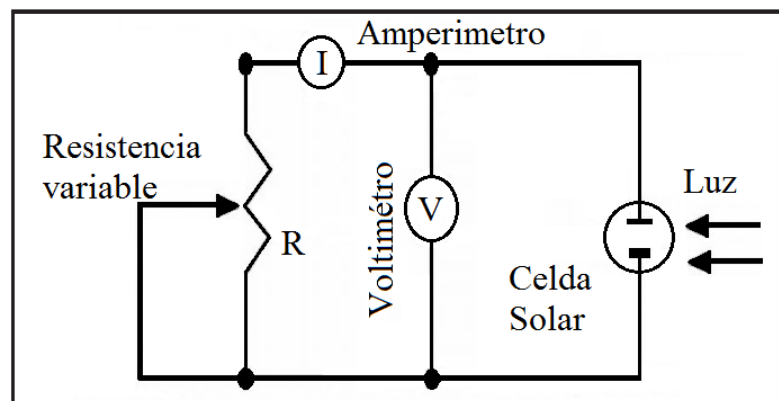


Figura 25. Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V.

Luego se registra los valores que son característicos de la celda: corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) voltaje máximo V_{mpp} y corriente máxima I_{mpp} . Para hacer los resultados independientes del tamaño de la celda se usa la densidad de corriente expresado en ($\frac{A}{cm^2}$) en vez de solo la corriente en (A).

Las curvas corriente–voltaje de una celda solar dependen de la distribución espectral ($W/m^2\mu m$) y 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 el Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI se empleó el sistema mostrado en la figura 26, que consta de un sistema con iluminación artificial en arreglo de banco óptico que incluye una lámpara dicróica de 60W con fuente de iluminación de 4A y 12V, filtro de agua para bloquear la radiación IR, un radiómetro SOLAR118 instrument HAFNNI MESSGERATE para la medición de la intensidad de radiación alineados horizontalmente en arreglo de banco óptico, un multímetro para registrar el voltaje y una resistencia variable en serie. La celda fue usada para aproximar la respuesta $I - V$ con ayuda de una hoja de cálculo. 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 [83].

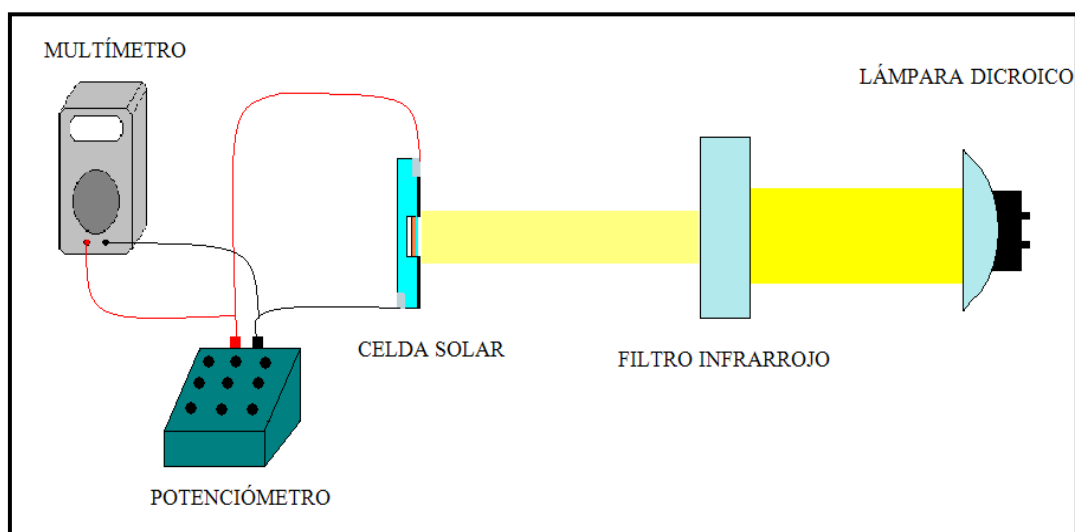


Figura 26. Esquema del proceso de obtención de la curva IV:
Voltaje versus corriente de la celda solar.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS

4.1. ESTUDIO ESTRUCTURAL

4.1.1. Perfilometría

El espesor medio de las películas fue medido con un perfilómetro Dektak 3 de Veeco Instrument. Estas pruebas se realizaron en el laboratorio de Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives. (Francia), obteniéndose los resultados de la tabla 5.

Tabla 5. Medidas tomadas con un perfilómetro de los espesores de las pastas depositadas en vidrios.

Muestra	Espesor
M1	$19 \mu m$
M2	$20 \mu m$
M3	$20 \mu m$

Como el electrodo de trabajo de la celda tiene un área de 5mmx5mm, se realizó el peso del TiO_2 que está contenido a ese volumen,

Tabla 6. Masa de TiO_2 del electrodo de trabajo en cada celda.

Muestra	Masa total (g)	Masa de TiO_2 por cada celda (g)
1	0.00060	0.00060
2	0.00114	0.00054
3	0.00162	0.00048
4	0.00225	0.00063
5	0.00290	0.00065
6	0.00345	0.00055
7	0.00415	0.00070
8	0.00461	0.00046
9	0.00523	0.00062
10	0.00575	0.00052
	Peso promedio	0.000575
	Desviación	0.000078

Amplificación del área para la deposición del colorante:

$$Amplificacion = \frac{area_{real}}{area_{aparante}} \quad (61)$$

Reemplazando datos:

$$Amplificacion = \frac{area_{espesifica\ de\ TiO_2\ (P25)} \cdot masa\ de\ TiO_2\ en\ cada\ celda}{area_{TiO_2\ (electrodo\ de\ trabajo)}}$$

$$Amplificacion = \frac{50 \frac{m^2}{g} \cdot 0.000575g}{5x\ 10^{-3} \cdot 5x\ 10^{-3}m^2}$$

$$Amplificacion = 1150$$

Entonces el colorante se deposita en un área aproximadamente de una orden de $287.5\ cm^2$

4.2. ESTUDIO ÓPTICO

4.2.1. Espectroscopia ultravioleta y visible (UV/VIS)

Como se mencionó para un mejor performance de la celda, el colorante debe tener una mayor absorción en la región visible. Como de muestra en la figura 27, el pico de absorción para el Ayrampo es en 529 nm.

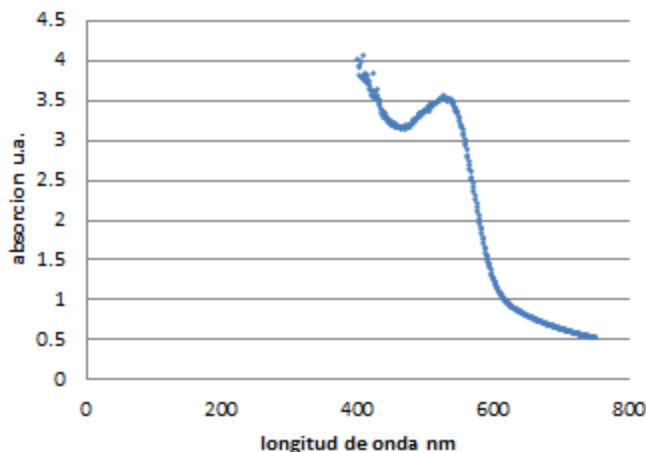


Figura 27. Espectro de absorción tomada a una solución concentrada del colorante del Ayrampo las betalaínas, con agua como solvente. $\lambda_{max} = 529 \text{ nm}$

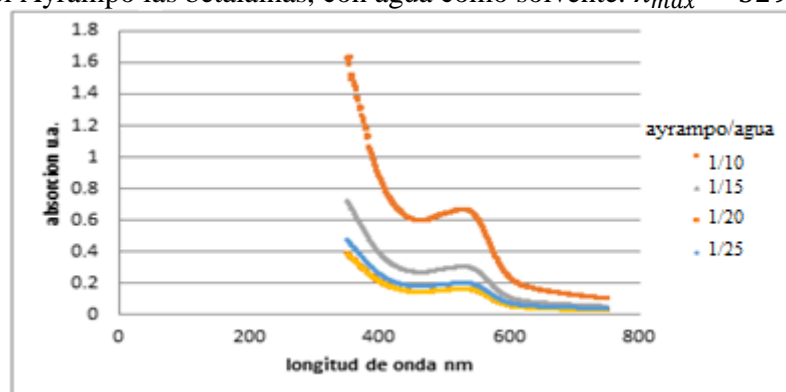


Figura 28. Espectro de absorción tomada a diferentes concentraciones del colorante del Ayrampo las betalaínas, en una solución de agua.

4.2.2. Caracterización infrarroja FTIR

En la Figura 29 se observa el espectro de absorción en la región infrarroja del recubrimiento de dióxido de titanio después del proceso de sensibilización. En la gráfica correspondiente a la película sensibilizado, 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. En la tabla 7 se observa los grupos orgánicos presentes en el electrodo de trabajo pigmentado, dichos tipos de enlace son correspondientes a la molécula del colorante.

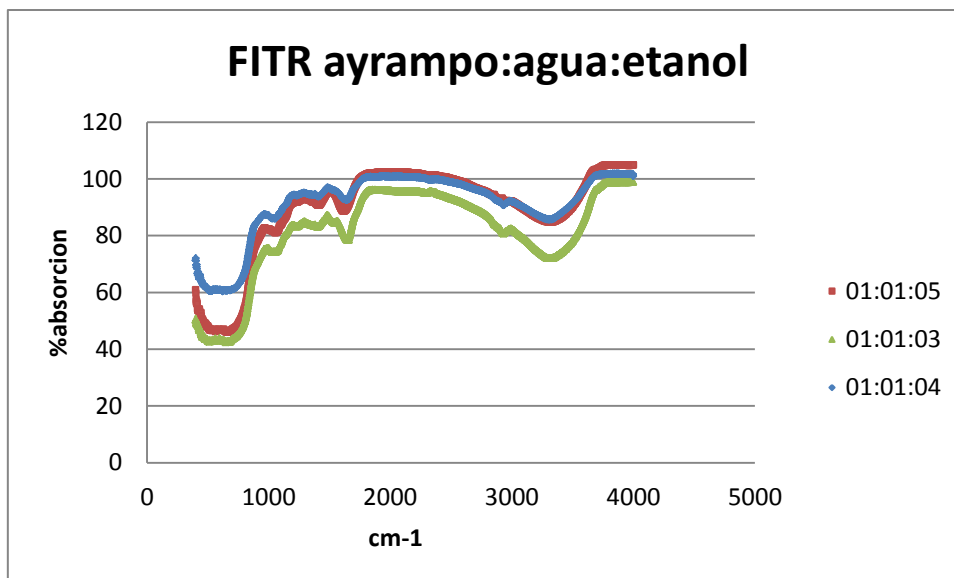


Figura 29. Espectro para la película de TiO₂ sensibilizado en el colorante del Ayrampo

Tabla 7

Tabla de identificación de los valores del número de onda (cm⁻¹) para el reconocimiento de grupo orgánico.

MUESTRA 01:01:03 Numero de onda (cm ⁻¹)	MUESTRA 01:01:04 Numero de onda (cm ⁻¹)	MUESTRA 01:01:05 Numero de onda (cm ⁻¹)	Grupo orgánico identificado (cm ⁻¹) tipo de enlace presentes
985.62	985.62	974.05	Asignada a las vibraciones Ti-O,
1033.85	1029.99	1029.98	Correspondiente a C-N 1000-1350
1379.10	1367.53	1369.45	Los Metilos (CH ₃) C-H 1375-1380
1408.04	1408.04	1404.17	debida a tensiones C-O del grupo carboxílico
1631.78	1639.14	1641.06	N-H 1560-1640
1857.45	1869.02	1857.44	Se asigna vibraciones de grupos C=O carboxílicos
2941.44	2933.73	2933.73	Propio a vibraciones O-H de un ácido carboxílico,
3305.99	3305.99	3315.63	asignada a vibraciones O-H del agua

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA

4.3.1.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La representación del valor absoluto de la impedancia imaginaria en función de la impedancia real se denomina diagrama de Nysquit, se obtiene un gráfico como el observado en la figura 30.

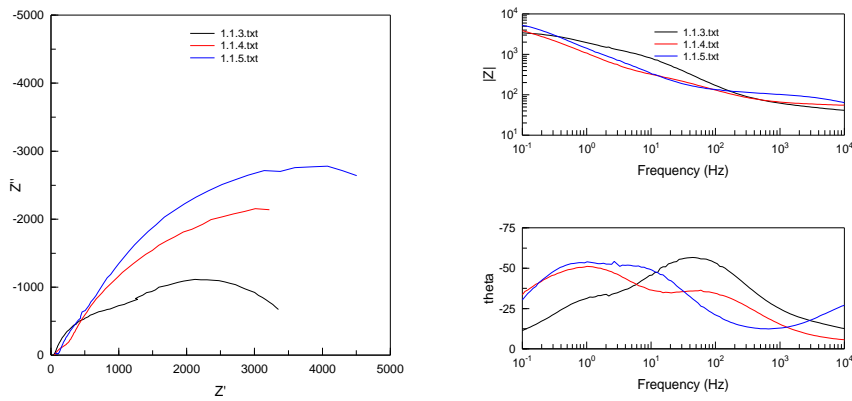


Figura 30. Diagrama de Nyquist, bajo radiación solar para una celda Grätzel con el Ayrampo como sensibilizador, con una variación en la concentración del solvente. Ayrampo/agua/etanol a) 1:3, b) 1:4 y c) 1:5 donde muestra la relación de la impedancia de $Z'(\Omega)$ y $Z''(\Omega)$.

El circuito equivalente que se utilizó para la caracterización, de acuerdo a la literatura se recomienda que para el tipo de voltaje mediano ($\sim 600\text{mV}$)

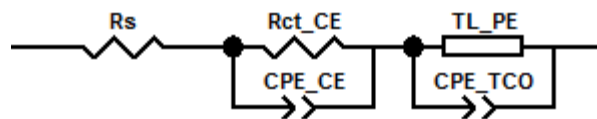


Figura 31. Circuito equivalente a utilizar en el modelamiento para voltajes medianos

En el circuito equivalente, R_s corresponde a la resistencia en serie, R_{ct_CE} a la resistencia de transferencia de carga en el contraelectrodo, CPE_CE (constant phase element), es un elemento capacitivo que modela el comportamiento de capacitancias de doble capa (en interfases semiconductor/líquido, metal/líquido), es un capacitor imperfecto, CPE_CE corresponde a la capacitancia de doble capa en la interfase electrolito/grafito-FTO en el contraelectrodo, CPE_TCO corresponde a la capacitancia de doble capa en la interfase TiO_2 /electrolito. Como se puede observar en la Figura 30, las curvas de Nyquist constan de un solo semicírculo grande y corresponde a la transferencia de carga en la interfase TiO_2 /electrolito, el semicírculo del contraelectrodo es muy pequeño en comparación con el de transferencia de carga y casi no se aprecia en las gráficas. Al inicio del semicírculo, a frecuencias altas, se puede observar una pequeña tendencia lineal, con una pendiente constante, la cual se asocia con el transporte de electrones en la línea de transmisión. El circuito equivalente utilizado para modelar las curvas de Nyquist a potenciales medios se muestra en la Figura 31, donde TL_PE es un elemento extendido, del programa ZView2, que se utiliza

para procesos de transferencia más complicados, una de sus opciones es la del elemento Bisquert#2, el cual se utiliza para modelar la transferencia de electrones tanto en la línea de transmisión, como desde el TiO_2 al electrolito.

Como se muestra en el gráfico se observa que a menor cantidad del etanol en el solvente la impedancia aumenta, este incremento se debe a que existe un porcentaje porcentual del agua en el solvente, esta mayor cantidad de agua forma enlaces del tipo puente hidrogeno con el Ti, de tal manera que perjudica al depósito del colorante en la superficie del electrodo de trabajo, dificultando el traslado del electrón en el interfase entre colorante/semiconductor.

Datos obtenidos del análisis de los datos simulados con ZView2 para la celda sensibilizada con el pigmento de Ayrampo.

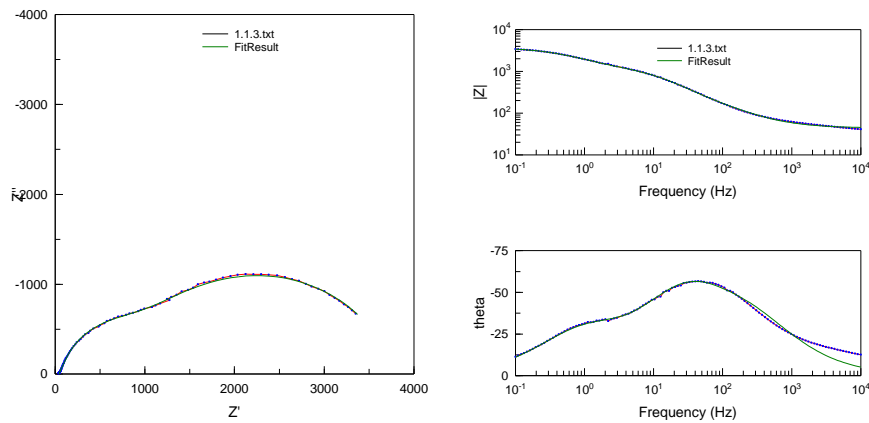


Figura 32: Diagramas de Nyquist y Bode bajo irradiación de la relación de Ayrampo/agua/etanol, en la proporción de 1:1:3. Donde se muestra los datos obtenidos puntos de color azul y la línea roja, la modelación que realizo el programa ZVIEW2 líneas de color verde.

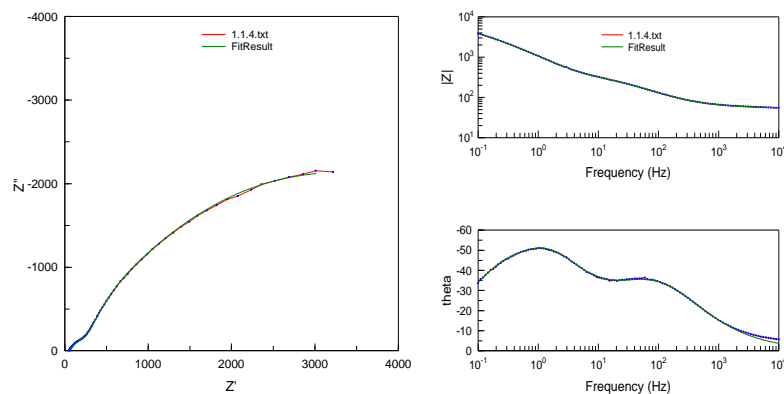


Figura 33: Diagramas de Nyquist y Bode bajo irradiación de la relación de Ayrampo/agua/etanol, en la proporción de 1:1:4. Donde se muestra los datos obtenidos puntos de color azul y la línea roja y la modelación que realizo el programa ZVIEW2 líneas de color verde.

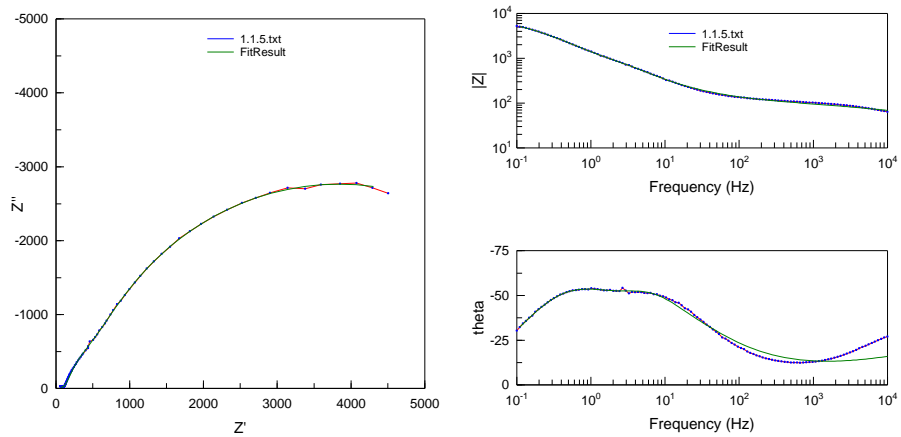


Figura 34: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación de la relación de Ayrampo/agua/etanol, en la proporción de 1:1:5. Donde se muestra los datos obtenidos puntos de color azul y la línea roja, la modelación que realizo el programa ZVIEW2 líneas de color verde.

Diagrama de Nyquist en la oscuridad

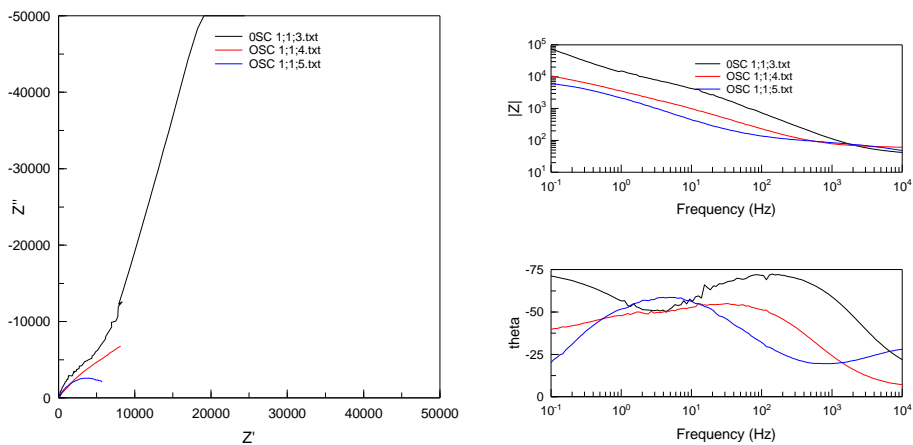


Figura 35. Diagrama de Nyquist, en oscuridad para una celda Grätzel con el Ayrampo como sensibilizador, con una variación en la concentración del solvente. Ayrampo/agua/etanol a) 1:3, b) 1:4 y c) 1:5 donde muestra la relación de la impedancia de $Z'(\Omega)$ y $Z''(\Omega)$.

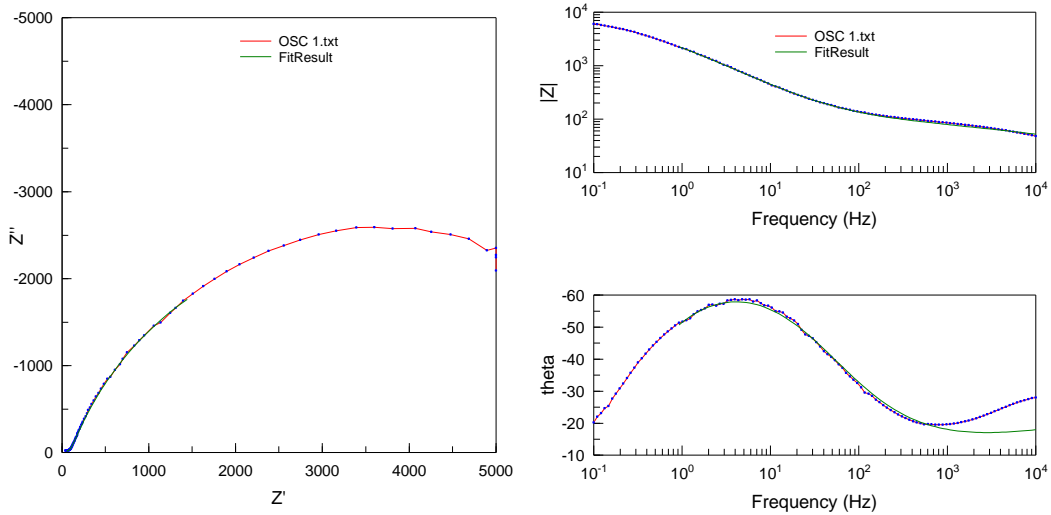


Figura 36: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad de la relación de Ayrampo/agua/etanol, en la proporción de 1:1:5. Donde se muestra los datos obtenidos puntos de color azul y la modelación que realizo el programa ZVIEW2 líneas de color verde.

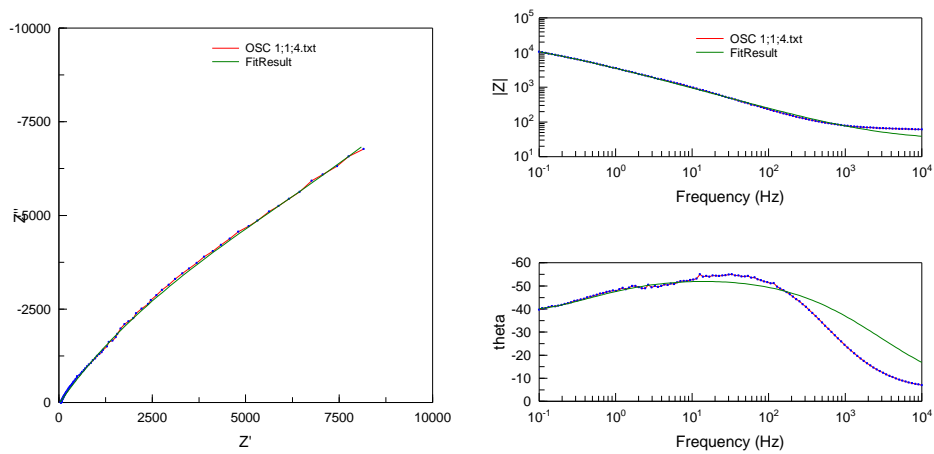


Figura 37: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad de la relación de Ayrampo/agua/etanol, en la proporción de 1:1:5. Donde se muestra los datos obtenidos puntos de color azul y la modelación que realizo el programa ZVIEW2 líneas de color verde.

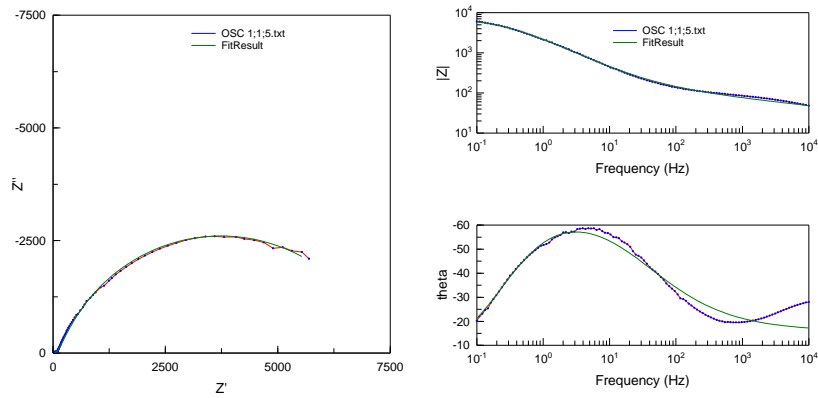


Figura 38: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad de la relación de Ayrampo/agua/etanol, en la proporción de 1:1:5. Donde se muestra los datos obtenidos puntos de color azul y la modelación que realizó el programa ZVIEW2 líneas de color verde.

Tabla 9. Resultado de la modulación de las celdas sensibilizadas con el Ayrampo, resultados de los tiempos y número de ciclos.

Ayrampo/agua/etanol	1:1:3	1:1:4	1:1:5
$R_{TR}(\Omega)$	147.2	464.1	620.3
$R_T(\Omega)$	98.2	297.3	358.5
$C_\mu(10^{-6}F)$	29.8	32.6	35.4
$\tau_e (ms)$	4.3866	15.130	21.959
$\tau_{trans} (ms)$	2.9273	9.6939	12.693
Coeficiente de difusión De ($10^{-4} cm^2 s^{-1}$)	13.665	4.1263	3.1514
Longitud de difusión (μm)	24.483	24.986	26.306
Numero de ciclos $\tau_e (s) / \tau_{trans} (s)$	1.50	1.56	1.73

4.3.2. Curva Corriente versus Voltaje I-V

Curva: I-V

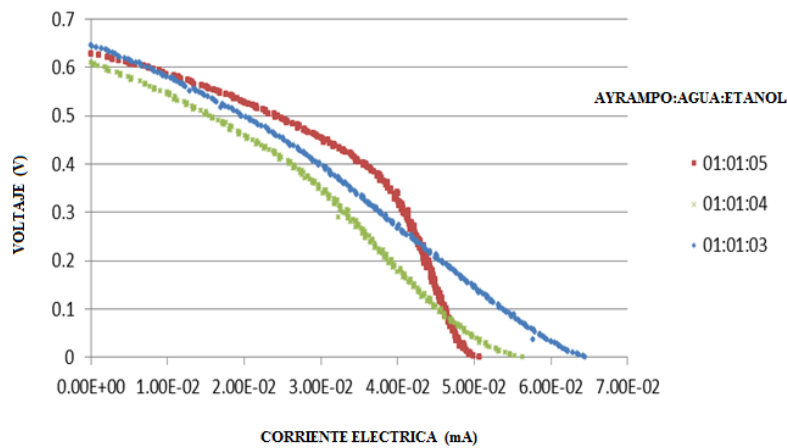


Figura 39. Curva I-V de relaciones Ayrampo/agua/etanol de: a)1:1:3, b)1:1:4, c)1:1:5

Tabla 10. Parámetros de la celda solar

Relación de Ayrampo/agua/etanol	CORRIENTE DE CORTO CIRCUITO (I_{SC}) mA	VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO (V_{OC})	CORRIENTE máxima (I_{PMM}) mA	VOLTAJE máximo (V_{PMM}) V	Densidad de corriente J_{sc} (mA/cm^2)	FACTOR DE FORMA (FF)	EFICIENCIA (η) %
1:1:3	0.064 ± 0.018	0.644 ± 0.026	0.035 ± 0.010	0.335 ± 0.049	0.33 ± 0.16	0.280 ± 0.207	0.62 ± 0.12
1:1:4	0.053 ± 0.015	0.650 ± 0.031	0.031 ± 0.012	0.345 ± 0.051	0.27 ± 0.12	0.340 ± 0.227	0.56 ± 0.15
1:1:5	0.063 ± 0.020	0.627 ± 0.029	0.038 ± 0.011	0.381 ± 0.039	0.29 ± 0.13	0.370 ± 0.200	0.75 ± 0.14

CAPITULO V

5. DISCUSIÓN

Una propiedad que tienen las nanopartículas es tener un alto valor de área específica debido a las dimensiones nanométricas. Como se pudo analizar gracias a esta propiedad las partículas de TiO_2 amplificaron en 1150 veces el área de depósito del colorante, por consecuencia un punto muy importante a tratar es que gracias a este valor se puede decir que hay mayor interacción entre el colorante con el TiO_2 . Ya que el área de superposición del colorante fue de 287.5 cm^2 y no de 25 mm^2 . Esta amplificación aumenta con relación al espesor de la película de electrodo de trabajo de TiO_2 , es decir a mayor espesor mayor área, pero conforme se aumenta el espesor también aumenta la longitud de desplazamiento de los electrones en las celdas, al aumentar el desplazamiento se aumenta el tiempo de transporte de los electrones, esto hace que exista una mayor posibilidad de recombinación del electrón libre, evidenciado un menor valor en el factor de forma de la celda, y por ende una menor eficiencia. Trabajos anteriores han probado experimentalmente que existe un aumento de eficiencia de la celda al aumentar el espesor hasta las $10 \mu\text{m}$ y después la eficiencia decae, es decir el espesor óptimo es de $10 \mu\text{m}$. Por las condiciones que tenemos hemos conseguido un espesor del electrodo de trabajo de $20 \mu\text{m}$. Con este espesor se consiguió amplificar unas 1150 veces el área.

Para tener una mejor eficiencia de la celda se busca tener un menor tiempo de transporte y un mayor tiempo de vida media de los electrones ya que esta relación en estos tiempos nos da el número de ciclos o vueltas que da el electrón dentro de la celda antes de recombinarse. Por ello se busca una mayor diferencia entre ambos tiempos, es decir que el tiempo de vida media sea mucho mayor que el tiempo de transporte.

El colorante debe tener un amplio espectro de absorción, de preferencia hasta abarcar todo el rango visible, con el fin de absorber la mayor cantidad de fotones incidentes como sea posible. Es decir el colorante debe absorber longitudes de onda mayores de 700 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 lo que permitirá el uso de películas delgadas de semiconductores y mantener un alto grado de fotones absorbidos.

En la Figura 27 y 28 se muestra el espectro UV-VIS del extracto de Ayrampo en H_2O , y como se puede observar este extracto posee un máximo de absorción, $\lambda_{m\acute{a}x}$, de 529 nm, el cual se encuentra dentro de la regi3n visible del espectro electromagn3tico, lo cual indica que este extracto se podr3a usar como un potencial sensibilizante en celdas solares, ya que absorbe en la regi3n deseada. Las betala3nas, es el tipo de colorante (color rojo-violeta). presente en el extracto de las semillas de Ayrampo (Quechua), la cual es miembro de la familia de los cact3ceos, Las plantas que contienen estos pigmentos se limitan a 10 familias del orden centrospermae, cuyas tonalidades son viol3ceas y amarillentas, las betala3nas son un grupo de pigmentos vegetales que contienen nitr3geno y son solubles en agua.

En la figura 30 se muestra el espectro FTIR del electrodo de trabajo pigmentado o coloreado con el Ayrampo. C3mo se puede observar, entre sus bandas caracter3sticas en (cm^{-1}) se encuentran: 981.76 (cm^{-1}) asignada a vibraciones $O - H$, 1031.27(cm^{-1}) asignada $C - N$, 1372.03(cm^{-1}) asignada a vibraciones de los metilos (CH_3) $C - H$, 1406.75 (cm^{-1}) corresponde a vibraci3n de $C - O$ del grupo carbox3lico, 1637.33 (cm^{-1}) corresponde a las vibraciones de $N - H$, 1861.30 (cm^{-1}) se asigna vibraciones de grupos $C = O$ carbox3licos, 2936.30 (cm^{-1}) asignada a tensiones $O - H$ de un 3cido carbox3lico, 3309.20 asignada a vibraciones $O - H$ del agua

Como se observa en la gr3fica los picos son los mismo, es decir hay una ligera variaci3n en el valor del n3mero de onda pero los grupos funcionales presentes son los mismos, solo est3 variando la intensidad en la transmitancia, producto de tener un electrodo m3s coloreado al aumentar la cantidad de etanol en la soluci3n del colorante del Ayrampo, la transmitancia varia, como se observa estos grupos funcionales est3n presente en la estructura molecular del 3cido betal3mico.

En este trabajo hemos mantenido constante el tiempo de sensibilizaci3n del electrodo de trabajo ya que a mayor tiempo el colorante tiende a superponerse formando varias capas que cubren el electrodo de trabajo, lo ideal es tener solo una capa o una monocapa de colorante que cubra al electrodo de trabajo. Porque al tener varias capas dificulta del paso del electr3n de la 3ltima capa del colorante (es el que atrapa al fot3n) al electrodo de trabajo o semiconductor, provocando un

aumento en la probabilidad de recombinación en el interfaz TiO₂/colorante, este tiempo fue de 12 horas.

Como se muestra en los gráficos se observa que conforme se aumenta la cantidad de etanol en la solución que contiene al colorante del Ayrampo (opuntia Soherensii) que presentan los diagramas de Nysquit, los electrodos de trabajo TiO₂ cualitativamente presentan una coloración más uniforme y el color se muestra más intenso, es un efecto visual del solvente del colorante, como se muestra en los diagramas los valores calculados por el programa ZVIEW2 que presenta los mejores datos de R_{CT} , R_T , y τ_e .

Utilizando las ecuaciones

$$\begin{aligned}\tau_e &= R_{CT}C_\mu \\ \tau_T &= R_T C_\mu\end{aligned}$$

$$L = d \sqrt{\frac{R_{CT}}{R_T}}$$

Se pudo calcular los tiempos de vida media y el tiempo de transporte, estos resultados para cada tipo de muestra están ubicados en la tabla 9, y como se puede apreciar existe un aumento de la longitud de difusión al tener mayor cantidad de etanol en la solución, es trae por consecuencia la probabilidad que el electrón se desplace una mayor longitud sin recombinarse.

Al aumentar la resistencia de recombinación es más difícil para el electrón se recombine, aumentando el tiempo de vida de los electrones, al aumentar el tiempo hace que el electrón recorra más antes de recombinarse aumentando el número de ciclos dentro de la celda.

Al tener un color más homogéneo indica que la mayor parte de la superficie del TiO₂ se ha cubierto del colorante. Este colorante cuando es excitado por el fotón proveniente de la radiación solar, libera un electrón, inyectando este electrón al electrodo de trabajo, al cubrir el electrodo de trabajo evita el contacto directo del electrodo de trabajo y el electrolito, evitando la recombinación del tipo,

Como se puede observar, las curvas son parecidas para cada celda. Se muestran los semicírculos del medio que son los que tienen la interacción del interfaz entre el electrodo de trabajo/colorante/electrolito, es decir la resistencia de recombinación y la impedancia química en esa interfaz, y en ninguna se observa un tercer semicírculo a frecuencias bajas, como se muestra en los diagramas de Nyquist, dicho semicírculo corresponde al elemento de Warburg (Z_d), de difusión de iones en el electrolito, por lo que no se pudo obtener información de la difusión de iones en la celda

En todas las figuras se encuentra una buena correlación entre los datos experimentales (círculos) y los correspondientes ajustes (líneas verdes), lo que implica que el modelo empleado para el análisis de los datos es aceptable. De los diagramas de Nyquist resulta importante resaltar las diferencias encontradas entre las curvas registradas en oscuridad y bajo irradiación, que constituye una prueba más de la sensibilidad de estos materiales ante la presencia de radiación.

Con el comportamiento mostrado con el análisis de EIS, y con los datos de I-V, se puede decir que al aumento de la cantidad de etanol para ser más específicos en la relación de ayrampo/agua/etanol de 1/1/5 se tuvo mayor eficiencia ya que aumenta la relación entre el tiempo de vida media de los electrones y el tiempo de transporte, esta relación nos da una idea que el electrón aumenta el número de vueltas o ciclos en la celda antes que se recombinen, también se puede apreciar que el factor de forma aumenta, es decir es otra evidencia que se está disminuyendo las recombinaciones, también se observa que al aumentar la cantidad de etanol también se observó que hay una mejor eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica,

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSIONES

Se observa claramente que el Ayrampo es un colorante de utilidad en el estudio y fabricación de celdas Grätzel, Con estos resultados se puede decir que obtenemos nuevos materiales en la fabricación de celdas solar sensibilizadas con colorante teniendo a un colorante de origen peruano como sensibilizador, estudios nuestras que no solo este colorante peruano puede ser aplicado en celdas solares investigaciones realizadas en el laboratorio muestran que también se tiene respuesta con colorantes del: maíz morado, uña de gato, mullaca.

De las curvas I-V se observa que con estos materiales tenemos buena obtención de voltaje $\sim 640\text{mV}$ pero de una baja corriente $\sim 0.060\text{mA}$, como se sabe las celdas Grätzel, tiene más elementos que una celda convencional, y cada elemento tiene un papel importante, el papel del colorante es absorber los fotones e inyectar los electrones al electrodo de trabajo, el desempeño de este colorante es de baja eficiencia en comparación con los colorantes sintetizados en laboratorio. El solvente de la solución del colorante tiene influencia directa en la eficiencia de la celda, debido al afinidad del agua con el colorante, ya que no permite que el colorante se adhiera muy bien en el electrodo de trabajo.

La DSC con mayor concentración de etanol en la solución del colorante Ayrampo mostró la más alta eficiencia de conversión de energía, gracias a una menor resistencia de transferencia de carga, mayor relación entre el tiempo de vida de electrones y el tiempo de tránsito, mayor coeficiente de difusión de electrones en comparación con las otras celdas ya que la pigmentación del electrodo de trabajo fue más uniforme, haciendo que la celda tenga mayor captación de fotones, así como una mejor inyección de electrones al electrodo de trabajo por el mejor recubrimiento al electrodo de trabajo evitando la recombinación del interfaz $\text{TiO}_2/\text{electrolito}$. También se ha realizado trabajos de investigación con otros colorantes naturales peruanos donde muestra potencial de seguir realizando investigación y estudios de estos colorantes naturales en las celdas Grätzel , Se obtuvo una eficiencia máxima de 0.75%

CAPÍTULO VII

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mario Quintili, Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño Centro de Estudios en Diseño y Comunicación (2012). pp 125-155 ISSN 1668-5229
- [2] P. Schulz, Nanotecnologia-Uma historia um pouco diferente, *Ciência Hoje* 308, 26-29 (2013).
- [3] Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens, Introducción a la Nanotecnología, Editorial Reverte. Barcelona –España, 2007.
- [4] María Quintana Caceda tesis de Maestría, Influencia del catalizador en la obtención de la fases cristalinas del óxido de titanio mediante el método de Sol Gel, UNI, Lima- Perú, 2004.
- [5] Ian Freestone et al. The Lycurgus Cup- A Roman Nanotechnology. *Gold Bulletin*. 2007, 40/4
- [6] A. Mills, S. Le Hunte, *J Photochem.and Photobiol A:chemistry* Vol.108.(1997).1-35
- [7] P. Russell Wallace. The Band Theory of Graphite, national Research Council of Canada, received 19, 1946
- [8] Mario Quintili, Nanociencia y Nanotecnología, un mundo pequeño, Cuaderno 42 | Centro de Estudios en Diseño y Comunicación (2012). pp 125-155 ISSN 1668-5229, 2012
- [9] M. Grätzel, Highly Efficient Nanocrystalline Photovoltaic Devices, *Platinum Metals Rev.*, 38-4 151-159 (1994).[10] A. J. Moulson J. M. Herbert. *Electroceramics. Materials, properties, applications*. Ed. Chapman & Hall. 1990.
- [10] A. J. Moulson J. M. Herbert. *Electroceramics. Materials, properties, applications*. Ed. Chapman & Hall. 1990.
- [11] Tetsuo Soga, “Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion”, Department of Environmental Technology and Urban Planning Nagoya Institute of Technology Nagoya, Japan. 2006.
- [12] Tannia Marinado, Doctoral Thesis “Photoelectrochemical Studies Of Dye-Sensitized Solar Cells Using Organic Dyes” Physical Chemistry, Chemical Science And Engineering, KTH, Royal Institute Of Technology, Stockholm, Sweden. 2009.
- [13] Sarmiento Casavilca, Victor H., Tesis Magister, “Estabilidad físico-Químico y actividad antioxidante de las Betalainas en el extracto hidrosoluble del Ayrampo

- (*Opuntia Soehrensii*) durante el proceso de atomizado”, Universidad Nacional Agraria de la Molina, Lima-Perú, 2003
- [14] Morales Montesinos, Paola D., tesis para optar el título de ingeniero industria Alimentario, “Estudio comparativo de la estabilidad de la betamina, capacidad antioxidante y fenólicos totales de los extractos de Ayrampo (*Opuntia Soehrensii*), Universidad Nacional Agraria de la Molina, Lima-Perú, 2007
- [15] Magallanes, Cesar. Tesis de Maestría, Cactáceas de la Provincia de Huamanga. (Conservación de Recursos Forestales) Universidad Nacional Agraria de la Molina, Lima-Perú, 1997
- [16] Ostolaza Nano Carlos, Todos los cactus del Perú, Ministerio del Ambiente, Lima - Perú. 2014.
- [17] Mónica Arakaki, Carlos Ostolaza, Fátima Cáceres y José Roque, Cactaceae endémicas del Perú Rev. peru. biol. Número especial 13(2): 193s - 219s Facultad de Ciencias Biológicas UNMSM 2006.
- [18] <http://www.investigacionyciencia.es/files/2981.pdf> consultado 03/04/2015.
- [19] Corneliu I. Opreaa, Anca Dumbravab, Irina Enacheb,c, Adrian Georgescua, Mihai A. Gîrtua, A combined experimental and theoretical study of natural betalain pigments used in dye-sensitized solar cells, Romania, Journal of Photochemistry and Photobiology 2012.05.003
- [20] Dongshe Zhang a, Suzanne M. Lanier a, Jonathan A. Downing a, Jason L. Avent a,b, June Lumc, Jeanne L. McHalea,* Betalain pigments for dye-sensitized solar cells.
- [21] Halme, J.; Máster Thesis, “Dye sensitized nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary test”, Helsinki University of Technology, Finland. 2002.
- [22] A. Hagfeldt, M. Gratzel, Acc.Chem RES.,33 (2000), 267-277
- [23] Brian O'Regan & Michael Grätzel; "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", Nature, 1991
- [24] Cristina Del Carmen Vergara H., Tesis Doctoral, Extracción y Estabilización de Betaínas de Tuna Púrpura (*Opuntia Ficus-Indica*) Mediante Tecnología de Membranas y Microencapsulación, como Colorante Alimentario, Universidad De Chile, Santiago-Chile, 2013
- [25] Charles Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, Segunda Edición, Editorial Reverte, Madrid, 1965.

- [26] Neil W. Ashcroft, N. David, Solid State Physics, Mermin-Brooks Cole U.S.A. 1976.
- [27] Sze M: physics of semiconductor devices, Jhom Willey and Sons. New York, 1981
- [28] Morrison S., Electrochemistry of Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes., Plenum Press, New York. 1984.
- [29] A.J. Nozik, R. Memming, J. Phys. Chem, 100,13061, (1996)
- [30] E. Bevilacqua. “Health and Safety Manager Tioxide Europe SAS”. *Huntsman European Environment*. Vol 1. 2004.
- [31] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán. “Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂-anatasa producidos por sol-gel”. *X Congreso Nacional de Materiales. Donostia*. San Sebastián (España). 2008.
- [32] K. Akurati. “Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titanium powders produced by chemical vapour synthesis”. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 39. 2006.
- [33] A. J. Moulson J. M. Herbert. *Electroceramics. Materials, properties, applications*. Ed. Chapman & Hall. 1990.
- [34] H. R. Clauser. *The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes*. Editorial Labor S. A. Barcelona. 1990.
- [35] H. Monreal, V. A. Martínez. “Obtención de nanocilindros de TiO₂ por ADN mediante Sol-Gel”. *Revista del centro de investigación, Universidad La Salle. México*. Vol. 6. 2006.
- [36] <http://www.bo.embjapan.go.jp/hp/04culture/02becas/academic/orlandoprieto/es.htm> consultado 12/07/13.
- [37] Colorado, U.o. Mineral Structure and Property Data-TiO₂ Group; from: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2> consultado 22 de noviembre del 2013.
- [38] Improved visible light photocatalytic activity of titania doped with tin and nitrogen Enjun Wang a, Tao He *b, Lusong Zhao a, Yongmei Chen c and Yaan Cao *a aTeda Applied Physics School, Institute of Physics, Nankai University, Tianjin, 300071, China, bNational Center for Nanoscience and Technology, Beijing, 100190, China. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China, 2010.
- [39] <https://www.aerosil.com/sites/lists/IM/Documents/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf> consultado 11/11/2015
- [40] Tetsuo Soga, “Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion”, Department of Environmental Technology and Urban Planning Nagoya Institute of Technology Nagoya, Japan. 2006.

- [41] María Esther Quintana Cáceda, Tesis Doctoral, “Celdas Solares de Óxido de Zinc Sensibilizadas con Colorante: Nuevos Enfoques”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú, 2008.
- [42] P. Bonasewicz, W. Hirschwald, and G. Neumann, *J. Electrochem. Soc.*, 1332270–2278, 1986.
- [43] Gómez León, Mónica Marcela , Tesis de maestría, Estudio de la fotorespuesta de las películas delgadas de óxido de titanio obtenidas por “sputtering”, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima Perú, 1999.
- [44] Greijer, H., Interactions in Dye-sensitized Solar Cells. *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2003
- [45] V.Ramamurthy, “Semiconductor photochemistry and photophysics” 2003 Marcel Dekker, Inc.
- [46] Pedro Rojas Ortiz, Tesis de Maestría: “Depósitos de capas de TiO₂ Bloqueantes para celdas Grätzel”, Instituto Politécnico Nacional- Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaríá México, 2010.
- [47] Russell Nazario Ticse, Tesis de Titulación, “Evaluación de Capas de Bloqueo en Celdas Grätzel de TiO₂ Sensibilizadas con el Colorante D7”, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima – Perú, 2014
- [48] K. Kalyanasundaram, “*Dye-Sensitized Solar Cells*”, EPFL Press, Lausanne, 2010.
- [49] Eric Daniel Głowacki ¹, Niyazi Serdar Sariciftci ¹, Ching W. Tang ², ”Organic Solar Cells”, 1 Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), Johannes Kepler University, Linz, Austria, 2 Department of Chemical Engineering, University of Rochester, Rochester, New York, USA, 2103
- [50] Peng Qin, Doctoral Thesis: “The Study of Organic Dyes for p-Type Dye Sensitized Solar Cells” Organic Chemistry, KTH Chemical Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 2010
- [51] E. Bae, W. Choi, J. Park, H.S. Shin, S.B. Kim, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. B* 108 14093–14101, 2004
- [52] M. Nilsing, P. Persson, L. Ojamae, *Chem. Phys. Lett.* 415 375–380, 2005
- [53] Thavasi V.; Renugopalakrishnan V.; Jose R.; Ramakrishna S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering R. (R 63)* 81- 99. 2008
- [54] T. Berger, T. Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gomez, *J. Phys. Chem. C* 111(9) 9936–9942. 2007
- [55] L. Hu, S. Dai, J. Weng, S. Xiao, Y. Sui, Y. Huang, S. Chen, F. Kong, X. Pan, L. Liang, K.Wang, *J. Phys. Chem. B* 111 358–362. (2007)
- [56] M. Adachi, Y. Murata, J. Takao, J. Jiu, M. Sakamoto, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 12614943–14949. (2004)
- [57] M. Quintana, T. Edvinsson, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C* 111, 1035–1041. 2007
- [58] A. Zaban, M. Greenshtein, J. Bisquert, *Chem. Phys. Chem.* 4 859–864. (2003)

- [59] M. Belarbi, A. Benyoucef, B. Benyoucef, Study of the Equivalent Circuit of a Dye sensitized Solar Cells, *Advanced Energy: An International Journal (Aeij)*, Algeria, Vol. 1, No. 2, April 2014.
- [60] Nuttapol Pootrakulchote, POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES, Investigation on Functionalized Ruthenium-Based Sensitizers to Enhance Performance and Robustness of Dye-Sensitized Solar Cells, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, Suisse, 2012.
- [61] Dennis Friedrich, "A study of charge transfer kinetics in dye-sensitized surface conductivity solar cells", Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien, Universität Berlin, German 2011.
- [62] Yao Liu, Anders Hagfeldt, Xu-Rui Xiao, Sten-Eric Lindquist, Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 (1998)
- [63] S.Y. Huang, G. Schlichthorl, A.J. Nozik, M. Graetzel, A.J. Frank, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2576.
- [64] Tachibana Y et al., *J. Phys. Chem.* 100, 20056-20062 (1996)
- [65] Hannappel T, Burfeindt B, Storck W, Willig F, *P. Phys. Chem. B* 101, 6799-6802 (1997)
- [66] R. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993) 599–610.
- [67] R. Katoh, A. Furube, A.V. Barzykin, H. Arakawa, M. Tachiya, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1195–1213.
- [68] D.F. Watson, G.J. Meyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 56 (2004) 119–156.
- [69] N.A. Anderson, T. Lian, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 56 (2005) 491–519.
- [70] M.L. Rosenbluth, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3735.
- [71] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [72] G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1426.
- [73] B. Enright, G. Redmond, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6195.
- [74] Hyun-Joong Kim, Jae-Deok Jeon, Dong Young Kim, "Improved performance of dye-sensitized solar cells with compact TiO₂ blocking layer prepared using low-temperature reactive ICP-assisted DC magnetron sputtering", Seoul National University, Republic of Korea, 2012.
- [75] Tatiana Nadezdina León Rojas, Tesis de titulación: "Celdas Solares de Óxido de Zinc sensibilizadas con colorante", Universidad Nacional de Ingeniería, Lima – Perú, 2012

- [76] A. E. Aparicio Guzmán; Tesis de maestría, Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en mono-cristales de Cu_3BiS_3 usados como capa absorbente en celdas solares;; Universidad Nacional de Colombia, Colombia, capítulo 1 (2011).
- [77] Jonatan Pérez Alvarez. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales, Películas Delgadas De TiO_2 Modificado Con Co Para Su Aplicación En Sistemas Electrocatalíticos Y Fotocatalíticos, Universidad Autónoma Del Estado De México, México, 2014
- [78] Wang, Q., Moser, J.-E., & Grätzel, M. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. *The journal of physical chemistry. B*, 109(31), 14945–53. doi:10.1021/jp052768h, (2005).
- [79] Hagfeldt, A., Cappel, U. B., Boschloo, G., & Sun, L. Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells. *Solar Cells (Second Edi.*, pp. 385–441). Elsevier Ltd. doi:10.1016/B978-0-12-386964-7.00013-5, (2013).
- [80] Kalyanasundaram, K. *Dye-Sensitized Solar Cells (First.)*. Lausanne, Switzerland: EPFL Press. (2010).
- [81] Hao, F., Wang, X., Zhou, C., Jiao, X., Li, X., Li, J., & Lin, H. Efficient Light Harvesting and Charge Collection of Dye-Sensitized Solar Cells with (001) Faceted Single Crystalline Anatase Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(36), 19164–19172. doi:10.1021/jp3053967, 2012.
- [82] M. Castro, J: Carpio, R. Guirado, A. Colmenar, L. Dávila, *Energía solar fotovoltaica segunda edición*, Editorial. PROGENSA, España, 2004.
- [83] Alexander R. Naupa Roque, Tesis de titulación, “Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas a base de dióxido de titanio nanoestructurado”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima – Perú, 2012.
- [84] Walter estrada, José Solís y Juan Rodríguez, *recubrimientos delgados obtenidos por procedimiento físico-químicos*, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú, 2009
- [85] Manual. (1995). *Instruction Manual for 90 Plus/BI-MAS Multi Angle Particle Sizing Option*.
- [86] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 45, Springer_Verlag, Berlin, 1985.
- [87] Manual del equipo. Shimadzu Fourier Transform. Infrared Spectrophotometer 8300.

- [88]. D.,Skoog y D.West, *Análisis Instrumental*, Mac Graw Hill Interamericana, México, 1990.
- [89] M. J. Ross and K. R. William. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. John Wiley & Sons: New York, 1987.
- [90] Q. Wang, S. Ito, M. Grätzel, et al. Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:25210-25221, 2006.
- [91] J. Bisquert, M. Grätzel, Q. Wang, and F. F. Santiago. Three-channel transmission line impedance model for mesoscopic oxide electrodes functionalized with a conductive coating. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:11284-11290, 2006.
- [92] J. Bisquert, G. G. Belmonte, F. F. Santiago, and A. Compte. Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry Communications*, 1:429-435, 1999.
- [93] Juan Bisquert. Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:4185-4192, 2000.