

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos Autor.

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California



Maestría en Ciencias en Nanociencias

Efecto del colorante en la eficiencia de celdas Grätzel

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Guillermo Bernal Martínez

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por
Guillermo Bernal Martínez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Oscar Edel Contreras López
Director de tesis

Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores

Dr. Daniel Saucedo Carvajal

Dr. Rafael García Gutiérrez



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Guillermo Bernal Martínez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Efecto del colorante en la eficiencia de celdas Grätzel

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Director de tesis

Las energías renovables están jugando un rol crítico en la reducción de emisiones en el sector de generación energética. Las tecnologías fotovoltaicas han tenido un gran cambio en su costo debido al mejoramiento en sus eficiencias, el costo de sus materiales, las economías de escala, así como la inversión en innovación y desarrollo público y privado. Las celdas Grätzel forman parte de la tercera generación de fotovoltaicos, los cuales buscan incrementar de manera significativa las eficiencias de los dispositivos mientras que se utilizan procesos de películas delgadas y materiales no tóxicos. Esta celda solar, también llamada celda solar sensibilizada con colorantes (DSSC por sus siglas en inglés), tiene como una de sus características principales que el espectro de luz absorbido puede ser ajustado al modificar el colorante, el cual juega un papel protagónico en el desempeño de la celda. Esta característica les proporciona a las celdas una gran versatilidad, lo que hace que tengan un gran potencial en su uso en interiores y como dispositivos integrados en la arquitectura. En este escrito se presenta una descripción de la relevancia y el funcionamiento de las celdas Grätzel, así como los pasos que se realizaron para fabricar celdas solares a nivel laboratorio.

Palabras clave: DSSC, absorción, energía solar, colorante, celda fotovoltaica.

Abstract of the thesis presented **by Guillermo Bernal Martínez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Effect of the dye on the efficiency of Grätzel cell

Abstract approved by:

Dr. Oscar Edel Contreras López
Thesis Director

Renewable energies are playing a critical role in reducing emissions in the energy generation sector. Photovoltaic technologies have reduced their cost due to the improvements in conversion efficiency, the cost of the materials, the economies of scale, and the investments made in research and development in the private and public sectors. The Grätzel cells are part of the third generation of photovoltaics. This generation of photovoltaics looks to achieve photovoltaic devices with great efficiency while keeping low costs using thin layer processes and non-toxic materials. One of the main features of these solar cells, also known as dye-sensitized solar cells (DSSCs), is that the spectrum of absorbed light depends on the dye used and can be tuned, which have a big effect on the performance of the cell. This feature grants this device great versatility, which gives this technology a great potential to give energy to devices in indoor illumination and as Building Integrated Photovoltaics (BIPV). The relevance and working principle of the Grätzel cells are presented in this text, as well as the steps that were required to build these solar cells in a laboratory setting.

Keywords: DSSC, absorption, solar energy, dye, photovoltaic.

Dedicatoria

Para mi mamá y mi papá.

“Valora a las personas por su esfuerzo, porque muchas veces los resultados dependen de la suerte”

-Dr. K.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM por concederme los valores y conocimientos necesarios para poder superar los desafíos que se me presentaron a lo largo de este proyecto, por abrirme las puertas de sus instalaciones en donde siempre me sentí bienvenido tanto por compañeros como por el personal de las instalaciones y por los docentes que impartieron clases de la más alta calidad y un alto grado de exigencia, demostrando la excelencia de ambas instituciones y de sus posgrados.

Agradezco también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme los medios económicos para dedicarme de tiempo completo a este proyecto.

Agradezco al proyecto CONACYT-PRONACES No. 272894, por considerar mi trabajo de tesis como uno de los proyectos internos a desarrollarse con recursos y apoyo de beca, para concluir mi trabajo.

A mi director, el Dr. Óscar Contreras, por su apoyo a lo largo del desarrollo del proyecto, además de brindarme las herramientas y habilidades necesarias para su desarrollo. A el Dr. Gustavo Hirata, el Dr. Daniel Saucedo y el Dr. Rafael García por sus comentarios atinados y críticos, sus sugerencias y aportaciones durante cada una de nuestras reuniones y por formar parte de mi comité como sinodales.

Quiero agradecer al Dr. Antonio Ramos y a la Dra. Nathaly Montoya por recibirme y apoyarme durante mi estancia la Universidad de Sonora (UNISON).

Gracias a Rubio Pharma y Asociados S.A. de C.V. por proporcionar material necesario para la realización de este proyecto.

También quiero agradecer a mis compañeros y amigos sin quienes no hubiera sido posible realizar este trabajo, al Dr. Carlos Belman por su apoyo y paciencia para contestar cada una de las preguntas, a la Psic. Laura Rosales por siempre estar en la mejor disposición a ayudar y por hacer mi paso por todo el posgrado más sencillo de transitar. Al Dr. Jorge Montes por su ayuda durante mi proyecto y por sus palabras de ánimo, al M.C. Jorge Vázquez por el apoyo en mediciones eléctricas, a la M.C. Ivonne Silva por su apoyo en la microscopía de fuerza atómica y principalmente por escucharme y siempre estar dispuesta ayudarme aunque yo muchas veces no pidiera su ayuda, a la futura maestra Norma Cota por siempre estar ahí para apoyarme, ya fuera un problema personal o en el laboratorio y al futuro maestro

Erick Toledo por hacer que mi entrada al laboratorio fuera más sencilla y que siempre se encontró dispuesto a ayudarme.

Finalmente quiero agradecer a todos aquellos quienes me inspiran a seguir adelante y han sido una parte fundamental de mi desarrollo personal y profesional, a mi mamá, a mi papá, a mis hermanas, a todos mis familiares, a quienes han sido mis amigas y amigos por años y a quienes me brindaron su amistad y por cosas de la vida nos hemos separado.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas	xii
 Capítulo 1. Introducción.....	 1
1.1 La actualidad de las energías renovables.....	1
1.1.1Energía solar en México	2
1.2 Celdas solares.....	2
1.2.1 Generaciones.....	3
1.2.2 Funcionamiento de una celda solar fotovoltaica	4
1.2.3 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes.....	7
1.2.4 Celdas solares integradas en la arquitectura	8
1.2.5 Celdas solares para su uso en interiores	9
1.3 Antecedentes	11
1.3.1 Construcción de la DSSC.....	12
1.3.2 Funcionamiento de la celda	14
1.4 Justificación	16
1.5 Hipótesis.....	16
1.6 Objetivo general.....	16
1.6.1 Objetivos específicos.....	16

Capítulo 2. Metodología.....	18
2.1 Preparación del vidrio ITO.....	18
2.2 Preparación de la película de TiO_2	18
2.2.1 Método Doctor Blade.....	18
2.2.2 Recubrimiento por Inmersión	19
2.2.3 Recubrimiento por Centrifugación.....	20
2.2.4 Horneado del electrodo	21
2.3 Preparación del colorante.....	21
2.3.1 Extracción de colorante natural	21
2.3.2 Impregnación del TiO_2 con el colorante	22
2.4 Preparación del electrolito.....	22
2.5 Preparación del contraelectrodo	22
2.5.1 Electrodo de carbono activado	22
2.5.2 Electrodo de nanopartículas de Pt	23
2.5.3 Electrodo de Pt.....	24
2.5.4 Ensamblaje de la celda	24
2.6 Variables eléctricas.....	25
2.6.1 Modelo de circuito equivalente	26
Capítulo 3. Resultados y Discusiones	28
3.1 Depósitos de TiO_2	28
3.1.1 Método Doctor Blade.....	28
3.1.2 Recubrimiento por Inmersión	29
3.1.3 Recubrimiento por Centrifugación.....	32
3.2 Contraelectrodo	33
3.2.1 Carbón activado	34

3.2.2 Nanopartículas de Pt	34
3.2.3 Platino depositado por Sputtering	36
3.3 Colorante	36
3.3.1 Rodamina B	36
3.3.2 Antocianina	38
3.4 Mediciones eléctricas	39
Capítulo 4. Conclusiones	45
Literatura citada	46

Lista de figuras

Figura	Página
1. Porcentaje de adiciones netas anuales a la capacidad mundial de generación de electricidad en el mundo. (REN21, 2022)	1
2. Cinturón Solar Global. (Ulloa-Godinez et al., 2017)	3
3. Estructura de bandas de un semiconductor. (Starling, 2015).....	5
4. Diagrama de unión p-n, (1) semiconductores dopados y (2) formación de la región de agotamiento. (Kalyanasundaram, 2010).....	6
5. Centro de convenciones Swiss Tech con ventanas hechas de celdas Grätzel. (Guerra, 2014)...	7
6. Potencial aplicación de DSSCs en edificios.....	9
7. Espectros de emisión de distintos tipos de iluminación (a)-(f), el espectro de la sensibilidad del ojo humano a la luz (g) y las respuestas espectrales de distintas tecnologías fotovoltaicas comparadas con la radiación estándar AM1.5G (h)(Traducida). (Kim et al., 2019).....	10
8. Principio de funcionamiento de una celda Grätzel. (Lau y Soroush, 2019)	13
9. Diagrama de energías de una celda Grätzel. (Lau y Soroush, 2019).....	14
10. Diagrama del método Doctor Blade. (Chen y Ting, 2013).....	19
11. Diagrama del método recubrimiento por inmersión. (Modificada). (Obregón y Rodríguez-González, 2022).....	20
12. Diagrama del método de recubrimiento por centrifugación. (Obregón y Rodríguez-González, 2022)	21
13. Solución de H_2PtCl_6 antes de añadir el NaBH_4 (izquierda) y 24 horas después de añadir el NaBH_4 (izquierda).	23
14. Procedimiento para el ensamblaje de la celda Grätzel.....	24
15. Ejemplo de las características corriente-voltaje (a) y de la correspondiente característica potencia-voltaje (b) de una celda solar bajo iluminación. (Dittrich, 2018).....	27
16. Circuito equivalente de una celda solar.....	27
17. Superficie del TiO_2 depositado mediante Doctor Blade.....	28
18. Depósito de TiO_2 desprendido de la superficie del vidrio ITO.	29
19. Depósito inicial de TiO_2 recubierto por inmersión.....	30
20. Depósito de TiO_2 con recubrimiento por inmersión utilizando ácido nítrico 0.1 M.	30

21. Imágenes obtenidas a través de microscopio óptico (Izquierda) y microscopio estereoscópico (derecha).	31
22. Imagen tridimensional generada a partir de mediciones mediante AFM.	31
23. Imágenes obtenidas a través de microscopio estereoscópico.	32
24. Imágenes obtenidas a través de AFM a) Representación 3D y b) Líneas utilizadas para la medición de 1) la altura promedio y 2) el escalón.	32
25. Depósito final de TiO_2	33
26. Contraelectrodo de carbón activado antes y después de la optimización del depósito (izquierda y derecha, respectivamente).	34
27. Espectro UV-Vis de la solución de nanopartículas de Pt.	35
28. Depósito de nanopartículas de Pt sobre vidrio ITO.	35
29. Película de Pt depositada por Sputtering.	36
30. Estructura química de la Rodamina B. (Yikrazuul, 2008)	37
31. Espectro UV-Vis del colorante Rodamina B disuelto en etanol.	37
32. Estructura general de las antocianinas (Modificada). (Toledo et al., 2018)	38
33. Espectros de absorción de antocianina extraída de dos frutas. (Leyrer et al., 2018)	39
34. Diagrama del circuito para la medición de las variables eléctricas de la DSSC.	39
35. Mediciones eléctricas de celda con Rodamina B medida en un simulador solar, Corriente en color rojo y potencia en color azul. Ajustada mediante método polinómico.	41
36. Mediciones eléctricas de celda con antocianina, corriente en color rojo y potencia en color verde. Ajustada mediante método polinómico.	42
37. Modelo de circuito equivalente para una DSSC. (Koide et al., 2006)	43

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Distintas variaciones de las celdas solares y sus variables eléctricas medidas.....	40
2. Desempeño fotovoltaico de DSSCs usando dos colorantes distintos.	40
3. Desempeño fotovoltaico de complejos de rodamina B como tinte sensibilizador. (Setyawati, 2015, 116)	41
4. Parámetros fotoeléctricos de DSSCs ensambladas usando colorantes naturales extraídos de maqui y zarzamoras. Se presenta una celda con colorante N3 como referencia. (Leyrer et al., 2018)	43

Capítulo 1. Introducción

1.1 La actualidad de las energías renovables

Las fuentes de energía renovables se definen como recursos sustentables con disponibilidad a largo plazo a un costo razonable que puedan ser utilizados sin efectos negativos al medio ambiente. (Alemán-Nava et al., 2014) Además de la eficiencia energética, las energías renovables están jugando un rol crítico en la reducción de emisiones en el sector de generación energética y en los sectores de consumo. Alrededor del mundo, la electricidad renovable se ha esparcido gracias al mejoramiento de sus tecnologías, así como un marco jurídico efectivo. La energía renovable puede jugar un rol principal respondiendo a la emergencia climática y al desarrollo global, brindando servicios energéticos asequibles e incrementando la seguridad energética, permitiéndoles su incursión en la producción de energía eléctrica mundial (Figura 1). (REN21, 2019)

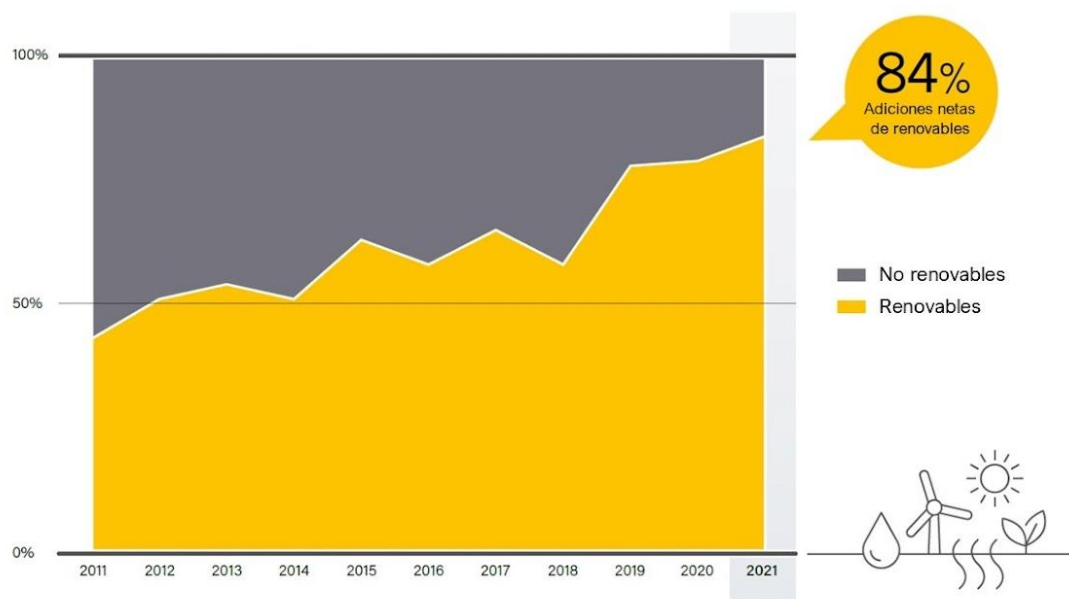


Figura 1. Porcentaje de adiciones netas anuales a la capacidad mundial de generación de electricidad en el mundo. (REN21, 2022)

En los últimos años, las tecnologías para la generación de energía eólica y solar han experimentado una reducción radical en su costo. Las tecnologías fotovoltaicas han tenido el mayor cambio en su costo debido

al mejoramiento en sus eficiencias, el costo de sus materiales, las economías de escala, así como la inversión en innovación y desarrollo público y privado. Se espera que la tendencia en la reducción de los costos se mantenga y se espera que ocurra lo mismo para las tecnologías eólicas y la energía termosolar de concentración. Existen varios estudios que concluyen que las tecnologías eólicas y fotovoltaicas hoy en día tienen un costo competitivo con la generación de energía a partir de combustibles fósiles. (Hansen et al., 2019) Incluso en regiones de países como China, India, Estados Unidos y la Unión Europea se ha vuelto más barato construir nuevas plantas eólicas o solares fotovoltaicas que operar las plantas alimentadas por carbón existentes. (REN21, 2020)

1.1.1 Energía solar en México

Alrededor del 75% de la población mundial se encuentra localizada en la región llamada Cinturón Solar Global (CSG por sus siglas en inglés) (Figura 2), región caracterizada por altos niveles de radiación solar, sin embargo, este 75% de la población representa el 40% de la demanda energética global. México se encuentra geográficamente dentro de este cinturón, esto sumado a su geografía y el clima seco que predomina en aproximadamente el 50% del país, hace de éste un candidato ideal para la captación de energía solar, colocándolo en los primeros tres puestos de potencial para su aprovechamiento a escala mundial, con un alto promedio anual de radiación solar de 5 kWh/m²-día. Aun así, el país se encontraba en el 18º puesto de acuerdo con el índice de atractivo para la inversión en energías renovables. (Ulloa-Godinez et al., 2017) Sin embargo, en los últimos años debido a un bajo crecimiento económico y diversas políticas, sumado a la crisis económica provocada por el Covid-19 llevaron a México hasta el puesto 33 en 2021, siendo este su segundo año consecutivo. (EYGM Limited, 2021; Morales, 2021)

1.2 Celdas solares

Se le llama energía solar fotovoltaica a la conversión directa de luz solar en electricidad. El bloque básico en un sistema fotovoltaico es el panel solar, conformado por varias celdas solares, las cuales vienen en una gran variedad de formas, por lo que su desempeño varía mucho dependiendo de la madurez de la tecnología empleada. Dos de las características más importantes de energía fotovoltaica son su carácter modular y que no involucra partes móviles, esto les permite la construcción de parques solares dedicados a la generación de energía a gran escala, permite instalar paneles solares en el techo de hogares y negocios

para el autoconsumo y la fabricación de pequeños paneles que alimentan dispositivos electrónicos de bajo consumo. (Turkenburg et al., 2012)

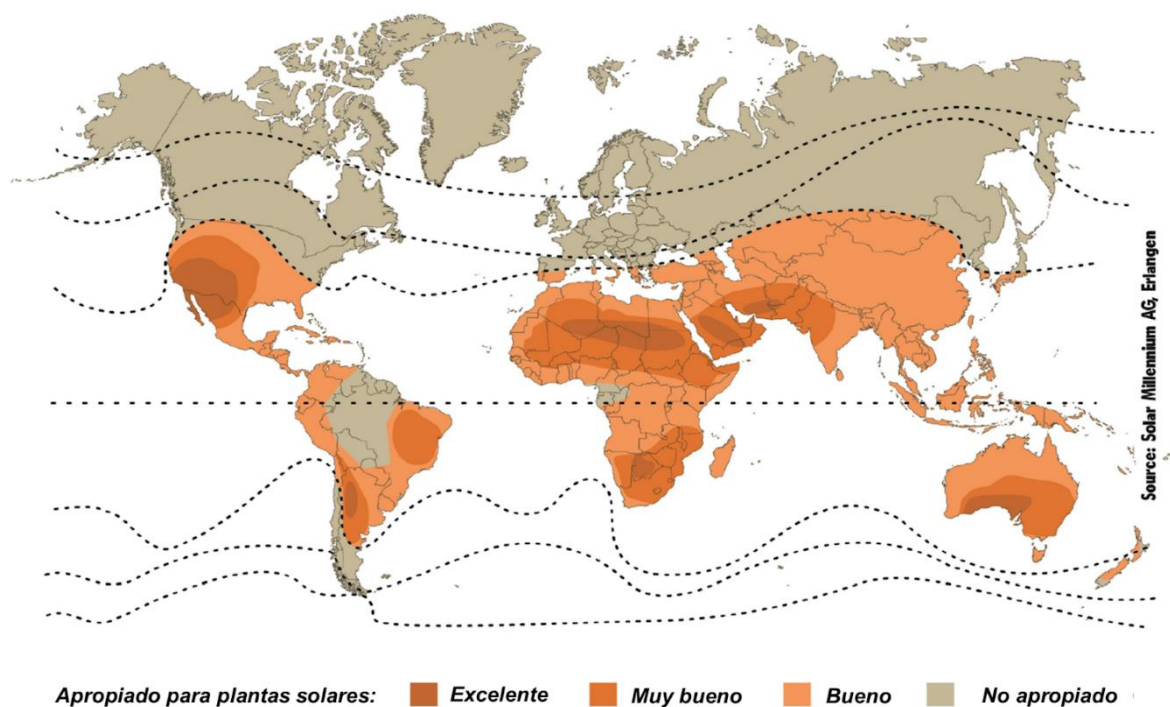


Figura 2. Cinturón Solar Global. (Ulloa-Godínez et al., 2017)

1.2.1 Generaciones

Dependiendo de las técnicas y los materiales usados para fabricar las celdas solares, pueden ser clasificados en tres generaciones. La primera generación de celdas solares son celdas fotovoltaicas grandes basadas en silicio monocristalino o policristalino. Para fabricar estas celdas se utilizan los materiales de la mayor pureza con la menor cantidad de defectos estructurales lo que implica un alto costo de procesamiento, resultando en las celdas más caras en cuanto al costo por watt. Las desventajas de estas celdas son la limitada capacidad de procesamiento de silicio de la pureza necesaria y el aprovechamiento de una fracción del espectro electromagnético muy estrecha. (Arjunan y Senthil, 2013)

La segunda generación de celdas solares, llamadas celdas solares de película delgada, se basan en técnicas de preparación como el depósito de vapor y el galvanizado. Son significativamente más baratas a cambio de una menor eficiencia. Los ejemplos más importantes de esta generación son las celdas de silicio amorfo, CdTe y CIGS (Cd-In-Ga-Se). (Conibeer et al., 2006)

La necesidad por escalar la producción de electricidad solar ha ido incrementando de manera urgente por motivos de seguridad energética y la mitigación del cambio climático. Las celdas solares de tercera generación son una solución basada en macromoléculas orgánicas semiconductoras, nanopartículas inorgánicas o híbridas. (Yan y Saunders, 2014) La tercera generación de fotovoltaicos pretende incrementar de manera significativa las eficiencias de los dispositivos mientras se utilizan procesos de películas delgadas y materiales no tóxicos. De esta forma se intenta reducir el costo (por Watt pico) de las tecnologías de segunda generación de película delgada, incrementando la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos con solo un pequeño incremento en el costo por área. Por esto, la tercera generación de tecnologías tiene el potencial de fabricar dispositivos fotovoltaicos a gran escala. (Conibeer et al., 2006) En esta generación de celdas se incluyen las celdas nanocristalinas, polímero:fulereno, híbrido polímero, perovskita y celdas sensibilizadas por colorantes.

1.2.2 Funcionamiento de una celda solar fotovoltaica

De acuerdo con la teoría de bandas del estado sólido, el traslape de un gran número de orbitales atómicos produce un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías y forman lo que se conoce como una banda de energía. La banda que se forma por el traslape de orbitales *s* se denomina banda *s*. Si en los átomos existen orbitales de tipo *p* disponibles, éstos pueden solapar originando una banda *p*. Como los orbitales *p* poseen una mayor energía que los orbitales *s* de la misma capa, se observa a menudo la separación entre la banda *s* y la banda *p*. La separación existente entre estas bandas determina las propiedades eléctricas de los materiales, permitiéndolos clasificarlos en conductores (cuando hay un traslape entre las bandas), semiconductores y aislantes (cuando la distancia entre las bandas es muy grande). La banda de mayor energía que se encuentra ocupada o semiocupada se conoce como banda de valencia. La banda de menor energía que se encuentra vacía se conoce como la banda de conducción. Entre ambas bandas se encuentra un espacio sin estados energéticos disponibles (o no permitidos) para electrones o huecos (idealmente), conocida como la banda prohibida, la cual representa la cantidad de energía requerida para arrancar un electrón de su enlace covalente en la banda de valencia y permitir que formen parte de un flujo de electrones o corriente, al brincar a la banda de conducción.

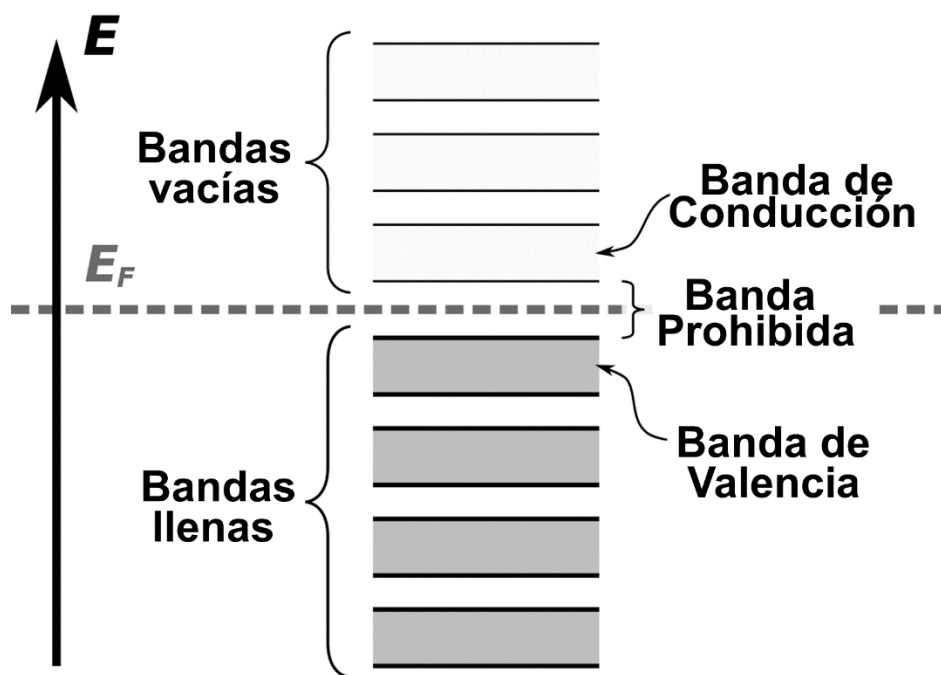


Figura 3. Estructura de bandas de un semiconductor. (Starling, 2015)

A través de un fotón, un electrón puede ser promovido a la banda de conducción siempre que la energía del fotón sea por lo menos tan grande como la energía de la banda prohibida. En la situación que, los fotones con más energía que la banda prohibida liberarán esa energía adicional como calor al liberar el electrón. Al perder un electrón la banda de valencia se produce un espacio, con carga positiva, conocido como hueco. Al incrementar la temperatura del material semiconductor, algunos de los electrones recibirán energía térmica suficiente como para alcanzar la banda de conducción. Sin embargo, la conducción de electrones provocada por la temperatura es muy pequeña, por lo que se aprovecha la capacidad de los semiconductores de alterar su conductividad con pequeñas cantidades de ciertos átomos llamados impurezas, en un proceso al que se le conoce como dopaje. Estas impurezas, dependiendo del átomo usado, puede añadir electrones o huecos adicionales, provocando que el material tenga un exceso de portadores de carga positiva o negativa.

Cuando un fotón con una energía suficiente estimula los electrones de la banda de valencia para que pase a la banda de conducción se genera un par electrón-hueco. No todos los pares electrón-hueco pueden ser aprovechados como corriente, ya que una fracción de estos se recombinará dentro del semiconductor. El hecho de iluminar el silicio cristalino puede liberar electrones dentro del cristal, sin embargo, para que estos electrones sean útiles se deben separar y dirigir a un circuito eléctrico. Para aprovechar las cargas eléctricas se debe proporcionar un mecanismo que permita que se separen las cargas que se generan.

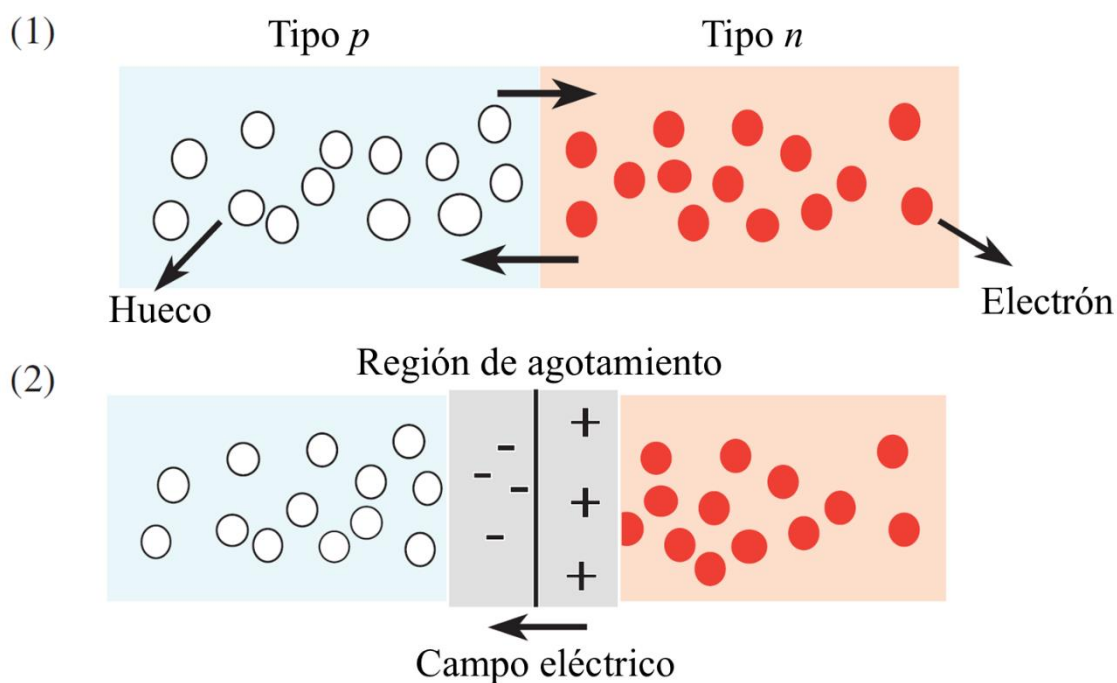


Figura 4. Diagrama de unión p-n, (1) semiconductores dopados y (2) formación de la región de agotamiento. (Kalyanasundaram, 2010)

Uno de los métodos más utilizados en las celdas solares fotovoltaicas es mediante la generación de un campo eléctrico interno generado por la unión de dos semiconductores. Por lo general, este campo eléctrico es el resultado de la unión de un semiconductor tipo p (dopado con huecos) y uno tipo n (dopado con electrones). En la región en la que se unen los dos materiales, al haber una diferencia entre las cargas de ambos, los electrones del semiconductor tipo n (que tiene un exceso de electrones) viajan hacia los huecos del semiconductor tipo p (que tiene un exceso de huecos), de esta manera se forma una región de agotamiento, en donde no hay electrones ni huecos libres. Ahora bien, debido a la difusión de electrones, una parte del semiconductor n se carga ligeramente positivo, y de forma similar una parte del lado p se carga negativamente, lo que permite la formación de un campo eléctrico interno (Figura 4). Gracias a este campo eléctrico, cuando un par electrón-hueco es generado en esta zona, estos son separados y pueden ser aprovechados para la generación de corriente eléctrica.

1.2.3 Celdas Solares Sensibilizadas por Colorantes

Grätzel y sus colaboradores desarrollaron una celda solar combinando electrodos nanoestructurados y colorantes de inyección de electrones con eficiencias de conversión de energía que excedían el 7% en 1991 y el 10% en 1993. Esta celda solar es llamada celda solar sensibilizada con colorantes (DSSC por sus siglas en inglés) o celda Grätzel debido a su inventor. En la Figura 5, se puede observar un ejemplo de aplicación de esta generación nueva de celdas solares.

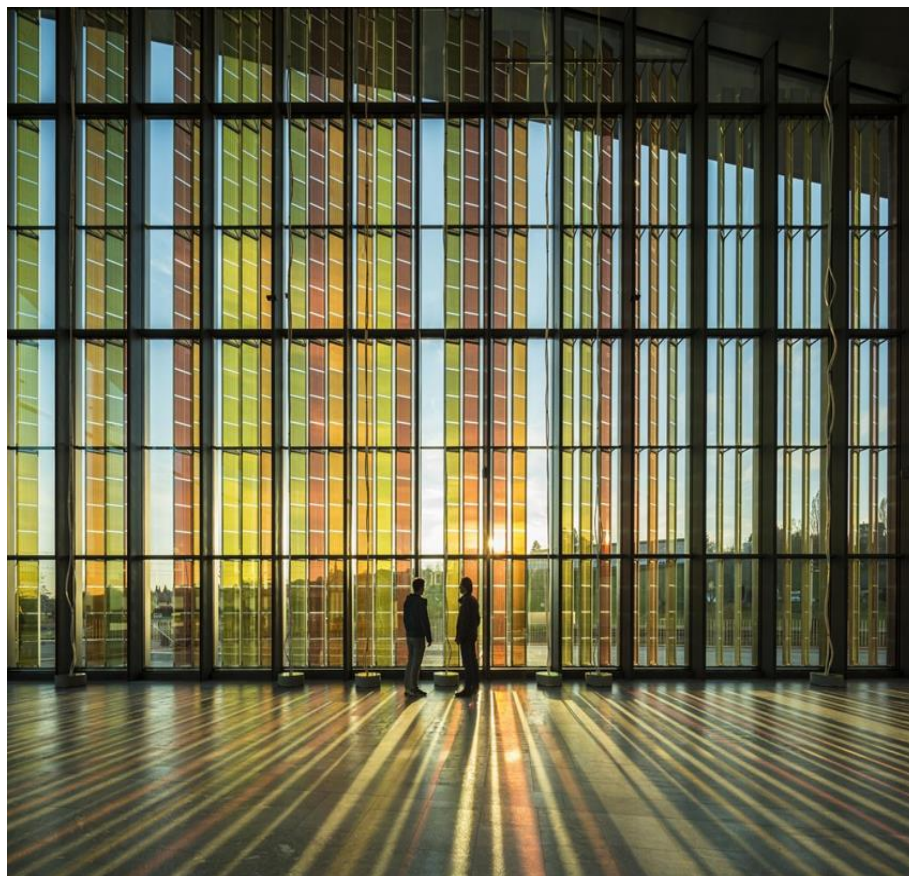


Figura 5. Centro de convenciones Swiss Tech con ventanas hechas de celdas Grätzel. (Guerra, 2014)

El funcionamiento de las DSSCs difiere de otras celdas solares en cuanto a la generación de portadores de carga y el mecanismo de transporte. El espectro de luz absorbido puede ser ajustado modificando el colorante ya que el semiconductor sólo absorbe una pequeña fracción de la luz (en el rango del UV). Por este motivo las propiedades del bulto del semiconductor tienen una menor influencia sobre el desempeño del dispositivo, por lo tanto, un dispositivo fabricado de materiales de menor grado exhibe una eficiencia razonable. (Arjunan y Senthil, 2013) En la Figura 5 se muestra un ejemplo de los posibles usos que se les

puede dar a las DSSC, donde, además de poderse fabricar de diversos colores, permiten parcialmente el paso de la luz, lo que representa una oportunidad para la implementación de estos dispositivos en más zonas que las celdas solares convencionales.

En comparación con las celdas solares de silicio, las DSSCs son bien conocidas por ser dispositivos fotovoltaicos económicos debido al bajo costo de los materiales de construcción de la celda y sus procesos de fabricación simples. Las DSSCs están compuestas generalmente por óxido de titanio, un semiconductor que es comúnmente utilizado como base para pintura en la industria de los pigmentos, y un colorante sensibilizador que puede ser extraído de una variedad de recursos naturales con un costo mínimo. Además, requiere un catalizador para su funcionamiento, el cual usualmente es de platino, sin embargo, este puede ser sustituido por materiales carbonosos los cuales pueden reducir aún más los costos en materiales. Asimismo, las DSSCs trabajan mejor en condiciones de baja irradiación a comparación de las celdas de silicio tradicionales, como en el amanecer y el atardecer o en clima nublado. Esta capacidad de utilizar efectivamente la luz difusa convierte a las DSSCs en una elección excelente para aplicaciones en interiores como ventanas y techos corredizos. (Gong et al., 2017)

1.2.4 Celdas solares integradas en la arquitectura

Durante mucho tiempo se han visualizado plantas solares de generación eléctrica a gran escala que puedan cubrir grandes extensiones de desierto. A pesar de que esta visión puede tener sus aspectos positivos, no es tan sencillo de llevar a cabo. Los sistemas fotovoltaicos terrestres requieren la asignación del suelo, el cual debe ser adquirido y preparado. El costo de la tierra y la preparación puede ser muy considerable, por ejemplo, en Europa, Japón y muchos otros países, la escasez de disponibilidad de grandes extensiones de tierra han impedido la fabricación de plantas de generación a gran escala. A pesar de estas limitaciones, los dispositivos fotovoltaicos han podido ser adoptados en estos lugares a menores escalas, colocando paneles solares en edificios comerciales y hogares gracias a la modularidad de estas tecnologías.

Al aumentar el interés en las energías renovables han surgido distintos esfuerzos para incluir dispositivos fotovoltaicos para la generación de energía que puedan formar parte de los edificios, no solo colocando los módulos en los techos o alguna fachada utilizando estructuras metálicas para asegurarlos, si no como un elemento en la construcción que además produce electricidad. Este campo es conocido como fotovoltaicos integrados en edificios (BIPV por sus siglas en inglés). Hay dos características clave que hacen de las DSSCs una opción superior como BIPVs, en comparación a los otros dispositivos fotovoltaicos

tradicionales en este campo, su capacidad de ser translúcidas y la posibilidad de fabricarse en una variedad de colores. (Roberts y Guariento, 2009; Strong et al., 2005)

Un ejemplo de DSSCs para su uso en edificios es el presentado por Duvva et al. (2016), en el cual se diseña un sensibilizador para una aplicarse en las ventanas de un invernadero. Para esto, se quiere que la luz necesaria para el crecimiento de las plantas, la cual se encuentra en longitudes de otra entre 430-480 nm y 630-680 nm pueda entrar al invernadero y la demás radiación puede ser aprovechada. Esto les permite a las plantas en el interior poder absorber la luz solar, se mantienen en un ambiente cerrado y a su vez las ventanas generan electricidad (Figura 6).



Figura 6. Potencial aplicación de DSSCs en edificios.

1.2.5 Celdas solares para su uso en interiores

La industria de las celdas solares en la actualidad puede dividirse en paneles de generación de electricidad terrestre y módulos más pequeños para dispositivos electrónicos portátiles. Las DSSCs pueden ser usadas en ambas áreas, sin embargo, son particularmente prometedoras en la segunda categoría. Estas celdas tienen un desempeño sobresaliente en interiores y al ser iluminadas con luces artificiales en comparación con otras tecnologías de celdas solares. Esta es una de las ventajas esenciales que tienen las DSSCs con relación a las otras tecnologías de celdas fotovoltaicas. Por ejemplo, el Internet de las Cosas (IoT, por sus siglas en inglés), tecnología que pretende conectar todo tipo de dispositivos electrónicos, sensores,

dispositivos vestibles y medidores inteligentes mediante conexiones inalámbricas; está atrayendo atención en el ámbito científico y tecnológico. A pesar de que muchos dispositivos inteligentes están conectados con redes de comunicación, existen problemas importantes para proporcionar electricidad a dichos dispositivos. Para dispositivos del IoT, las baterías suelen ser las fuentes de energía, sin embargo, la desventaja de utilizar baterías es que su tiempo de vida está limitado a los meses o años. Adicionalmente, la potencia requerida para dispositivos del IoT típicamente es baja y puede ser suministrada bajo condiciones de iluminación de interiores mediante DSSCs. Por lo tanto, las DSSCs para interiores están consideradas como sistemas prometedores para suministrar energía eléctrica a dispositivos del IoT. (Devadiga et al., 2021)

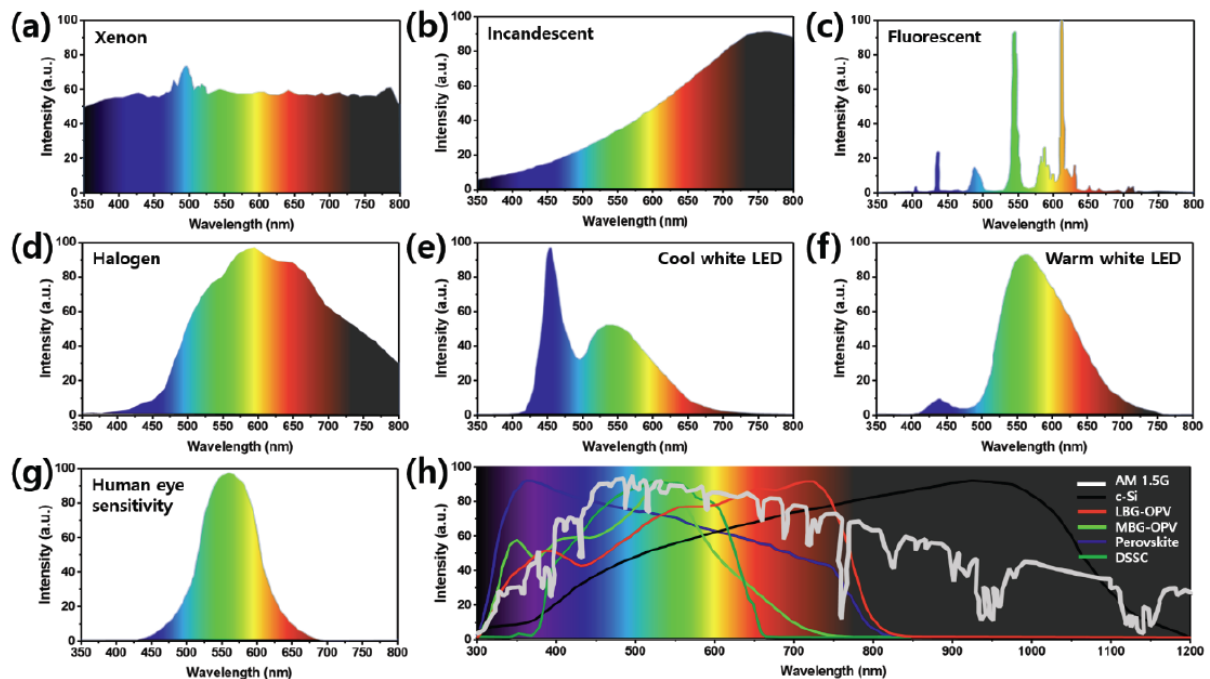


Figura 7. Espectros de emisión de distintos tipos de iluminación (a)-(f), el espectro de la sensibilidad del ojo humano a la luz (g) y las respuestas espectrales de distintas tecnologías fotovoltaicas comparadas con la radiación estándar AM1.5G (h)(Traducida). (Kim et al., 2019)

La eficiencia de celdas solares usualmente es medida bajo condiciones estándar de prueba (STC) (AM1.5G, 1000 W/m², 25°C). No obstante, el espectro de iluminación en interiores usualmente es una combinación de luz natural y artificial y los niveles de radiación van desde 0 a 100 W/m². A condiciones de baja irradiancia, por debajo de los 100 W/m², las celdas solares funcionan de forma distinta, lo cual es algo que debe tenerse en cuenta. (Kim et al., 2019)

De acuerdo con Apostolou et al. (2016), la radiación solar en un día de verano puede variar entre 1000 W/m^2 en un día despejado y alrededor de 325 W/m^2 en un día nublado (en el norte de Europa). Además, los niveles de irradiancia en interiores son significativamente más bajos, ya que la cantidad de luz a través de las ventanas depende en gran medida del tipo de vidrio, los materiales de cubierta, el tamaño, entre otros aspectos. También se menciona que, a una distancia de 1 m de un cristal simple, la potencia radiada se reduce por debajo del 40% del valor medido en el exterior, llevando a valores entre 400 y 130 W/m^2 para un día despejado y nublado, respectivamente. Ya que las distintas tecnologías de celdas solares tienen distintas respuestas espectrales y distintas energías de banda prohibida, solo utilizan una parte específica del espectro de luz. Las lámparas como los LEDs y fluorescentes emiten la mayoría de su potencia en ciertos picos anchos entre 390 y 700 nm, mientras que las lámparas halógenas emiten una parte considerable en la región infrarroja del espectro (Figura 7). Se encontró que bajo iluminación mixta en interior de alrededor de 20 W/m^2 , la eficiencia de las celdas solares de dispositivos electrónicos estuvo entre 4% y 7% para celdas solares de silicio.

Existen experimentos realizados en DSSCs en los que se han logrado eficiencias de hasta 24% utilizando lámparas fluorescentes a distintas intensidades de luz, obteniendo resultados muy superiores comparado a los resultados obtenidos bajo condiciones de iluminación estándar. (Venkatesan et al., 2019)

1.3 Antecedentes

Como se mencionó anteriormente, las celdas solares sensibilizadas con colorantes o celdas Grätzel son un tipo de celda solar de tercera generación que se diferencia de los otros tipos de celdas solares en que la generación de portadores de carga y el mecanismo de transporte ocurren en sitios distintos. Ya se habían realizado distintos experimentos para desarrollar una celda fotoelectroquímica sensibilizada con colorantes, sin embargo, se fabricaron utilizando superficies semiconductoras planas, por lo que solo se habían alcanzado eficiencias fotoeléctricas inferiores al 1%. No fue hasta 1991 que Grätzel y O'Regan, utilizando un electrodo de TiO_2 con una alta área superficial reportaron un incremento de un orden de magnitud en la eficiencia, alcanzado valores de 7-8%. (Hagfeldt et al., 2010; O'Regan y Grätzel, 1991)

1.3.1 Construcción de la DSSC

Las DSSC tienen muchos componentes que pueden ser optimizados, primero de forma individual y posteriormente, como un componente de un ensamblado altamente interactivo. La DSSC típica es ensamblada como un sándwich, colocando en sucesión una película semiconductora nanocristalina mesoporosa sensibilizada con el colorante, una solución de electrolito que contiene el sistema redox y un catalizador que recubre un sustrato conductor (contraelectrodo) (Figura 8).

Para empezar, se tiene el sustrato transparente, el cual es un óxido conductor transparente (o TCO por sus siglas en inglés) depositado sobre algún soporte, ya sea vidrio o algún plástico polimérico. Entre sus requisitos se encuentran una baja resistencia de hoja y una alta transparencia a la radiación solar en la región visible e infrarroja. El costo de los TCOs se incrementa rápidamente al reducir las resistencias y mejorar la transmisión de la luz, lo que hace que el costo de estos dos factores para los electrodos represente cerca de la mitad del costo total de la celda solar. Los más utilizados son el óxido de estaño dopado con indio (In:SnO_2 , ITO) y con flúor (F:SnO_2 , FTO). Su uso sobre sustratos de vidrio proporciona una buena protección contra la penetración de oxígeno y agua, sin embargo, las hace más pesadas, lo que hace que las DSSCs sean poco portables y restringe su uso a la generación de electricidad terrestre. En cambio, al depositarse sobre sustratos poliméricos, las celdas pueden ser muy ligeras, flexibles y permite fabricarlas mediante métodos establecidos en la industria como la impresión de rollo a rollo.

Comúnmente, el fotoánodo consiste en una película mesoporosa de nanopartículas semiconductoras con un espesor de entre 2 y 15 μm y nanopartículas de entre 10 y 30 nm de diámetro. Muchos semiconductores de banda ancha han sido examinados para utilizarse para fabricar electrodos para DSSCs. Entre estos, se ha encontrado que el TiO_2 es el más versátil y además con este se han logrado las mayores eficiencias. El TiO_2 es químicamente estable, no es tóxico y es fácil de conseguir en grandes cantidades ya que es el componente básico para la pintura blanca. Este electrodo mesoporoso actúa como una esponja, la cual puede acumular fácilmente una variedad de moléculas de colorantes orgánicos e inorgánicos en la superficie de los poros. Dependiendo del método de preparación y el procesamiento del material la capa de óxido puede ser altamente translúcida (ideal para su integración como parte en la arquitectura de edificios) u opaca.

Junto con la película mesoporosa de óxido semiconductor, un elemento fundamental de las DSSCs es el fotosensibilizador (también referido como colorante o tinte). Las moléculas de colorante se anclan a la superficie de las nanopartículas semiconductoras formando una monocapa. Estas moléculas absorben la

radiación solar e inyectan los electrones en la banda de conducción de las nanopartículas semiconductoras.

El electrolito juega un rol muy importante en la DSSC ya que facilita el transporte de carga entre el electrodo de trabajo (en donde se encuentra la película de semiconductor) y el contraelectrodo. Este electrolito consiste en un solvente en el cual se disuelve el par redox, el cual se encarga de transportar la carga entre el contraelectrodo y el colorante. El ejemplo más destacado por su alto rendimiento es el par redox I^-/I_3^- , generalmente disuelto en acetonitrilo.

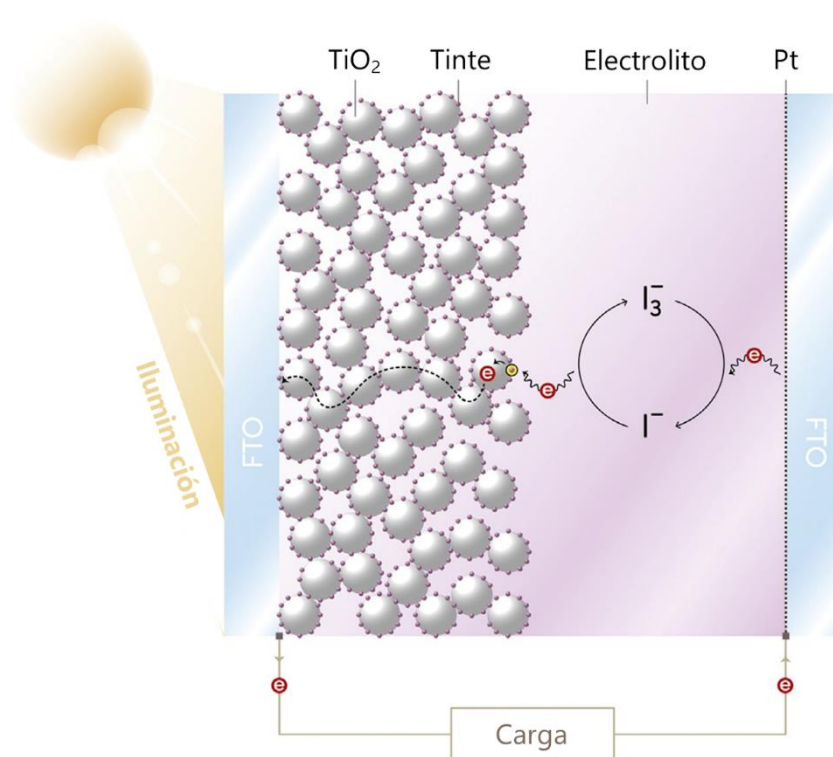


Figura 8. Principio de funcionamiento de una celda Grätzel. (Lau y Soroush, 2019)

Finalmente se encuentra el contraelectrodo. El rol de este es devolver los electrones que vienen del circuito exterior (donde se consumió la energía potencial eléctrica) al sistema redox y catalizar la reducción del mediador de la carga oxidado en el electrolito. Convencionalmente, el contraelectrodo es fabricado por una capa de platino de unos cuantos nanómetros de espesor, depositado sobre un TCO o un sustrato

muy conductor y reflejante como el acero inoxidable. (Calogero et al., 2019; Dittrich, 2018; Kalyanasundaram, 2010; O'Regan y Durrant, 2009)

1.3.2 Funcionamiento de la celda

La generación de electricidad de la DSSC comienza con la absorción de los fotones por las moléculas de colorante, lo que provoca una excitación en sus electrones. Un electrón excitado en la molécula colorante, que tiene una energía mayor que el borde de la banda de conducción del semiconductor, es inyectado espontáneamente a la banda de conducción de las nanopartículas semiconductoras, donde se transporta hasta el ánodo de TCO para ser aprovechado por un circuito eléctrico externo. Tras aprovechar el potencial eléctrico que adquirió el electrón, este viaja al contraelectrodo, el cual lo usa para reducir el mediador redox del electrolito. Finalmente, la regeneración de las moléculas de colorante oxidado se da mediante la reducción por parte del par redox del electrolito, provocando que el colorante vuelva a su estado original y permitiendo que el ciclo se repita de forma indefinida (Figura 9).

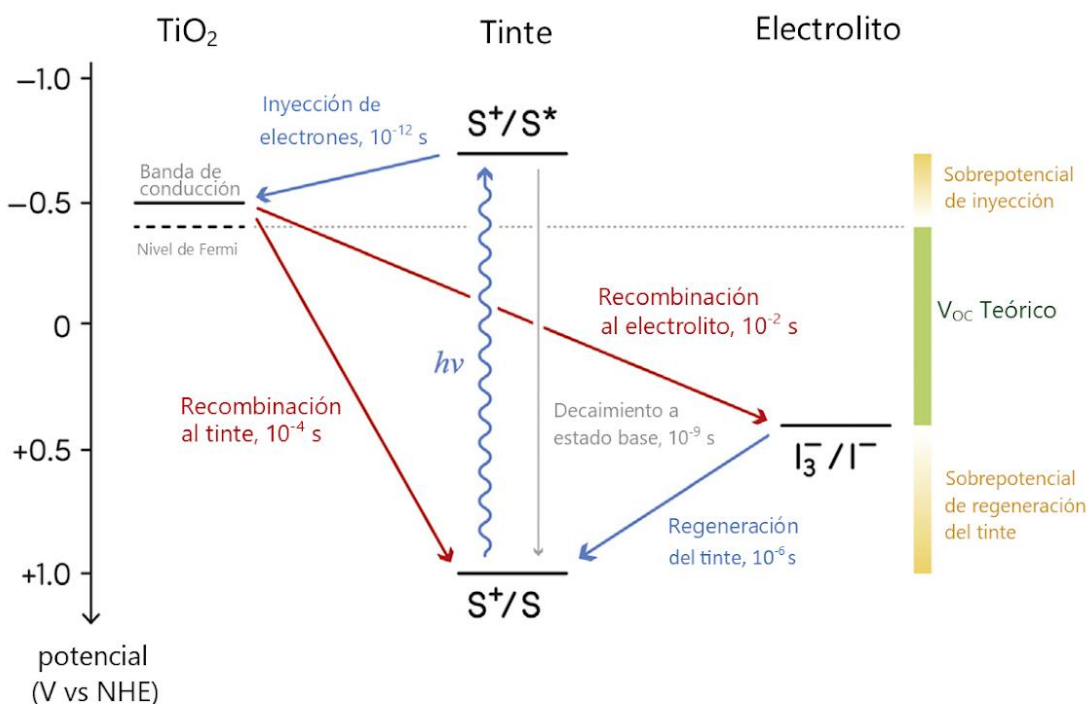


Figura 9. Diagrama de energías de una celda Grätzel. (Lau y Soroush, 2019)

En las celdas solares basadas en silicio la absorción de la luz y el transporte de los portadores de carga se lleva a cabo en el mismo material, en contraste, en las DSSCs el elemento responsable de la absorción de la luz (el colorante) está separada del material que transporta los portadores de carga. Esta es una de las diferencias fundamentales entre los dos tipos de celdas solares.

El sensibilizador tiene un rol principal en la DSSC, absorbe luz visible, bombea electrones hacia el semiconductor, acepta electrones desde el par redox en la solución y entonces repite el ciclo. Para que pueda cumplir con esta tarea de manera eficiente, el espectro de absorción debe cubrir un amplio rango de longitudes de onda, desde el visible hasta el infrarrojo cercano del espectro solar, además, su coeficiente de extinción molar debe ser lo más alto posible, para así asegurar la mayor absorción de luz. También debe ser capaz de aceptar electrones del par redox del electrolito, lo que hace posible repetir el ciclo una y otra vez. Para asegurar que se lleven a cabo con eficiencia la inyección de electrones en el ánodo y la regeneración es indispensable que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO por sus siglas en inglés) del colorante permanezca energéticamente por encima del borde de la banda de conducción del semiconductor, mientras que el orbital molecular ocupado más alto (HOMO por sus siglas en inglés) debe estar debajo del nivel energético del par redox para permitir la regeneración eficiente del colorante oxidado (Figura 9). Finalmente, si se quiere optimizar la inyección de electrones, el colorante debe estar fuertemente anclado a la superficie del semiconductor. (Argazzi et al., 1998; Kelly y Meyer, 2001)

Dentro de la DSSC hay una constante competencia de reacciones químicas entre los distintos elementos que la conforman, muchos de estos llevan a una disminución de la eficiencia de la celda, por lo que es importante identificarlos para poder minimizar su efecto en el rendimiento. Existen varios procesos no deseados que limitan la transferencia de los electrones al ánodo, los cuales se muestran con líneas rojas en la Figura 9. Estas rutas de pérdida incluyen el decaimiento del colorante excitado a su estado base y la recaptura de electrones inyectados en el semiconductor por el colorante oxidado o por alguna especie en el electrolito. La optimización de las DSSCs requiere que la inyección de electrones y la regeneración del colorante sean más rápidas que el decaimiento del colorante excitado y que la inyección de un electrón de la banda de conducción del semiconductor al colorante oxidado. (Calogero et al., 2019).

1.4 Justificación

Como se mencionó anteriormente, las fuentes de generación eléctrica a nivel mundial tienen una tendencia creciente hacia el uso de las energías renovables y las celdas solares han tomado un papel protagónico en el cambio hacia fuentes de generación más limpias. La fabricación de celdas solares fotovoltaicas ha disminuido significativa en su costo debido a la gran inversión de los sectores público y privado en innovación y desarrollo así como la economía de escala producto de un incremento en la demanda y un marco jurídico efectivo que promueve el uso de energías renovables, sin embargo, las celdas fotovoltaicas de silicio también cuentan con una serie de desventajas como el alto precio de la fabricación del silicio necesario para las celdas o el aprovechamiento de una fracción limitada del espectro electromagnético, por lo que es importante invertir recursos en la investigación de alternativas que puedan ocupar el lugar de las celdas fotovoltaicas o que trabajen de forma complementaria. Una de las alternativas a este tipo de celdas son las celdas Grätzel, las cuales son baratas de producir, el espectro de absorción puede ser ajustado, pueden ser ligeras y semitransparentes y pueden ser implementadas en la arquitectura de los edificios o incluso se pueden utilizar en interiores, por lo que la investigación de este tipo de dispositivos es importante para tener alternativas en esta transición hacia una generación de energía más limpia.

1.5 Hipótesis

Es posible establecer una metodología que permita la fabricación de una celda Grätzel en un entorno de laboratorio utilizando metodologías sencillas y reproducibles.

1.6 Objetivo general

Optimizar la fabricación en el laboratorio de una celda solar sensibilizada con colorantes.

1.6.1 Objetivos específicos

- 1) Construir películas de TiO_2 sobre el sustrato de ITO utilizando un método sencillo y reproducible que permita la fabricación de celdas Grätzel.

- 2) Determinar el espesor del depósito de TiO_2 utilizando la microscopía de fuerza atómica (AFM).
- 3) Construir películas para el contraelectrodo sobre el sustrato de ITO utilizando un método sencillo y reproducible que permita la fabricación de celdas Grätzel.
- 4) Caracterizar las propiedades eléctricas de la celda Grätzel mediante la medición de la curva de corriente y voltaje.

Capítulo 2. Metodología

Para explicar el proceso de fabricación de las celdas Grätzel primero es necesario establecer las características que se esperan obtener. Para obtener dispositivos que sean consistentes y comparables es necesario establecer metodologías que proporcionen resultados replicables. En esta sección del trabajo se presentan diferentes aproximaciones que se tuvieron para fabricar las distintas partes de la celda con la finalidad de obtener resultados consistentes y mejorar el rendimiento de la celda.

2.1 Preparación del vidrio ITO

Para este trabajo se utilizaron sustratos de vidrio cubiertos con ITO con una resistividad de superficie de 70-100 $\Omega/\square$ obtenidos de Sigma Aldrich. Estos vidrios se cortaron en 3 partes, obteniendo vidrios de 25 mm x 25 mm, los cuales se enjuagan con agua desionizada para retirar cualquier residuo de vidrio y luego se secan con aire seco y posteriormente, se utiliza papel de limpieza delicada para eliminar cualquier residuo sólido en el vidrio. Previo al depósito de TiO_2 se enmascara la superficie conductora del vidrio ITO, es decir, se delimita el área expuesta para depositar. Para esto se determina el lado conductor utilizando un multímetro y se aplica cinta adhesiva en los extremos, dejando expuesto un rectángulo de dimensiones 15 mm x 17 mm, es decir, un área de 2.55 cm².

2.2 Preparación de la película de TiO_2

Para la preparación de la película de TiO_2 se probaron tres metodologías con el objetivo de encontrar una que pudiera repetirse de forma consistente y que permita obtener celdas con un mayor desempeño.

2.2.1 Método Doctor Blade

Este método consiste en la elaboración de una pasta espesa que se puede aplicar directamente sobre el área de interés y después se retira el excedente pasando algún instrumento plano como una espátula sobre toda la superficie del sustrato, como se muestra en la Figura 10.

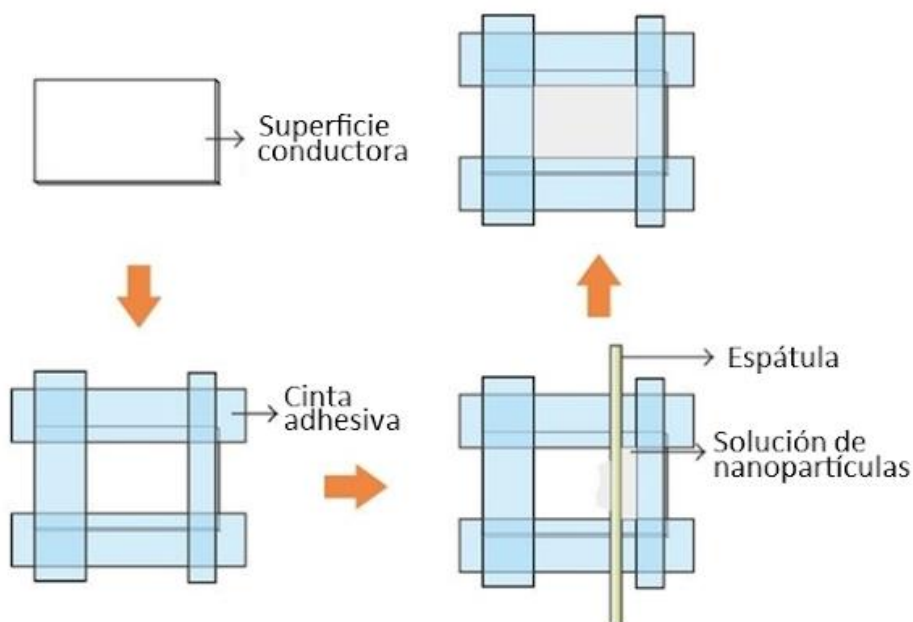


Figura 10. Diagrama del método Doctor Blade. (Chen y Ting, 2013)

Para la fabricación de la pasta de TiO_2 se utilizan 2 g de nanopartículas de TiO_2 de 25 nm de diámetro, las cuales se disuelven en 4 ml de ácido nítrico 0.1 M. Para espesar la solución se añaden 0.05 g de Polietilenglicol y 0.2 ml del surfactante Triton X-100. Para incorporar completamente los reactivos se mantuvieron en agitación durante 2 horas para posteriormente agitar durante 2 horas extras en un baño ultrasónico para eliminar burbujas y terminar de mezclar los reactivos. Tras completar la fabricación de la pasta, se coloca una pequeña porción en un extremo del vidrio ITO previamente enmascarado y se aplica de manera uniforme, realizando un solo movimiento para evitar la formación de líneas en la superficie. Una vez se seca la película de TiO_2 se pueden retirar las tiras de cinta adhesiva utilizadas para enmascarar y así se obtiene el electrodo; TCO/ TiO_2 .

2.2.2 Recubrimiento por Inmersión

Para este método es necesario generar una solución coloidal del material que se desee depositar. En este caso, se mezclan 2 g de nanopartículas de TiO_2 en 96 ml de metanol, al cual se añaden 4 ml de ácido nítrico 0.1 M el cual ayudará a que las nanopartículas se dispersen. Tras dos horas de agitación es posible sumergir el vidrio ITO previamente enmascarado. Para el depósito se sumerge el vidrio durante 10 segundos y luego se deja secar durante 5 minutos. Este proceso se repite 5 veces para lograr un mayor espesor en el

depósito. Después de que el metanol se evapora por última vez se retira la cinta adhesiva utilizada para enmascarar y así se obtiene el electrodo.

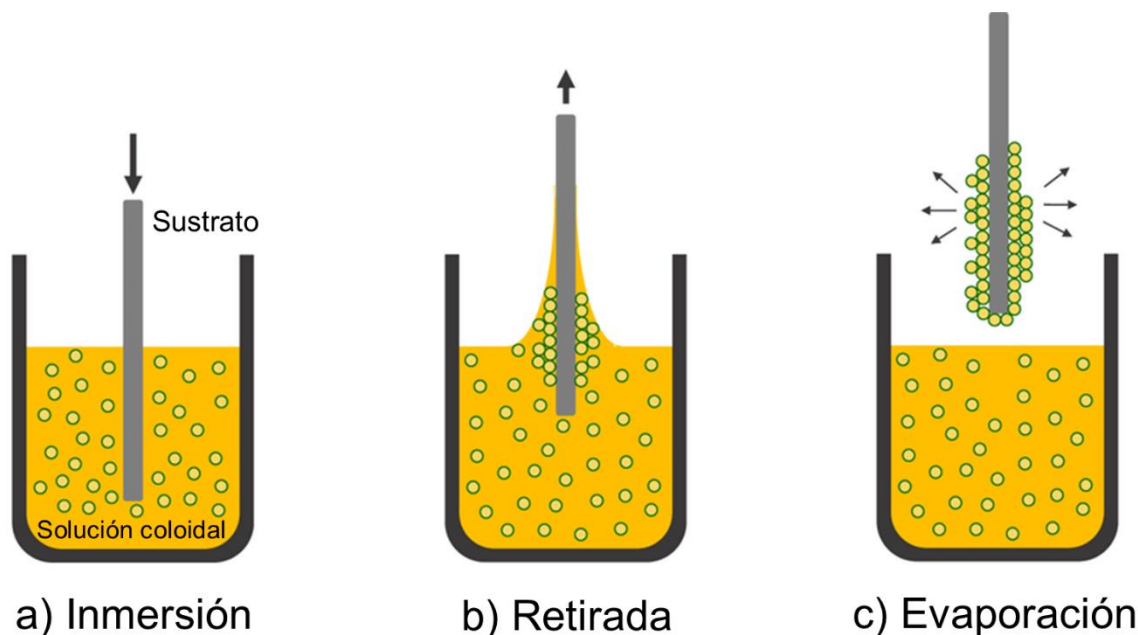


Figura 11. Diagrama del método recubrimiento por inmersión. (Modificada). (Obregón y Rodríguez-González, 2022)

2.2.3 Recubrimiento por Centrifugación

Para depositar una película por el método de recubrimiento por centrifugación se fabricó una solución similar a la utilizada para el método de Doctor Blade, sin embargo, se probaron versiones más diluidas para mejorar los resultados obtenidos al momento de aplicar el depósito. Primero se elabora la solución de TiO_2 utilizando 2 g de nanopartículas de TiO_2 de 25 nm de diámetro, las cuales se disuelven en 6 ml de ácido nítrico 1 M. Para integrar las nanopartículas con el ácido se añaden 0.05 g de polietilenglicol y 0.5 ml del surfactante Triton X-100. Finalmente se incorporan completamente los reactivos manteniendo en agitación la solución durante 2 horas y posteriormente se agita durante 30 minutos extras en un baño ultrasónico para eliminar burbujas y terminar de mezclar los reactivos. Para hacer el depósito se sujetó el vidrio ITO previamente enmascarado, en el plato del equipo de recubrimiento por centrifugación siendo precavido de colocar la parte conductora hacia arriba y se colocan 100 μl de solución de TiO_2 . El depósito se hace a 3000 RPM por 40 segundos y una vez se retira del equipo es posible quitar la máscara de cinta adhesiva. El procedimiento del método de recubrimiento por centrifugación se presenta en la Figura 12.

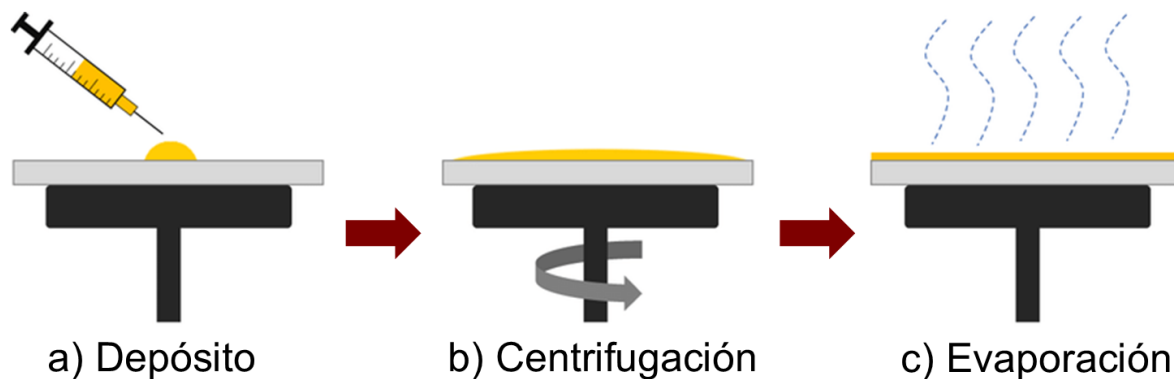


Figura 12. Diagrama del método de recubrimiento por centrifugación. (Obregón y Rodríguez-González, 2022)

2.2.4 Horneado del electrodo

Una vez se deposita el óxido de titanio se realiza un horneado; el proceso de horneado siempre lleva a cabo sin importar el método de depósito. El horneado consiste en calentar las muestras a 450 °C durante 30 minutos. Este horneado permite una mejor adherencia entre las nanopartículas de TiO_2 , necesario para mejorar el transporte de electrones, además, elimina todos los reactivos orgánicos que hay en el electrodo. Una vez se hornea el electrodo es posible colocar el colorante para ser utilizado en una DSSC.

2.3 Preparación del colorante

Durante este trabajo se utilizaron dos colorantes distintos, entre los cuales se encuentran un colorante comercial y un colorante extraído directamente de una fruta. El colorante comercial utilizado fue la Rodamina B, el cual se disolvió en etanol absoluto en una solución madre a una concentración de 0.1 mM para después hacer diluciones a ciertas concentraciones deseadas. La concentración que se utilizó para impregnar el electrodo de TiO_2 fue 0.01 mM. El colorante natural, llamado antocianina, se extrajo de zarzamoras, mediante una metodología que se presentará a continuación.

2.3.1 Extracción de colorante natural

Durante este trabajo se extrajo el colorante llamado antocianina de zarzamoras. Las zarzamoras utilizadas se adquirieron congeladas de un supermercado local. Para la extracción del colorante se machacaron 100

g de zarzamoras con ayuda de un mortero y brazo. Tras machacarlas se trasladaron a un vaso y se les añadió una mezcla 200 ml de metanol y 20 ml de ácido nítrico 0.1 M. 48 horas después se filtra el líquido a través de un filtro Whatman grado 3 con ayuda de una bomba de vacío. El líquido obtenido se utilizó como colorante para la fabricación de celdas.

2.3.2 Impregnación del TiO_2 con el colorante

Una vez que se tiene el colorante preparado y el electrodo de TCO/ TiO_2 horneado es posible proceder a la impregnación del electrodo. Para esto, inmediatamente después de hornear el electrodo, cuando se está enfriando y la temperatura baja a los 80 °C, se sumerge el electrodo en 10 ml de colorante y se añaden 2.5 ml de ácido acético glacial (solo en la rodamina B). El recipiente se mantiene tapado y en un lugar alejado de la luz a temperatura ambiente hasta el momento del armado de la celda.

2.4 Preparación del electrolito

El electrolito que se utilizó tiene como base etilenglicol libre de agua, al cual se añade yoduro de potasio y Yodo para obtener el par redox I^-/I_3^- . Para esto se hace una solución con una concentración 0.5 M de yoduro de potasio y 0.05 M de Yodo.

2.5 Preparación del contraelectrodo

Para el material que cumpliría la función como contraelectrodo se exploraron 3 distintos tipos, entre las que se encuentran una película de carbón activado, depósito de nanopartículas de Pt y finalmente una película de Pt.

2.5.1 Electrodo de carbono activado

Para poder aplicar el carbono activado en forma de película es necesario trabajarlo como una pasta. Para esto, se disolvieron 2.5 g de carbono activado en 25 ml de etanol al 70%. Para poder mantener unido este polvo se utiliza el agente aglutinante carboximetilcelulosa (CMC), del cual se añaden 0.5 g a la solución de

carbón activado en etanol y se mantiene en agitación por 1 hora. Tras este tiempo, se aplican 0.5 ml de la pasta en un vidrio ITO previamente enmascarado y se aplica por el método Doctor Blade. Una vez seco es posible retirar la cinta adhesiva y se calienta la muestra a 180 °C durante 1 hora. Transcurrido este tiempo es posible utilizar el contraelectrodo.

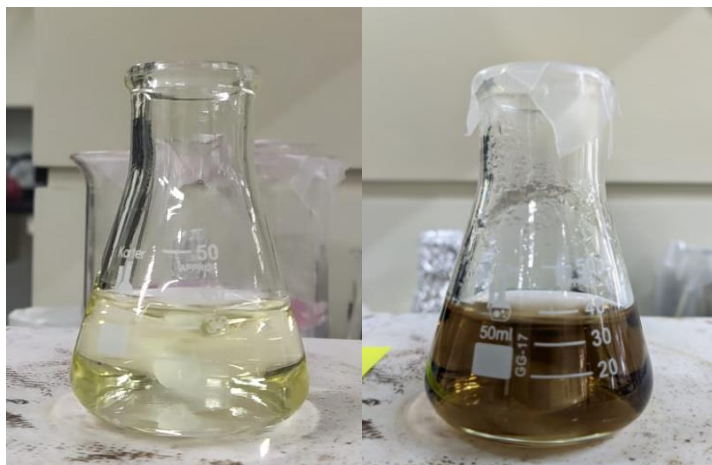


Figura 13. Solución de H_2PtCl_6 antes de añadir el NaBH_4 (izquierda) y 24 horas después de añadir el NaBH_4 (Izquierda).

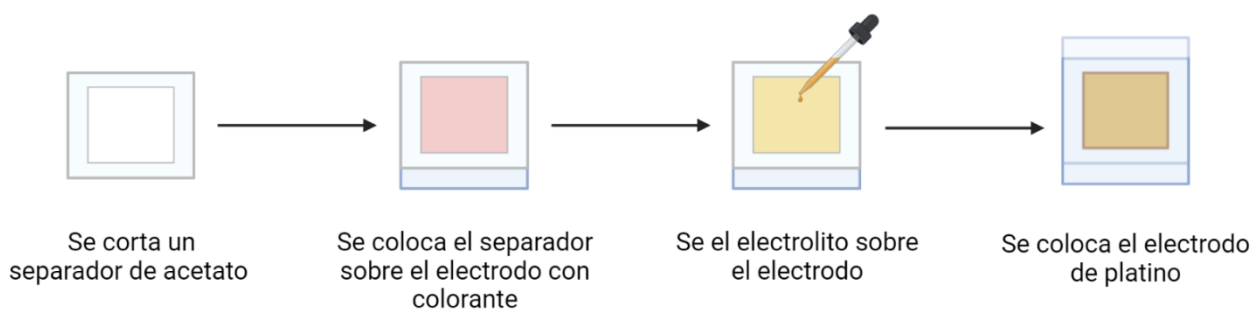
2.5.2 Electrodo de nanopartículas de Pt

Se comenzó con la síntesis de las nanopartículas (a las que también me referiré como NPs) de Pt, para esto, se disolvieron 134.14 μl de ácido clorplatínico (H_2PtCl_6) 6.09 mM en 30 ml de agua desionizada. A esta solución se le añaden 10.75 mg de polivinilpirrolidona (PVP) como agente protector. Después, se incorpora lentamente 1 ml de borohidruro de sodio (NaBH_4) al 1% muy frío mientras la solución de ácido y PVP se encuentran en agitación. Durante la incorporación del NaBH_4 se observa un cambio en la coloración de la solución, pasando de un color amarillo traslucido a uno marrón oscuro (Figura 13). Se mantiene agitando durante 24 horas para completar la reacción.

Para la fabricación del electrodo se añadieron 127.5 μl de solución de NPs en un vidrio ITO previamente enmascarado. Para permitir que el solvente se evapore se utilizó una pistola de calor ubicada aproximadamente a 50 cm del vidrio. Una vez seco el electrodo es necesario calentar a 400 °C por 15 minutos las películas de nanopartículas de Pt para activar la superficie catalítica del Pt, esto consiste en desorber el oxígeno y el monóxido de carbono que se encuentra en su superficie. Una vez se encuentran a temperatura ambiente los contraelectrodos están listos para usarse.

2.5.3 Electrodo de Pt

Por limitaciones relacionadas con la pandemia se consiguieron depósitos de Pt proporcionado por Rubio Pharma y Asociados S.A. de C.V. Este contraelectrodo consiste en un vidrio sobre el cual se hizo un depósito de ITO de 250 nm y sobre este se depositó platino de 50 nm de espesor mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering). Antes de utilizarse es necesario activar el electrodo calentándolo a 400 °C durante 15 minutos.



*Se sujetan las celdas con pinzas metálicas para evitar que se muevan

Figura 14. Procedimiento para el ensamblaje de la celda Grätzel.

2.5.4 Ensamblaje de la celda

Para ensamblar la celda una vez se tienen todas las partes listas, se comienza con el electrodo de TiO_2 impregnado con colorante, sobre el cual se coloca un separador de acetato, este separador permite confinar el electrolito dentro de la celda e impide cortocircuitos accidentales entre ambos electrodos. Sobre el electrodo TiO_2 añaden 3 gotas de electrolito, con las cuales se cubre por completo el área dentro del separador. Después se coloca el contraelectrodo encima sin presionar la celda para evitar el escurrimiento del electrolito. El contraelectrodo se debe colocar de modo que el contacto eléctrico del vidrio ITO quede en el lado opuesto al del electrodo de TiO_2 , como se muestra en la Figura 14.

Finalmente se colocan clips metálicos a los lados de la celda para mantener en su lugar los electrodos. El separador de acetato es un cuadrado de dimensiones 25 mm x 21 mm con un área recortada en el centro de 2.55 cm², la cual corresponde con las dimensiones de la película de TiO_2 logradas mediante el enmascarado del vidrio ITO.

2.6 Variables eléctricas

Para evaluar el desempeño de nuestra celda solar es importante entender cuáles son los parámetros que nos permiten determinar qué tan buena es la celda. Uno de los que más se utilizan para evaluar la celda es la eficiencia de conversión, η , la cual se puede definir en su forma más sencilla como la cantidad de energía que proporciona la celda en relación con la cantidad de energía que recibe de la fuente lumínica.

$$\eta = \frac{\text{Potencia salida}}{\text{Potencia entrada}} \quad (1)$$

Una celda solar iluminada puede generar cierta cantidad de corriente a un voltaje determinado. Esta combinación de valores es llamada punto de trabajo. Cuando se grafican todos los puntos de trabajo posibles de una celda solar se obtiene un gráfico conocido como la curva de corriente-voltaje (o curva I-V), la cual es una de las caracterizaciones fundamentales para evaluar una celda solar (Figura 15).

El punto de trabajo en el que se puede obtener la mayor potencia de una celda solar es llamado punto de potencia máxima (mpp por sus siglas en inglés) y se encuentra a unos valores dados de corriente y voltaje, a los que se les suele etiquetar como I_{mp} y V_{mp} , respectivamente.

$$P_{mpp} = I_{mp} \cdot V_{mp} \quad (2)$$

Para caracterizar las celdas solares se suele utilizar un parámetro adicional llamado factor de forma o factor de llenado, representado por las letras FF por sus siglas en inglés, el cual nos dice que tanto del área del rectángulo I_{sc} - V_{oc} se llena con el rectángulo I_{mp} - V_{mp} .

$$FF = \frac{I_{mp} \cdot V_{mp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (3)$$

De esta forma, podemos definir la eficiencia de una celda solar como la relación entre la potencia extraída en el punto de potencia máxima y la potencia de la fuente de iluminación con la cual la celda es iluminada ($P_{iluminación}$). (Dittrich, 2018)

$$\eta = FF \frac{I_{SC} \cdot V_{OC}}{P_{Iluminación}} \quad (4)$$

La eficiencia de conversión de energía solar de la celda solar es un parámetro fundamental para evaluar el desempeño de la celda ya que nos permite comparar de una forma rápida que tan buena es relación a otras, sin embargo, existen otras variables que nos proporcionan información más profunda del funcionamiento de los distintos tipos de celda, lo que nos puede ayudar a entender como se ve afectada por variaciones que se hagan desde la escala macroscópica hasta la nanoescala. Para esto, se explicará una representación matemática de las celdas que permitirá relacionar variables que se pueden extraer mediante mediciones con los procesos que ocurren en el interior de nuestra celda.

2.6.1 Modelo de circuito equivalente

Las propiedades eléctricas de las celdas solares generalmente son analizadas utilizando circuitos equivalentes, los cuales son representaciones gráficas de los elementos de la celda solar lo que finalmente puede ser descrito mediante ecuaciones matemáticas. Las dos funciones fundamentales de una celda solar, la generación de electrones y la separación de carga, están representadas por dos elementos diferentes en el circuito equivalente. El primer elemento es una fuente de corriente impulsada por la iluminación, también llamado generador de fotocorriente. El segundo elemento tiene que cumplir la condición de separación de carga, es decir, la corriente puede atravesar este elemento en una dirección, pero no en la otra. Esta es una característica propia de un diodo, el cual es el segundo elemento de nuestro circuito equivalente de la celda solar ideal. Adicionalmente, en la práctica, todas las celdas solares tienen pérdidas debido a resistencias óhmicas. En el circuito equivalente de una celda solar real se considera una resistencia en serie común (R_s) y una resistencia en paralelo común (R_p), también llamada resistencia de derivación o shunt. La resistencia en los contactos o materiales son las responsables de resistencias en serie, mientras que las fugas locales u otras imperfecciones causan resistencias en paralelo en una celda solar (Figura 16).

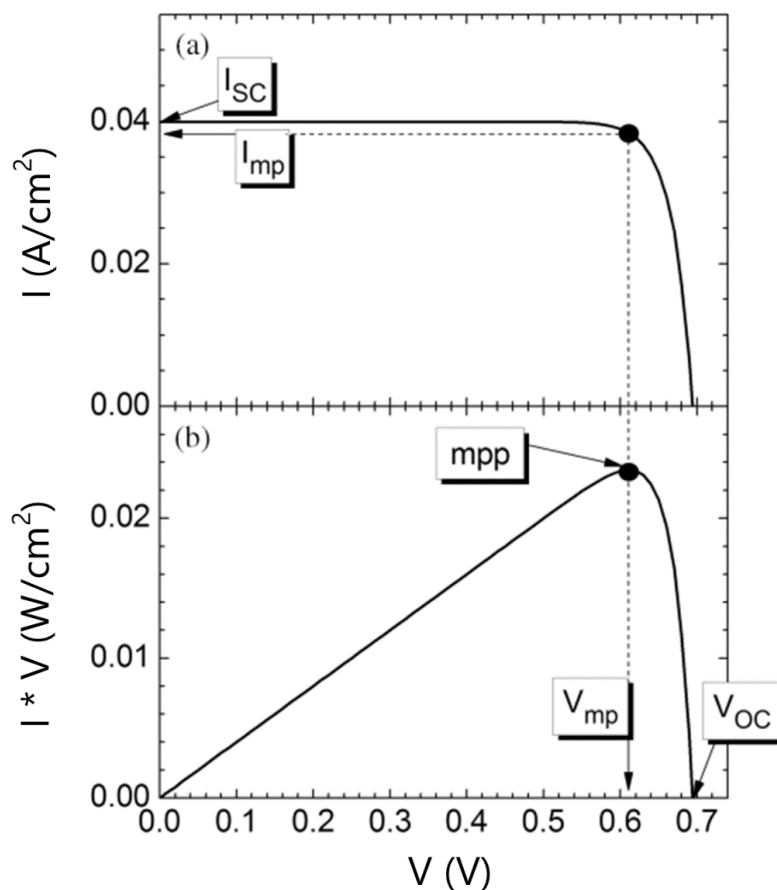


Figura 15. Ejemplo de las características corriente-voltaje (a) y de la correspondiente característica potencia-voltaje (b) de una celda solar bajo iluminación. (Dittrich, 2018)

A pesar de que este circuito equivalente puede proporcionar información básica sobre las celdas sensibilizadas con colorantes, los fenómenos físicos que ocurren en este tipo de celdas son diferentes a los que ocurren en las celdas fotovoltaicas tradicionales, por lo que es necesario construir un circuito equivalente más adecuado para las celdas en cuestión.

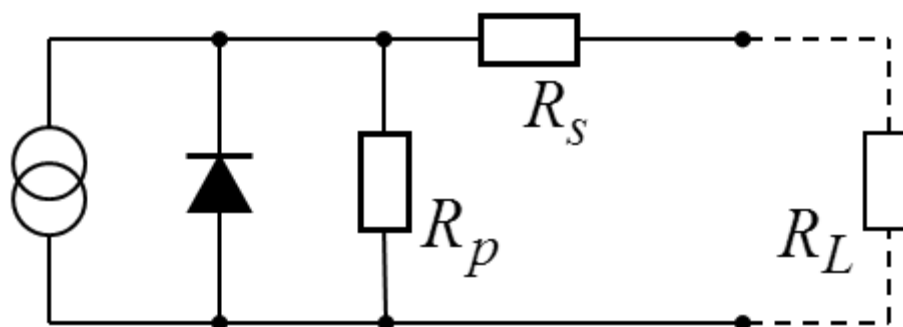


Figura 16. Circuito equivalente de una celda solar.

Capítulo 3. Resultados y Discusiones

A partir de ahora se presentará cada parte de la celda y cuáles fueron los ajustes y modificaciones necesarias para poder realizar una celda funcional.

3.1 Depósitos de TiO_2

Para depositar la película de TiO_2 se probaron distintas metodologías con el objetivo de lograr una superficie homogénea y fácil de replicar. A continuación, se muestran los distintos métodos y las ventajas y desventajas que cada uno de estos presentaban.



Figura 17. Superficie del TiO_2 depositado mediante Doctor Blade.

3.1.1 Método Doctor Blade

Como ya se mencionó en la metodología, este método consiste en aplicar una capa homogénea raspando el exceso utilizando un instrumento plano. Para determinar el espesor final de esta película se utiliza el espesor de la cinta adhesiva que se utiliza para enmascarar la superficie. Si se desea un espesor distinto es posible utilizar un material distinto para enmascarar o simplemente aplicar varias capas de cinta adhesiva para lograr películas más gruesas. Al ser un método completamente manual, la textura de la superficie del electrodo solía presentar muchas irregularidades de un electrodo a otro, lo que presentaría un problema al momento de comparar los dispositivos (Figura 17).

Además, se presentó un problema que hacía que la película completa se separara del sustrato de ITO. A pesar de que se probaron distintas formulaciones para la pasta y distintos espesores en el depósito el problema del desprendimiento de la película de TiO_2 no pudo ser solucionado, por lo que se decidió proceder con una metodología distinta (Figura 18).



Figura 18. Depósito de TiO_2 desprendido de la superficie del vidrio ITO.

3.1.2 Recubrimiento por Inmersión

El segundo método que se consideró, llamado recubrimiento por inmersión (Dip Coating), consiste en sumergir la superficie de ITO en una solución coloidal de nanopartículas de TiO_2 . En un principio este método parecía poco prometedor ya que la superficie mostraba formas muy irregulares y los resultados eran difíciles de replicar (Figura 19).

Tras experimentar con las proporciones de los distintos componentes de la solución coloidal se logró obtener un depósito más homogéneo incrementando la concentración del ácido nítrico (pasando de 0.001 M a 0.1 M). Al aumentar la cantidad de ácido en la solución, las nanopartículas adquieren una carga positiva en su superficie, provocando que se repelan entre ellas debido a interacciones electrostáticas, lo que permite la formación de una solución más dispersa. En la solución con una menor concentración de ácido las nanopartículas tienen una carga superficial relativamente neutra, lo que permite que se aglomeran con mayor facilidad (Belessi et al., 2009). Al realizar un nuevo depósito incrementando la

concentración de ácido de la solución coloidal es posible obtener un depósito visiblemente más homogéneo, como se muestra en la Figura 20.

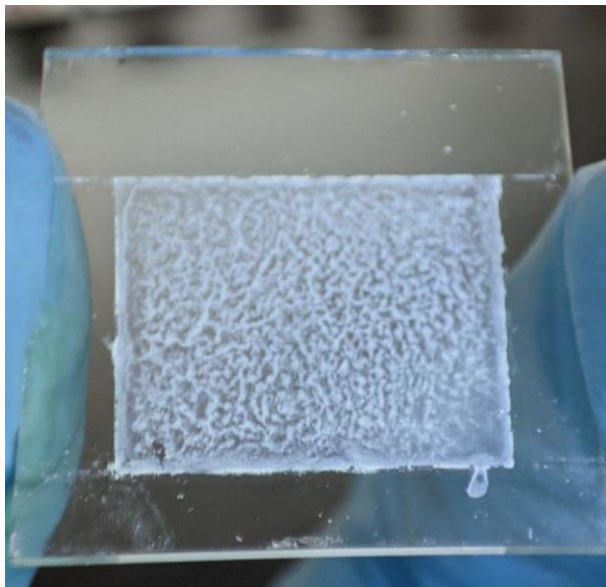


Figura 19. Depósito inicial de TiO_2 recubierto por inmersión.

Se decidió analizar con mayor detalle (mayor amplificación) la superficie del depósito, por lo que se observó utilizando un microscopio estereoscópico, uno óptico y posteriormente mediante la microscopía de fuerza atómica (AFM).



Figura 20. Depósito de TiO_2 con recubrimiento por inmersión utilizando ácido nítrico 0.1 M.

En las primeras dos microscopías se observa que más allá de depositarse una película homogénea existe un conjunto de aglomerados de nanopartículas que forman la película (Figura 21).

Tras esto se utilizó el AFM para determinar el espesor del depósito, donde se observó un espesor entre 1 y 3 μm , como se muestra en la Figura 22.

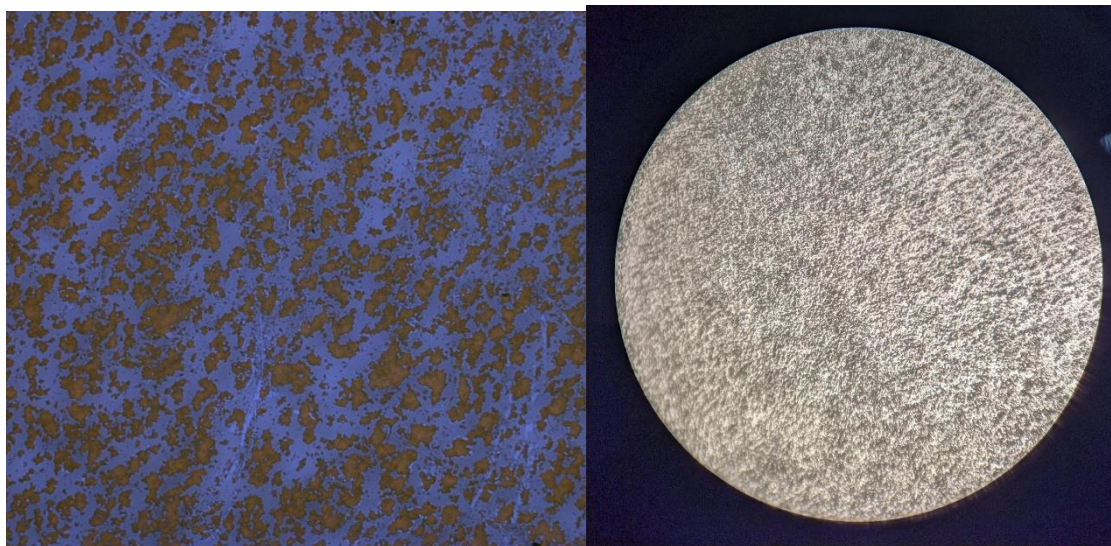


Figura 21. Imágenes obtenidas a través de microscopio óptico (Izquierda) y microscopio estereoscópico (derecha).

A pesar de que en esta ocasión fue posible realizar el depósito de TiO_2 correctamente, se presentó la oportunidad de probar un tercer método con el que se esperaba obtener resultados con una menor variación y con tiempos de depósito menores.

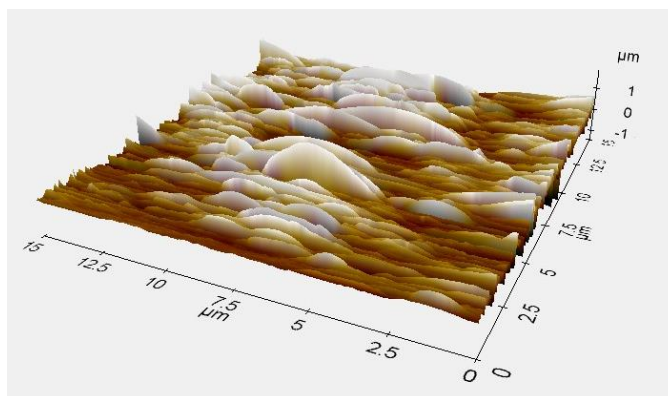


Figura 22. Imagen tridimensional generada a partir de mediciones mediante AFM.

3.1.3 Recubrimiento por Centrifugación

Para realizar el depósito de TiO_2 mediante el método de recubrimiento por centrifugación (Spin coating) se comenzó con la solución utilizada para el depósito mediante Doctor Blade y se realizaron modificaciones en la solución para lograr una consistencia adecuada. Como se observa en la Figura 23, tomada en un microscopio estereoscópico, la superficie del depósito es mucho más homogénea a comparación del depósito por inmersión. A pesar de esto, la superficie presenta puntos que representan cúmulos de nanopartículas, las cuales se pudieron retirar tras la optimización de la solución para el depósito.



Figura 23. Imágenes obtenidas a través de microscopio estereoscópico.

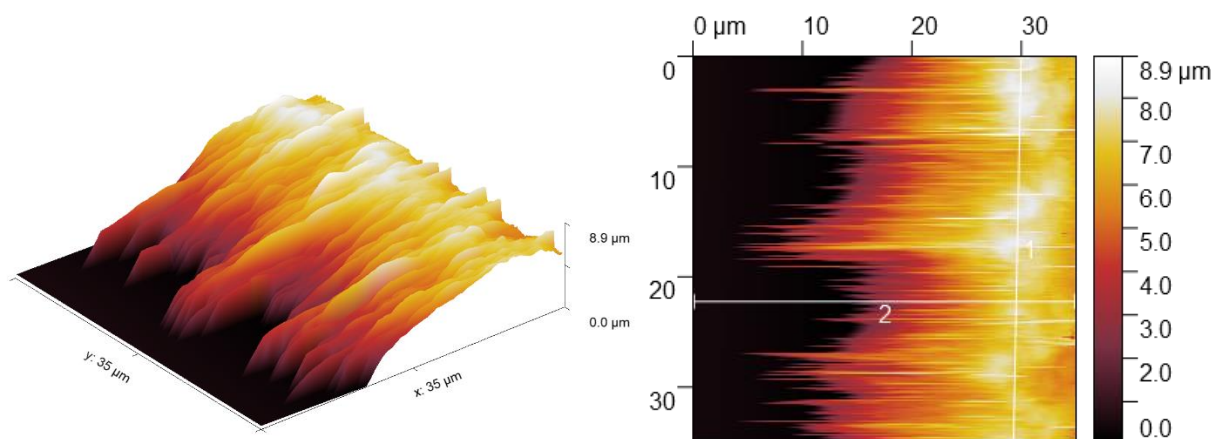


Figura 24. Imágenes obtenidas a través de AFM a) Representación 3D y b) Líneas utilizadas para la medición de 1) la altura promedio y 2) el escalón.

Una vez se optimizó el depósito mediante, se observó el espesor y la topografía mediante la técnica AFM. Para medir la altura del depósito se utilizó el escalón generado por la máscara de cinta adhesiva y se midió la diferencia de altura entre la película de ITO y el TiO_2 . Se determinó que el espesor promedio de la película fue de $7.68\ \mu\text{m}$, el cual fue determinado trazando una línea en la altura máxima del depósito y promediando la altura (Figura 24).



Figura 25. Depósito final de TiO_2 .

Después de probar las distintas metodologías para depositar TiO_2 se obtuvieron los resultados más consistentes, como se puede ver en la Figura 25, se ve un depósito más homogéneo, además de ser el método más rápido, mediante el método de recubrimiento por centrifugación. Esta metodología fue utilizada para fabricar las celdas con las cuales se lograron los mayores valores de V_{OC} y de I_{SC} , los cuales serán presentados más adelante.

3.2 Contraelectrodo

Para la fabricación del contraelectrodo la propuesta inicial fue realizar un depósito de platino sobre un vidrio ITO, ya fuera mediante método de evaporación o mediante sputtering. Sin embargo, debido a dificultades para acceder a equipo y retrasos en la entrega de reactivos derivados de la pandemia se propusieron distintas metodologías alternativas, las cuales se presentarán a continuación.



Figura 26. Contraelectrodo de carbón activado antes y después de la optimización del depósito (izquierda y derecha, respectivamente).

3.2.1 Carbón activado

Primero se fabricaron electrodos utilizando carbón activado, el cual utiliza CMC como agente aglutinante. Para comenzar, se siguió la metodología utilizada por Imoto et al. (2003) para la fabricación de celdas con contraelectrodos a base de carbono. Sin embargo, para al fabricar los electrodos se producían películas extremadamente frágiles, por lo que se comenzaron a realizar modificaciones a la metodología para lograr un depósito más resistente. Para esto se incrementó la proporción de etanol del solvente (de 33% a 70%) y de CMC (de un 10% a un 25% en relación con la masa de carbón activado), dando como resultado una película visiblemente menos quebradiza y más fácil de manejar. A pesar de esto, al momento de ensamblar la celda y entrar en contacto con el electrolito el contraelectrodo de carbón activado tendía a desprenderse, por lo que se probó un contraelectrodo distinto (Figura 26).

3.2.2 Nanopartículas de Pt

Para la fabricación de este tipo de electrodos se comenzó con la síntesis de las nanopartículas, las cuales presentaron un espectro UV-Vis con un pico de absorbancia en los 261 nm, después se observa un mínimo a los 239 nm y luego incrementa hasta saturarse (Figura 27). Esta respuesta es similar a la presentada por Teranishi et al. (1999), en donde el pico en los 261 nm está asociado con el precursor de platino, lo que significa que la reacción no agotó los precursores, sin embargo, si se presentó el cambio en la coloración de amarillo a marrón en la solución, lo que es un indicativo de que la reacción se llevó a cabo.

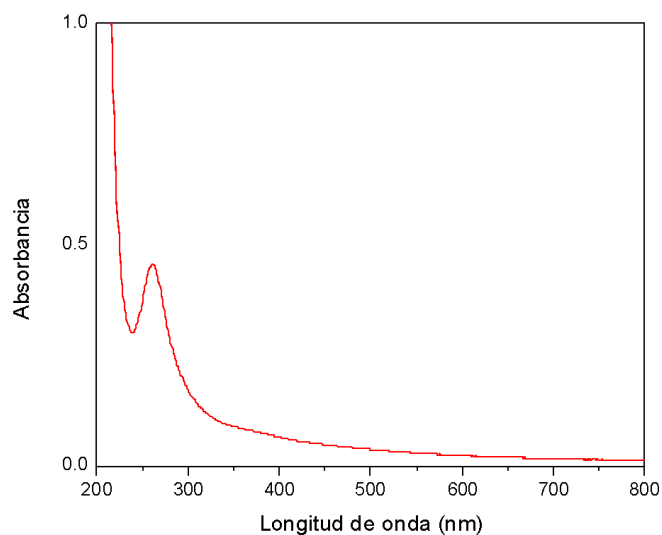


Figura 27. Espectro UV-Vis de la solución de nanopartículas de Pt.

Tras depositar las nanopartículas en el sustrato de ITO y hornearlo a 400 °C se obtuvo un depósito transparente a simple vista (Figura 28), lo cual podría ser beneficioso dependiendo del uso que se le quiera dar a la celda.

Este contraelectrodo fue utilizado para la fabricación de celdas, de las cuales se presentarán las mediciones eléctricas más adelante.

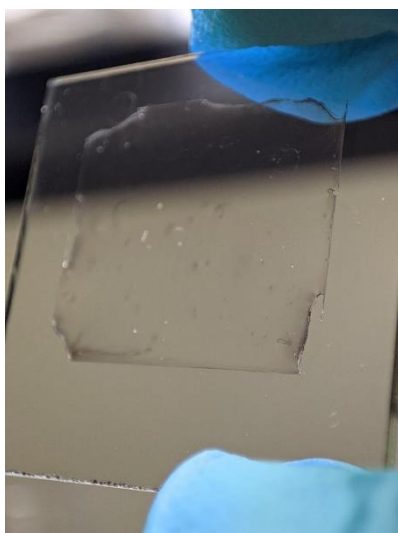


Figura 28. Depósito de nanopartículas de Pt sobre vidrio ITO.

3.2.3 Platino depositado por Sputtering

Como se mencionó en la metodología, por limitaciones relacionadas con la pandemia se consiguieron depósitos de Pt proporcionado por Rubio Pharma y Asociados S.A. de C.V. Estos sustratos fueron cortados para lograr las mismas dimensiones que los sustratos de ITO conseguidos de Sigma Aldrich (Figura 29).



Figura 29. Película de Pt depositada por Sputtering.

A diferencia de los contraelectrodos de nanopartículas de Pt, estos presentan un acabado espejo, lo que puede promover un mejor rendimiento en la celda permitiendo que la luz que no pudo ser absorbida por el electrodo de TCO/TiO₂, se refleje y pase de nuevo a través de él. A pesar de esto, dependiendo de la aplicación que se le quiera dar a la DSSC puede ser más beneficioso tener un electrodo transparente o reflejante.

3.3 Colorante

3.3.1 Rodamina B

Las rodaminas han sido investigadas en el contexto de aplicaciones para DSSC. Sin embargo, su potencial no ha sido investigado sistemáticamente, más bien, muchas rodaminas han sido usadas para el propósito de la sensibilización de DSSCs, pero enfocando la atención predominantemente en las tecnologías de fabricación, más que en el desempeño de las rodaminas. Las rodaminas también han sido utilizadas como cosensibilizador por ejemplo en conjunto con colorantes de porfirina libres de metales y como apoyo a colorantes basados en rutenio. (Pepe et al., 2016)

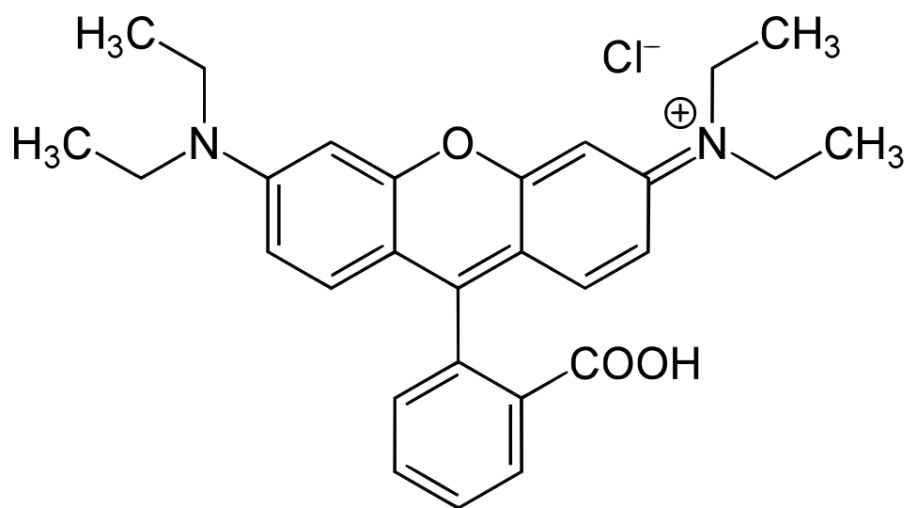


Figura 30. Estructura química de la Rodamina B. (Yikrazuul, 2008)

La Rodamina B es un colorante que potencialmente puede ser utilizado como sensibilizador debido a que no es fácilmente degradable debido a su doble enlace conjugado. Además, este tinte es un residuo textil que provoca daño medioambiental, lo que puede representar la oportunidad de reducir un impacto negativo en el ambiente (Figura 30). (Setyawati et al., 2015)

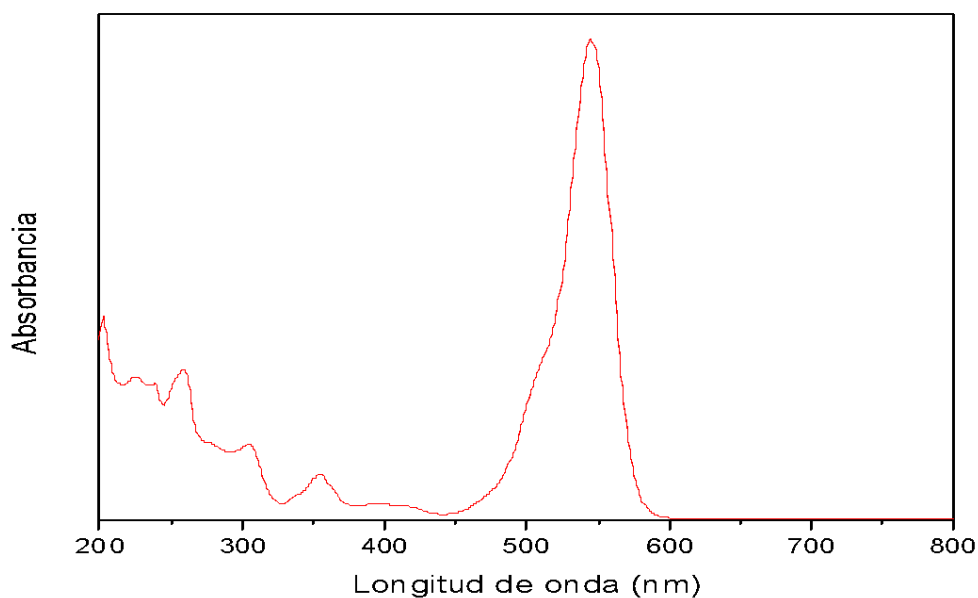


Figura 31. Espectro UV-Vis del colorante Rodamina B disuelto en etanol.

Utilizando la luz absorbida con la longitud de onda más larga de las mediciones UV-Vis (Figura 31) se determina que la energía de la brecha entre el nivel HOMO y el LUMO es de 2.09 eV (también conocido como energía de gap óptico) considerando que la absorción de la luz comienza a los 593 nm. Este método es utilizado por Pakkath et al. (Pakkath et al., 2019) para caracterizar moléculas orgánicas.

3.3.2 Antocianina

Es posible encontrar colorantes naturales en muchas hojas, raíces, frutos e incluso en insectos; los cuales representan una buena alternativa como fotosensibilizador en las DSSCs. Además, pueden ser obtenidos a un bajo costo utilizando procesos de extracción usados comúnmente para colorantes naturales. Uno de los pigmentos naturales más usados en DSSCs son las antocianinas, las cuales se pueden encontrar en hojas, frutas, bayas y tubérculos. Estos colorantes no tienen componentes metálicos, no son tóxicos y pueden ser obtenidos a un bajo costo (Figura 32). (Leyrer et al., 2018)

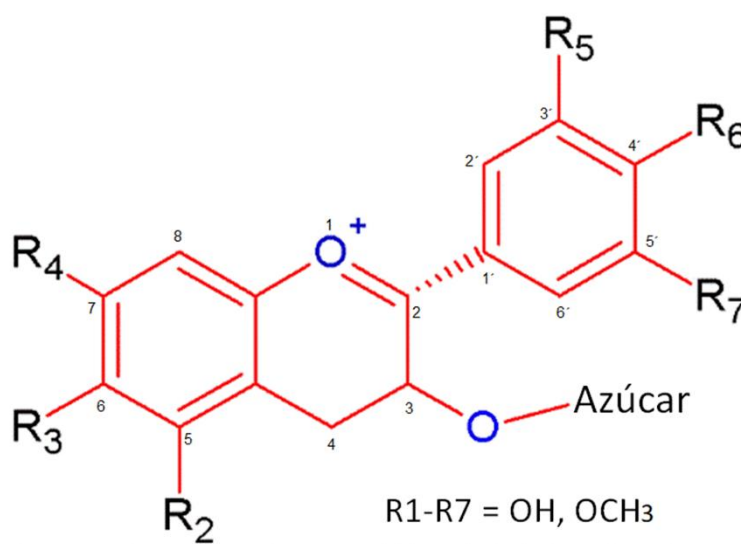


Figura 32. Estructura general de las antocianinas (Modificada). (Toledo et al., 2018)

En la Figura 33 se puede observar el espectro de absorción de la antocianina extraído de dos frutas, maqui, fruta nativa de Chile y el sur de Argentina, y zarzamora.

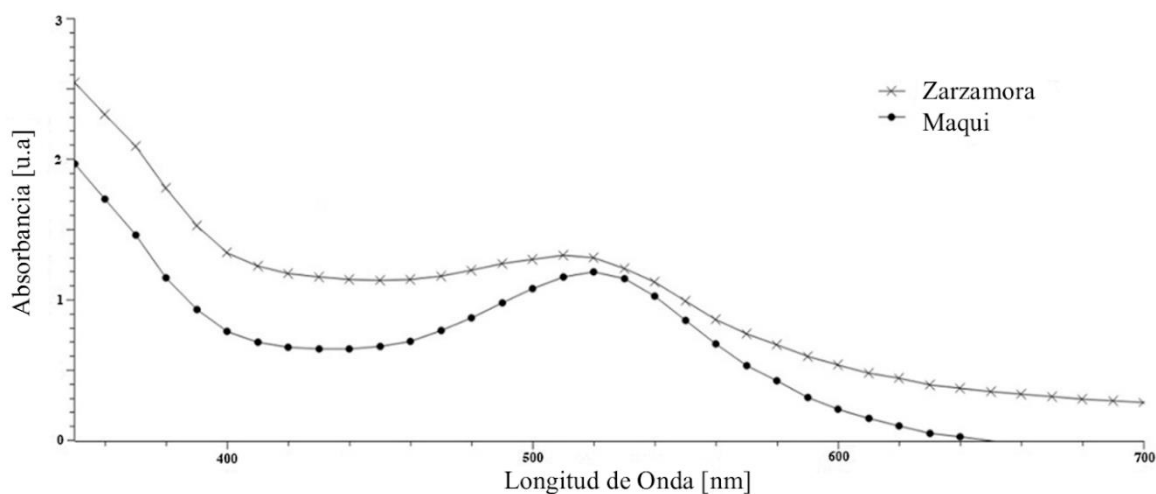


Figura 33. Espectros de absorción de antocianina extraída de dos frutas. (Leyrer et al., 2018)

Entre los dos colorantes, las celdas fabricadas con antocianina fueron las que mostraron mejores características en las mediciones eléctricas (como se muestra más adelante en la Tabla 1). Estos resultados se obtuvieron a pesar de que en la solución se encuentran disueltas otros compuestos como azúcares, lo que podría estar estorbando a los procesos que ocurren dentro de la celda. Para hacer una investigación más profunda sobre las características de este colorante para su uso en DSSCs es necesario un mayor procesamiento de la solución para poder purificar el colorante, sin embargo, esto se encontraba fuera del alcance de este trabajo de tesis.

3.4 Mediciones eléctricas

A lo largo de la experimentación se probaron las variables eléctricas de distintas celdas solares, para esto se fabricó un circuito eléctrico que permite la medición de la corriente y el voltaje de una celda solar en distintos puntos de trabajo.

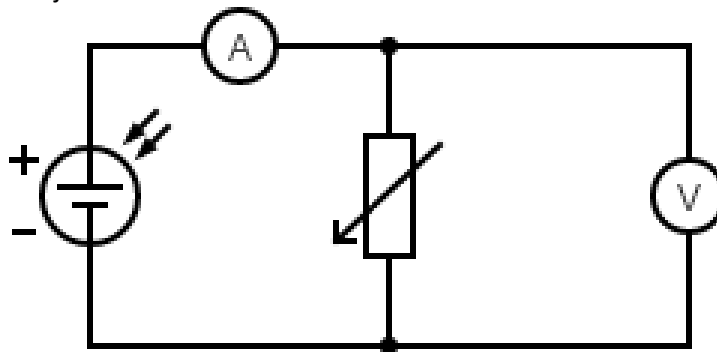


Figura 34. Diagrama del circuito para la medición de las variables eléctricas de la DSSC.

El diagrama del circuito que se muestra en la Figura 34 contiene una resistencia variable, que va desde los $3\ \Omega$ hasta los $10,000\ \Omega$, la cual se conecta en paralelo con la celda solar. Para la medición de las variables se coloca un medidor de corriente en serie con la celda y la resistencia y un medidor de voltaje que se coloca en paralelo.

Las distintas mediciones eléctricas que se hicieron a las DSSCs fabricadas son mostradas en la Tabla 1, en la cual se observa una mejora continua entre los distintos elementos utilizados en la fabricación. Además, se muestran de forma más completa los datos relacionados con las celdas #6 y #8 en la Tabla 2.

Tabla 1. Distintas variaciones de las celdas solares y sus variables eléctricas medidas.

#	Electrodo	Contraelectrodo	Colorante	Iluminación	Voc	Jsc
1	Inmersión	Carbón activado	Rodamina B	Sol	26.03 mV	7.54 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
2	Inmersión	NPs de Pt	Rodamina B	Sol	291.2 mV	138.88 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
3	Inmersión	NPs de Pt	Rodamina B	Foco halógeno	277.2 mV	2.84 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
4	Inmersión	Platino	Rodamina B	Sol	234 mV	45.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
5	Inmersión	Platino	Rodamina B	Sol	240 mV	44.36 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
6	Centrifugación	Platino	Rodamina B	Simulador	505 mV	22.85 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
7	Centrifugación	Platino	Rodamina B	Sol	359 mV	113.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
8	Centrifugación	Platino	Antocianina	Sol	380 mV	381.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Uno de los elementos que no se exploró con mayor profundidad fue la aplicación de las NPs de Pt, las cuales mostraron de los mejores desempeños en cuanto a la generación de corriente en la celda al utilizar Rodamina B como sensibilizador, sin embargo, por limitaciones en cuanto al tiempo no se pudo explorar a profundidad esta posibilidad.

Tabla 2. Desempeño fotovoltaico de DSSCs usando dos colorantes distintos.

Colorante	Jsc (mA/cm^2)	Voc (mV)	Mpp (μW)	FF	η (%)
Rodamina B	0.02285	505	11.41	0.3043	0.0037
Antocianina	0.3812	380	78.8	0.2166	0.0145*

*Para la eficiencia de la celda de antocianina se asumió una iluminación 1.5AMG.

Existen estudios en los que se utiliza la Rodamina B como sensibilizador en celdas Grätzel, en los que se obtienen rendimientos distintos dependiendo de las metodologías empleadas, así como los materiales. En el estudio publicado por Setyawati et al. (2015), se fabricaron DSSCs sensibilizadas con rodamina B en la cual se comparó su desempeño con el de moléculas de rodamina B con complejos metálicos, en donde el desempeño de las celdas con rodamina B sin modificar se encuentran en valores similares a las presentadas en esta tesis. Al calcular la eficiencia de la celda medida mediante el simulador solar *Oriel LCS 100* a condiciones estándar de iluminación AM1.5G se calculó un FF de 0.3216 y una eficiencia de 0.0037% (Figura 35). Para la medición de esta celda en específico se utilizó el medidor de fuente Keithley 4200A-SCS.

Tabla 3. Desempeño fotovoltaico de complejos de rodamina B como tinte sensibilizador. (Setyawati, 2015, 116)

Colorante	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	η (%)
Rodamina B	0.01	454	0.1125	0.0019
Fe-Rodamina B	5.5	160	0.6069	2.03
Co-Rodamina B	3.5	75.6	0.5858	0.59
Ni-Rodamina B	3.5	18	0.4825	0.12

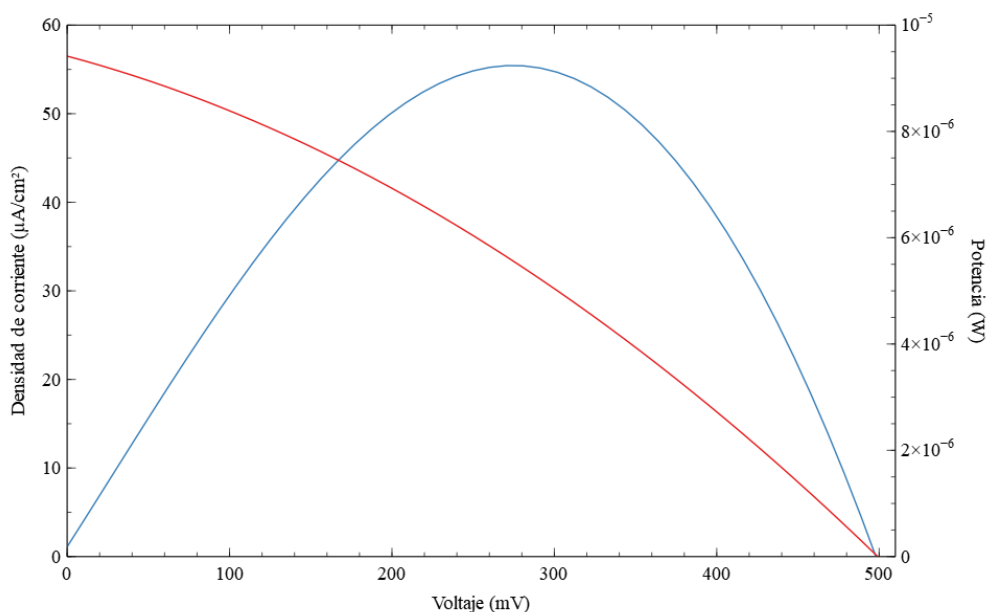


Figura 35. Mediciones eléctricas de celda con Rodamina B medida en un simulador solar, Corriente en color rojo y potencia en color azul. Ajustada mediante método polinómico.

En contraste, en el artículo de Baviskar et al. (2012) se presenta la síntesis de películas de nanopelículas de ZnO para su aplicación en DSSCs, en donde se utiliza Rodamina B para sensibilizar la celda. En este caso, bajo iluminación AM1.5G se obtuvo Voc de 449 mV, una Jsc de 4.61 mA/cm² y una eficiencia en general del 1.26%. Esta diferencia entre la eficiencia que muestra este colorante al variar el material semiconductor es un ejemplo de la fabricación de la celda debe ser optimizado para cada caso en específico.

Es posible contrastar el desempeño de las celdas fabricadas utilizando la antocianina como sensibilizador con las presentadas por Leyrer et al. (2018), en el cual se extrajo el colorante de dos frutas, maqui y zarzamora. Este colorante se utilizó para sensibilizar una película de TiO₂ variando parámetros como la concentración del colorante, el tiempo de impregnación y mezclando los colorantes extraídos de ambas frutas. Tras medir celdas bajo iluminación AM1.5G se obtuvieron los parámetros que se muestran en la Tabla 3, en la que además se mostró el desempeño de una celda sensibilizada con el colorante a base de rutenio N3.

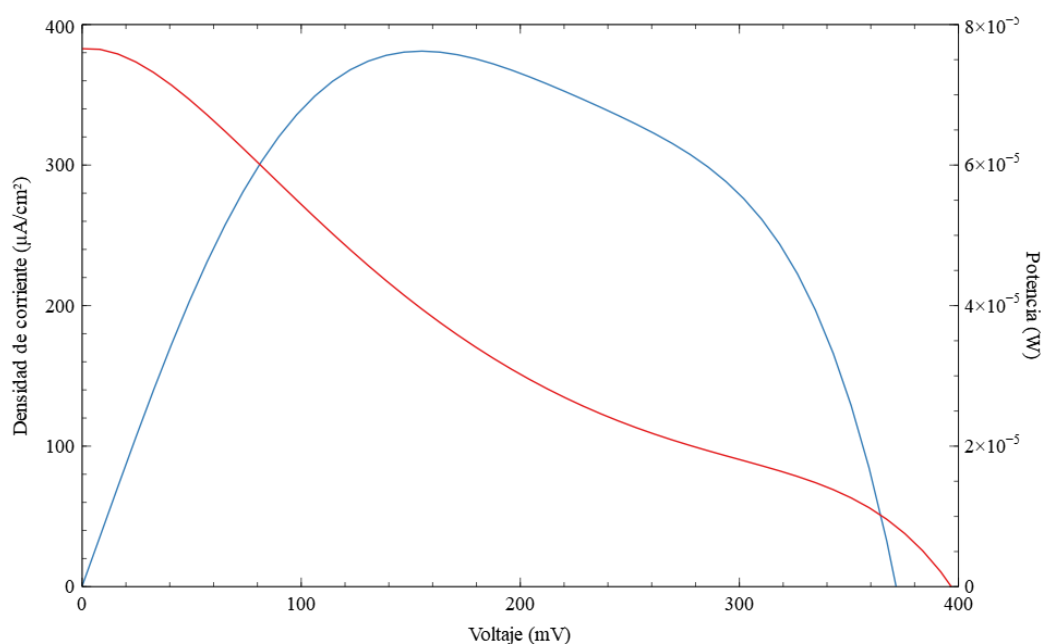


Figura 36. Mediciones eléctricas de celda con antocianina, corriente en color rojo y potencia en color verde. Ajustada mediante método polinómico.

Tabla 4. Parámetros fotoeléctricos de DSSCs ensambladas usando colorantes naturales extraídos de maqui y zarzamoras. Se presenta una celda con colorante N3 como referencia. (Leyrer et al., 2018)

Experimento	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	Mpp (mW)	FF	η (%)
1	0.3759	0.4320	0.1753	0.4995	0.1410
2	0.4368	0.4437	0.2341	0.5665	0.1945
3	0.5972	0.4593	0.3655	0.5954	0.2900
4	0.4435	0.4447	0.2361	0.5466	0.1912
N3	7.7595	0.7595	3.0200	0.5200	6.0233

Al comparar los valores obtenidos en la celda de antocianina de este trabajo (Figura 36), se observa cómo tanto los valores de voltaje a circuito abierto (380 mV) como la densidad de corriente a cortocircuito (0.383 mA/cm²) se encuentran cercanos a los obtenidos en la bibliografía mencionada, sin embargo, al comparar la eficiencia obtenida ($\eta^* = 0.0147\%$, asumiendo que la iluminación del sol era 1.5AM) se observa una disminución considerable. Este resultado se puede deber principalmente al bajo valor obtenido del FF (0.2166).

Existen distintos factores por los cuales una celda puede presentar valores bajos de FF, pero para explicarlos con más detalle se explicará primero el modelo del circuito equivalente (Figura 37) propuesto por Koide et al. (2006). Como ya se mencionó anteriormente, para poder entender fenómenos que ocurren dentro de la celda solar es posible asignar elementos de un circuito equivalente a los elementos que hay dentro de la DSSC.

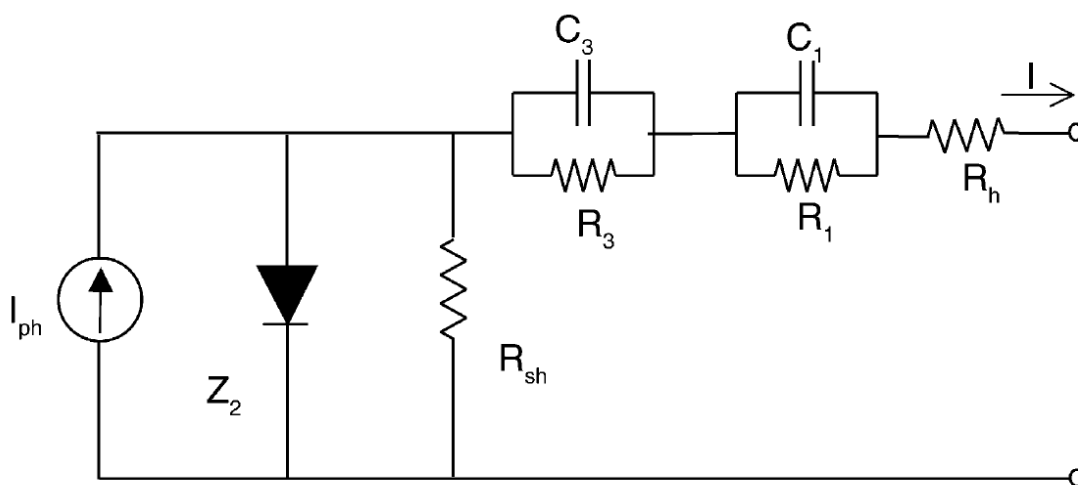


Figura 37. Modelo de circuito equivalente para una DSSC. (Koide et al., 2006)

Según Koide, la principal causa de un valor de FF bajo son las resistencias internas de la celda. La resistencia shunt en una DSSC se atribuye a la interfaz de TiO_2 /Colorante/Electrolito, en donde una resistencia baja representa una pérdida de potencia debido a la recombinación de los electrones inyectados por el colorante, sin embargo, estas pérdidas no suelen ser muy significativas. Las resistencias en serie de las DSSCs R_1 , R_3 y R_h ; se atribuyen a la transferencia de electrones en el contraelectrodo de Pt, el transporte de iones en el electrolito y la resistencia de hoja del ITO. Un ejemplo para intentar reducir la resistencia de estos elementos y con ello incrementar el valor de FF es incrementar el área superficial del contraelectrodo de Pt, por ejemplo, utilizando NPs de Pt. El aumentar el área superficial permite acelerar la tasa de reducción del I_3^- , lo que se puede traducir en una menor resistencia en este elemento del dispositivo. Para reducir la resistencia relacionada al transporte de iones en el electrolito se pueden utilizar solventes de baja viscosidad como el acetonitrilo o reducir la distancia entre los electrodos implementando un separador más delgado.

Capítulo 4. Conclusiones

Se probaron distintas metodologías para fabricación del electrodo TCO/TiO₂ para utilizarse como electrodos en celdas Grätzel y se estableció que el método de recubrimiento por centrifugación permite la fabricación de películas reproducibles.

Se utilizaron diferentes metodologías para el depósito del contraelectrodo de una celda Grätzel, sin embargo, por limitaciones derivadas de la pandemia de COVID-19 se utilizaron los electrodos de Pt depositados por la técnica de Erosión Iónica que Rubio Pharma y Asociados S.A. de C.V. nos proporcionó. Un posible trabajo a futuro derivado de estas pruebas es la evaluación de las NPs de Pt sintetizadas con respecto a los resultados obtenidos utilizando el Pt depositado por Erosión Iónica.

Se utilizaron rodamina B y antocianina como colorantes para la sensibilización de las celdas Grätzel, con los cuales se obtuvieron resultados comparables con los que se encuentran en la literatura. Es posible explorar más allá la extracción de colorantes naturales buscando metodologías que permitan la purificación de la antocianina y evaluar el efecto que esto tiene en el desempeño fotoelectroquímico de la celda Grätzel.

Se caracterizaron las propiedades eléctricas de las celdas Grätzel, permitiendo comparar los distintos métodos de fabricación que se utilizaron y evaluar su desempeño comparándolas con celdas similares publicadas en la literatura. Esto permitió encontrar áreas de oportunidad para el mejoramiento de las celdas, lo que podría explorarse en investigaciones futuras.

Las mejores celdas fueron aquellas fabricadas usando el recubrimiento por centrifugación para la fabricación del electrodo TCO/TiO₂, utilizando la antocianina como sensibilizador y la película de Pt como contraelectrodo.

Literatura citada

- Alemán-Nava, G. S., Casiano-Flores, V. H., Cárdenas-Chávez, D. L., Díaz-Chavez, R., Scarlat, N., Mahlkecht, J., Dallemand, J.-F., y Parra, R. 2014. Renewable energy research progress in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 140–153. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.004>
- Apostolou, G., Reinders, A., y Verwaal, M. 2016. Comparison of the indoor performance of 12 commercial PV products by a simple model. *Energy Science & Engineering*, 4(1), 69–85. doi: <https://doi.org/10.1002/ese3.110>
- Argazzi, R., Bignozzi, C. A., Hasselmann, G. M., y Meyer, G. J. 1998. Efficient light-to-electrical energy conversion with dithiocarbamate–ruthenium polypyridyl sensitizers. *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society, 37(18), 4533–4537. doi: 10.1021/ic980340+
- Arjunan, T. v y Senthil, T. S. 2013. Review: Dye sensitised solar cells. *Materials Technology*. Taylor & Francis, 28(1–2), 9–14. doi: 10.1179/1753555712Y.0000000040
- Baviskar, P. K., Zhang, J. B., Gupta, V., Chand, S., y Sankapal, B. R. 2012. Nanobeads of zinc oxide with rhodamine B dye as a sensitizer for dye sensitized solar cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, 510(1), 33–37. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.034>
- Belessi, V., Romanos, G., Boukos, N., Lambropoulou, D., y Trapalis, C. 2009. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 836–844. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.045>
- Calogero, G., Citro, I., Crupi, C., Carini, G., Arigò, D., Spinella, G., Bartolotta, A., y di Marco, G. 2019. Absorption spectra, thermal analysis, photoelectrochemical characterization and stability test of vegetable-based dye-sensitized solar cells. *Optical Materials*, 88, 24–29. doi: 10.1016/j.optmat.2018.11.005
- Chen, C.-C. y Ting, C.-C. 2013. Photoelectrode fabrication of dye-sensitized nanosolar cells using multiple spray coating technique. *International Journal of Photoenergy*, 2013. doi: 10.1155/2013/629059
- Conibeer, G., Green, M., Corkish, R., Cho, Y., Cho, E.-C., Jiang, C.-W., Fangsuwannarak, T., Pink, E., Huang, Y., Puzzer, T., Trupke, T., Richards, B., Shalav, A., y Lin, K. 2006. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*, 511–512, 654–662. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.119>
- Devadiga, D., Selvakumar, M., Shetty, P., y Santosh, M. S. 2021. Dye-sensitized solar cell for indoor applications: A mini-review. *Journal of Electronic Materials*, 50(6), 3187–3206. doi: 10.1007/s11664-021-08854-3
- Dittrich, T. 2018. Basic characteristics and characterization of solar cells. En *Materials Concepts for Solar Cells*. Imperial Collage Press. doi: 10.1142/9781786344496_0001
- Duvva, N., Raptis, D., Kumar, C. V., Koukaras, E. N., Giribabu, L., y Lianos, P. 2016. Design of diketopyrrolopyrrole chromophores applicable as sensitizers in dye-sensitized photovoltaic windows for green houses. *Dyes and Pigments*, 134, 472–479. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.046>

- EYGM Limited. 2021. Renewable energy country attractiveness index. Recuperado el 17 de marzo de 2020, a partir de https://assets.ey.com/content/dam/ey-sites/ey-com/en_gl/topics/power-and-utilities/power-and-utilities-pdf/ey-recai-57th-edition-may-2021-full-report.pdf
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., y Zhou, Z. 2017. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234–246. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
- Guerra, F. 2014. EPFL Quartier Nord SwissTech convention center retail and student housing. ArchDaily. Recuperado el 7 de agosto de 2021, a partir de <https://www.archdaily.com/519434/epfl-quartier-nord-swisstech-convention-center-retail-and-student-housing-richter-dahl-rocha-and-associes>
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., y Pettersson, H. 2010. Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 110(11), 6595–6663. doi: 10.1021/cr900356p
- Hansen, K., Breyer, C., y Lund, H. 2019. Status and perspectives on 100% renewable energy systems. *Energy*, 175(C), 471–480. doi: 10.1016/j.energy.2019.03.
- Imoto, K., Takahashi, K., Yamaguchi, T., Komura, T., Nakamura, J., y Murata, K. 2003. High-performance carbon counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79(4), 459–469. doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(03\)00021-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(03)00021-7)
- Kalyanasundaram, K. 2010. Dye-sensitized solar cells. EPFL Press. doi: 10.1201/b16409
- Kelly, C. A. y Meyer, G. J. 2001. Excited state processes at sensitized nanocrystalline thin film semiconductor interfaces. *Coordination Chemistry Reviews*, 211(1), 295–315. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00285-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00285-X)
- Kim, S., Jahandar, M., Jeong, J. H., y Lim, D. C. 2019. Recent Progress in Solar Cell Technology for Low-Light Indoor Applications. *Current Alternative Energy*, 3(1), 3–17. doi: 10.2174/1570180816666190112141857
- Koide, N., Islam, A., y Chiba, Y. 2006. Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells based on analysis of equivalent circuit. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 182, 296–305. doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.04.030
- Lau, K. K. S. y Soroush, M. 2019. Overview of dye-sensitized solar cells. En *Dye-Sensitized Solar Cells*. Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-12-814541-8.00001-X
- Leyrer, J., Rubilar, M., Morales, E., Pavez, B., Leal, E., y Hunter, R. 2018. Factor optimization in the manufacturing process of dye-sensitized solar cells based on naturally extracted dye from a maqui and blackberry mixture (*Aristotelia chilensis* and *Rubus glaucus*). *Journal of Electronic Materials*, 47(10), 6136–6143. doi: 10.1007/s11664-018-6514-0
- Morales, R. 2021, marzo 24. México no consigue regresar a top de IED. *El Economista*. Recuperado el 5 de agosto de 2021, a partir de <https://www.eleconomista.com.mx/empresas/Mexico-fuera-de-las-25-economias-mas-atractivas-para-la-IED-por-segundo-ano-al-hilo-AT-Kearney-20210324-0048.html>
- Obregón, S. y Rodríguez-González, V. 2022. Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol-gel processing: a brief review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 102(1), 125–141. doi: 10.1007/s10971-021-05628-5

- O'Regan, B. C. y Durrant, J. R. 2009. Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: Moving from the ideal to the real. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1799–1808. doi: 10.1021/ar900145z
- O'Regan, B. y Grätzel, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737–740. doi: 10.1038/353737a0
- Pakkath, R., Reddy, E. K., Kuriakose, S., Saritha, C., Sajith, A. M., Karuvalam, R. P., y Haridas, K. R. 2019. Synthesis, characterization and determination of HOMO-LUMO of the substituted 1,3,5-triazine molecule for the applications of organic electronics. *Journal of the Korean Chemical Society*, 63(5), 352–359.
- Pepe, G., Cole, J. M., Waddell, P. G., y Perry, J. I. 2016. Rationalizing the suitability of rhodamines as chromophores in dye-sensitized solar cells: a systematic molecular design study. *Mol. Syst. Des. Eng. The Royal Society of Chemistry*, 1(4), 416–435. doi: 10.1039/C6ME00076B
- REN21. 2019. Renewables 2019 Global status report. Recuperado el 20 de marzo de 2020, a partir de https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf
- REN21. 2020. Renewables 2020 Global status report. Recuperado el 20 de marzo de 2020, a partir de https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf
- REN21. 2022. Renewables 2022 Global status report. Recuperado el 20 de septiembre de 2022, a partir de https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2022_Full_Report.pdf
- Roberts, S. y Guariento, N. 2009. Introduction. En S. Roberts & N. Guariento (Eds.), *Building integrated photovoltaics: A handbook*. Birkhäuser Basel, Basel. doi: 10.1007/978-3-0346-0486-4_1
- Setyawati, H., Darmokoesoemo, H., Hamami, Rachman, F., y Jaya Permana, A. 2015. Promising dye sensitizer on solar cell from complexes of metal and rhodamine B. *International Journal of Renewable Energy Research*, 5, 694–698.
- Starling, T. 2015, abril 7. Semiconductor band structure. Wikimedia Commons. Recuperado el 20 de agosto de 2022, a partir de https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/12/Semiconductor_band_structure_%28lots_of_bands_2%29.svg
- Strong, S., Lloyd-Jones, D., y Prasad, D. 2005. Building design and environmental concepts. En *Designing with Solar Power: A source book for Building Integrated Photovoltaics (BIPV)*. The Images, Victoria, Australia. doi: 10.4324/9781315065731
- Teranishi, T., Hosoe, M., Tanaka, T., y Miyake, M. 1999. Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(19), 3818–3827. doi: 10.1021/jp983478m
- Toledo, X., de la Cruz Chacón, I., Castro-Moreno, M., y González-Esquínca, A. R. 2018. Antocianinas y fotosíntesis durante el desarrollo foliar de *Pseudobombax ellipticum* (Kunth) Dugand. *Universidad de ciencias y artes de Chiapas*. doi: 10.13140/RG.2.2.10526.36166
- Turkenburg, W. C., Arent, D. J., Bertani, R., Faaij, A., Hand, M., Krewitt, W., Larson, E. D., Lund, J., Mehos, UIM., Merrigan, T., Mitchell, C., Moreira, J. R., Sinke, W., Sonntag-O'Brien, V., Thresher, B., van Sark,

- W., Usher, E., y Usher, E. 2012. Renewable energy. En Global energy assessment - Toward a sustainable future. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA and the International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria.
- loa-Godinez, H., García Guadalupe, M., Ramirez-Sanchez, H., Regla-Carrillo, C., y Fajardo-Montiel, A. 2017. Solar Radiation Data for the State of Jalisco and Guadalajara Metropolitan Zone, Mexico. Computational Water, Energy, and Environmental Engineering, 06, 205–228. doi: 10.4236/cweee.2017.63015
- Venkatesan, S., Lin, W.-H., Teng, H., y Lee, Y.-L. 2019. High-efficiency bifacial dye-sensitized solar cells for application under indoor light conditions. ACS Applied Materials & Interfaces. American Chemical Society, 11(45), 42780–42789. doi: 10.1021/acsami.9b14876
- Yan, J. y Saunders, B. R. 2014. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. RSC Adv. The Royal Society of Chemistry, 4(82), 43286–43314. doi: 10.1039/C4RA07064J
- Yikrazuul. 2008, octubre 13. Rhodamine B. Wikimedia Commons. Recuperado el 1 de septiembre de 2021, a partir de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rhodamine_B.svg