



CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.



Construcción de una celda solar tipo Grätzel
empleando electrodos de TiO_2 nanoparticulado
entintados con extracto de fruto de garambullo
(*Myrtillocactus geometrizans*)

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Jesús Adrián Díaz Real



Septiembre de 2012



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del
Dr. Juan Manríquez Rocha**

Agradecimientos

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), así como a las personas que laboran en dicha institución por haberme otorgado las facilidades para haber podido realizar este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo financiero de la beca de estudios a nivel maestría concedida.

A las personas en el grupo de trabajo de “Electroquímica Ambiental” (enero 2011 – agosto 2012) por sus consejos y amables observaciones que me ayudaron a moldear mi trabajo, mejorar mis habilidades de exposición frente a un público y apoyo durante mi estancia con ellos.

A mi asesor, el Dr. Juan Manríquez Rocha, quien orientó este trabajo y fomentó la curiosidad sobre las actividades de investigación en mí, por su comprensión en los momentos de necesidad personal y su atención a mis solicitudes para continuidad en mi formación académica.

Al Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar, quien cuestionó pertinentemente y aportó sugerencias para moldear el trabajo final. Además, en lo personal por su amable atención, excelente disposición y respaldo en mis trámites para mi desarrollo académico.

Al Dr. Raúl Ortega Borges, por haber seguido tan de cerca este proyecto, sus observaciones y sugerencias, su veloz revisión de la tesis. Así mismo, por su apoyo tan atento para haber agilizado los movimientos necesarios para asegurar la secuencia a mis estudios doctorales resolviendo todas mis dudas y su asesoramiento que, de haber prescindido de él, no se hubiera podido lograr. Muy especialmente por brindarme su amistad e inculcar la cultura de formar futuros profesionistas con valores y entendiendo las necesidades de un estudiante.

A mis compañeros de generación, muy especialmente a Anahí, Maribel, Flavio, Xóchitl y Bertha, quienes siempre estuvieron apoyándome en momentos difíciles durante el periodo en que convivimos, que me ayudaron a seguir adelante y no desistir de las metas que fijé inicialmente y creyeron muchas veces más en mí que incluso yo mismo. A Karina por

haberme facilitado su computadora cuando me quedé sin el uso de esta herramienta y evitó que me retrasara en mi trabajo.

A mis amigos que hice durante este tiempo, Lupita, Polett, Dulce, Euth, Edgar, Rosalina, Vane, Gerardo, Jenni, Julio, Gina, Irma quienes hicieron placentera mi estancia en Querétaro. A todos ellos, por haberme permitido la oportunidad de crecer como persona, que abrieron las puertas de su casa para recibir a un extraño que terminará extrañándolos. A todos los que me prestaron un oído para soportar mis lamentos y a cambio haberme regalado tantos momentos gratos y valiosas experiencias que cimentaron entrañables amistades.

Por último y a los mis seres más importantes; a mis padres Liborio y Asteria, quienes desde mi niñez formaron a la persona que hoy soy, quienes humildemente satisficieron cada necesidad, cuidaron de mí y siguen haciéndolo. Por haber creído en mis capacidades, fortalecido mis anhelos, respetado mis decisiones y alimentado mis sueños. Por ser el sostén en mis tribulaciones, el impulso para realizar mis metas, por no dejarme por vencido. Por demostrarme que se puede obtener fuerza aun cuando el cuerpo ya no tenga energía ni para mantenerse en pie pero para dar tranquilidad a los seres amados con una sonrisa. Y por darme el ejemplo a seguir de un ser humano digno, honorable y memorable, dedico este y cada trabajo que haga en vida.

Resumen

El presente trabajo reporta los resultados que se obtuvieron en el estudio de la construcción y caracterización de celdas solares tipo Grätzel o DSSC (del inglés *Dye-Sensitized Solar Cells*) sensibilizadas con extracto de frutas del garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*).

Para lograr el objetivo planteado se prepararon los extractos del garambullo a partir de sus frutos que reciben el mismo nombre vía molienda, maceración y filtración, para luego ser almacenado bajo refrigeración antes de su utilización.

Adicionalmente se construyeron electrodos nanoestructurados de TiO_2 mediante depósito electroforético a partir de una suspensión 5% m/v de polvo nanoparticulado de TiO_2 con 5% v/v de isopropanol en agua, sobre un sustrato conductor de vidrio base ITO (por sus siglas en inglés *Indium-doped Tin Oxide*), sometido a la acción de un campo eléctrico de 2.38 V/cm con pulsos de 40 s.

Las celdas utilizaron contraelectrodos de vidrios conductores recubiertos con electrocatalizadores base óxidos de platino. Como electrolito se utilizó una disolución de LiI 0.3 M + 0.015 M I_2 en carbonato de propileno, empleando un separador polimérico de 160 μm de espesor para evitar el cortocircuito del dispositivo.

Los fotoánodos fueron sensibilizados sumergiéndolos de manera directa en los extractos de garambullo utilizando diferentes tiempos de inmersión, t_{imm} , a saber, 12, 24, 48, 72, 96 y 120 h con la finalidad de evaluar el efecto de esta variable sobre la eficiencia de las DSSC.

Los resultados de la caracterización de las fotoceldas involucraron curvas de descarga, curvas de transitorios de fotopotencial a circuito abierto y espectros de acción, cuyos resultados indicaron en conjunto que para $t_{imm} \geq 48\text{h}$, las DSSC alcanzaron su máximo valor de eficiencia de conversión global. En este sentido, se descubrió que a pesar de que los recubrimientos para betacianinas siempre fueron mayores que para las betaxantinas, estas últimas demostraron ser mejores agentes sensibilizantes del TiO_2 base de los fotoánodos.

Abstract

This paper presents the obtained results for the study of the assembly and assessment for Grätzel cells or so called DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cells*) sensitized with central México garambullo fruit extract.

In order to achieve the main objective, the extract was prepared from garambullo fruits by milling, natural sorption and filtering previous to its storage for further applications.

Simultaneously, nanostructured TiO₂ films were prepared by electrophoretical deposition (EPD) over an optically transparent electrode ITO (indium-doped tin oxide) from an aqueous suspension 5% w/v TiO₂ nanoparticles powder (Degussa P25) with 5% v/v isopropanol. These films were deposited by applying a 2.38 V/cm electrical field pulsating it over 40 s.

The counter-electrodes used were ITO glass electrodes covered by platinum oxides. As electrolyte, a LiI 0.3 M + 0.015 M I₂ in propylene carbonate solution was employed. A polymer film of 160µm -thick was also used to prevent short-circuiting of the cells.

To evaluate the sensitization time influence on the as-prepared photoanodes, several sensitization times, t_{imm} , were tested by immersing the TiO₂ electrodes in the garambullo extract for 12, 24, 48, 72, 96 and 120h.

The results obtained from characterizing the DSSC assemblies by current-voltage plots, open circuit potential curves and action spectra demonstrated that the best global conversion efficiencies were achieved up to $t_{imm} \geq 48h$. Furthermore, it was also discovered that the betaxanthins were better sensitizing entities despite their surface coverage were lower than the values obtained for betacyanins.

1. Introducción.....	1
1.1 Propuesta de trabajo.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Energía renovable.....	3
2.2 Formas de conversión de energía solar.....	4
2.3 Energía Solar Fotovoltaica	5
2.4 Celdas solares sensibilizadas con tintes.....	10
2.4.1 Antecedentes	10
2.4.2 Principio de funcionamiento	12
2.4.3 Termodinámica de las DSSC	12
2.4.4 Eventos cinéticos en las DSSC	15
2.4.5 Estado del arte.....	19
3. Hipótesis	26
4. Objetivos.....	26
4.1 Objetivo general.....	26
4.2 Objetivos particulares	26
5. Metodología.....	27
5.1 Preparación y caracterización del extracto.....	27
5.2 Preparación de electrodos nanoparticulados de TiO ₂ y contraelectrodos de las fotoceldas.....	28
5.3 Sensibilización de los fotoánodos.....	28
5.4 Ensamblado de las fotoceldas DSSC.....	28
5.5 Caracterización fotovoltaica de las fotoceldas DSSC.	29
6. Resultados y discusión	30
6.1 Caracterización del extracto filtrado de garambullo.....	30
6.2 Caracterización de los electrodos de TiO ₂	31
6.3. Caracterización de los electrodos de TiO ₂ sensibilizados.....	33
6.4 Caracterización fotovoltaica de las fotoceldas.....	35
7. Conclusiones.....	47
8. Perspectivas	48
Anexo A. Preparación del extracto.....	49

Anexo B. Construcción de electrodos de TiO ₂ y contraelectrodos.....	50
9. Referencias.....	52

Índice de figuras

Figura 1. Niveles de Fermi de un semiconductor intrínseco, tipo- <i>n</i> y tipo- <i>p</i> , donde E _C , E _V , E _g , E _D y E _A son la energía de la banda de conducción, de valencia, band gap, nivel de dopante donador y aceptor, respectivamente.	6
Figura 2. Diagrama energético para las bandas de conducción y valencia de los diferentes semiconductores y valores de sus correspondientes energías de brecha prohibida o band gap.	7
Figura 3. Espectro de la luz solar. La región entre las líneas punteadas delimita el espectro visible de dicha fuente de iluminación.	8
Figura 4. Posiciones de bandas según el tipo de semiconductor y región de carga espacial en una unión tipo <i>p-n</i>	9
Figura 5. Diagrama de energía para las DSSC donde se muestran los estados excitado (S*), y oxidado (S ⁺) del tinte, así como el paso de electrones por el circuito externo.....	13
Figura 6. Diagrama de eventos cinéticos que ocurren dentro de las DSSC y sus constantes cinéticas características.....	16
Figura 7. (a) Diagrama mixto termodinámico y cinético para una DSSC eficiente; donde BV, BC, OTE y tinte ^{0/+} son la banda de valencia, banda de conducción, electrodo ópticamente transparente y el tinte en su forma reducida. (b) Comparación estadística de las escalas de tiempo para los procesos competentes durante el funcionamiento para la misma DSSC.....	18
Figura 8. Espectros de IPCE para el TiO ₂ , tintes N3 (RuL ₂ (NCS) ₂) y Black-Dye (RuL'(NCS) ₃).....	21
Figura 9. Estructura química de una indolina natural.	22
Figura 10. Estructuras generales para las betacianinas (A) y las betaxantinas (B).....	23
Figura 11. Filtración del extracto crudo a partir de frutos de garambullo.	27
Figura 12. Curva de calibración de los espectros de absorción UV-Vis del extracto de filtrado de garambullo. Cada espectro resulta de una adición consecutiva de 66 µL de extracto al anterior partiendo de metanol puro.	30
Figura 13. Perfil de la capa de TiO ₂ depositada por EPD sobre un sustrato de vidrio ITO que conforman los fotoánodos de las DSSC. El valor promedio registrado para el grosor fue de 4 µm.....	32
Figura 14. Difractograma de un película EPD de TiO ₂ sinterizada. Se muestra el patrón de la fase anatasa para el mismo material como referencia.....	32
Figura 15. Espectro Raman para las películas EPD y el polvo (Degussa P25) de TiO ₂	33
Figura 16. Curvas de descarga para los diferentes tiempos de inmersión. Iluminación vía cátodo.....	37
Figura 17. Comparación de curvas de descarga normalizadas al recubrimiento de cada tipo de tinte, Black dye (Γ=0.62x10 ⁻¹⁰ mol/cm ²) y betalinas totales del garambullo (Γ=1.56x10 ⁻¹⁰ mol/cm ²). En el caso del entintado con extracto de fruto de garambullo el tiempo de inmersión fue de 48h.....	38
Figura 18. Curvas de transitorio de potencial a circuito abierto (E _{OC}) para los diferentes t _{imm} , donde ON = lámpara encendida y OFF = lámpara apagada.	40
Figura 19. Curvas de transitorio de E _{oc} para celdas con iluminación por fotoánodo (t _{imm} =48h) y Black-Dye, donde ON = lámpara encendida y OFF = lámpara apagada.	41

Figura 20. Espectros de acción correspondientes a los diferentes tiempos de inmersión.....	43
Figura 21. Diagrama esquemático del arreglo superficial de los sensibilizadores sobre el TiO ₂ nanoparticulado para las condiciones de (A) $t_{imm}<48h$, donde el recubrimiento de betacianinas es relativamente baja, y (B) $t_{imm}\geq 48h$, donde el recubrimiento de betacianinas es significativamente alto.	44
Figura 22. Evolución de los <i>IPCE</i> para (A) betaxantinas en $\lambda_{max}=450nm$ y (B) betacianinas en $\lambda_{max}=520nm$, previamente confinadas en los electrodos de TiO ₂ como función de t_{imm}	44
Figura 23. Espectros de acción de Black-Dye, tinte de garambullo (48 h) y TiO ₂ . Todos los espectros mostrados se encuentran normalizados a la potencia de irradiación incidente por longitud de onda e iluminados por el cátodo.	45
Figura 24. Diagramas energéticos que esquematizan el mecanismo de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con extractos de fruto de garambullo, donde se muestran las posiciones energéticas para los estados basal (S), excitado (S [*]) y oxidado (S ⁺) de (A) las betaxantinas y (B) las betacianinas.....	46
Figura 25. (A) Frutos frescos de garambullo, (B) papel filtro tipo Whatman® y (C) película polimérica de Parafilm®.....	49
Figura 26. Esquema del arreglo experimental para los depósitos electroforéticos de TiO ₂	50

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de cactáceas y betalaínas que presentan cada género [33,34].	24
Tabla 2. Resultados del análisis por CLAR al extracto filtrado de garambullo para la composición y concentración de diversos compuestos fenólicos	31
Tabla 3. Concentraciones residuales en los extractos después de la inmersión de los electrodos de TiO ₂	34
Tabla 4. Grado recubrimiento superficial de las películas de TiO ₂ nanoparticulado por betaxantinas y betacianinas totales. Se consideró para su cálculo un factor de rugosidad reportado para la técnica de depósito electroforético con el que se fabricaron dichas películas [45].....	35
Tabla 5. Información obtenida de las curvas de descarga de las diferentes fotoceldas siendo irradiadas vía cátodo.....	38
Tabla 6. Parámetros fotovoltaicos estimados de las curvas de descargas comparativas entre black dye y tintes del garambullo mostrados en la Figura 17.....	38

1. Introducción

La búsqueda a nivel mundial de nuevas formas de generación de energía como alternativa a las actuales, basadas en el uso de combustibles fósiles, está promovida principalmente por los problemas que estas generan de contaminación medio ambiental y por la vulnerabilidad que representan a las economías basadas en dichos energéticos. A raíz de lo anterior, la investigación en el campo de la energía solar ha recibido un importante apoyo por sectores políticos, sociales y científicos lográndose importantes avances en el desarrollo de sistemas productores de electricidad. Las celdas solares han sido, de esta manera, una de las alternativas más atractivas para superar este reto multi-estratificado enfocado a la generación eficiente y barata de energía. Sin embargo, las tecnologías basadas en el empleo de celdas solares para la generación de energía aún distan de ser la respuesta que solucione la crisis energética global, pero los avances logrados han permitido sentar las bases para el desarrollo de celdas basadas en el efecto fotoeléctrico y que permiten dar atención a necesidades específicas de ciertos sectores. Mediante las aplicaciones más recientes, se ha logrado abatir costos de producción y la generación de residuos, pero aún existe la necesidad de incrementar la eficiencia de dichos dispositivos. Por este motivo, la comunidad científica enfoca sus esfuerzos para encontrar componentes, métodos de síntesis y condiciones de operación que mejoren el desempeño de las celdas solares.

Así se llegado a la generación actual de celdas solares fotovoltaicas, entre las que se encuentran las celdas sensibilizadas con tintes (DSSC, por sus siglas en inglés: *Dye-Sensitized Solar Cells*). Aunque estas celdas se diseñaron primeramente para utilizar tintes de naturaleza inorgánica como sensibilizadores. La posibilidad de utilizar sensibilizadores constituidos por tintes naturales representa una excelente fuente de inspiración para el desarrollo de sensibilizadores que posteriormente podrían ser sintetizados artificialmente exprofeso a las necesidades humanas.

1.1 Propuesta de trabajo

En este trabajo se propone el estudio del fruto de la especie cactácea *Myrtillocactus geometrizans* (garambullo) como un candidato a sensibilizar celdas solares de tercer generación o tipo DSSC. Estos frutos son ricos en compuestos de las familia de las betalaínas,

compuestos que cumplen con los prerequisites básicos para que puedan ser considerados como sensibilizadores eficientes (modificadores superficiales) de los electrodos semiconductores como el TiO_2 que conforman las DSSC. Entre ellos se encuentran:

- La presencia de grupos carboxilato de anclaje para lograr una buena interacción química con el TiO_2 .
- Enlaces conjugados tipo π como parte cromófora de la molécula para ser excitados por medio de luz visible.
- La ausencia de metales en las estructuras moleculares, que concuerdan con las tendencias de ecocompatibilidad.

El proyecto abarca en primer lugar la caracterización del sensibilizador por medios electroquímicos y espectroscópicos de los extractos crudos del fruto en solución e inmovilizados en los electrodos que integran las celdas. Posteriormente, los electrodos así modificados, se utilizaron para ensamblar DSSC y proceder a evaluar su desempeño fotovoltaico a través de métodos espectroscópicos, impedancia fotoelectroquímica y curvas de descargas. Finalmente se realiza una comparativa de la eficiencia exhibida por las celdas sensibilizadas con las betalaínas naturales obtenidas de los extractos de garambullo con un tinte de rutenio (Black dye) del tipo de los que utilizan para la manufactura de DSSC comercialmente disponibles, para determinar la factibilidad de aplicación de las celdas evaluadas y los parámetros a considerar para su posterior optimización.

2. Antecedentes

2.1 Energía renovable

A partir del inicio de la revolución industrial, la demanda energética mundial ha ido en incremento. Sin embargo, la disponibilidad de energía es un tema que quedó relegado a segundo término hasta que se alcanzó un conflicto entre el balance de la cantidad de energía y las necesidades humanas, que se resaltó a través de la crisis petrolera mundialmente enfrentada en la década de 1970.

Esta situación, fomentó la investigación en energéticos novedosos que fueran accesibles y adecuados para satisfacer las necesidades de la sociedad. Aunada a esta problemática, los efectos de la quema incontrolada de combustibles fósiles empezaron a evidenciarse con el incremento de los gases de invernadero y el resultante fenómeno del calentamiento global [1].

De esta manera, los términos “renovable”, “sustentable” y “energías verdes” fueron acuñados como piedras angulares entorno al desarrollo de tecnologías que aprovecharan eficientemente nuevas fuentes de energía. Un recurso renovable se considera entonces como aquel que tiene la capacidad de regenerarse a una velocidad comparable a la que se consume [2]. Al utilizar esta definición podemos descartar a las energías que emplean materiales fósiles; tal como el carbón, petróleo y materiales radiactivos, dado que la generación de estos recursos tomó millones de años para que se formaran. Entonces, la posibilidad de que una energía sea considerada como renovable contemplaría muy probablemente la inclusión de su precursor en algún ciclo de la naturaleza. Entre estos vectores energéticos se destacan el agua, el viento y el sol. Tanto el agua como el viento han sido utilizados en la antigüedad con fines de aprovechamiento energético; tal es el caso de las plantas hidroeléctricas y los molinos de vientos, respectivamente. Aun así, existen diferentes desventajas para estas tecnologías. Para el caso de las centrales hidroeléctricas, la potencia y energía se realizan sobre diseño y son terminales estacionarias que pueden tener como limitantes el caudal de los afluentes que las alimentan y el importante impacto ambiental que tienen sobre los alrededores; mientras que para el caso de la energía eólica, esta resulta insuficiente para satisfacer la demanda. Por otro lado, el sol es un vector energético con cualidades superiores a los anteriores con un potencial muy importante [3].

2.2 Formas de conversión de energía solar.

La energía solar tiene varias ventajas debidas a sus características no contaminante, altamente disponible y prácticamente infinita. Se calcula que la cantidad de energía solar interceptada por la Tierra es alrededor de 5.4×10^{24} J; sin embargo el consumo energético mundial anual en el año 2008 fue de apenas 5.46×10^{20} J [4], lo que significa que se obtiene casi 10,000 veces la demanda mundial energética únicamente haciendo uso de este recurso o que es lo mismo que con solo 52 minutos de irradiación solar esta necesidad quedaría cubierta. Desafortunadamente, no todas las regiones del mundo reciben rayos solares con la misma intensidad, haciendo que este recurso se limite en cantidad y requiera altas eficiencias de aprovechamiento vía el desarrollo de dispositivos que conviertan esta energía a una forma aprovechable.

La forma en que la energía solar llega a la Tierra es la de radiación electromagnética en un rango espectral amplio (300-2100 nm), de manera que para ser utilizable, existen en general cuatro mecanismos de transducción [1].

1) Conversión térmica de energía solar.

Consiste en utilizar la radiación solar para producir calor. Esta conversión de energía también implica que se transfiera a otro medio, que típicamente es el agua. El agua, entonces, incrementa su temperatura para emplearse en propósitos diversos que pueden variar desde simples aplicaciones domésticas hasta grandes sistemas industriales.

2) Conversión termoeléctrica de energía solar.

En este método de conversión energética se utiliza el mismo principio operante que para el caso anterior, solo que el agua que se calienta es empleada para generar vapor, de forma que éste sea la fuerza motriz para mover grandes turbinas que produzcan electricidad en plantas termoeléctricas.

3) Conversión química de energía solar.

Algunos materiales presentan fenómenos de transformación a través de reacciones del tipo fotoquímicas, los cuales pueden ser de gran utilidad para fines de almacenamiento de energía. Un ejemplo de esto es el norbornadieno, un compuesto que experimenta una reacción de fotoisomerización endergónica por acción de la

luz a cuadrícicleno, donde este último almacena la energía fotónica al reorganizar su estructura produciendo enlaces tipo π . Este tipo de reacción (Paterno-Büchi) el producto es una especie química cuyo estado es energéticamente mayor que el del reactante.

4) Conversión fotovoltaica de energía solar.

En ella se convierte la energía solar en electricidad mediante el efecto fotovoltaico vía el empleo de dispositivos conocidos como celdas fotovoltaicas.

Las tres primeras formas de conversión de energía solar comparten la característica de necesitar instalaciones de tamaño considerable, estacionarias y con eficiencias no muy elevadas para aprovechar la radiación solar. Sin embargo, la opción fotovoltaica ofrece en último término, la oportunidad de poder diseñar dispositivos que proporcionen aspectos de movilidad, reducción de tamaño y conversión eficiente de la luz solar. Por estas razones, el desarrollo de tal tecnología ha recibido un importante impulso de acuerdo con las tendencias globales. Por lo tanto, el desarrollo de modelos mecánicos que expliquen su principio de funcionamiento y el avance paralelo en otras áreas de la ciencia y tecnología, promoverán su aprovechamiento en ambientes muy diversos [1, 3].

2.3 Energía Solar Fotovoltaica

El principio de funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico yace en el efecto fotovoltaico. A pesar de que su descubrimiento por Becquerel, ocurrió en 1839, el estudio de este fenómeno no adquirió relevancia sino hasta que aplicaciones de orden aeroespacial (como en satélites de comunicación) impulsaron la investigación en las celdas solares, volviendo a la energía solar fotovoltaica una fuente de energía atractiva y confiable para extrapolar esta tecnología y adecuarla a las necesidades humanas a nivel terrestre [1, 5]. En el efecto fotovoltaico, se utiliza la luz que incide sobre la superficie de un material (e.g. semiconductores) para crear un par electrón-hueco. Este par de cargas debe ser separado lo más pronto posible para poder así extraer los electrones mediante un circuito externo y de esta manera producir trabajo eléctrico. A partir de este punto, las celdas solares pueden utilizar diferentes mecanismos para lograr eficientemente esta separación y esto representa un criterio de clasificación para las celdas solares [6].

Para estos fines, se necesita hablar un poco sobre la teoría de bandas de los materiales, en la cual se define que para un cuerpo sólido se tiene un espectro electrónico unificado en el cual cada electrón pertenece al cuerpo entero y no a un enlace químico dado. En el caso de los semiconductores, los electrones se encuentran entre dos estados energéticos o bandas: banda de valencia y banda de conducción. Un valor de gran interés para poder caracterizar dichos materiales será entonces la diferencia energética entre estas dos bandas, la cual recibe el nombre de banda prohibida o *bandgap* (E_g , por su nombre en inglés).

En la Figura 1 se mencionan los diferentes tipos de semiconductores que podemos encontrar en función a sus niveles de Fermi, que no es otra cosa más que el potencial electroquímico de los electrones del material; siendo entonces un semiconductor ideal ó “intrínseco” aquel que típicamente tendrá dicho estado energético a la mitad de sus bandas de valencia y conducción, mientras que un semiconductor tipo-*n* el nivel de Fermi está más cercano a la banda de conducción y en el tipo-*p* su nivel de Fermi se aproxima más a la banda de valencia. Sin embargo, a cualquier temperatura mayor a 0 K existirán electrones con energía cinética mayor que la E_g , por lo que los electrones pueden ser fácilmente excitados para introducirse en la banda de conducción y dicho desplazamiento dejará una vacancia electrónica en la banda de valencia conocida como “hueco” con carga positivo. Estos serán considerados los portadores de carga del sistema tipo-*n* y por lo tanto serán los encargados de la transferencia de corriente eléctrica [1].

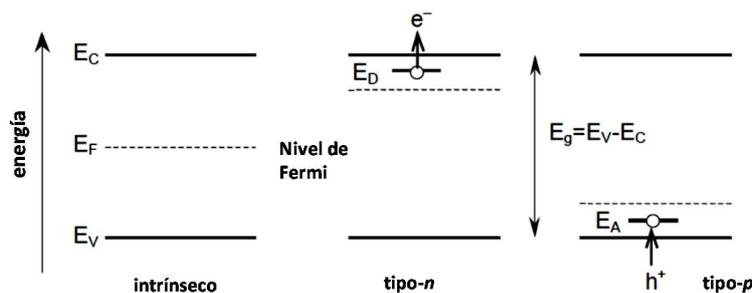


Figura 1. Niveles de Fermi de un semiconductor intrínseco, tipo-*n* y tipo-*p*, donde E_C , E_V , E_g , E_D y E_A son la energía de la banda de conducción, de valencia, band gap, nivel de dopante donador y aceptor, respectivamente.

El mecanismo de desplazamiento de electrones entre las bandas de un semiconductor involucra la acción de fuerzas externas como la excitación tanto térmica como lumínica. De

esta forma, las celdas solares emplearan la luz para lograr este efecto, sin embargo se necesita que los fotones que estarán interactuando con la superficie del material tengan una longitud de onda menor a la longitud de onda de umbral λ_g , la cual se relaciona con la energía de bandgap mediante la ecuación [7]

$$\lambda_g = \frac{1240eV \cdot nm}{(E_g/eV)} \quad (1)$$

Entonces, cuando un semiconductor es irradiado con una energía mayor a su bandgap, un electrón de su banda de valencia será desplazado hacia su banda de conducción, lo cual es suficiente para poder crear el par electrón-hueco. En la Figura 2 se presentan los valores típicos de bandgap para diferentes materiales. Por otro lado, la cantidad de luz absorbida sigue la expresión de la ley de Lambert de extinción [7]:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2)$$

donde I_0 representa la intensidad de la luz incidente no reflejada en la superficie semiconductor en una distancia $x=0$, α es el coeficiente linear de la absorción de luz y x es la distancia de penetración de la luz.

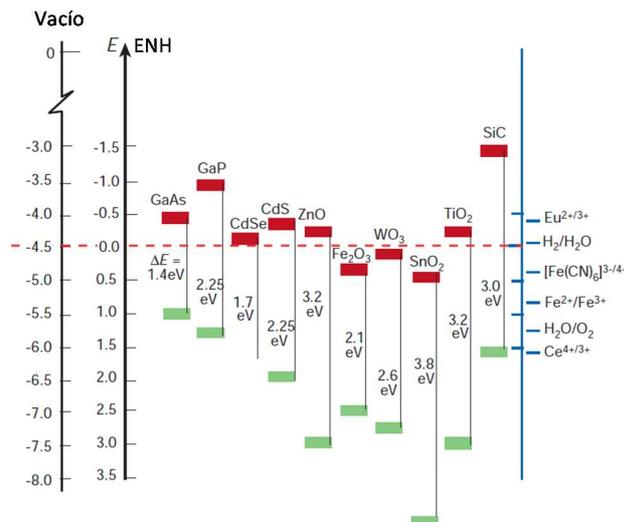


Figura 2. Diagrama energético para las bandas de conducción y valencia de los diferentes semiconductores y valores de sus correspondientes energías de brecha prohibida o band gap.

Al pretenderse utilizar la luz solar como fuente de iluminación, resulta conveniente conocer el espectro electromagnético de la misma. El Sol representa para la Tierra la fuente de radiación visible y ultravioleta más importante con una constante de aproximadamente $1,360 \text{ W/m}^2$. Cerca de un 40% del total de la radiación solar es reflejada por la atmósfera de vuelta al espacio. Del 60% restante, las fracciones mayoritarias que constituyen el espectro solar son la luz visible y radiación infrarroja. Se estima que al nivel del mar la contribución de la luz visible es de casi el 50%, mientras que para la radiación infrarroja es de 40% y 6% para la ultravioleta [8]. En la Figura 3 se muestra el espectro de la luz solar en donde se remarca el rango considerado como el de la luz visible.

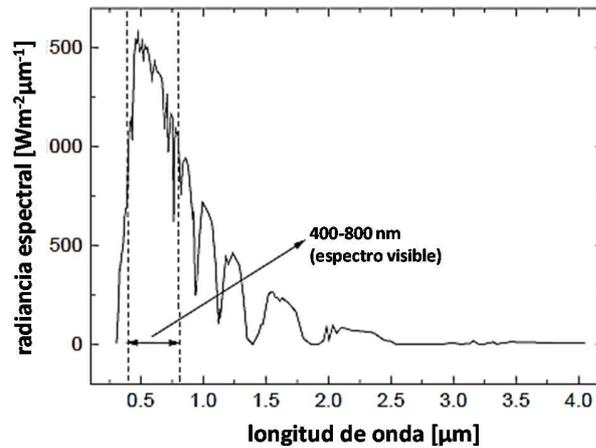


Figura 3. Espectro de la luz solar. La región entre las líneas punteadas delimita el espectro visible de dicha fuente de iluminación.

Sin embargo para fines de estandarizar parámetros de operación para celdas solares, las condiciones que definen la radiación solar específica están referidas con base en el valor de Masa de Aire (AM, por siglas en inglés). De manera que, el valor de referencia de AM-0 está definido como el flux total de radiación y la distribución espectral justo afuera de la atmosfera. Posteriormente, un valor de AM-1 se considera como la distribución espectral de la luz solar con un flux de 1.07 kW/m^2 equivalente a una radiación a nivel del mar, en el ecuador, a mediodía cuando incide la luz solar con un ángulo de 90° y que esta atraviese la menor distancia por la atmósfera (y menor cantidad de aire, o masa de aire) hasta la superficie. Sin embargo, si el ángulo de incidencia es inferior a los 90° entonces la cantidad de masa de aire que tiene que atravesar la luz será mayor y para estimar este valor se utiliza la expresión:

$$AM = \frac{1}{\sin \alpha} \quad (3)$$

Es conocido el valor de AM-1.5 para evaluar dispositivos fotovoltaicos que se obtiene cuando las condiciones de ángulo de incidencia es de 41.8° sobre el horizonte y con una distribución espectral como la de la figura 1.3 con un flux de fotones de 963 W/m^2 . Este valor de Masa de Aire es utilizado para representar las condiciones comúnmente encontradas en los países occidentales y ha sido empleado como valor de referencia por la Organización Internacional de Estandarización (ISO 9845-1:1992) y la Sociedad Americana para Pruebas de Materiales (ASTM E892-87:1992). Sin embargo, por fines de practicidad, se ha corregido el valor del flux a 1000 W/m^2 y con frecuencia se desestima la distribución del espectro.

Relacionando estos conceptos a las celdas solares que utilizan interfaces sólidas, el par electrón-hueco es separado por un potencial que se fotogenera en la unión (unión *p-n*) de estos materiales. Tal es el caso de las celdas de estado sólido en las cuales se utilizan dos materiales dopados con cargas opuestas; como se hace con las celdas de silicio cristalino. Por un lado, en estas celdas se utiliza silicio dopado con boro (silicio tipo-*n*), que tiene una valencia de 3^+ , lo cual significa tener un electrón menos a comparación del silicio y como resultado de esto en su banda de valencia se agotan estos portadores de carga negativa. De manera análoga, al doparse el silicio con fósforo el resultado será el opuesto al caso anterior, incrementándose la densidad de portadores de carga negativa en la banda de conducción, (dado que la valencia del elemento dopante es mayor, 5^+) produciéndose silicio tipo-*p*. La unión de estos dos materiales dopados promoverá entonces un flujo electrónico gracias al gradiente que existe entre ellos desde el material tipo-*n* al material tipo-*p* y que a su vez resultará en un efecto ionizante de los elementos dopantes que se conoce como región de agotamiento (Figura 4).

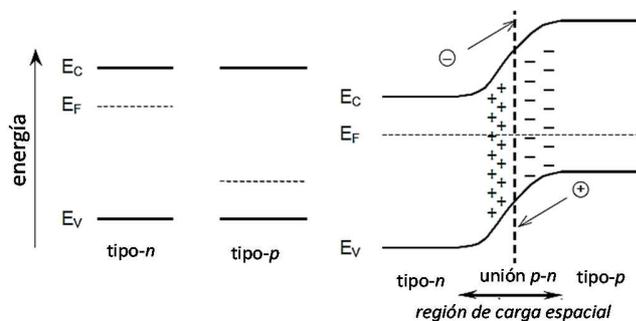


Figura 4. Posiciones de bandas según el tipo de semiconductor y región de carga espacial en una unión tipo *p-n*.

Habitualmente uno de los dos materiales dopados tiene un nivel de dopaje superior que el otro material, de manera que la región de agotamiento alcanza mayor profundidad de ese lado de la celda, de forma que la mayor parte de los acarreadores de carga se colectan ahí. Esta misma característica es de utilidad para seleccionar la cara de la celda con la densidad de dopado mayor y que será expuesta al Sol con la intención de maximizar la cantidad de fotones absorbidos [6].

2.4 Celdas solares sensibilizadas con tintes

Teniendo conocimiento sobre el principio de funcionamiento de las celdas solares, podemos resumir que para el caso de los semiconductores, la promoción de un electrón de un estado energético electrónico inferior (banda de valencia) a uno mayor (banda de conducción) se logrará cuando ocurra un evento de interacción con un fotón de la luz solar con una energía mínima equivalente a la diferencia de estos niveles energéticos (bandgap) y que es característico para el propio material. Entonces los procesos de separación de carga y absorción son procesos que ocurren dentro del semiconductor. Sin embargo, para el caso de estudio de este documento las celdas solares sensibilizadas con tintes (por sus siglas en inglés; *DSSC*, *Dye-Sensitized Solar Cells*), estos procesos toman lugar en fases distintas; ya que la absorción fotónica sucede en un elemento llamado sensibilizador y la separación de carga ocurre posteriormente cuando el sensibilizador fotoexcitado transfiere la energía (en forma de un electrón) al sustrato al cual se encuentra químicamente enlazado.

2.4.1 Antecedentes

Históricamente, las primeras aproximaciones que se hicieron al efecto fotovoltaico con contribuciones por sensibilización con tintes datan desde el siglo XIX [9]. El trabajo de Moser en la Universidad de Viena se basó en el descubrimiento de Becquerel, y reportando en 1887 el primer efecto de sensibilizado fotovoltaico, cuando modificó placas de plata hidrocioradas con eritrosina los cuales fueron experimentos precursores de la fotografía a color [5, 10]. A pesar de su relevancia, la investigación sobre estos resultados no continuó sino hasta casi un siglo después, cuando en la década de 1960 se realizan los primeros experimentos de sensibilización de electrodos semiconductores de monocristal con tintes. En estos estudios se revela que únicamente aquellas moléculas adsorbidas sobre la superficie de dichos materiales son las responsables de inducir efectos fotovoltaicos. Además, se revela que solo las

monocapas de estos sensibilizadores son las que contribuyen eficientemente para tales fines, dado que recubrimientos con espesores mayores dificultan la transferencia electrónica y bloquean el paso de la luz. Así, las fotoceldas ensambladas en esta forma solamente alcanzaron eficiencias de conversión fotovoltaica de solo 0.5% y que en su mayor razón esta debida a la baja relación de área superficial recubierta con respecto al material semiconductor. En los años siguientes, los trabajos de Tshubomura, Anderson y colaboradores permitieron reconocer el hecho de que el tinte podría funcionar más eficientemente si estaba quimiadsorbido en la superficie del semiconductor. Entonces nace el concepto de que podrían utilizarse partículas dispersas para proveer suficiente área interfacial y de manera subsecuente, en los fotoelectrodos. En el año de 1976, se emplearon películas de ZnO policristalino pulverizado de alta porosidad sensibilizando con tinte “rosa de bengala” y las eficiencias alcanzadas fueron un orden de magnitud mayor que las previamente alcanzadas aún cuando el recubrimiento superficial era de solo una monocapa. En este sistema ya se utilizaba como transportador redox el par yoduro|triyoduro (I/I_3^-), el cual Tshubomura y colaboradores habían estudiado y seleccionado como el mejor al ser comparado con otros sistemas [1, 4, 9, 11].

Para esta época, la investigación en materiales semiconductores ya había ganado auge y el dióxido de titanio (TiO_2) pronto se convirtió en el material predilecto para estas aplicaciones dadas sus propiedades químicas fotoeléctricas, bajo costo, fácil adquisición, no tóxico y biocompatibilidad. A mediados de la década de 1980, el grupo del Profesor Grätzel y colaboradores comenzó a hacer las primeras pruebas de sensibilizado de fotoánodos de TiO_2 con tintes a base de rutenio (II) funcionalizados con grupos carboxilato para anclarse a la superficie del semiconductor depositados sobre sustratos de vidrio conductor. Estos son tintes que han marcado la pauta para el estudio de las DSSC. De manera progresiva, los factores que siguieron en la mira de estudio fueron la estructura, rugosidad de sustrato, morfología y la fotofísica del tinte hasta que un conjunto sinérgico del mejoramiento de todos estos elementos derivó en el anuncio, en 1991, de un dispositivo fotovoltaico electroquímico sensibilizado capaz de entregar una eficiencia de conversión fotovoltaica de 7.1% bajo iluminación solar trabajo de colaboración de Grätzel y O'Regan. Posteriormente, las celdas han seguido su avance y desarrollo hasta alcanzar las eficiencias actuales que tienen el registro de máxima eficiencia de fotoconversión de más 11% [1, 4, 6, 11, 12].

2.4.2 Principio de funcionamiento

Los elementos de una DSSC hacen que se distingan estas celdas de las demás. El electrodo de trabajo lo compone una película mesoporosa de un óxido semiconductor; depositado sobre un soporte de vidrio conductor, que se compone de partículas nanométricas las cuales reciben un proceso de sinterización de manera que se logra tener una conductividad electrónica mejorada. El material por excelencia ha sido el TiO_2 ; y por sus propiedades ópticas y eléctricas, la fase cristalina anatasa es la que se prefiere aunque otros materiales también han sido estudiados, tales como el ZnO o el Nb_2O_5 . Esta capa mesoporosa se encuentra modificada superficialmente por una monocapa de un tinte sensibilizador con capacidades para absorber luz visible. Este electrodo se ensambla en un arreglo tipo sándwich al presionarse cara con cara con un contra-electrodo de área geométrica similar que generalmente está hecho de un sustrato de vidrio conductor pero enriquecido con un electrocatalizador base platino para reducir los sobrepotenciales de activación. Estos electrodos están separados por una capa delgada ($160\ \mu\text{m}$) de un electrolito que contiene una concentración en exceso de iones yoduro y triyoduro con la finalidad de regenerar el estado oxidado del tinte.

El mecanismo por el cual operan las DSSC comienza desde que un fotón atraviesa la celda hasta llegar a la molécula sensibilizadora y esta lo absorbe. El tinte entonces estará promoviéndose a su estado excitado, el cual tiene la capacidad energética para poder inyectar un electrón a la banda de conducción del TiO_2 . Este electrón viajará a través de la red nanoestructurada del TiO_2 hasta llegar al sustrato donde será colectado para ser transportado a un circuito externo en donde podrá ser utilizado como potencia eléctrica. En este punto del proceso, la molécula sensibilizadora se encuentra oxidada como producto de haber transferido carga y, para ser regenerada, los iones yoduro presentes en el electrolito le donarán un electrón para que retorne a su estado basal, permitiéndole estar disponible para un nuevo evento de excitación-inyección. El ión que se produce de la regeneración del tinte es el triyoduro, que habrá de llegar por medio de difusión hasta el contraelectrodo donde habrá de ser reducido nuevamente a yoduro y con ello cerrar el ciclo termodinámico regenerativo de la celda [1, 13].

2.4.3 Termodinámica de las DSSC

Como se menciona en las secciones anteriores, los procesos de separación de carga para las DSSC se efectúan en una manera distinta a los que ocurren en celdas de silicio o celdas

orgánicas. En las DSSC, la fuerza promotora de la separación de carga yace en la energética de las especies químicas que constituyen la interfase TiO_2 /tinte/electrolito y no en los gradientes de potencial macroscópicos electrostáticos, mientras que el transporte de carga se lleva a cabo por medios difusivos. La condición para que este electrón sea adecuado para poder transferirse al TiO_2 es que el estado excitado del tinte ó LUMO (por sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), tenga mayor energía libre de Gibbs (ΔG) que la banda de conducción del TiO_2 . De manera similar, el estado oxidado del tinte necesita ser más oxidante que el par redox I^-/I_3^- para que este último pueda regresar al sensibilizador a su estado basal [1,4]. En la Figura 5 se puede apreciar un diagrama de energía de los procesos operantes dentro de las DSSC.

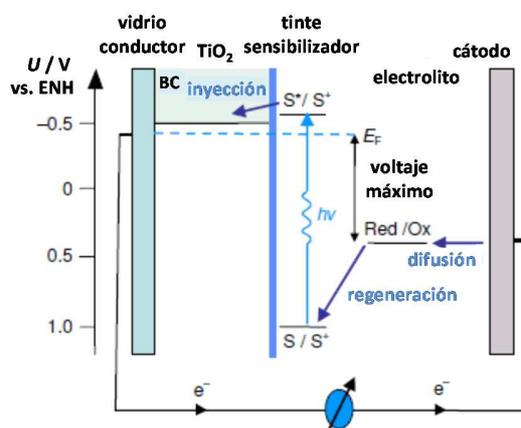


Figura 5. Diagrama de energía para las DSSC donde se muestran los estados excitado (S^*), y oxidado (S^+) del tinte, así como el paso de electrones por el circuito externo.

La colección de la carga separada requiere ser transportada desde el punto donde se fotogeneró hasta el sustrato de electrodo, lo que implica atravesar la película de TiO_2 . Una DSSC que se considera como eficiente bajo una iluminación solar AM 1.5 deberá tener un flux de aproximadamente 20 mA/cm^2 . Las contribuciones migratorias debidas a los campos eléctricos macroscópicos se ven minimizadas dadas las altas concentraciones en los electrolitos; por ello los procesos de transporte iónico (en el electrolito) y de carga (en el TiO_2) se efectúan por vía difusiva como consecuencia de un gradiente de concentraciones. Ambos procesos requieren gradientes de concentración bastante moderados de manera que las pérdidas en la interfase TiO_2 /colector y el sobrepotencial para reducir el ión triyoduro son $<50 \text{ meV}$ [4].

La potencia que pueda entregar una celda depende en gran medida de factores termodinámicos, siendo uno de ellos el fotovoltaje, el cual se atribuye a la diferencia de energía entre ambos electrodos. En ausencia de irradiación, el nivel de Fermi del semiconductor se igualará al potencial medio del par redox y se obtendrá entonces una salida nula de voltaje. Sin embargo, al evaluarse bajo la condición de iluminación, la inyección de electrones desplazará a valores más negativos la banda de conducción del semiconductor y simultáneamente los huecos generados viajarán al seno del electrolito aunque, al existir un exceso en la concentración de los estados reducidos y oxidados del par redox, estos cambios resultan insignificantes por lo que su potencial químico permanece prácticamente inalterado. De manera contraria, en el semiconductor el incremento de portadores de carga llega a diferencias positivas de hasta cinco órdenes de magnitud, lo que desplaza el nivel de Fermi del TiO_2 hacia el límite de la banda de conducción, volviendo a la película conductora. La diferencia entre el potencial químico del par redox y el nivel de Fermi del TiO_2 bajo condiciones de iluminación es lo que establece el fotopotencial en el circuito externo, tal como se menciona en la Figura 5 [4].

El potencial del par redox presente en el electrolito esta descrito por la ecuación de Nernst, y por consiguiente, de las concentraciones contenidas en el mismo. De manera habitual, las concentraciones trabajadas para estos pares redox son de (0.1-0.7) M de yoduro y de (10-200) mM de yodo produciendo con ello un potencial medio de aproximadamente 0.4V vs el electrodo normal de hidrógeno (ENH) [4].

La energética del TiO_2 es un tanto más complicada de calcular dado que su dependencia del ambiente en el cual se encuentra modula sus propiedades superficiales. El pH puede inducir un grado de protonación, por lo que estos cambios se reflejan en la relación nernstiana que guarda al potencial, elevando unos 60 mV cada unidad de pH. Para materiales masivos, la carga superficial puede modificar la banda de conducción y de valencia, y a esto se le conoce como un “doblamiento”. Sin embargo, los materiales mesoporosos empleados en las DSSC, resultan ser demasiado pequeños como para poder tolerar un doblamiento de bandas y consecuentemente, las bandas enteras incrementan su potencial. Se ha reportado que la banda de conducción del TiO_2 a pH 1 es de -0.5 V vs. el ENH, volviéndose más negativo a medida que el pH incrementa. Sin embargo, una complicación que presentan estos sistemas para

aproximar dichos valores es el hecho de que los electrolitos empleados habitualmente suelen ser de carácter orgánico, por lo que se vuelven importante el considerar los cationes presentes tales como los de Li^+ y H^+ . Aun sí, se han realizado estudios en ambientes orgánicos que demuestran que la banda de conducción puede llegar a desplazarse hasta 1 V en función a la concentración de los iones mencionados [4, 14, 15].

El factor del sensibilizador es el que esencialmente modifica los valores de potencial de la DSSC hasta que sean los que ajusten en un funcionamiento eficiente. Para ello, se necesita que el potencial de oxidación del estado excitado del sensibilizador sea lo suficientemente negativo como para lograr transferir los electrones a la banda de conducción del TiO_2 , mientras que el potencial de oxidación del estado basal del tinte sea lo suficientemente positivo como para poder oxidar al par redox. El comportamiento de redox de los tintes pueden variar sensiblemente al encontrarse confinados en la superficie del semiconductor a comparación de cuando éste es estudiado en disolución debido. En general, bajo las altas densidades de carga superficiales y dipolos que se encuentra en la interfase, los reportes indican que las energías redox típicas asociadas al comportamiento eficiente de la celda son $> 0.6 \text{ V}$ vs. el ENH [4, 16].

2.4.4 Eventos cinéticos en las DSSC

Para poder abordar el tema de la cinética de las DSSC, un diagrama donde se ilustren los procesos que se involucran durante los fenómenos de transferencia electrónica y transporte de carga posteriores durante su operación fotovoltaica resultará útil (Figura 6). En cada uno de los pasos del proceso general, lo que se logra es incrementar el tiempo de separación entre el par electrón y el hueco a expensas de sacrificar la energía libre de la especie que transporta la carga. Esto mismo establece entonces los requerimientos en términos de energía para que procedan cada uno de los procesos de manera espontánea. Sin embargo, la componente temporal de ellos es la que puede llegar a determinar la ruta cinética y derivar en reacciones que pueden impactar negativamente el desempeño del dispositivo. Entonces, cada uno de los eventos individuales del proceso general tienen una velocidad promedio con la que ocurren, de manera que podemos hablar de constantes de tiempo características, tal como se observa en la Figura 6 [4, 17].

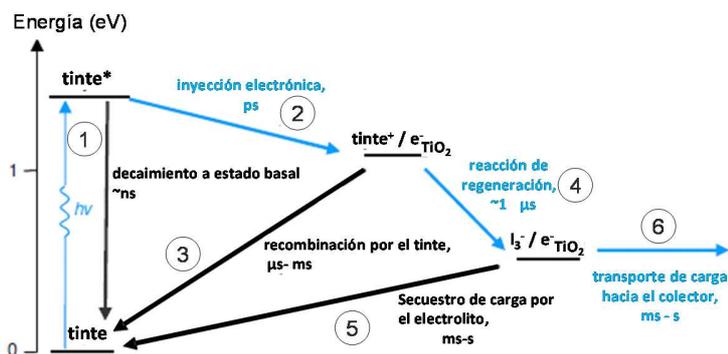


Figura 6. Diagrama de eventos cinéticos que ocurren dentro de las DSSC y sus constantes cinéticas características.

De manera general, las etapas que se llevan a cabo durante el proceso de funcionamiento de una DSSC son:

- | | |
|---|---|
| 1.- Fotoexcitación del sensibilizador | $TiO_2/S + hv \rightarrow TiO_2/S^*$ |
| 2.- Inyección de electrones al TiO_2 | $TiO_2/S^* \rightarrow TiO_2/S^+ + e^-$ |
| 3.- Recombinación de la carga en el tinte | $TiO_2/S^+ + e^- \rightarrow TiO_2/S$ |
| 4.- Regeneración del sensibilizador | $TiO_2/S^+ + \frac{3}{2} I^- \rightarrow TiO_2/S + \frac{1}{2} I_3^-$ |
| 5.- Secuestro de carga en el electrolito | $\frac{1}{2} I_3^- + e^- \rightarrow \frac{3}{2} I^-$ |
| 6.- Transporte de carga en el colector | $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ |

El proceso comienza al fotoexcitarse la molécula sensibilizadora y para que el posterior proceso de inyección electrónica pueda llevarse a cabo de forma eficiente, se necesita que este último sea más rápido que el decaimiento o relajación del estado excitado. Esto es posible ya que la vida media del estado excitado del tinte es un evento que ocurre en una escala de nanosegundos, que es aproximadamente 100 veces más lento que la inyección electrónica (en picosegundos). La velocidad de la inyección electrónica depende del grado de traslape de los orbitales π del tinte y los orbitales 3d del titanio al que se encuentra anclado, así como de la energía libre suficiente para poder realizar esta reacción. Entonces, la dinámica de inyección electrónica se vuelve dependiente de la posición de la banda de conducción del TiO_2 [17].

Una vez transferida la carga al TiO_2 , el tinte estará en forma oxidada y la carga enfrentará una contra-reacción con el mismo sensibilizador al tratarse de recombinar y reducirse. Para que el proceso de la inyección sea considerado eficiente, se requiere que la velocidad con la que se

regenera el tinte (a través del electrolito) sea más rápido que la recombinación de la carga. Mientras que la recombinación se muestra dependiente del grado de densidad electrónica dentro del semiconductor, la regeneración por parte del electrolito lo es con respecto a la concentración de yoduro, viscosidad del disolvente y estructura química del tinte. Dado que esta última reacción sucede en un rango de tiempo de aproximadamente de 1 μ s, podemos considerar que es lo suficientemente rápida como para imponerse al proceso de recombinación y con esto asegurar la eficiencia del proceso [17-19].

El siguiente paso implica que la carga sea transportada a través de la matriz nanoestructurada del TiO₂ y la condición de eficiencia ahora está en competencia con el proceso de secuestro electrónico en el que participan los iones triyoduro (oxidados) del electrolito. El transporte de carga en el semiconductor dependerá del tamaño de las partículas que lo conforman (diámetros típicos de 20-30 nm) y el espesor de la película (aproximadamente 2-10 μ m). Otro factor que afecta es la posición del nivel de Fermi del TiO₂ y las trampas superficiales, puesto que la naturaleza del proceso es de carácter difusivo. La conducción de la carga nominal, en contraste, resulta en el orden de milisegundos. Este proceso compite de manera directa con el secuestro, dado que ocurre en escala de tiempo similar. El secuestro por parte del triyoduro es función de la viscosidad del electrolito y los gradientes de concentración localizados en la interfase semiconductor/electrolito, sin embargo, los electrolitos orgánicos que se prefieren para estas aplicaciones suelen tener elevadas viscosidades y; desafortunadamente, desaceleran los procesos difusivos [4, 17].

Como se ha visto, uno de los puntos más importantes para poder incrementar la eficiencia de las DSSC se encuentra en el electrolito y el par redox de elección. La reacción de secuestro de carga en el triyoduro es de tipo multielectrónico y se simplifica como:



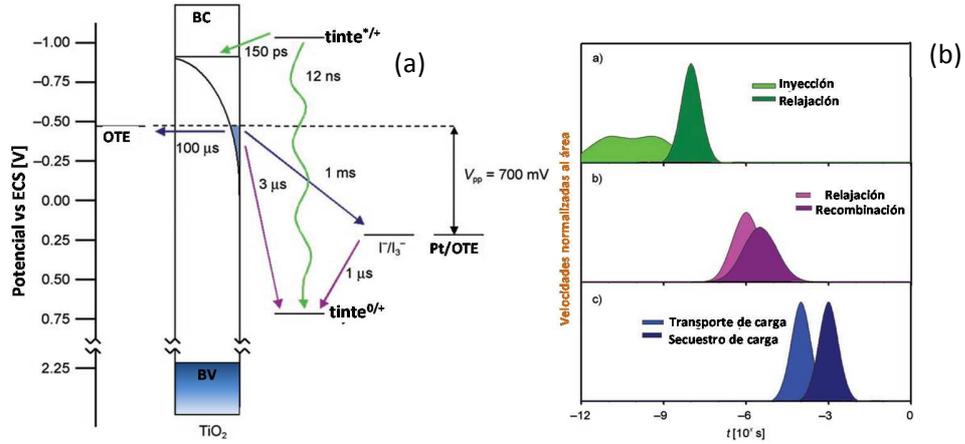


Figura 7. (a) Diagrama mixto termodinámico y cinético para una DSSC eficiente; donde BV, BC, OTE y $\text{tinte}^{0/+}$ son la banda de valencia, banda de conducción, electrodo ópticamente transparente y el tinte en su forma reducida. (b) Comparación estadística de las escalas de tiempo para los procesos competentes durante el funcionamiento para la misma DSSC.

e involucra a uno o más estados intermedios (ecuación 4). Esta es una reacción que ha sido ampliamente estudiada, y a pesar de lo controversial de sus resultados, se concuerda en el hecho de la necesidad de disminuir las barreras de potenciales de activación por medios electrocatalíticos; por ejemplo, con óxidos de platino contenidos en la superficie del contraelectrodo. Entonces, el proceso de secuestro electrónico estará limitado sobre la superficie del TiO_2 mientras que en el contraelectrodo platinizado ocurrirá con mayor facilidad, para que con esto mejore la eficiencia general de las DSSC [20].

Para poder analizar de manera más sencilla la competencia cinética entre el transporte de carga y la recombinación, el término de longitud efectiva de portador de carga L_n , se ha convertido en una herramienta útil para estos fines y se define como:

$$L_n = \sqrt{D_{\text{eff}}\tau_n} \quad (5)$$

donde D_{eff} es el coeficiente de difusión electrónica, mientras que τ_n es la vida del electrón y está vinculada a la reacción de secuestro de carga. El término L_n es dependiente de la intensidad de la luz como resultado del producto de la dependencia directa de D_{eff} pero independencia de τ_n en magnitud proporcional. Los valores de L_n típicos varían entre 5-20 μm y son comparables al espesor de la capa de TiO_2 depositada, d ; por lo cual se considera como criterio de evaluación de eficiencia prematuramente en el diseño de una DSSC que $L_n \gg d$.

Sin embargo; para los casos en los que las celdas han alcanzado los valores superiores al 10% de conversión fotovoltaica y en condiciones cercanas al valor óptimo de potencia, se pueden obtener valores de casi 100 μm [4].

2.4.5 Estado del arte

El desarrollo actual de las DSSC ha permitido que estas celdas se comparen entre sí mediante diferentes parámetros que estandarizan de alguna forma las condiciones de trabajo y refleja el desempeño de los dispositivos. La eficiencia de conversión global de las DSSC η_{global} , está determinada por la densidad de fotocorriente medida cortocircuito del sistema j_{sc} , el fotopotencial a circuito abierto E_{oc} , el factor de llenado de la celda ff , y la intensidad de la luz incidente I_o y está dada por la expresión

$$\eta_{global} = \frac{j_{sc} E_{oc} ff}{I_o} \quad (6)$$

El factor de llenado ff se define como la razón de potencia máxima exhibida por la celda P_{max} , entre el producto del E_{oc} y la j_{sc} , motivo por el cual este parámetros puede variar en valores de 0 a 1. El FF engloba las contribuciones de pérdida electroquímica (por sobrevoltaje) y eléctrica (óhmica) durante el funcionamiento de la celda. Utilizando también una fuente de iluminación estandarizada a condiciones AM-1.5, a la fecha se han alcanzado densidades de corriente de 16 a 22 mA/cm^2 , E_{oc} de 0.70 a 0.86 V y ff de 0.65 a 0.80 con sensibilizadores base rutenio. En 2006 se logró construir la DSSC que actualmente tiene el record de eficiencia más alta para estos dispositivos, al emplear como sensibilizador el conocido “Black-dye” o N749. Logró producir una η de 11.1% y sus parámetros fotovoltaicos fueron E_{oc} de 0.73 V, j_{sc} de 20.9 mA/cm^2 y ff de 0.72 [21].

A partir de los resultados actuales, los grupos de investigación mundiales pretenden mejorar las cifras ya alcanzadas para incrementar la eficiencia. De esta manera, para incrementar la j_{sc} , la manera más directa de hacerlo es ampliando el espectro de la luz que se absorbe. Para los tintes de rutenio, el bandgap es de alrededor de 1.8 eV, traduciéndose esto a una absorbancia cercana a los 700 nm. Si la separación óptica es reducida entonces la energía para poder lograr la excitación de dicho tinte sería menor, absorbiendo entonces a longitudes de onda mayores cercanas al infrarrojo. Esto puede lograrse mediante la modificación de los orbitales moleculares del sensibilizador; ya sea disminuyendo la energía del LUMO o incrementando la

del orbital molecular más alto desocupado (HOMO, por sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*).

Otra estrategia consiste en incrementar el E_{oc} que resulta de la diferencia entre el potencial Nernstiano del electrolito y del cuasi-nivel Fermi. En el E_{oc} , las velocidades de inyección electrónica y recombinación/secuestro se vuelven iguales, haciendo entonces que la posición de su estado estacionario este determinado por la concentración de electrones en el semiconductor. Así, los medios que tenemos para incrementar el E_{oc} son el incremento de la velocidad de inyección o la disminución de la velocidad de secuestro. Sin embargo, de estos dos, la velocidad de inyección no es una oportunidad de mejora explotable dado que las DSSC actuales con mejores eficiencias ya inyectan al límite de velocidad promedio. Por lo tanto, la alternativa restante indica incrementar el E_{oc} es mediante la inhibición de la velocidad de secuestro de carga, haciendo que su potencial se coloque más positivo [22].

Englobando los componentes que integran una DSSC podemos distinguir al sensibilizador, el mediador redox, el fotoánodo y el contraelectrodo. Aun cuando existe posibilidad de modificar los cuatro componentes mencionados, las líneas de investigación actuales centran sus esfuerzos en el mediador redox y los sensibilizadores, existiendo una amplia bibliografía sobre estos temas. Para el caso de los sensibilizadores, por la versatilidad mencionada anteriormente de poder mejorar esencialmente la E_{oc} y la j_{sc} mediante su modificación, se ha vuelto muy atractiva esta estrategia de mejoramiento de desempeño.

2.4.5.1 Sensibilizadores

Las características que definen a un sensibilizador se han idealizado para el funcionamiento en las DSSC. Una de estas condiciones que debe cumplir es un alto grado de absorbancia donde la captación de fotones se pretende idealmente captar toda la luz por abajo del límite de 920 nm, a este tipo de absorción se le denomina pancromática. Implícito en la absorbancia, se encuentra el valor de coeficiente de extinción molar para las longitudes de absorción máxima, el cual se requiere sea mayor a $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Además, esta molécula debe tener grupos que interactúen con el TiO_2 y que bajo iluminación inyecten los electrones con una eficiencia cuántica unitaria (tales como los fosfonatos y carboxilatos). Para minimizar las pérdidas energéticas durante el proceso de transferencia electrónica, se necesita que los niveles del LUMO del sensibilizador correspondan adecuadamente con la banda de conducción del TiO_2 .

Por otro lado; para ser regenerado por el par redox en el electrolito, el HOMO debe ser lo suficientemente positivo. Todo lo anterior será evaluado en términos de estabilidad si dicho compuesto es capaz de reproducir 1×10^8 ciclos de regeneración, correspondientes a 20 años de exposición a la luz solar. Los cálculos estimados para la eficiencia máxima global de una celda teórica con estas características es de 32-33% [22].

Los mejores sensibilizadores a la fecha han sido el N3 (2,2'-bipiridil-4,4'- ácido dicarboxílico ó $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$) descubierto en 1993 que mantuvo la marca de mayor eficiencia hasta la aparición en 2001 del ampliamente conocido black-dye (tri(cianato)-2,2'2''-terpiridil-4,4'4''-tricarboxilato) $\text{Ru}(\text{II})$ ó $\text{RuL}'(\text{NCS})_3$) con un eficiencia certificada de 11.1%. En la Figura 8 se compara la respuesta espectral de ambos sensibilizadores graficando la eficiencia de conversión de fotones incidentes a corriente ó IPCE (por sus siglas en inglés). De la misma figura se puede observar que se logra con una eficiencia del 80% para un amplio rango desde 700 nm a cerca de 450 nm y con una longitud de onda de levantamiento a partir de 920 nm. Las respuestas en densidad de corriente tales tintes, implementando efectos mejoradores de dispersión y para minimizar la reflexión de la luz, ascienden a 18 mA/cm^2 y 22 mA/cm^2 , respectivamente [4, 23].

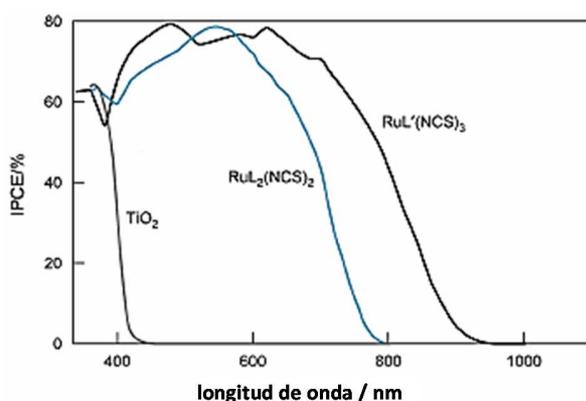


Figura 8. Espectros de IPCE para el TiO_2 , tintes N3 ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$) y Black-Dye ($\text{RuL}'(\text{NCS})_3$).

Aun cuando las eficiencias alcanzadas por estos compuestos han sido lo suficientemente elevadas como para poder ser consideradas competentes con otros tipos de celdas solares, se pretende mejorar las características de estos compuestos dado que tienen un margen considerable de rangos explotables. Además de la eficiencia, algunos de los retos que

necesitan resolver son cuestiones de robustez, sustentabilidad y costos. Es por ello que algunas de las líneas de investigación para el desarrollo de nuevos sensibilizadores se enfocan en el estudio de sensibilizadores de origen natural y diseño de compuestos libres de metales [24].

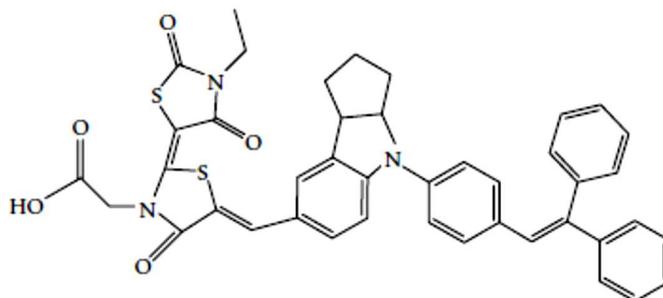


Figura 9. Estructura química de una indolina natural.

Un aspecto poco atractivo de los tintes de rutenio es su bajo coeficiente de extinción molar, que ya resultan ser bajos a comparación de otros tintes de origen natural. Esto sin embargo, permitiría sensibilizar con capas de tintes naturales cada vez más delgadas abatiendo costos por disminución de insumos y ausencia de compuestos de síntesis compleja. Las principales moléculas naturales que ofrecen un comportamiento que se ajusta a estas necesidades son las indolinas, coumarinas, porfirinas y ftalocianinas. Estos compuestos libres de metal llegan a incrementar significativamente las absorbitividades molares las hemicianinas por ejemplo, (con $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) exhiben comportamientos en los ensambles superiores al 80% de IPCE. Un tinte de tipo indolina llamado D-149 (Figura 9), ha demostrado una eficiencia de hasta 9%. Estas evidencias son las que toman la investigación en sensibilizadores orgánicos atractiva y promueven la búsqueda de nuevas estructuras basadas en aquellas que con frecuencia son encontradas en fuentes naturales como las provenientes de frutos y tejidos vegetales [25-31].

2.4.5.2 Las betalainas y el *Myrtillocactus geometrizans*.

El efecto sensibilizante en DSSC de estructuras provenientes de fuentes naturales ha sido y sigue siendo estudiado. Al buscar una molécula que conjugue las características adecuadas para sensibilizar el TiO_2 , encontramos una familia de compuestos conocidos como betalainas, las cuales son básicamente los responsables de dar el color de diferentes frutos y tejidos de vegetales. Son moléculas hidrosolubles presentes en las vacuolas celulares y existen alrededor

de 70 compuestos que se subdividen a su vez en betacianinas (color púrpuro) y betaxantinas (color amarillento) (Figura 10). Diferentes factores influyen la estabilidad de estas moléculas, tales como el pH, iones metálicos, oxígeno, temperatura y humedad. Generalmente, presentan estabilidad a condiciones de pH 3 a 7. Es común encontrarse en especies cactáceas (Tabla 1) diferentes tipos de betalainas dependiendo de la variedad cactácea que se analice. En el centro de México, una cantidad considerable de estas plantas se encuentran presentes y los usos de tipo comestible que reciben son poco atractivos desde el punto de vista económico, por lo que una gran cantidad de los frutos terminan siendo inutilizados y descomponiéndose en la misma planta o el suelo circundante [32].

Las betacianinas son compuestos con actividad ante la irradiación por luz visible gracias a la conjugación de enlaces con electrones π de los carbonos 2 al 15, exhibiendo un máximo entre 534 y 555 nm. Los grupos carboxilo de la molécula en el anillo de 6 elementos tienen un pK_a de 3.4, mientras que del tipo zwitterion tiene un pK_a de 2. El grupo fénolico que las diferencia de las betaxantinas tiene un pK_a de 8.5. Estos compuestos se ven afectados por la presencia de cationes metálicos, por lo que la presencia de compuestos secuestradores (e.g. ácido etilendiaminotetraacético, EDTA) de metales incrementa su estabilidad. Su compuesto más representativo es la betanina y constituyen cerca del 80% de las betacianinas, las cuales absorben en un máximo que se presenta a 555 nm. Por otro lado, las betaxantinas absorben con un máximo cerca de la región de 480 nm y la más abundante de ellas es la indicaxantina [33, 34].

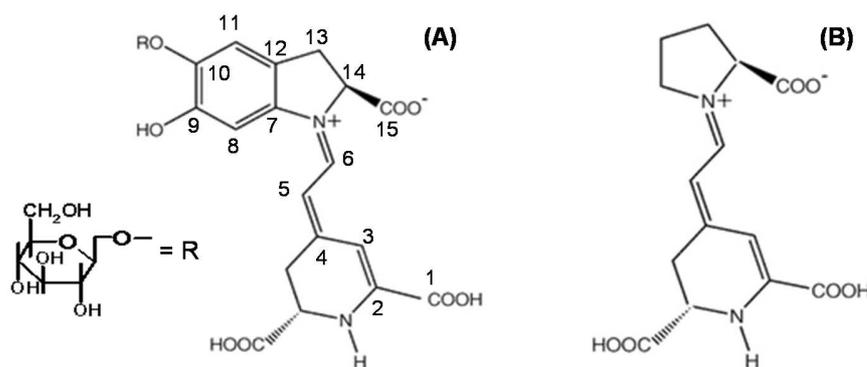


Figura 10. Estructuras generales para las betacianinas (A) y las betaxantinas (B).

Tabla 1. Tipos de cactáceas y betalaínas que presentan cada género [33,34].

familia	género	betalaínas presentes	
		betacianinas	betaxantinas
cactaceae	<i>Myrtillocactus</i>	betanina, filocactina	indicaxantina, vulgaxantina
	<i>Opuntia</i>	betanina, betanindina, filocactina, isobetanina, isobetanindina, isofilocactina	indicaxantina
	<i>Schlumbergera</i>	betanina, filocactina	vulgaxantina
	<i>Stenocereus</i>	betanina, filocactina, isobetanina	vulgaxantina, indicaxantina

En cuanto a la estabilidad química de las betalaínas, tenemos que se ha probado que existe un efecto de interconversión de betacianinas a betaxantinas como un producto de degradación bajo condiciones de basicidad y ausencia de oxígeno. Además, dependiendo del juego de factores, se ha demostrado que los productos de degradación de las betacianinas pueden ser desde otras betacianinas (afectadas generalmente por la acidez y temperatura), betaxantinas (aminas y O₂) o productos desconocidos por acción enzimática. La betanina por ejemplo, que es el pigmento del betabel, muestra una dependencia cinética de primer orden a la presencia de O₂ cuando su concentración se encuentra por debajo de la betanina. No obstante, si el rango de pH es de 4 a 6, concomitante a la aparición del oxígeno, disminuye su degradación [33].

Es conocido además, que la presencia de iones de fierro, cobre y mercurio conducen a la decoloración de estos pigmentos. Por otro lado, el ácido ascórbico, isoascórbico y cítrico tienen notorias contribuciones positivas a la estabilidad de las betaninas, lo que puede protegerlas de cationes metálicos por efectos quelantes y de los efectos oxidantes. Finalmente, otros factores bien conocidos que incrementan la inestabilidad de las betalaínas son la cantidad de agua y el nivel de radiación ultravioleta [32, 33, 35].

Diferentes estudios en torno a las cactaceas se han realizado para la región de México, incluyendo entre las especies analizadas al *Myrtillocactus geometrizans*, que es comunmente conocido como garambullo. Algunos enfoques que se han tomado han involucrado al aspecto económico, social, botánico e incluso fisicoquímico. En este último enfoque, se ha evidenciado que la composición de la fruta y sus extractos contienen una amplia cantidad de compuestos entre los que se destacan, además de las betalaínas, ácido *L*-ascórbico e

isoascórbico, carotenoides y distintos compuestos fenólicos como el ácido vanílico. En las concentraciones encontradas y de acuerdo a los reportes acerca de la estabilidad, las betalainas se ven beneficiadas por la presencia de los antioxidantes naturales en su composición; además de que los extractantes que se utilizan (metanol, etanol y agua destilada) ayudan a prevenir su descomposición [36-39].

Incluso las betalainas han sido ya utilizadas para estudiar su efecto sensibilizante en el TiO_2 . Las aproximaciones que se han hecho para realizar estos trabajos han sido utilizando extractos de betabel comercial (conteniendo unicamente betacianinas) o incluso extractos de flores (bugambilia) y otras frutas. Sin embargo, las eficiencias alcanzadas (inferiores al 1%) aún distan de ofrecer los desempeños obtenidos con sensibilizadores comerciales. Estos extractos reciben diferentes procesos de purificación (centrifugación, cromatografía, filtración, entre otros) para poder obtener los sensibilizadores de manera individual. Aún así, es de interés reconocer que los comportamientos observados apuntan a una mejor absorción y aprovechamiento del espectro solar cuando se utilizan mezclas complejas ($\eta=0.19\%$) que cuando hay una sola especie presente ($\eta=0.07\%$). Esto, aunado con las evidencias de estabilidad mejorada al estar en conjunto con antioxidantes y otros compuestos, es indicativo de que las composiciones naturales representan posibles fórmulas complejas en cantidad de sustancias, pero de bajo costo y facilidad de disponibilidad, que incrementarían sensiblemente el desempeño de las DSSC [40-42].

Con base en los anterior, las cualidades mínimas para que un tinte funcione como sensibilizador de óxidos semiconductores pueden ser resumidas de la siguiente forma: (a) bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético con coeficiente de extinción molar $\epsilon \geq 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, (b) energía de estados fotoexcitados con posición superior al de la banda de conducción del fotoánodo de TiO_2 , (c) potencial de oxidación más positivo que el del par triioduro|yoduro adicionado al electrolito de la celda y (d) grupos carboxilo que permitan la quimiadsorción y conectividad eléctrica eficiente de los cromóforos a la superficie del TiO_2 .

3. Hipótesis

Celdas solares fotovoltaicas del tipo Grätzel podrán ser construidas empleando betalaínas naturales contenidas en un extracto de frutos de garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*), debido a que se han reportado como los componentes mayoritarios de dicha matriz y que exhiben las cualidades mínimas para funcionar como sensibilizador de electrodos de TiO₂ nanoparticulado.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Construir y caracterizar una celda sensibilizada con tintes empleando electrodos nanoestructurados de TiO₂ modificados químicamente con las betalaínas presentes en extractos naturales de la fruta del garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*).

4.2 Objetivos particulares

- Identificar y cuantificar las betalaínas principales (betaxantinas y betacianinas) presentes en el extracto de bayas garambullo.
- Caracterizar los electrodos nanoestructurados de TiO₂ modificados con betaxantinas y betacianinas y evaluar el efecto del tiempo de entintado.
- Evaluar la eficiencia de conversión fotovoltaica tanto global como monocromática y el tiempo de vida de los electrones fotogenerados en función del tiempo de entintado de los electrodos de TiO₂.
- Comparar las eficiencias de conversión fotovoltaica de los ensambles preparados utilizando como sensibilizador los extractos naturales de garambullo y un tinte comercial con la finalidad de correlacionar las propiedades fotovoltaicas el tipo, grado de recubrimiento y ordenamiento superficial de los sensibilizadores.

5. Metodología

El estudio objeto de la presente tesis se realizó en dos etapas principales: primeramente se obtuvieron y evaluaron los extractos y, posteriormente, una vez inmovilizados los sensibilizadores sobre la superficie del TiO_2 , se dio seguimiento a su comportamiento individual. Para la evaluación de las celdas el procedimiento se dividió en dos partes generales: construcción de la DSSC y caracterización de la DSSC.

5.1 Preparación y caracterización del extracto

Los extractos a utilizar posteriormente como sensibilizadores de las DSSC se obtuvieron a partir de los frutos de garambullo comprados en un supermercado *a granel*, siguiendo el procedimiento implementado previamente en el laboratorio y descrito a detalle en el anexo A, que consiste en la molienda y maceración de una mezcla 51% m/v de frutos en metanol a 25°C (extracto crudo). El extracto crudo se filtró a través de papel filtro Whatman # 41 para eliminar sólidos suspendidos provenientes de la pulpa de los frutos (Figura 11).



Figura 11. Filtración del extracto crudo a partir de frutos de garambullo.

El extracto filtrado se analizó por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-VIS) para cuantificar la concentración total de betaxantinas y betacianinas. Para ello se preparó una disolución de $66\ \mu\text{L}$ del extracto filtrado en 3mL de metanol. El blanco utilizado para estas determinaciones fue metanol puro. La celda que se utilizó fue de cuarzo con un paso óptico de $1\ \text{cm}$.

5.2 Preparación de electrodos nanoparticulados de TiO₂ y contraelectrodos de las fotoceldas.

Los electrodos nanoparticulados de TiO₂ fueron preparados mediante la técnica de depósito electroforético (EPD, por sus siglas en inglés “electrophoretic deposition”) utilizando como sustrato vidrios conductores recubiertos con una película de óxido de estaño dopado con indio (ITO, TEC15 marca Hartford) a partir de una suspensión coloidal de TiO₂ (Degussa P25, 21nm de diámetro) en isopropanol acuoso al 5% v/v. Para ello, se coloca la suspensión en una celda de electroforesis y un campo eléctrico de 2.38 V/cm fue aplicado entre el ITO (cátodo) y un ánodo de acero inoxidable sumergidos previamente en la suspensión con una distancia de separación de 2.1 cm. De esta forma se obtuvieron depósitos con espesor de 4µm y un factor de rugosidad de 80 [Anexo B]. Una vez depositadas las películas de TiO₂, se sinterizaron a 450 °C por 30 min. Los contraelectrodos utilizados fueron fabricados depositando 8 µL/cm² de una disolución 10mM de H₂PtCl₆ en isopropanol sobre vidrios tipo ITO que posteriormente fueron sometidos a tratamiento térmico a una temperatura de 380°C por 30 min con la finalidad de promover una superficie electrocatalítica de PtO_x [Anexo B].

5.3 Sensibilización de los fotoánodos

Los extractos filtrados de frutos de garambullo fueron empleados para sensibilizar los electrodos nanoparticulados de TiO₂ vía inmersión durante 12, 24, 48, 72, 96 y 120h a 25°C. La concentración de betalaínas en superficie fue estimada espectrofotométricamente de manera indirecta a partir de la concentración en el extracto remanente en el que estuvieron inmersos los electrodos. Antes de su empleo en pruebas experimentales, los electrodos así preparados fueron enjuagados con MeOH con la finalidad de remover el tinte residual.

5.4 Ensamblado de las fotoceldas DSSC.

Las fotoceldas fueron ensambladas en un arreglo tipo sándwich donde se coloca uno de los electrodos de TiO₂ recién entintados y un contraelectrodo de PtO_x, separados por un empaque de 160 µm de grosor para evitar el cortocircuito prematuro de la celda. Como medio electrolítico se utilizó una disolución de LiI 0.3 M + 0.015 M I₂ en carbonato de propileno (Sigma, pureza 99.7%). El área efectiva de contacto entre ambos electrodos fue de 0.28 cm² que se logró al practicar un orificio circular al empaque antes mencionado.

5.5 Caracterización fotovoltaica de las fotoceldas DSSC.

La evaluación fotovoltaica de las celdas se realizó mediante curvas de descarga empleando una resistencia variable de 52 k Ω bajo iluminación policromática en el intervalo de 400-800 nm. La respuesta del sistema se presenta como una curva de fotocorriente contra fotovoltaje, para evaluar a su vez parámetros tales como densidad de corriente a cortocircuito (j_{sc}), potencial a circuito abierto (E_{oc}), factor de llenado (ff) y eficiencia de fotoconversión (η) de la celda. Posteriormente, se obtuvieron los espectros de fotocorriente estacionaria empleando iluminación monocromática (380-650nm) mediante un lámpara de Xe 100W modelo 6257 acoplada a un monocromador modelo 77250 ambos de marca Thermo-Oriel. A partir de ellos se obtienen los espectros de acción o curvas de *IPCE* que grafican la eficiencia de fotones convertidos a electrones de la fotocelda como función de la longitud de onda y se calculó según la Ecuación 7, donde λ , $j_{ph,\lambda}$ e $I_{o,\lambda}$ indican la longitud de onda de los fotones incidentes (en nm), densidad de fotocorriente (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y el flux de fotones incidentes (en W/cm^2). La constante T corresponde a la transmitancia efectiva del flux de fotones incidentes que es función de la configuración de iluminación utilizada.

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240(eV \cdot nm) \times j_{ph,\lambda}}{T \times \lambda \times I_{o,\lambda}} \quad (7)$$

Adicionalmente, con el fin de establecer un modelo que permita identificar los diferentes componentes eléctricos que integran la DSSC en operación, así como algunos parámetros fundamentales, como el tiempo de vida del electrón, para evaluar y entender su funcionamiento, se obtuvieron los espectros de impedancia fotoelectroquímica (*PEIS*, por sus siglas en inglés *Photo-Electrochemical Impedance Spectroscopy*) fueron efectuados siguiendo la metodología reportada previamente [43, 44]. Para tal efecto, se conectaron las fotoceldas a un potencióstato modelo IM6 marca BAS-Zahner y acto seguido se aplicó una perturbación de potencial *a.c.* con una amplitud de $\pm 10\text{mV}$ en un intervalo de frecuencias de 100kHz hasta 200mHz, mientras se imponía un potencial *d.c.* correspondiente al E_{oc} del sistema bajo iluminación simulada [43]. Finalmente, el circuito equivalente propuesto por Bisquert y colaboradores fue seleccionado con la intención de ajustarlo computacionalmente a los espectros de PEIS y deconvolucionar la información eléctrica de cada tipo de fotocelda [44].

6. Resultados y discusión

6.1 Caracterización del extracto filtrado de garambullo.

6.1.1 Cuantificación de betalaínas.

El extracto de los frutos de garambullo fue analizado por medio de espectroscopia UV-VIS para determinar la concentración de las betalaínas presentes (betacianinas y betaxantinas) con la finalidad de conocer la máxima cantidad de sensibilizador disponible por unidad de volumen. La Figura 12 muestra los espectros que se obtienen al adicionar una alícuota de 66 μL al blanco (metanol) y así sucesivamente para generar la curva de calibración. Al analizar los espectros, se observa la presencia de dos máximos de absorción en longitudes de onda de 482 y 536nm que se atribuyen a las betaxantinas y betacianinas totales, respectivamente [33]. A partir de los valores de absorbancia obtenidos se lleva a cabo la estimación de la concentración de betacianinas y betaxantinas totales, asumiendo que la absorbancia medida a cada λ es atribuible a la betanina y betaxantina componentes mayoritarios de cada subfamilia respectiva de betalaínas. Considerando los coeficientes de extinción molar reportados en la literatura, la concentración de betaxantinas en el extracto calculada fue de $(226.3 \pm 22.2) \mu\text{M}$, mientras que para las betacianinas fue de $(304.6 \pm 19.9) \mu\text{M}$.

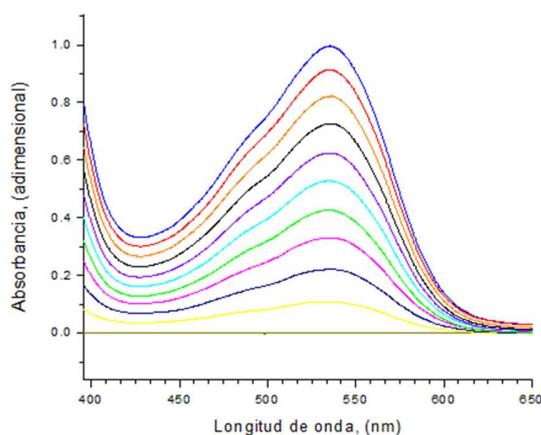


Figura 12. Curva de calibración de los espectros de absorción UV-Vis del extracto de filtrado de garambullo. Cada espectro resulta de una adición consecutiva de 66 μL de extracto al anterior partiendo de metanol puro.

Tomando en cuenta el proceso de preparación de los extractos, es posible determinar la cantidad de indicaxantina y betanina presente en el fruto fresco y que corresponde a

(13.7±1.3)mg/100g de fruto fresco y (32.8±2.1)mg/100g de fruto fresco, respectivamente. Estos son valores similares a lo que reporta González et al.[36] y Guzmán et al.[39].

6.1.2 Cuantificación de fenoles y ácido ascórbico.

Se realizó cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) para hacer un análisis más profundo sobre la composición química de los extractos. Estos análisis fueron realizados gentilmente por el grupo del Dr. Salvador H. Guzmán Maldonado del INIFAP unidad Celaya, siguiendo la metodología que ellos mismos desarrollaron y que han reportado previamente [39]. En la **Tabla 2** se muestra un concentrado de los principales compuestos fenólicos y ácido ascórbico presentes en el extracto analizado.

Tabla 2. Resultados del análisis por CLAR al extracto filtrado de garambullo para la composición y concentración de diversos compuestos fenólicos

Componente	Concentración (mg/100 g fruto)
epigallocatequingalato	13.7 ± 0.24
ácido benzoico	3.00 ± 0.02
ácido hidroxibenzoico	30.3 ± 0.98
rutina	44.2 ± 1.41
ácido ascórbico	1.16 ± 0.02

Los resultados revelan que los compuestos analizados se encuentran en pequeñas concentraciones que no son en ningún caso superiores a las de las betalaínas totales (46.5 mg/100g fruto) además de que estos compuestos no exhiben absorbancias dentro del espectro visible lo cual permite preliminarmente descartar contribuciones de sensibilización a las eficiencias de las DSSC que utilicen estos extractos para entintar sus fotoánodos.

6.2 Caracterización de los electrodos de TiO₂

6.2.1 Perfilometría, Difracción de rayos X (XRD) y Espectroscopia Raman.

Los depósitos electroforéticos de TiO₂ sobre el sustrato de ITO se evaluaron por perfilometría para conocer el valor promedio de los espesores de capa de semiconductor formada.

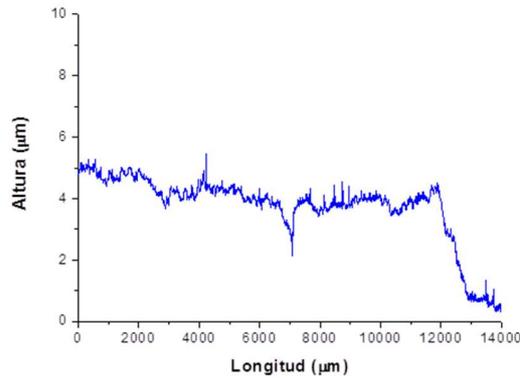


Figura 13. Perfil de la capa de TiO_2 depositada por EPD sobre un sustrato de vidrio ITO que conforman los fotoánodos de las DSSC. El valor promedio registrado para el grosor fue de $4 \mu\text{m}$.

En la **Figura 13** se muestra un perfil de las películas depositadas y sinterizadas, del cual puede concluirse que son rugosas debido a la variación de altura en toda la longitud del depósito, comportamiento típico de las películas formadas por esta técnica. A partir de estos resultados se determina un valor promedio de $4 \mu\text{m}$, que son comparables con lo reportado para las películas formadas por la metodología que se reprodujo [45]. También se puede observar de la gráfica que las películas tienden a ser regulares presentando algunas desviaciones propias de esta clase de depósitos. La caída que se presenta a valores de $12000 \mu\text{m}$ en longitud corresponde al punto donde termina la película de TiO_2 y se encuentra el sustrato de vidrio tipo ITO desnudo.

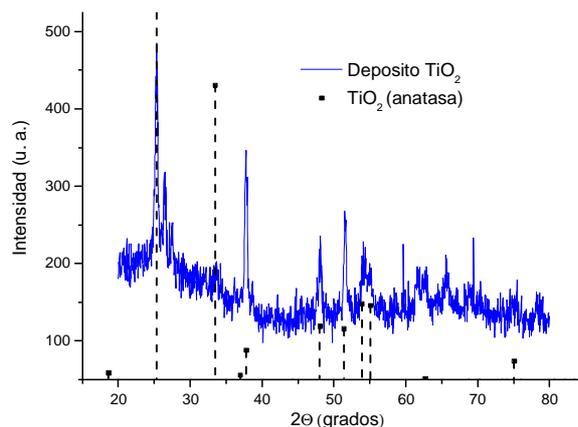


Figura 14. Difractograma de un película EPD de TiO_2 sinterizada. Se muestra el patrón de la fase anatasa para el mismo material como referencia.

El espectro de difracción de rayos X revela que, al ser comparado con el patrón de difracción para la fase cristalográfica anatasa, se ajusta y presenta los picos de mayor intensidad a valores de 25, 34 y 50 de 2θ . Los picos de gran intensidad en aproximadamente 37 y 51 de 2θ se atribuyen al ITO.

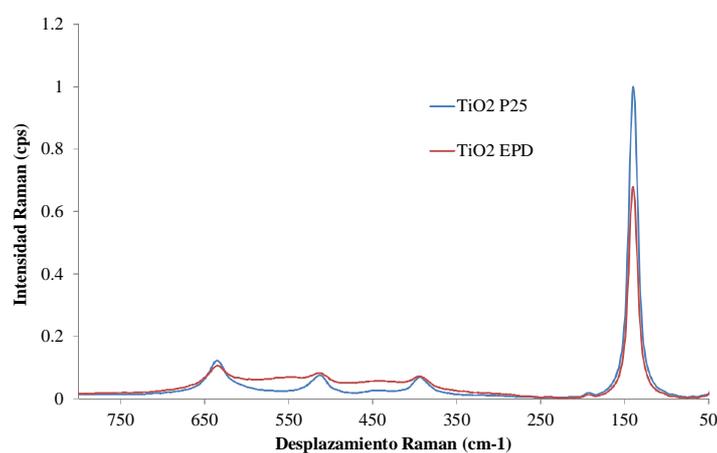


Figura 15. Espectro Raman para las películas EPD y el polvo (Degussa P25) de TiO₂.

Finalmente, se realizó espectroscopía Raman a los electrodos depositados con TiO₂ nanoparticulado y se compararon con el espectro del semiconductor comercial (polvo Degussa P25) para hacer la suspensión a partir de la cual se hicieron las películas. En la Figura 15 se muestra el espectro de un electrodo nanoparticulado cuyas bandas características a 600, 470, 360 y 130 cm⁻¹, las cuales coinciden con las del polvo Degussa P25.

6.3. Caracterización de los electrodos de TiO₂ sensibilizados.

6.3.1 Estimación de la concentración superficial del tinte

Para el estudio de la influencia del tiempo de inmersión en la concentración de betalaínas en superficie, los electrodos de TiO₂ a sensibilizar fueron inmersos a diferentes tiempos en los extractos de garambullo y la concentración de betalaínas en la superficie de los electrodos de TiO₂ fue estimada espectrofotométricamente de manera indirecta a partir de la concentración remanente en el extracto en que estuvieron inmersos los electrodos. Para ello, el extracto fue analizado posteriormente a la sensibilización de los electrodos para conocer la cantidad de betalaínas remanentes que, comparada con la cantidad inicial de betalaínas permitiría

determinar la cantidad de betalaínas que fueron adsorbidas por el TiO₂ del electrodo. Así se encontró que después de la inmersión, las concentraciones de betalaínas efectivamente disminuyen en el tinte como función del tiempo de inmersión empleado. De esta manera, se encontró que para los mayores tiempos de inmersión utilizados (120 horas) la concentración remanente de indicaxantina en el extracto corresponde al 46.2 % de la concentración inicial, mientras que para la betanina la concentración remanente corresponde al 37.6 % de los valores iniciales.

En la **Tabla 3** se presentan los valores de concentraciones residuales de cada compuesto, a los diferentes tiempos de inmersión utilizados. Los valores obtenidos muestran que existe una adsorción preferencial de las betacianinas ya que la relación en de concentraciones en disolución de betaxantinas/betacianinas remanentes en el extracto posterior a la sensibilización muestra un aumento en este valor a medida que el tiempo de inmersión crece.

Tabla 3. Concentraciones residuales en los extractos después de la inmersión de los electrodos de TiO₂

t_{inmersión} (h)	betaxantinas totales (μM)	betacianinas totales (μM)	Relación de remanente en disolución [betaxantinas]/[betacianinas]
0	226.3	304.6	0.74
12	121.9	160.0	0.76
24	114.9	130.0	0.88
48	106.7	115.1	0.93
72	105.8	120.0	0.88
96	105.1	122.3	0.86
120	104.6	114.6	0.91

De manera similar, en la **Tabla 4** se muestran los valores para las concentraciones superficiales de cada tipo de compuesto, a cada tiempo de inmersión tomando como referencia para su cálculo la información de la **Tabla 3**. El grado de recubrimiento superficial calculado sugiere que a cualquier condición de sensibilizado las betacianinas se encuentran en mayor proporción respecto a la concentración superficial de las betaxantinas. Estas últimas se

encuentran en mayor proporción para el t_{imm} de 12 h que para los demás, lo que sugiere que los sensibilizadores que inicialmente se adsorben de forma preferencial en la superficie del TiO₂ son las betaxantinas y posteriormente las betacianinas de manera más lenta. Lo anterior podría deberse a los impedimentos estéricos de las betacianinas por los grupos glucosídicos que las diferencian de las betaxantinas, cuyas estructuras químicas son más lineales y sencillas.

Tabla 4. Grado recubrimiento superficial de las películas de TiO₂ nanoparticulado por betaxantinas y betacianinas totales. Se consideró para su cálculo un factor de rugosidad reportado para la técnica de depósito electroforético con el que se fabricaron dichas películas [45]

t_{imm} (h)	$\Gamma_{betaxantinas}$ (10 ⁻¹¹ mol/cm ²)	$\Gamma_{betacianinas}$ (10 ⁻¹¹ mol/cm ²)	Relación superficial $\Gamma_{betaxantinas}/\Gamma_{betacianinas}$
12	5.14	7.12	0.72
24	5.67	8.88	0.64
48	6.02	9.53	0.63
72	6.02	9.22	0.65
96	6.14	9.24	0.66
120	6.08	9.49	0.64

6.4 Caracterización fotovoltaica de las fotoceldas.

Uno de los objetivos que se tuvieron en este estudio fue el de conocer la influencia del grado de recubrimiento superficial para las películas de TiO₂ nanoparticulado, dado que al ser sensibilizadas por inmersión directa no se conoce cuál sea la condición de saturación con este extracto. Para ello, se evaluó la influencia del grado de recubrimiento asumiendo que la concentración superficial de sensibilizador en el electrodo de TiO₂ depende del tiempo de inmersión y ésta determina a su vez la respuesta de las celdas DSSC ensambladas utilizando como uno de sus componentes los electrodos de TiO₂ sensibilizados por inmersión.

6.4.1. Curvas de descarga

Una vez ensambladas las celdas DSSC se midieron sus capacidades de conversión fotovoltaicas por medio de curvas de descarga. Estas curvas resultan de graficar el comportamiento dinámico de la celda cuando el flujo de electrones se modula mediante una resistencia externa lo que produce que se establezca un equilibrio para cada valor de corriente

con un correspondiente valor de potencial. De esta manera, se obtuvieron las curvas de descarga a partir de los datos obtenidos con las celdas ensambladas utilizando electrodos de TiO_2 sensibilizados a diferentes tiempos de inmersión t_{imm} .

En estas curvas se registran dos variables: una variable termodinámica intensiva representada por el potencial, que es dependiente de la naturaleza de las especies químicas confinadas en el TiO_2 y por lo tanto que se verá modificada por la composición química y una variable cinética que es la densidad de corriente que a su vez se ve afectada por la cantidad de sensibilizador y la eficiencia cuántica de cada molécula. La información obtenida de estas curvas permite determinar parámetros característicos de las celdas DSSC como por ejemplo el valor de potencial a circuito abierto E_{oc} , evaluado cuando el valor de la densidad de corriente es nula, condición equivalente a tener una resistencia externa es infinitamente grande impidiendo el flujo de carga hacia el circuito externo y que representa el valor de estado estacionario para la celda una vez que esta iluminada.

En la **Figura 16** se muestran las curvas de descarga obtenidas para cada ensamble construido. Como se puede observar en esta figura, la curva obtenida para el ensamble fabricado utilizando el electrodo de TiO_2 sin sensibilizar (únicamente sinterizado pero sin haber sido sometido a inmersión en extracto), muestra una respuesta prácticamente nula y fue utilizada como referencia para los demás experimentos. Asimismo, se observa que el valor del E_{oc} varía con t_{imm} , incrementándose de valores aproximados de 0.3V, correspondientes al TiO_2 sin sensibilizar, a valores comprendidos en el intervalo de 0.5 y 0.6 V. Dado que se ha mencionado que el valor del E_{oc} es independiente de la concentración, la variación observada del E_{oc} para las celdas ensambladas con los electrodos sensibilizados a distintos tiempos implica que no sólo la concentración superficial es el único aspecto que se modifica con el tiempo de inmersión sino también la composición superficial.

En relación con la eficiencia de conversión fotovoltaica global, η , se observa que la contribución del TiO_2 es prácticamente nula. Se observa igualmente que η se incrementa con t_{imm} y tiende a ser estacionario a partir de t_{imm} superiores a 48 h. En forma similar a la variación de η , la densidad de corriente j_{sc} aumenta proporcionalmente al t_{imm} , lo cual es predecible a partir del análisis de la Ecuación 6. No obstante, el valor de E_{oc} varía de forma tal que a pesar del aumento de j_{sc} , el valor de η alcanza el valor estacionario de 0.92 %.

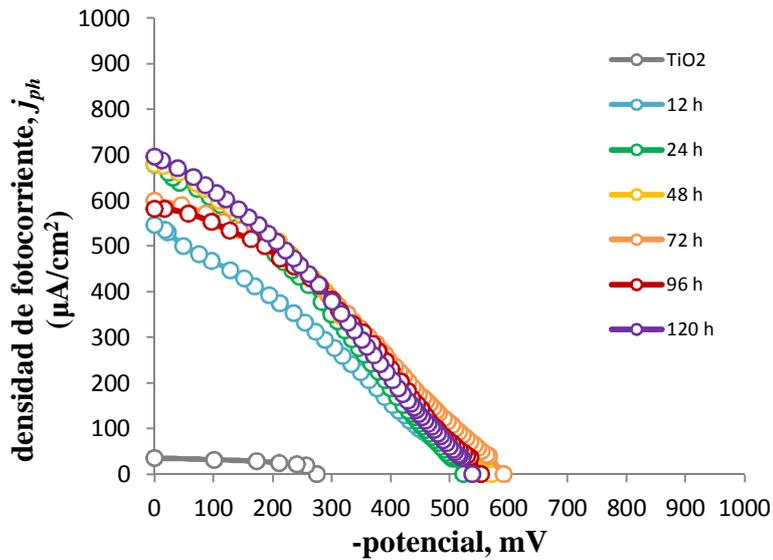


Figura 16. Curvas de descarga para los diferentes tiempos de inmersión. Iluminación vía cátodo.

De manera adicional, se observa que el factor de llenado ff se mantiene constante para cualquier condición de sensibilizado, lo que es atribuible a la naturaleza de las especies sensibilizadoras puesto que ff sigue un comportamiento similar al observado E_{oc} . Cabe aclarar que todas las celdas fueron iluminadas a través del cátodo. En la **Tabla 5** se resumen los parámetros de funcionamiento de las celdas DSSC evaluados a partir de las correspondientes gráficas de la **Figura 16**.

De manera complementaria y como experimento control, se realizó el ensamble de una celda con un electrodo sensibilizado con el tinte comercial N749 o Black Dye. El objetivo de este experimento es evaluar el desempeño del tinte comercial, de comportamiento conocido y compararlo con la respuesta de las celdas ensambladas utilizando electrodos sensibilizados con extracto del garambullo (**Tabla 6**). Esto tiene la finalidad de dissociar el efecto de la técnica de preparación de los electrodos y de la composición del electrolito en los valores de los parámetros leídos de las curvas de descarga. El electrodo sensibilizado con Black Dye fue preparado por inmersión durante 12 h en una disolución 2×10^{-4} M de Black Dye + 2×10^{-2} M de ácido deoxicólico, ambos disueltos en etanol según lo reportado en la literatura [23].

En la **Figura 17** se muestran las curvas obtenidas con el ensamble construido utilizando el tinte comercial y utilizando un electrodo sensibilizado por inmersión durante 48 horas en el extracto de garambullo.

Tabla 5. Información obtenida de las curvas de descarga de las diferentes fotoceldas siendo irradiadas vía cátodo.

t_{imm} (h)	η (%)	ff	$-E_{oc}$ (mV)	j_{sc} (mA/cm ²)
0	0.04	0.47	0.34	0.037
12	0.68	0.30	0.54	0.525
24	0.86	0.31	0.52	0.666
48	0.93	0.30	0.57	0.680
72	0.92	0.32	0.59	0.600
96	0.92	0.35	0.55	0.587
120	0.92	0.31	0.54	0.696

Tabla 6. Parámetros fotovoltaicos estimados de las curvas de descargas comparativas entre black dye y tintes del garambullo mostrados en la **Figura 17**.

Sensibilizador	η (%)	ff	$-E_{oc}$ (mV)	j_{sc} (mA/cm ²)
garambullo ($t_{\text{imm}}=48$ h)	0.93	0.30	0.57	0.680
black dye (N749)	4.09	0.43	0.59	2.796

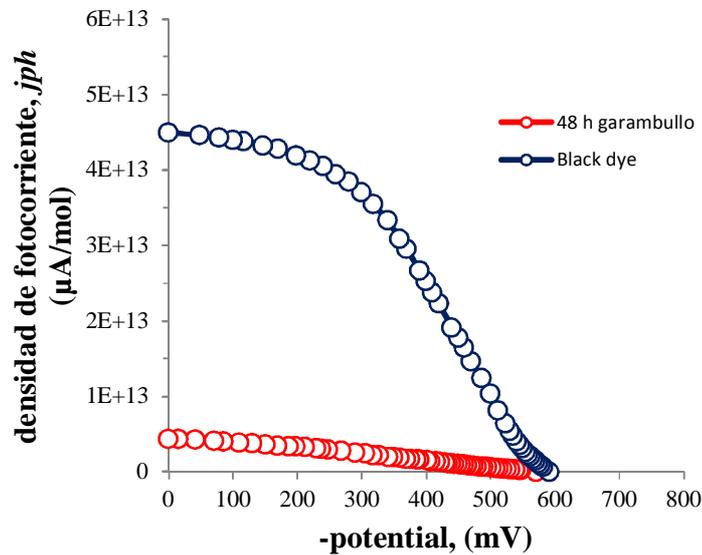


Figura 17. Comparación de curvas de descarga normalizadas al recubrimiento de cada tipo de tinte, Black dye ($\Gamma=0.62 \times 10^{-10}$ mol/cm²) y betalainas totales del garambullo ($\Gamma=1.56 \times 10^{-10}$ mol/cm²). En el caso del entintado con extracto de fruto de garambullo el tiempo de inmersión fue de 48h.

A partir de la comparación entre los valores de los parámetros correspondientes a cada celda, es posible observar que la celda que emplea el electrodo sensibilizado con Black Dye presenta

valores sensiblemente mayores de densidad de corriente j_{sc} que la observada para la celda que emplea el electrodo sensibilizado con extracto de garambullo. Lo anterior evidencia que la celda que emplea el electrodo sensibilizado con Black Dye posee una eficiencia superior para producir electrones lo que en consecuencia se refleja directamente en el valor η que es aproximadamente 4 veces mayor que la obtenida con la otra celda. El valor de E_{oc} es aproximadamente el mismo en ambos casos. Para el factor de llenado, ff , el mayor valor observado para la celda que emplea Black Dye como sensibilizador, es indicativo del poder de la celda para mantener un mejor desempeño en función al aprovechamiento de la radiación incidente, aunado al hecho de que el proceso de sensibilización con el tinte Black Dye se realizó en presencia de una molécula en solución que actúa como coadsorbato para disminuir la fuga de carga a través de la interfase de TiO_2 |electrolito.

A este respecto, cabe recordar que el ff es también uno de los indicadores del aprovechamiento máximo de la luz en el punto donde la celda alcanza su máxima potencia y que está representado por el producto de la corriente por el potencial. Este punto corresponde a la combinación de condiciones en que la celda puede funcionar en condicione de mejor rendimiento.

Por ello, una celda con un mayor factor de llenado ff corresponde a una celda más eficiente y su comparación con los valores reportados en la literatura para celdas del mismo tipo permite

- a) comparar el nivel de desempeño de la celda evaluada con celdas consideradas como referencia en términos de desempeño máximo
- b) evaluar la efectividad de un proceso de optimización de componentes de la celda y de la celda misma
- c) identificar los parámetros, componentes y procesos a optimizar para incrementar el valor del ff

En relación con este último punto, para el caso de las celdas tipo DSSC una posibilidad para incrementar el valor del ff es considerar la difusión de los portadores de carga dentro del TiO_2 y la cantidad de electrones inyectados a este mismo ya que un factor de llenado unitario representaría un flujo de electrones máximo cuando se rompe la resistencia externa en un valor diferencial, de manera que el flujo se mantiene a pesar de que la resistencia disminuya hasta llegar a cero. Para lograr lo anterior, la inyección de electrones por parte del sensibilizador

tendría que ser lo suficientemente rápida para que nunca decaiga la concentración en el semiconductor y no se viera comprometido el flujo. Así mismo, esto implica que los procesos que preceden la etapa de inyección en escala de tiempo deberían también ser optimizado para que la molécula sensibilizadora fuera capaz de tener una eficiencia cuántica unitaria y que la potencia de iluminación fuera la mínima necesaria para que el sensibilizador aprovechara su irradiación. En este sentido, el η obtenido representa el valor de referencia a considerar para evaluar la posibilidad de mejorar el sistema en función de matriz semiconductor y su interacción con el sensibilizador.

6.4.2 Curvas de transitorio de potencial a circuito abierto.

Un indicativo de la capacidad regenerativa de la celda es la posibilidad de alcanzar nuevamente los valores de potencial a circuito abierto y mantenerlos constantes en el tiempo. Esta capacidad puede evaluarse a partir de los transitorios de potencial a circuito abierto que permite evaluar la regenerabilidad de las celdas después de ser sometidas a ciclos sucesivos de carga-relajación-descarga.

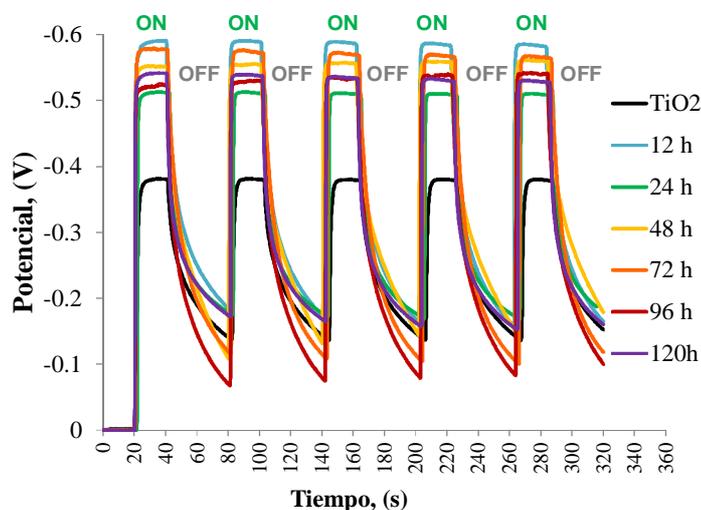


Figura 18. Curvas de transitorio de potencial a circuito abierto (E_{oc}) para los diferentes t_{imm} , donde ON = lámpara encendida y OFF = lámpara apagada.

Para cada una de las celdas evaluadas, empleando electrodos sensibilizados por inmersión en el extracto de garmbullo a diferentes tiempos, se obtuvieron los correspondientes transitorios siguiendo un proceso que consiste en aplicar primeramente iluminación pulsada durante 20 segundos a las celdas para cargarlas y luego dejarlas relajar para observar la descarga de las

mismas. Esto se hizo por cinco ciclos para evaluar su regenerabilidad. La **Figura 18** muestra los resultados obtenidos para estos experimentos.

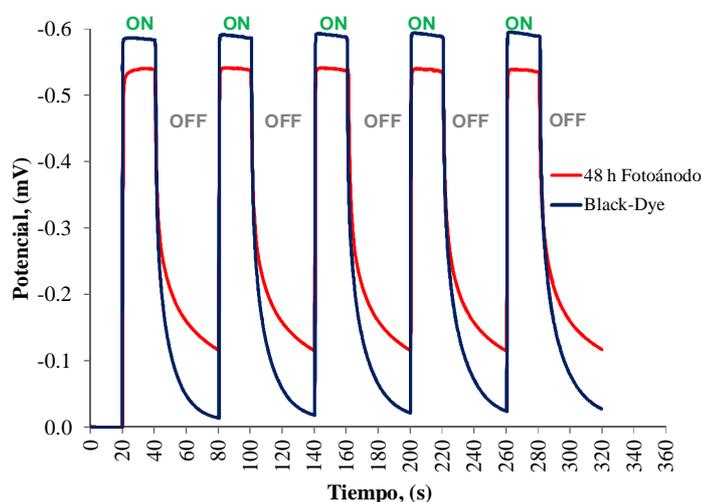


Figura 19. Curvas de transitorio de E_{oc} para celdas con iluminación por fotoánodo ($t_{imm}=48h$) y Black-Dye, donde ON = lámpara encendida y OFF = lámpara apagada.

Se observa que la celda ensamblada con el electrodo de TiO_2 sin sensibilizar incrementa su potencial al ser irradiado por la luz, esto se debe a la presencia de los átomos de Ti^{+3} generados durante el EPD del TiO_2 en los electrodos, mismos que pueden absorber en el espectro de la luz en el rango del UV cercano hacia los 460 nm [46]. En este sentido, se observa una meseta de E_{oc} constante durante el tiempo de irradiación, el cual decae de manera exponencial al estar en oscuridad e indica que la carga es secuestrada por el electrolito dado que la resistencia en el circuito externo siempre estuvo en su nivel máximo. En un nuevo ciclo de iluminación se vuelve a alcanzar el E_{oc} y se mantiene constante por lo que se puede deducir que la celda muestra capacidades regenerativas y la configuración global de la celda es adecuada para su correcto funcionamiento. Para los electrodos sensibilizados a diferentes tiempos de inmersión se observa un comportamiento similar, pero con un marcado incremento de los valores de E_{oc} y del periodo de decaimiento indicando que la cantidad de electrones fotoinyectados al TiO_2 ha incrementado gracias a los tintes naturales.

6.4.3 Espectros de acción o curvas de IPCE vs longitud de onda

La información de la respuesta monocromática de la celda se logra obtener por medio de los espectros de acción o curvas de *IPCE vs longitud de onda*, las cuales grafican la capacidad de conversión de fotones a electrones de la fotocelda como función de la longitud de onda. Para la obtención de estas curvas, se irradia la fotocelda, a la que se ha establecido una condición constante de potencial igual a cero, con una longitud de onda específica y se mide la densidad de corriente en corto circuito j_{sc} obtenida por el dispositivo. Las curvas obtenidas son comparadas contra un control, que consiste en la respuesta obtenida para una celda ensamblada utilizando un electrodo de TiO_2 sin sensibilizar.

Las curvas obtenidas utilizando celdas ensambladas utilizando electrodos a diferentes tiempos de sensibilización se muestran en la **Figura 20**. En las curvas obtenidas se observa una dependencia del IPCE con respecto al tiempo de inmersión y por lo tanto con el recubrimiento de moléculas sensibilizadoras en la superficie, esto es porque el IPCE se relaciona directamente con la j_{sc} , porque es una propiedad extensiva de la materia y que dependerá de la concentración de especies en la superficie. Al incrementarse el recubrimiento superficial, se incrementarán en consecuencia tanto la corriente como el *IPCE*.

En los espectros de acción de la **Figura 20** se puede observar incrementos significativos en la eficiencia de generación de fotocorriente (IPCE) como función del tiempo de confinamiento superficial de betaxantinas y betacianinas, que se evidencia en el aumento de las respuestas hacia 440-460 y 520 nm, respectivamente. Estos valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ observados en superficie son semejantes a los obtenidos en los espectros de UV-Vis de los extractos en MeOH (460 y 532 nm), razón por la cual las principales respuestas en fotocorriente se atribuyeron a la inyección de electrones fotogenerados en las betaxantinas y betacianinas ancladas al TiO_2 , respectivamente

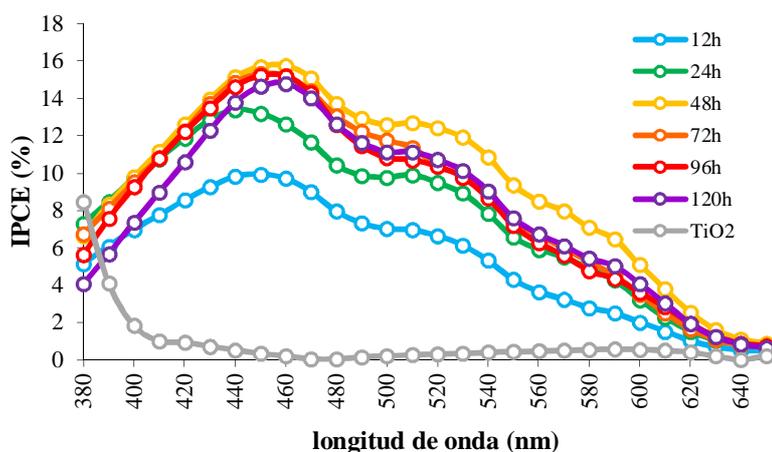


Figura 20. Espectros de acción correspondientes a los diferentes tiempos de inmersión.

Una nueva inspección de la **Figura 20** permite observar que, con respecto a las bandas de absorción registradas en disolución, se presenta un desplazamiento azul para la λ_{max} de las betaxantinas confinadas (440 nm) cuando $t_{imm} < 48h$, mientras que para $t_{imm} \geq 48h$ el valor de λ_{max} en superficie recupera el valor observado en disolución (460 nm). En contraste, la λ_{max} de las betacianinas adsorbidas (530 nm) no muestra un desplazamiento significativo con respecto a la λ_{max} en disolución (536 nm). Este fenómeno sugiere que para bajos recubrimientos de betaxantinas ($t_{imm} < 48h$), su conformación estructural sería paralela a la superficie de las partículas de TiO_2 , tal como se lo indica la ausencia de grupos voluminosos en su estructura química (**Figura 10B**), que pudieran impedir a su vez la interacción de todos sus grupos COOH con el sustrato semiconductor [47]. En contraste, cuando el recubrimiento de betaxantinas confinadas aumenta simultáneamente con el de betacianinas ($t_{imm} \geq 48h$), las primeras adoptarán una conformación perpendicular a la superficie de las partículas de TiO_2 con la intención de minimizar los efectos estéricos provocados por los grupos glucosídicos de las segundas (**Figura 10A**). En este contexto, el impedimento estérico de los grupos glucosídico en las betacianinas las limita a adoptar una conformación perpendicular a la superficie de las partículas de TiO_2 de manera independiente al t_{imm} . Este razonamiento también concuerda con la independencia de las λ_{max} alcanzadas por las betacianinas confinadas con respecto a t_{imm} [48]. Un esquema para ejemplificar el acomodo de las betalainas en la superficie de TiO_2 se muestra en la **Figura 21**.

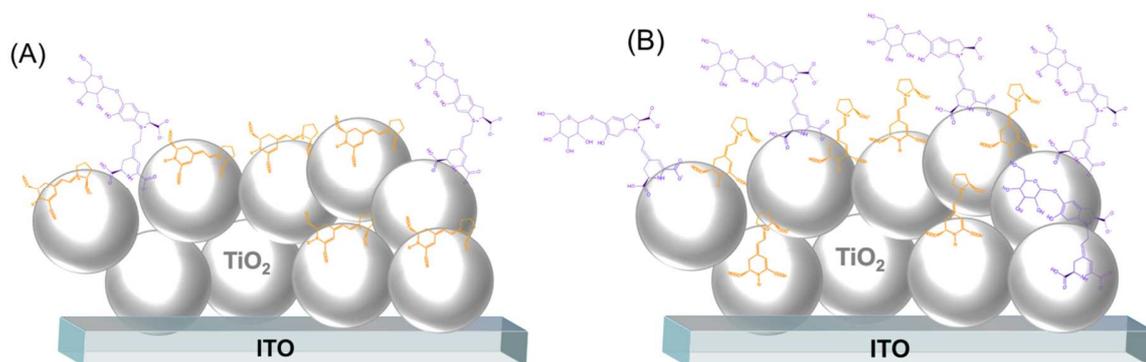


Figura 21. Diagrama esquemático del arreglo superficial de los sensibilizadores sobre el TiO₂ nanoparticulado para las condiciones de (A) $t_{imm} < 48h$, donde el recubrimiento de betacianinas es relativamente baja, y (B) $t_{imm} \geq 48h$, donde el recubrimiento de betacianinas es significativamente alto.

Continuando con el análisis de las λ_{max} para los diferentes t_{imm} se puede construir una curva como la que se muestra en la **Figura 22**. En esta figura se sigue el desarrollo de la λ_{max} de cada tipo de tinte como función de t_{imm} , situación que pone de manifiesto un comportamiento estacionario para el $IPCE(450nm)$ de las betaxantinas cuando $t_{imm} \geq 48h$, mientras que el $IPCE(450nm)$ correspondiente a las betacianinas disminuye apreciablemente en el mismo periodo de tiempo. Al parecer, este comportamiento se encuentra directamente relacionado con la presencia de los grupos glucosídicos de las betacianinas, los cuales pudieran provocar una disminución pequeña pero de bajo impacto negativo, sobre la eficiencia de regeneración de la forma oxidada de estos tintes *a posteriori* su fotoactivación.

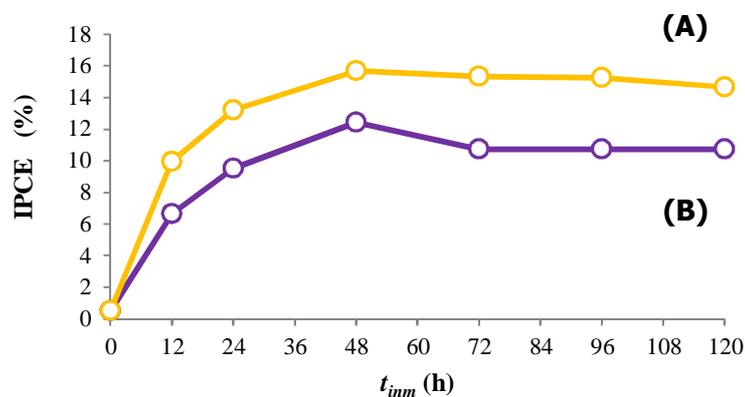


Figura 22. Evolución de los $IPCE$ para (A) betaxantinas en $\lambda_{max}=450nm$ y (B) betacianinas en $\lambda_{max}=520nm$, previamente confinadas en los electrodos de TiO₂ como función de t_{imm} .

De manera análoga a las caracterizaciones anteriores, se obtuvo el espectro de acción para la fotocelda ensamblada con el electrodo sensibilizado con Black-Dye y se comparó con el espectro de la fotocelda sensibilizada con tintes naturales a t_{imm} de 48 h (**Figura 23**). Una inspección de esta Figura indica que los tintes naturales ciertamente ofrecen una eficiencia de generación de fotocorriente menor a la ofrecida por el Black-Dye, resultado que concuerda con la respuesta mostrada en la **Figura 17** y sugiere que una gran cantidad de electrones recién fotoinyectados al colector son secuestrados por el I_3^- contenido en el electrolito.

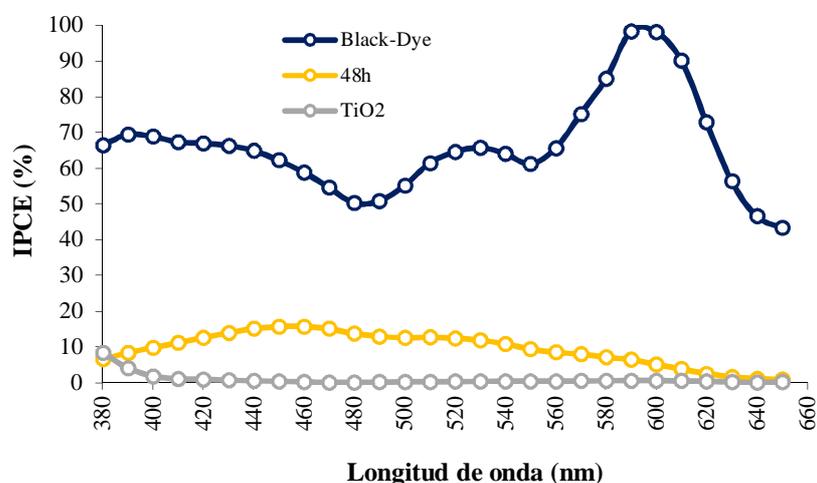


Figura 23. Espectros de acción de Black-Dye, tinte de garambullo (48 h) y TiO_2 . Todos los espectros mostrados se encuentran normalizados a la potencia de irradiación incidente por longitud de onda e iluminados por el cátodo.

A partir de los espectros de acción también es posible construir un diagrama energético que permita visualizar los mecanismos de generación de fotocorriente para betaxantinas y betacianinas (**Figura 24**). En este sentido, la longitud de onda de arranque λ_{onset} para cada tipo de tinte confinado en el electrodo de TiO_2 durante 48h, permitió estimar la diferencia energética entre los estados fotoexcitado y basal de uno de ellos. De esta manera, con apoyo de los potenciales de oxidación reportados en la literatura para los cromóforos de ambos tipos de tintes, dichos diagramas permiten tener una noción termodinámica comparativa entre las eficiencias de conversión experimentalmente encontradas para betaxantinas y betacianinas. Como resultado de este análisis, la **Figura 24** indica que las betaxantinas son moléculas sensibilizadoras con mejor rendimiento de fotoconversión global que las betacianinas, ya que

el estado excitado de las primeras tiene asociada una mayor energía potencial que el de las segundas, cuando son comparadas con la posición energética de la banda de conducción del TiO_2 . El resultado de esta comparación concuerda adecuadamente con las intensidades relativas de las respuestas en fotocorriente observadas para cada tipo de tinte en los espectros de fotocorriente de la **Figura 20**.

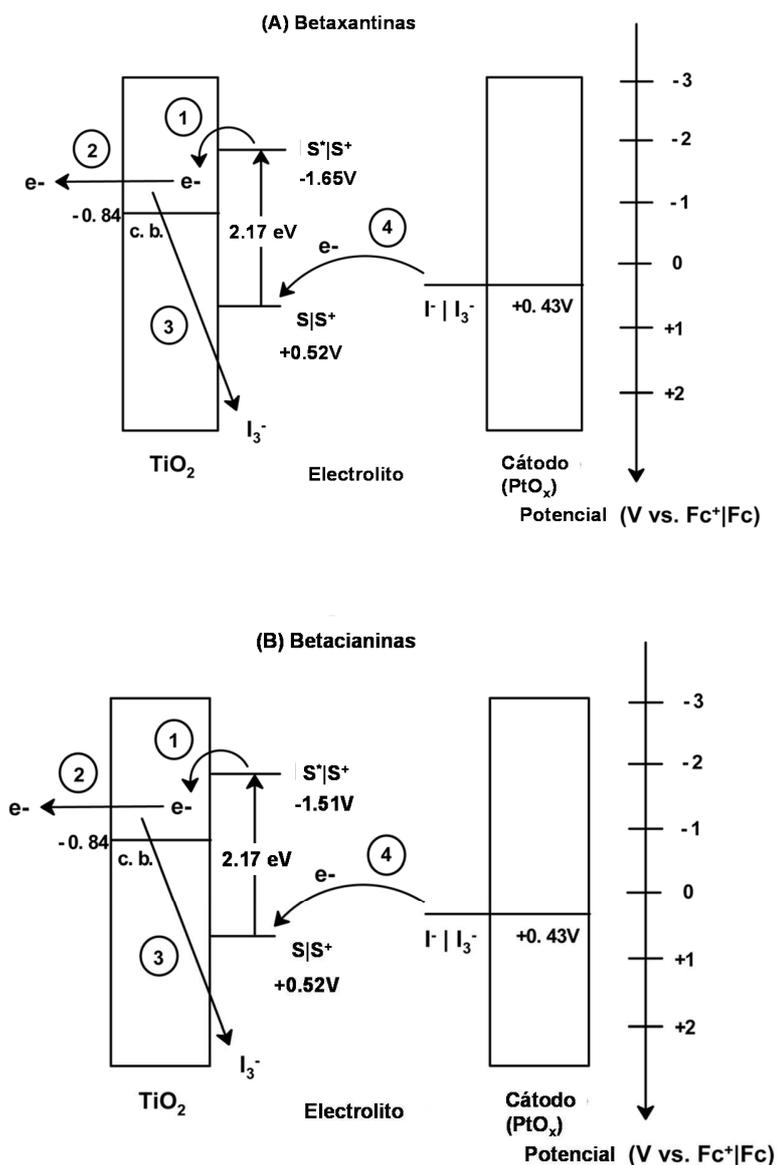


Figura 24. Diagramas energéticos que esquematizan el mecanismo de funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con extractos de fruto de garambullo, donde se muestran las posiciones energéticas para los estados basal (S), excitado (S^{*}) y oxidado (S⁺) de (A) las betaxantinas y (B) las betacianinas.

7. Conclusiones.

En el presente estudio se dio seguimiento a la modificación superficial de electrodos de TiO_2 nanoparticulado sensibilizados con extracto de fruto de garambullo, rico en contenido de betaxantinas y betacianinas. Asimismo, los electrodos así modificados fueron usados como fotoánodos en celdas solares fotovoltaicas de tipo Grätzel, evaluando su uso potencial como superficies transductoras de potencia lumínica en potencia eléctrica. De esta manera, las conclusiones puntuales para cada parte del estudio se enuncian a continuación:

1. Caracterización del extracto

Los espectros de UV-Vis revelan que los componentes que absorben luz hacia los 482 y 536 nm son predominantemente del tipo betalaína. Los componentes adicionales que pudieran haberse extraído con las betalaínas no mostraron una respuesta fotovoltaica significativa.

2. Caracterización de las películas

Los resultados de perfilometría, XRD y espectroscopía Raman practicados a las películas de TiO_2 depositadas sobre los sustratos de ITO, demostraron ser uniformes y contar con una fase cristalográfica preferencialmente anatasa, cuyas propiedades eléctricas y ópticas son las más recomendables para aplicaciones fotovoltaicas.

3. Caracterización fotovoltaica de los celdas solares construidas con electrodos de TiO_2 nanoparticulado entintadas con betalainas naturales

Los parámetros de desempeño fotovoltaico permitieron entender que tanto el grado de recubrimiento de betaxantinas por betacianinas confinadas en el TiO_2 , así como la relación de estos recubrimientos en si mismos, determina el comportamiento global de las fotoceldas. En este sentido, a pesar de que los recubrimientos alcanzados por las betacianinas fueron significativamente mayores que para las betaxantinas, este último tipo de betalaina resultó tener mejores cualidades como sensibilizadores de los electrodos de TiO_2 . Desde el punto de vista termodinámico, se encontró que la energía potencial asociada al estado fotoexcitado de las betaxantinas es mayor que para las betacianinas, situación que propició una mejor inyección en el TiO_2 de electrones fotogenerada en las unidades de tipo betaxantina.

8. Perspectivas.

Algunas de las líneas investigación que podrían continuar con los alcances de este trabajo involucrarían la contribución de las betalaínas individualmente cuando se sensibilicen celdas DSSC con ellas. Además cuando se empleen de forma concomitante para formar mezclas, la composición y relación entre sí mismas permitiría modular la respuesta de su η para incrementar dicho valor. Por otro lado, si se utiliza deposición electroforética para controlar el grado de recubrimiento superficial se podría mejorar y asegurar la concentración de las moléculas que se deseen anclar para con ello optimizar la eficiencia a determinadas longitudes de onda y globalmente.

Otra posibilidad de estudio consideraría la adición de especies químicas que se co-adsorban sobre la superficie del TiO_2 para bloquear estados superficiales que exponen la carga inyectada y conducida hacia al sustrato ITO, a los efectos de secuestro por parte del I_3^- .

Finalmente, la modificación por medios de ingeniería molecular permitirían diseñar un sensibilizador basado en las estructuras de las betalaínas para permitir que otros fenómenos de interés tengan lugar; tales como el efecto FRET dado que las betaxantinas presentan fluorescencia y la emisión energética residual podría ser aprovechada por una betanina dispuesta favorablemente o con una parte de su estructura expuesta para ser así excitada, así como también modificar con cierto radicales para promover la orientación con la que interacciona con el TiO_2 y evitar recombinación con la misma molécula u otras circundantes.

Anexo A. Preparación del extracto.

Para extraer los tintes de garambullo se utilizaron frutos de *Myrtillocactus geometrizans*, los cuales fueron mantenidos bajo congelación a -15° . Previo a la extracción, los frutos fueron descongelados con agua y secados para eliminar el factor de dilución por el hielo que pudiera formarse durante su almacenamiento. Posteriormente, los frutos se muelen en un recipiente junto con metanol (J.T. Baker, 99.9%) y maceran durante una hora con la finalidad de exponer los tejidos de la pulpa y la cáscara con el solvente y extraer la máxima cantidad de betalaínas. Durante el tiempo de maceración, la mezcla se mantiene protegida de la luz y el oxígeno ambiental sellando el contenedor con una película plástica (Parafilm "M", Pechiney). El extracto entonces es filtrado a través de una hoja de papel filtro tipo Whatman # 41 para con ello eliminar los sólidos de los frutos.

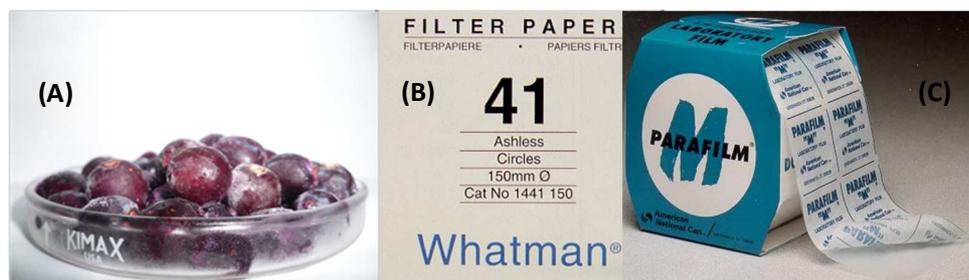


Figura 25. (A) Frutos frescos de garambullo, (B) papel filtro tipo Whatman® y (C) película polimérica de Parafilm®.

El extracto obtenido se almacena bajo refrigeración (2 a 8°C) protegido de la luz en envase de vidrio tipo II ámbar, desplazando el aire contenido en el espacio libre con nitrógeno gaseoso y sellándose con Parafilm. De igual manera, cada que se abra el contenedor para utilizar el extracto se desplaza el aire con N_2 gas y sella con Parafilm.

Anexo B. Construcción de electrodos de TiO_2 y contraelectrodos.

Los electrodos nanoestructurados de TiO_2 se construyeron a partir de sustratos de vidrio ópticamente transparente y hechos conductores con óxido de estaño dopados con indio (ITO, por sus siglas en inglés, *Indium-doped Tin Oxide*) marca Hartford, especificación TEC15. Los vidrios se limpian inicialmente con alcohol anhidro (J.T.Baker, grado reactivo) para remover grasa de la superficie conductora y se secan con papel. Sobre ellos se deposita capas electroforéticamente al ser sumergidos en una suspensión coloidal de TiO_2 en polvo nanoparticulado (Degussa P25, 21 nm de diámetro promedio). El polvo de TiO_2 contiene una composición de fases cristalográficas de 80% anatasa y 20% rutilo. La suspensión se prepara con 5% p/v de TiO_2 , 5% v/v de isopropanol (J.T.Baker, 99.90% pureza) en agua deionizada.

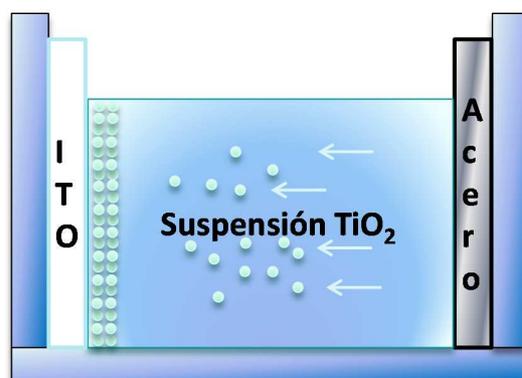


Figura 26. Esquema del arreglo experimental para los depósitos electroforéticos de TiO_2 .

Para depositar el TiO_2 , los sustratos se sumergen en la suspensión coloidal y se conectan a una fuente de poder (Marca Digital, modelo DRP-505) donde el ITO tiene la carga negativa (cátodo) y una placa de acero tendrá la positiva (ánodo). Entre ambos electrodos se aplica un campo eléctrico de 2.38 V pulsado durante 40 s [46], lo cual permite obtener los electrodos de las características utilizados en este trabajo.

Posteriormente, los electrodos son introducidos en una mufla (modelo 1500 Furnace, marca Thermolyne) para sinterizarse a una temperatura inicial de 120°C e incrementarse su temperatura hasta 450°C y mantenerse por 30 minutos para dejarse enfriar. La intención del sinterizado es mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas del material.

Los contraelectrodos fueron construidos al depositar sobre la superficie conductora de un vidrio ITO y limpiada con alcohol anhidro una disolución de H_2PtCl_6 10 mM (Sigma-Aldrich, grado reactivo) en isopropanol. Se distribuye una cantidad de disolución suficiente para cubrir con $8 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ del electrodo. Posterior a esto se introducen a la mufla, precalentada a 120°C, hasta llegar a 380°C durante 30 minutos.

9. Referencias

1. Wolfbauer, G., *The Electrochemistry of Dye Sensitized Solar Cells, their Sensitizers and their Redox Shuttles*, in *Department of Chemistry*. 1999, Monash University: Melbourne, Australia.
2. Sorensen, B., *Renewable Energy*. 1st ed. 1979, London: Academic Press.
3. Claudio A. Estrada Gasca, J.I.S., *Energías Alternas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México*. 1era. ed. 2010, D.F., Mexico: Academia Mexicana de Ciencias.
4. Grätzel, M. and J.R. Durrant, *DYE-SENSITISED MESOSCOPIC SOLAR CELLS*, in *Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion*. 2003. p. 503-536.
5. Becquerel, E., *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. C. R. Acad. Sci. Paris, 1839. **9**: p. 561-567.
6. Toivola, M., *Dye-Sensitized Solar Cells on Alternative Substrates*, in *Information and Natural Sciences*. 2010, Aalto University School of Science and Technology: Espoo, Finland.
7. Hagfeldt, A. and M. Grätzel, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*. Chemical Reviews, 1995. **95**: p. 49-67.
8. Moan, J., *Visible Light and UV Radiation*. p. 70-85.
9. A.J.Mcevoy and M. Grätzel, *Sensitisation in photochemistry and photovoltaics*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1994. **32**(3): p. 221-227.
10. Moser, J., *Notiz über Verstärkung photoelektrischer Ströme durch potische Sensibilisierung*. Monatshefte für Chemie, 1887. **8**: p. 373.
11. Tobin, L.L., et al., *Characterising dye-sensitized solar cells*. International Journal for Light and Electron Optics, 2010.
12. CHIBA, Y., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%*. Japanese Journal of Applied Physics, 2006. **45**(25): p. 638-640.
13. Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2003. **4**: p. 145-153.
14. Hengerer, R., et al., *Orientation dependence of charge-transfer processes on TiO₂ (anatase) single crystals*. J. Electrochem. Soc., 2000. **147**: p. 1467-1472.
15. Redmond, G. and D. Fitzmaurice, *Spectroscopic determination of flat-band potentials for polycrystalline TiO₂ electrodes in non-aqueous solvents*. J. Phys. Chem., 1993. **97**: p. 1426-1430.
16. Zaban, A., S. Ferrere, and B.A. Gregg, *Relative energetics at the semiconductor sensitizing dye electrolyte interface*. J. Phys. Chem., 1998. **102**: p. 452-460.
17. SOKOLSKÝ, M. and J. CIRÁK, *DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS: MATERIALS AND PROCESSES*. Acta Electrotechnica et Informatica, 2010. **10**(3): p. 78-81.
18. Durrant, J.R., S.A. Haque, and E. Palomares, *Photochemical energy conversion: from molecular dyads to solar cells*. Chem. Comm, 2006: p. 3279-3289.
19. Green, A.N.M., et al., *Charge transport versus recombination in dye-sensitized solar cells employing nanocrystalline TiO₂ and SnO₂ films*. j. phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 12525-12533.
20. Peter, L.M. and K.G.U. Wijayantha, *Electron transport and back reaction in dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells*. Electrochim. Acta, 2000. **45**: p. 4543-4551.
21. Grätzel, M., *Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells*. Accounts of Chemical Research, 2009.
22. Hamann, T.W., et al., *Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells*. Energy & Environmental Science, 2008. **1**: p. 66-78.

23. CHIBA, Y., et al., *Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%*. Japanese Journal of Applied Physics, 2006. **45**(25): p. 638-640.
24. Lenzmann, F.O. and J.M. Kroon, *Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells*. Advances in OptoElectronics, 2007. **2007**: p. 10.
25. Enea, O., J. Moser, and M. Grätzel, *Achievement of incident photon to electric current conversion yields exceeding 80% in the spectral sensitization of titanium dioxide by coumarin*. J. Electroanal. Chem., 1989. **259**: p. 59-65.
26. Hara, K., M. Kurashige, and S.I.e. al, *Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells*. Chemical communications, 2003. **2**: p. 252-253.
27. Hara, K., Z.-S. Wang, and T.S.e. al., *Oligothiophene containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(32): p. 15476-15482.
28. Kitamura, T., M. Ikeda, and K.S.e. al, *Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO₂ solar cells*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(9): p. 1806-1812.
29. Pechy, P., F.P. Rotzinger, and e.a. M. K. Nazeeruddin, *Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO₂ film*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1995. **1**: p. 65-66.
30. P.Wang, C. Klein, and e.a. J.-E. Moser, *Amphiphilic ruthenium sensitizer with 4, 4'-diphosphonic acid-2, 2'-bipyridine as anchoring ligand for nanocrystalline dye sensitized solar cells*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(45): p. 17553-17559.
31. Wang, P., et al., *A stable quasi-solid-state dyesensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte*. Nature Materials, 2003. **2**(6): p. 402-407.
32. RUIZ, R.R.M., "ESTUDIO PRELIMINAR DE LOS PIGMENTOS PRESENTES EN CÁSCARA DE PITAYA (*Stenocereus stellatus*) DE LA REGIÓN MIXTECA". 2006, UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA: Oaxaca, México.
33. Badui, D.S., *Química de los Alimentos*. 3ra ed. 1993, México: Editorial Pearson Educación. 377-405.
34. María, A.G.L., *Fermentación Microbiana de la Pulpa de Pitaya (*Stenocereus queretaroensis*) para la Liberación del Pigmento Hidrosoluble*. 2000, Universidad Autónoma Chapingo: México.
35. F., G.B., R. C., and E. González de Mejia, *Stability of betalains extracted from garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*)*. Food Science and Technology International, 1998. **2**: p. 115-120.
36. Nava, C.G., *Caracterización Físico Química del Fruto de Garambullo (*Myrtillocactus geometrizans*)*, in *Recursos Bióticos*. 2010, UAQ: Queretaro, Mexico.
37. González, T.B., *Caracterización del sistema de aprovechamiento del garambullo *Myrtillocactus geometrizans* (C. Martius) Console (Cactaceae) en Colonia San Martín, Zapotitlán Salinas, Puebla*. 2008, UNAM: México, DF.
38. ZAVALETA, M.E.F., *CARACTERIZACION PARCIAL DEL PIGMENTO ROJO DEL FRUTO DE LA JIOTILLA (*Escontria chiotilla*); UNA CACTÁCEA SUBEXPLORADA*. 2004, UAM Iztapalapa: México, DF.
39. Guzmán-Maldonado, S.H., et al., *Physicochemical, nutritional and functional characteristics of two underutilised fruit cactus species (*Myrtillocactus*) produced in central Mexico*. Food Chemistry, 2010. **121**: p. 381-386.
40. Hernandez-Martinez, A.R., et al., *New Dye-Sensitized Solar Cells Obtained from Extracted Bracts of *Bougainvillea Glabra* and *Spectabilis* Betalain Pigments by Different Purification Processes*. International Journal of Molecular Sciences, 2011. **12**: p. 5565-5576.

41. Zhang, D., et al., *Betalain pigments for dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology, 2008. **195**: p. 72-80.
42. Calogero, G., et al., *Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using Red Turnip and Purple Wild Sicilian Prickly Pear Fruits*. International Journal of Molecular Sciences, 2010. **11**: p. 254-267.
43. Lopez-Garcia, U., et al., *Electrophoretically-Assisted Deposition of Mesoporphyrin IX on Nanoparticulate TiO₂ Films for Constructing Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Electrochem. Soc., 2011. **158**: p. F100-F105.
44. Fabregat-Santiago, F., et al., *Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy*. Solar Energy Mater. Solar Cells, 2005. **87**: p. 117.
45. Manríquez, J., *DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE DISPOSITIVOS FOTOCAPACITIVOS Y FOTOVOLTAICOS CON BASE EN MATERIALES DENDRÍTICOS Y METALOMACROCOMPLEJOS DE TERPIRIDINA RUTENIO (II)*. 2007, CIDETEQ: Querétaro, México.
46. Manríquez, J. and L.A. Godínez, *Tuning the structural, electrical and optical properties of Ti(III)-doped nanocrystalline TiO₂ films by electrophoretic deposition time*. Thin Solid Films, 2007. **515**: p. 3402-3412.
47. Ibañez, J.G., I. Gonzalez, and M.A. Cárdenas, *The effect of complex formation upon the redox potentials of metallic ions*. Journal of Chemical Education, 1988. **65**: p. 173.
48. López-Duarte, I., et al., *Molecular Engineering of Zinc Phthalocyanines with Phosphinic Acid Anchoring Groups*. Angewandte Chemie, 2012. **2012**(124): p. 1931-1934.
49. Robertson, N., *Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**: p. 2338-2345.
50. Solaronix. <http://shop.solaronix.com/dyes.html>. 2012 [cited 2012].