



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

EN ELECTROQUIMICA



**“EMPLEO DE MEZCLAS BINARIAS DE TIPO
CARBONATO DE PROPILENO : 3-
METOXIPROPIONITRILO PARA LA PREPARACIÓN
DEL ELECTROLITO ADICIONADO A CELDAS
SOLARES SENSIBILIZADAS CON LOS TINTES
BLACK DYE Y MESOPORFIRINA IX. EFECTO DE
LA COMPOSICIÓN MOLAR DE LAS MEZCLAS
SOBRE EL FACTOR DE LLENADO”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. KARINA HERRERA AGUILAR

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

MAYO, 2016

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA

REALIZADO POR:

I.Q. Karina Herrera Aguilar

DIRIGIDA POR:

Dr. Juan Manríquez Rocha

SINODALES

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Presidente

firma

Dra. Julieta Torres González

Secretario

firma

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Vocal

firma

Dra. Erika Bustos Bustos

Suplente

firma



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

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de la disminución de la viscosidad del electrolito realizando mezclas con variación en la composición del solvente del mismo de carbonato de propileno : 3-metoxipropionitrilo, para el incremento del factor de llenado (ff) en celdas solares sensibilizadas (DSSC). Los fotoánodos de las DSSC fueron elaborados con películas de TiO_2 nanoparticulado electroforéticamente depositado sobre vidrio ópticamente transparente (ITO/ TiO_2), de las cuales unas fueron entintadas con mesoporfirina IX (PIX) y otras con Black Dye. Se realizó un ajuste matemático para obtener los valores de las resistencias internas de la celda mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) para establecer una relación entre la suma de las resistencias internas de las DSSC, el factor de llenado y la composición del solvente en el electrolito. Las celdas fueron evaluadas mediante curvas de descarga a condiciones estándar (AM=1.5). Se observó que el valor máximo del ff corresponde al electrolito con proporción $X_{MPN}=0.24$; donde R_D es disminuida considerablemente y la resistencia en el contraelectrodo (R_{ct}) es maximizada; acelerando el proceso más lento de la celda (difusión del ion I_3^-) y aminorando el secuestro de electrones por parte del electrolito.

ABSTRACT

In this study we searched for the effect of the decrease in the viscosity of the electrolyte making mixtures with variation in the composition of the solvent of the same of propylene carbonate : 3-metoxipropionitrilo, for the increase of the filling factor (ff) in solar cells sensitised (DSSC). The photoanodes of the DSSC were developed with films of electrophoretically-deposited nanoparticulated TiO_2 on optically transparent glass (ITO/ TiO_2), of which one group was dyed with mesoporphyrin IX (PIX) and the other with Black Dye. A mathematical adjustment was made to obtain the values for the internal resistances of the cell through Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to establish a relationship between the sum of the internal resistances of the DSSC, the filling factor and the composition of the solvent in the electrolyte. Performances of solar cells were tested by means of discharge curves by standard conditions (AM=1.5). It was observed that the maximum value of ff corresponds to the electrolyte with proportion $X_{MPN}=0.24$; where R_D is diminished considerably and the resistance in the counterelectrode (R_{CT}) is maximized; accelerating the process slowest in the cell (dissemination of ion I_3^-) and slowing down the abduction of electrons by the electrolyte.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por darme todo su apoyo y por los valores que me han inculcado. Por haberme dado la vida y la oportunidad de una excelente educación en el transcurso de la misma.

A mis hermanos Erick y Borre, por ser parte de mi vida. Por ser ejemplos a seguir y por mantenerme un poco más al día del mundo. Por compartir gustos y aficiones. Por hacerme reír y enojar, llorar y pelear pero saben que desde el fondo de mi corazón los quiero muchísimo.

A la Dra. Rosalba por todo su apoyo, dedicación y confianza; por verme crecer desde la licenciatura hasta este punto, brindándome siempre su guía y empatía.

Al Dr. Juan por darme la oportunidad de hacer mi tesis dentro de su grupo de trabajo y por adentrarme al mundo de la electroquímica.

A mis amistades dentro de este centro de investigación, en especial a Luis, Mony, Rosita, Jorge, Francisco y Mayra: por su apoyo y guía, tanto dentro de la carrera como en la vida misma, por la motivación que me han brindado.

A mis amigos de Morelia, en especial a Liz, Zeta, Flor, Salma y Fernanda; porque a pesar de los años y la distancia prevalece la amistad.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y sus integrantes, por darme la oportunidad de formarme como maestra en la electroquímica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado para mis estudios.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ), por el apoyo financiero para la asistencia a congresos.

A todos ustedes, muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1 RADIACIÓN SOLAR.....	6
<i>Radiación directa</i>	8
<i>Radiación difusa</i>	9
<i>Radiación reflejada</i>	10
<i>Air Mass (aire masa)</i>	12
1.2 CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS.....	13
<i>Primera generación</i>	14
<i>Segunda generación</i>	16
<i>Tercera generación</i>	17
<i>Cuarta generación</i>	18
1.3 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON TINTE (DSSC).....	19
<i>Electrodo compuesto</i>	20
<i>Sensibilizador</i>	22
<i>Electrolito</i>	26
<i>Contraelectrodo</i>	26
1.4 FACTORES QUE INCIDEN SOBRE LA EFICIENCIA DE CELDAS SOLARES.....	27
1.5 PRINCIPALES PROCESOS DENTRO DE UNA DSSC.....	28
1.6 LÍNEA DE TRANSMISIÓN DE BISQUERT	32
1.7 FACTOR DE IDEALIDAD DEL DIODO.....	35
HIPÓTESIS	41
JUSTIFICACIÓN.....	41
OBJETIVO GENERAL.....	41
OBJETIVOS PARTICULARES	41

2. METODOLOGÍA.....	43
2.1 PREPARACIÓN DE LA CELDA GRÄTZEL	43
2.1.1 <i>Fotoelectrodo</i>	44
2.1.2 <i>Sensibilización del fotoánodo</i>	46
2.1.3 <i>Electrolito</i>	46
2.1.4 <i>Platinizado de contraelectrodos</i>	47
2.2 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE LAS DSSC	48
2.2.1 <i>Ensamble de la celda y preparación del circuito de medición</i>	48
2.2.2 <i>Curva de descarga</i>	50
2.2.3 <i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica</i>	50
3. RESULTADOS	52
3.1 VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO DE PC:MPN	52
3.1.1 <i>Curvas de descarga</i>	52
3.1.2 <i>Determinación del recubrimiento en el TiO₂ de clorhidrato de mesoporfirina IX (Γ_{PIX})</i>	55
3.2 DETERMINACIÓN DEL FACTOR DE CALIDAD DEL DIODO	56
3.3 DETERMINACIÓN DE LAS RESISTENCIAS INTERNAS DE LA CELDA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.....	59
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA A DIFERENTES POTENCIAS DE ILUMINACIÓN.	65
4. CONCLUSIONES.....	69
5. PERSPECTIVAS	70
6. REFERENCIAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro solar.....	8
Figura 2. Radiación directa normal en México.....	9
Figura 3. Diagrama radiación global solar.....	10
Figura 4. Radiación horizontal en México.....	11
Figura 5. Posiciones de AM y el Cenit.....	13
Figura 6. Evolución de celdas solares.....	14
Figura 7. Obleas de silicio de alta pureza.....	15
Figura 8. Ejemplo de celda de láminas delgadas.....	17
Figura 9. Estructura de una celda tándem InGaP/InGaS/Ge.....	18
Figura 10. Mochila con celdas solares orgánicas integradas.....	19
Figura 11. Estructura de una DSSC.....	20
Figura 12. Posibles anclajes al TiO ₂	22
Figura 13. Estructura molecular del N749 Black Dye.....	24
Figura 14. Estructura molecular de PIX.....	25
Figura 15. Curva de descarga típica para una DSSC.....	28
Figura 16. Representación de la cinética de transferencia y transporte de carga durante el funcionamiento de una DSSC.....	31
Figura 17. Circuito equivalente de tipo “línea de transmisión” usado para describir los procesos de separación, transferencia y transporte de carga en una DSSC.....	33
Figura 18. Modelo eléctrico simplificado equivalente de un generador fotovoltaico.....	35
Figura 19. A) Recombinación limitada por difusión ($\beta=1$). B) Proceso de recombinación limitado por transferencia ($\beta>1$).....	39
Figura 20. a) Fotoelectrodo de TiO ₂ b) Fotoelectrodo de TiO ₂ Black Dye c) Fotoelectrodo TiO ₂ PIX d) Contraelectrodo de PtO _x	48
Figura 21. a) Celda solar ensamblada, b) Circuito para la medición de curva de descarga e impedancia y c) Simulador solar.....	49
Figura 22. Curva de descarga para las DSSC sensibilizadas con Black Dye.....	53

Figura 23. Curva de descarga para las DSSC sensibilizadas con PIX.....	54
Figura 24. Voltamperometría cíclica.de oxidación de PIX.....	56
Figura 26. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0$	60
Figura 27. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0.24$	61
Figura 28. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0.48$	61
Figura 29. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0.74$	62
Figura 31. Valores de resistencia dentro de la DSSC para las diferentes proporciones de PC en el electrolito (Black Dye).	63
Figura 32. Diagramas de Nyquist para las celdas con diferentes electrolitos. ..	65
Figura 33. Tendencia del ff con la proporción de solventes en el electrolito.	67
Figura 34. Curvas de descarga de DSSC (Black Dye) $X_{MPN}=0.24$ a diferentes potencias de incidencia.....	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sustancias utilizadas para la fabricación de la DSSC.	43
Tabla 2. Propiedades físicas del PC y MPN	47
Tabla 3. Resultados	52
Tabla 4. Datos de las curvas de descarga correspondientes a la Figura 22.....	53
Tabla 5. Datos de las curvas de descarga correspondientes a la Figura 23.....	54
Tabla 6. Cálculo de fracciones molar del electrolito.	57
Tabla 7. Parámetros del factor de diodo.....	58
Tabla 8. Valores de las resistencias para diferentes proporciones de PC en el electrolito.	60
Tabla 9. Compilación de resistencias obtenidas por ajuste de los espectros de EIS.....	63
Tabla 10. Valores de resistencia total interna y factor de llenado a los diferentes electrolitos.	64
Tabla 11. Factores de eficiencia de las DSSC variando la proporción de XMPN y la potencia de iluminación incidente (Black Dye).	66

INTRODUCCIÓN

Introducción general

En las últimas décadas se ha incrementado el consumo de combustibles fósiles causando un aumento de contaminación medioambiental, que ha dado lugar al calentamiento global. Por esto, es crucial en nuestros días la búsqueda de formas de obtención de energía más limpias, renovables y económicas.

Se estima que para dentro de 50 años la demanda de energía sea aproximadamente de unos 28TW, por lo que una de estas alternativas energéticas es el aprovechamiento de la energía solar, por ser esta fuente la más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable (ya que con el 10% de la energía solar que llega a la tierra sería suficiente para satisfacer las necesidades energéticas del planeta) [1]. La generación de energía eléctrica a partir de la radiación solar se denomina energía fotovoltaica, y se logra mediante las celdas solares.

Las Celdas Solares Sensibilizadas con Colorante (DSSC, por sus siglas en inglés Dye-Sensitized Solar Cells) se conforman de un fotoelectrodo, contraelectrodo y un par redox como electrolito. El proceso fotovoltaico sucede cuando la luz incidente fotoexcita el colorante, donando un electrón que es inyectado a la banda de conducción del TiO_2 y luego es transferido al vidrio conductor generando una corriente eléctrica al pasar al contraelectrodo de platino. El tinte es regenerado por medio de un electrón transferido por el electrolito redox, que a su vez lo toma del contraelectrodo de platino. Sin embargo, ocurren otros procesos que pueden disminuir la eficiencia de la celda, y se dan cuando ocurre una recombinación ya sea del estado excitado del sensibilizador al estado estacionario, de la banda de conducción del TiO_2 al electrolito, o de la banda de conducción del TiO_2 al sensibilizador en estado estacionario.

En los últimos años, los complejos de rutenio y las porfirinas han mostrado las mejores propiedades fotovoltaicas para las DSSC, y gracias a esto han sido ampliamente utilizados en la investigación para mejorar la eficiencia de las mismas.

Este trabajo se enfoca principalmente en aumentar el factor de llenado para celdas Grätzel preparadas en nuestro grupo de investigación mediante electrodos de TiO_2 nanoparticulado electroforéticamente depositado y sensibilizados con tintes de tipo metal-ligando mediante el decremento de la resistencia a la difusión de iones I_3^- en el medio electrolítico de las fotoceldas, empleando para ello al 3-metoxipropionitrilo como un codisolvente compatible con el carbonato de propileno.

1. MARCO TEÓRICO

La energía eléctrica representa alrededor del 40% del consumo total de energía en todo el planeta [1], produciendo más de 10G Ton de CO₂ cada año –el sector con mayor contribución de emisiones derivadas de combustibles fósiles.

Con la problemática ambiental en la que vivimos, actualmente es necesario reducir las emisiones de carbono. Existen varias alternativas para la generación eléctrica sin necesidad de utilizar combustibles fósiles, entre las más destacadas por su abundancia y eficiencia se encuentran las siguientes [1]:

Energía hidráulica. Es aquella que se obtiene a partir de aprovechar la energía cinética y potencial de cuerpos de agua. Las plantas hidroeléctricas actualmente proveen casi 1/5 de la electricidad consumida mundialmente. *Ventajas:* No requieren combustibles fósiles, se puede regular la generación de potencia eléctrica independientemente del día o el clima, además de la creación de presas que pueden proveer agua para irrigación y es una forma de controlar inundaciones. *Desventajas:* La abundancia de recurso es dependiente del lugar, y las presas suelen ocupar un espacio muy grande. Se necesita de una costosa planeación y construcción; así como la migración de las personas cerca del embalse, además de presentar una barrera física para los peces. Es muy difícil aumentar la eficiencia en la generación y los embalses más prometedores ya están siendo usados, de modo que no quedan muchas opciones para un aumento considerable en la generación con esta energía.

Fisión nuclear. Se trata de la energía que se obtiene dividiendo el núcleo de un átomo. Este tipo de energía provee alrededor del 15% de la electricidad generada mundialmente. *Ventajas:* Costos de combustible relativamente bajo y los reactores pueden funcionar a plena potencia prácticamente de forma ininterrumpida, además, el uranio está suficientemente distribuido por lo que es improbable que su suministro se vea amenazado por factores políticos. *Desventajas:* No se ha

llegado a una solución para el tratamiento de los residuos radioactivos de los reactores. El crecimiento de esta tecnología se asocia al aumento de las capacidades de armas nucleares, aún sin pensar en las armas, las centrales nucleares podrían ser presas de ataques terroristas o de fuerzas enemigas. Requiere de mano de obra altamente capacitada y a corto plazo resulta ser una tecnología extremadamente cara (aunque a largo plazo es económicamente ventajosa, debido a que la vida útil de las plantas es muy extensa).

Biomasa. Es la utilización de la materia orgánica de origen vegetal o animal (incluyendo los residuos y desechos orgánicos) como fuente de energía. *Ventajas.* Si en la quema de biomasa el proceso se adapta para almacenar el CO₂ y otros gases residuales, es la única tecnología capaz de reducir los niveles de CO₂ en la atmósfera. *Desventajas.* Competencia de terreno para el campo de cultivo de alimentos, mientras que el uso de desechos puede aminorar el enriquecimiento del suelo.

Energía eólica. Proveniente de la energía cinética del viento. Aunque es una tecnología cada vez más utilizada, sin embargo, en términos globales abarca un porcentaje muy pequeño. *Ventajas:* No necesita combustible, por lo que su único costo radica en la construcción y mantenimiento de turbinas y cables eléctricos. Con la creciente tecnología, es posible capturar viento a altas altitudes capaz de generar potencia eléctrica en una forma mucho más sustentable. *Desventajas:* El flujo del viento es discontinuo. Generalmente las zonas con mayores vientos son las más despobladas, por lo que es necesario la construcción de infraestructura. Además, la energía eólica necesita de una gran extensión de terreno para poder y únicamente es viable en zonas con vientos costeros o grandes planicies, al mismo tiempo, una granja eólica muy grande podría afectar el clima local al modificar el patrón del viento.

Energía geotérmica. Se genera por la extracción del calor que existe (y se regenera) de forma natural dentro de la Tierra. *Ventajas:* Al igual que la energía eólica e hidráulica no requiere combustible. Es ideal para proveer electricidad en

su área ya que se trata de una fuente de energía muy estable. La búsqueda y excavación para áreas no exploradas se ha hecho mucho más fácil gracias a las nuevas tecnologías de la industria petrolera. *Desventajas:* Las fuentes con gran cantidad de calor son muy raras, y el dióxido de carbono puede llegar a escaparse de los yacimientos geotérmicos, además que el agua podría llevar consigo compuestos que podrían contaminar los acuíferos. En regiones áridas la carencia de agua puede evitar que se aproveche esta energía.

Energía mareomotriz. Energía aprovechable de las olas y corrientes marinas. Actualmente no representa una contribución significativa en la generación de energía eléctrica. *Ventajas:* Se pueden obtener grandes cantidades de energía de una manera muy eficiente e ilimitada ya que las mareas suelen ser muy predecibles, por lo que la obtención de este tipo de energía es mucho más fácil que otras renovables (las olas no son constantes, pero son más confiables que el viento). *Desventajas:* Este recurso varía enormemente con la geografía: no todos los países poseen líneas costeras con fuertes olas o mareas. Es muy complicado construir turbinas que resistan varias décadas bajo el mar en dichas condiciones, puesto que la inversión inicial suele ser muy elevada. Genera un impacto tanto visual como estructural sobre el paisaje costero y produce un efecto negativo en flora y fauna marinas.

Energía solar fotovoltaica. Energía que produce electricidad a partir del aprovechamiento de la radiación electromagnética proveniente del Sol. *Ventajas:* La Tierra recibe suficiente energía cada hora para abastecer las necesidades energéticas del mundo por un año (100,000 TW). Se trata de una energía de abastecimiento ilimitado sin costo, ampliamente distribuido y sin dejar residuos. Se puede implementar poco a poco (de casa en casa, por ejemplo). Tienen gran oportunidad para optimización; se está previsto que en una o dos décadas nuevas tecnologías bajarían el costo por watt en múltiplos de 10, algo que es casi imposible para otras fuentes de energía eléctrica sin utilizar carbón. *Desventajas:* No se genera electricidad de noche, y la generación puede fluctuar de forma

impredecible a lo largo del día (que puede aminorarse con el uso de baterías). Otra desventaja es el uso de elementos raros que incrementan el costo de la celda y restricciones en el abastecimiento.

Debido a sus ventajas de contar con una fuente prácticamente inagotable y el constante desarrollo de nueva tecnología, la energía solar es actualmente la más prometedora de las tecnologías para obtener electricidad sin generar gases invernadero o la utilización de combustibles fósiles.

1.1 Radiación solar

Debido a los procesos involucrados en la transmisión de la energía desde el núcleo del sol, donde fue generada, hasta su superficie, la radiación solar presenta en realidad muy diversos niveles de intensidad. La intensidad de las distintas manifestaciones de la radiación solar se mide mediante la longitud y la frecuencia de onda. Siendo ambas inversamente proporcionales, las radiaciones más potentes presentan las mayores frecuencias y las menores longitudes de onda, mientras que las más débiles se caracterizan por sus bajas frecuencias y amplias longitudes de onda. [2]

Los tipos de radiación proveniente del Sol son los siguientes:

Rayos cósmicos: Radiación conformada por el flujo de partículas subatómicas que se desplazan a velocidades cercanas a la de la luz. El sol emite rayos cósmicos relativamente débiles, generalmente asociados con fenómenos como las llamaradas solares. A pesar de poseer una gran carga energética, tienen un efecto reducido en la Tierra debido a su baja densidad y a la absorción de éstos por parte de la atmósfera.

Rayos Gamma: Constituidos por fotones de muy alta energía, sus longitudes de onda son inferiores a 10pm. Tienen un gran poder de penetración, sin embargo la

mayoría son absorbidos por la alta atmósfera antes de lleguen a la superficie terrestre. Es posible su utilización en la Tierra mediante materiales radioactivos para la esterilización de equipos médicos y alimentos.

Rayos X: Se encuentran conformados por fotones de menor intensidad de energía que los rayos Gamma (con longitudes de onda desde 10pm a 10nm). Los rayos X provenientes del sol y el espacio exterior también son interceptados en su gran mayoría por la alta atmósfera. Es posible producirlos mediante un tubo de rayos X y su aplicación más conocida en la radiología en la medicina, empleando rangos de intensidad relativamente bajos, ya que de otra manera pueden ser muy dañinos para el ser humano.

Radiación ultravioleta: Comprende longitudes de onda entre 10nm y 380nm. Se ha demostrado que una exposición excesiva puede resultar perjudicial ya que es capaz de producir mutaciones en las células y daños visibles en la piel; aunque una pequeña cantidad es necesaria tanto para el ser humano como para las plantas.

Espectro visible: Comprende las radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 380nm y 780nm. Representa el estrecho rango de radiaciones que el cerebro humano es capaz de interpretar como luz y color. Es posible establecer diversas clasificaciones relacionadas con los colores que percibimos; siendo violeta (380-450nm), azul (450-495nm), verde (495-570nm), amarillo (570-590nm), naranja (590-620nm) y rojo (620-780nm).

Radiación infrarroja: Esta parte del espectro abarca longitudes de onda comprendidas entre 780nm y 1mm, aunque suele dividirse en infrarrojo cercano (789nm a 2.5µm), infrarrojo medio (2.5µm a 50µm) e infrarrojo lejano (50µm a 1mm). Esta radiación es percibida por los sensores térmicos de nuestra piel en forma de calor.

La atmósfera absorbe la mayor parte de los rayos cósmicos, rayos Gamma y rayos X; mientras que la luz ultravioleta es filtrada a través de la capa de ozono, y

la radiación infrarroja es absorbida en gran parte al agua y CO₂. Esto ocasiona que el máximo de emisión de luz solar queda centrado en la zona del visible (Figura 1), debido a esto, la construcción de las celdas solares está dirigido a que éstas absorban mayoritariamente luz visible y, en algunos casos, un poco de luz infrarroja. [3]

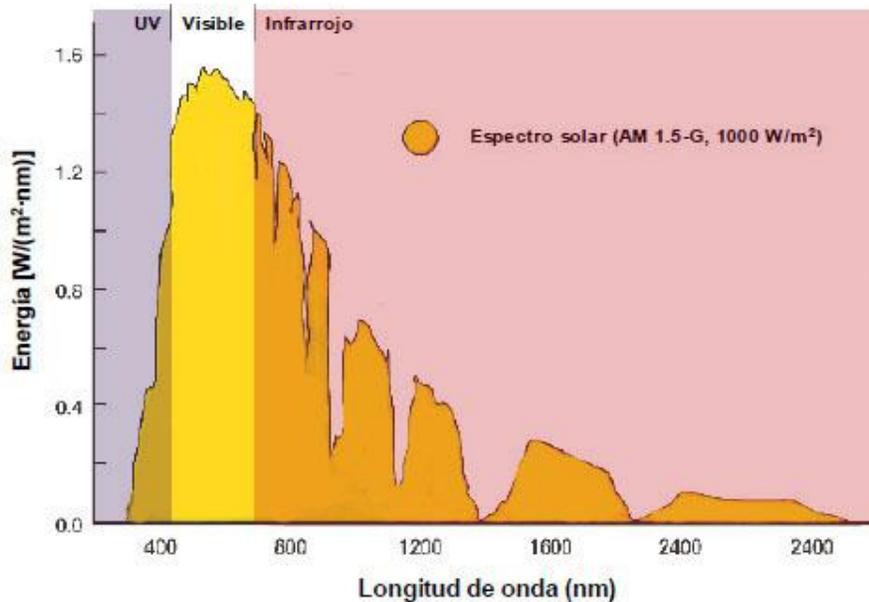


Figura 1. Espectro solar. [3]

La radiación proveniente del Sol se divide a su vez según la forma en que es transmitida a la Tierra en radiación directa, radiación difusa y radiación reflejada [4,5], y éstas tienen diferente modo de interactuar con una celda solar.

Radiación directa.

Es aquella que incide sobre una superficie directamente del Sol. Es el componente que puede recolectarse en la mayoría de celdas solares actuales, incrementando la eficiencia de la celda debido a un incremento del voltaje de salida a la celda. Esto es debido a que las celdas que se encuentran actualmente en el mercado tienen materiales cristalinos con superficies lisas. Este tipo de radiación se

caracteriza por proyectar una sombra definida de los objetos opacos que la interceptan.

La radiación directa normal promedio por coordenadas en México se muestra en la Figura 2, como se puede apreciar, nuestro país posee una alta radiación directa por lo que es importante enfatizar el empleo de celdas solares para la captación y transformación de esta energía.

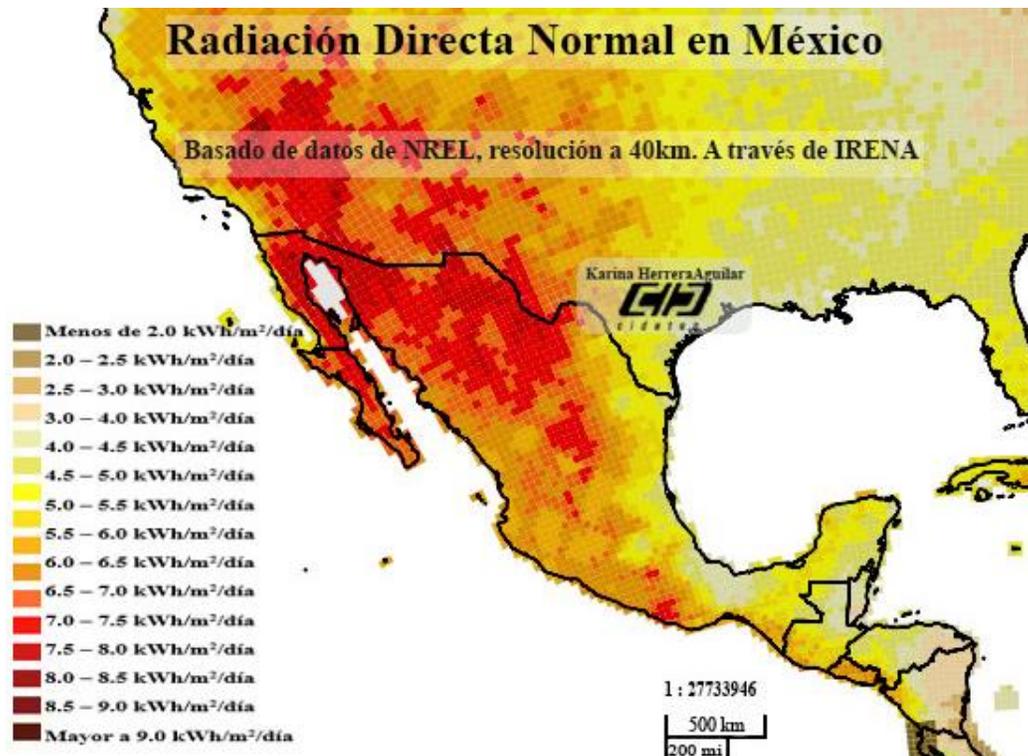


Figura 2. Radiación directa normal en México. [6]

Radiación difusa.

Es aquella recibida de la atmósfera como consecuencia de la dispersión de la radiación del Sol. Se encuentra en todas direcciones, como consecuencia de las reflexiones y absorciones, tanto de las nubes como de las partículas de polvo atmosférico, montañas, arboles, edificios, el propio suelo, etc. Este tipo de radiación se caracteriza por no producir sombra alguna respecto a los objetos

opacos interpuestos. Varía de acuerdo al clima, ya que en días nublados representa un porcentaje mucho mayor de la radiación global en comparación a días soleados. Los materiales rugosos (como las DSSC) son mejores recolectores para la luz difusa que las celdas solares convencionales, ya que además de ser menos sensibles a los movimientos del Sol [6], la rugosidad permite la absorción de luz desde diversos ángulos, contrario a superficies lisas que absorben únicamente de forma perpendicular.

Radiación reflejada.

Es aquella que es reflejada por la superficie de la Tierra. La cantidad de radiación depende del coeficiente de reflexión de la superficie (albedo). Las superficies horizontales no reciben radiación reflejada.

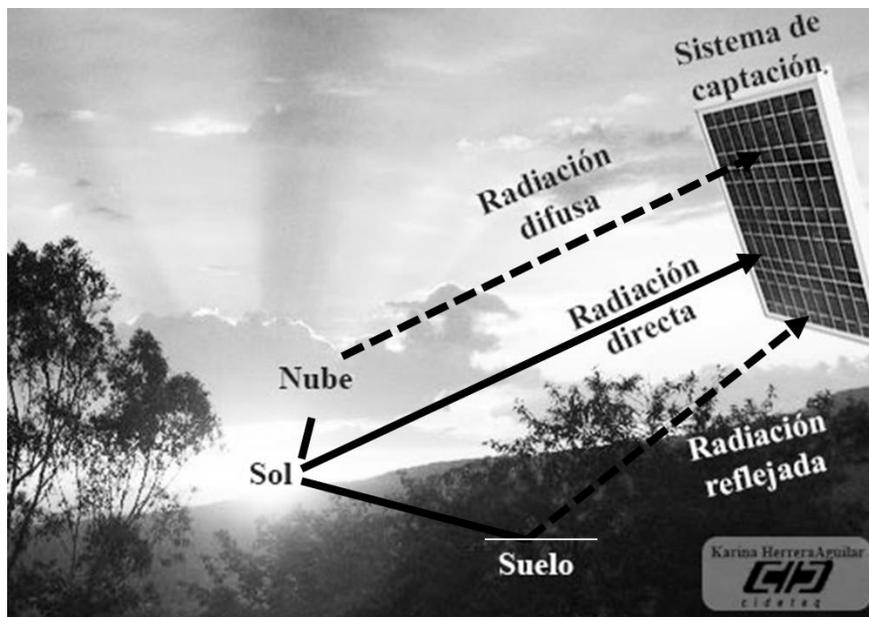


Figura 3. Diagrama radiación global solar.

Al total de la suma de estas tres radiaciones se le conoce con el nombre de radiación global (Figura 3). En un día soleado, el porcentaje de la radiación difusa respecto a la radiación global suele ser alrededor de un 20%, mientras que un día

nublado dicho porcentaje puede aumentar hasta un 100% debido a la presencia de nubes y humedad en el ambiente.

En la Figura 4 se presenta un mapa de la radiación global promedio recibida en México, se observa que en contraste con la radiación directa, cuyo valor máximo en el país es de aproximadamente $9\text{kWh/m}^2/\text{día}$, la radiación global tiene un valor máximo de hasta $283.95\text{kWh/m}^2/\text{día}$.

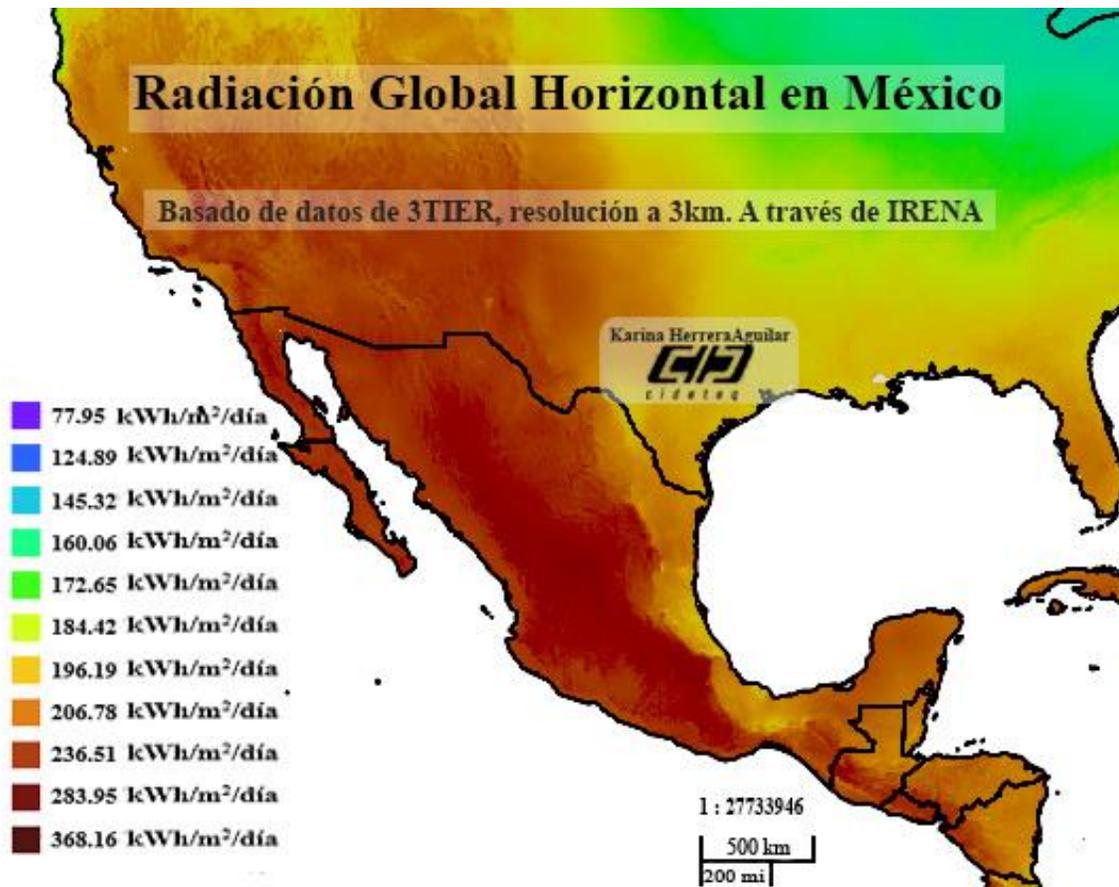


Figura 4. Radiación horizontal en México. [7]

Las celdas solares comerciales actuales sólo pueden absorber radiación directa debido a su superficie extremadamente lisa, sin embargo, una celda solar capaz de absorber tanto la radiación directa, difusa y reflejada presentará indudablemente una ventaja en la recolección de fotones, sobretodo en días

nublados. Las DSSC son capaces de absorber dichos tipos de radiación debido a que su superficie presenta una mayor porosidad debido a las nanopartículas con las que está construida.

Para medir la radiación solar global que llega a la Tierra (**irradiancia**) se utiliza generalmente un instrumento denominado piranómetro, que mide la energía por unidad de tiempo y área $\left[\frac{\text{Wh}}{\text{m}^2}\right]$.

Se denomina **insolación** a la cantidad total de radiación solar promedio que se recibe en un punto determinado del planeta. Es la misma irradiancia pero considerando un periodo de tiempo (día, mes, anual...) de permanencia sobre una superficie. Este término es útil para simplificar el cálculo de energía generada diariamente por un panel fotovoltaico, y deriva de la palabra inglesa “*insolation*”, por *incident solar radiation* (radiación solar incidente). Ya que el valor de la insolación es el valor promedio en una determinada locación, se necesita tener en cuenta las variaciones cíclicas estacionales, realizando mediciones de la radiación solar diaria durante 10 o más años.

Air Mass (aire masa)

La máxima radiación solar se produce cuando el Sol se encuentra en el cenit respecto de una zona de la Tierra despejada, recorriendo el camino más corto a través de la atmósfera, la cual está constituida por gases, vapor de agua, partículas contaminantes y sólidos en suspensión; todo esto denominado **air mass** (AM, por sus siglas en inglés Air Mass) [3,8]. Las condiciones estándar para medir la potencia de salida de una celda solar son un espectro correspondiente a AM=1.5 G (global) con un ángulo de inclinación $\varphi=48.2^\circ$ (Figura 5). Cuando dicho espectro se normaliza, la irradiación integrada es de $1000\text{W}/\text{m}^2$, lo que corresponde con la intensidad de luz incidente. La relación entre AM y φ es:

$$AM = \cos\varphi \quad (\text{Ec. 1})$$

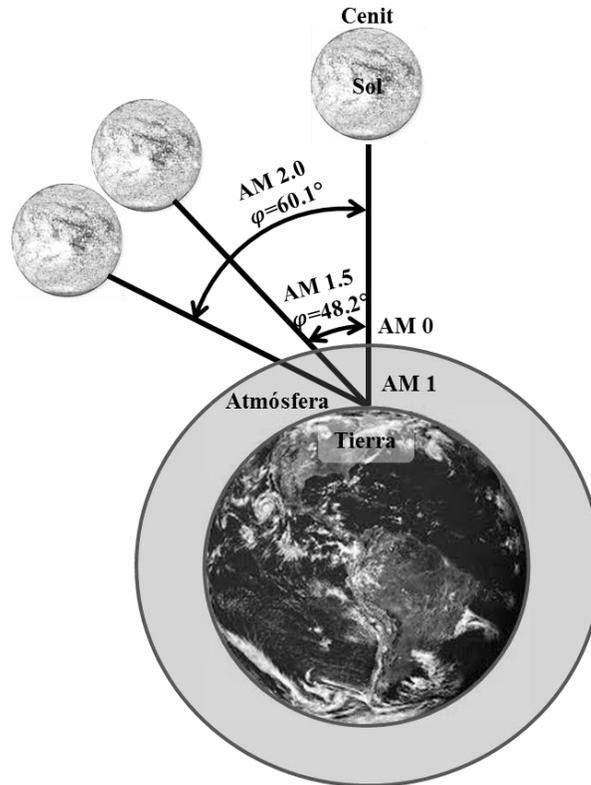


Figura 5. Posiciones de AM y el Cenit.

1.2 Celdas solares fotovoltaicas

Las celdas solares fotovoltaicas son dispositivos que producen potencia eléctrica a partir de la radiación solar que incide en éstos.

La eficiencia de una celda es el resultado de la energía proveniente del Sol que se convierte en electricidad y, aunque su eficiencia en general es baja, es posible conseguir un aumento de ésta investigando nuevos materiales, de hecho, en los últimos años se ha visto un constante crecimiento de eficiencia en varios tipos de celdas solares (Figura 6).

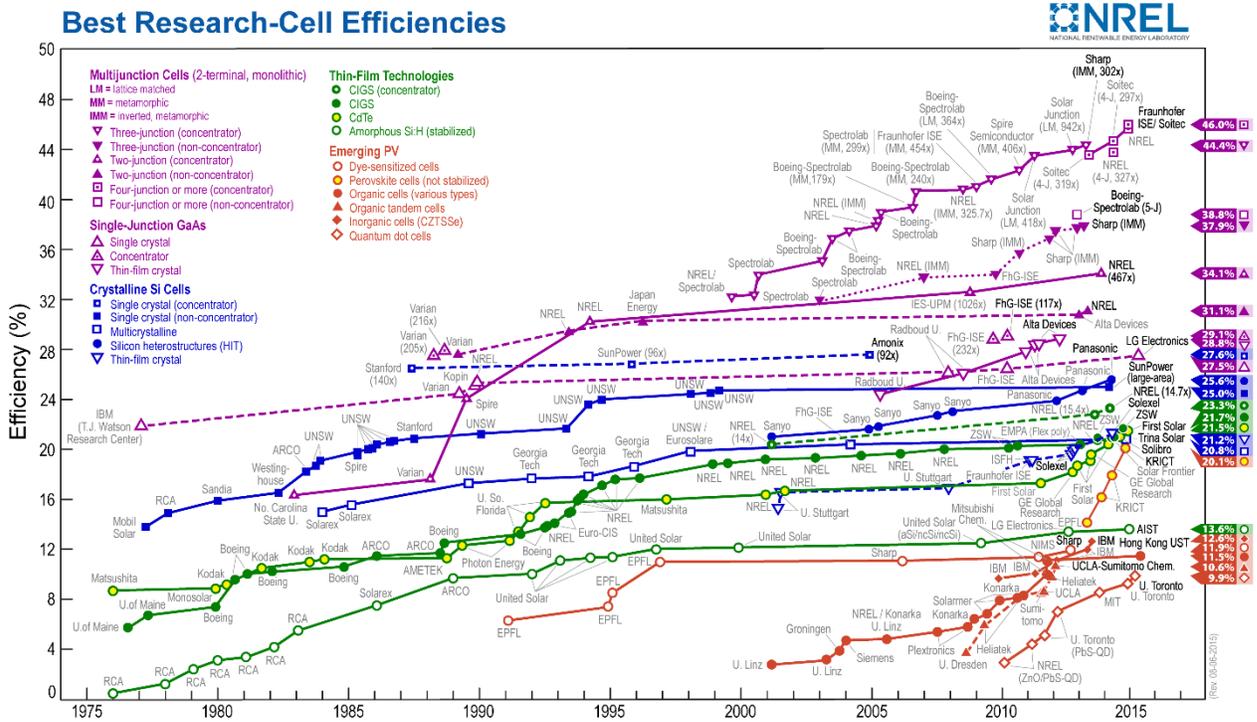


Figura 6. Evolución de celdas solares. [9]

Las celdas solares fotovoltaicas se clasifican en 4 generaciones, divididas según su estructura, eficiencia e importancia. Esta clasificación es la siguiente:

Primera generación

La mayoría (aproximadamente el 86%) de las celdas solares que se venden en la actualidad en el mercado están basadas en obleas de silicio, llamada tecnología de “primera generación”. Fueron desarrolladas por los Laboratorios Bell en 1954 e introducidas comercialmente a principios de los años 80, se construyen a partir de obleas o tabletas finas de silicio semiconductor [10]. El silicio no absorbe la luz con mucha eficiencia, por lo que el grosor de las obleas no se puede reducir más allá de cierto valor; además, son frágiles, lo que complica el proceso productivo desde los mismos inicios hasta la instalación final del panel solar, y cuyos residuos precisan de altos costos y procesos no ecológicos para ser eliminados. [3]

Dependiendo de la calidad cristalina del Silicio, se distingue entre:

- *Si monocristalino (m-Si)*. Silicio de muy alta calidad cristalina (99.9999999%). Da lugar a eficiencias del 15-20%.
- *Si policristalino (pc-Si)*. Silicio de menor calidad cristalina, crecido en un procesado más económico. Está constituido por diferentes cristales, lo que da lugar a las denominadas fronteras de grano (zonas defectuosas). Da lugar a eficiencias del 10-15%.
- *Si amorfo*. Silicio no cristalino, de mucha menor calidad estructural. Da lugar a eficiencias del 5-10%.

Tienen gran superficie, debido a la pureza necesaria del Si resulta poco económicas, además, como es una tecnología madura, es muy difícil lograr avances significativos en reducción de costo de producción o aumento de eficiencia.



Figura 7. Obleas de silicio de alta pureza. [10]

Segunda generación

La segunda generación de celdas solares comenzó a finales de los años 90 con la introducción de la tecnología de láminas delgadas. Se basan en un método de producción epitaxial para crear láminas mucho más flexibles y delgadas que sus predecesoras, técnica que permite un procesado más sencillo, además de su utilización sobre sustratos flexibles (Figura 8). Independientemente del material semiconductor empleado, las películas delgadas ofrecen una gran reducción en el costo del material por la eliminación del costo de la oblea de silicio. Mejoramientos en los diseños ópticos de las celdas, particularmente en la habilidad de captar longitudes de ondas que se absorben débilmente, tiene también un interés creciente.

Se habla ya de paneles solares de bajo coste, que emplean materiales distintos al silicio, como microestructuras CIGS, denominadas así por las materias que utiliza (cobre, indio, galio y selenio), o CIS, en caso de no incluir galio. Otros investigadores han creado tecnologías como las células orgánicas fotovoltaicas (OPV), unos polímeros (plásticos) orgánicos capaces de reaccionar a la luz solar.

Las posibilidades de estos materiales son enormes. Por el momento, la eficiencia de estas placas es todavía más baja que las de primera generación, pero se asegura que sólo es cuestión de tiempo alcanzarlas e incluso superarlas. Parece probable que una tecnología de segunda generación ya madura podrá desplazar la de primera generación en los próximos años. Para esto, la eficiencia de conversión debe ser aumentada sustancialmente.

Tanto las celdas solares de primera como de segunda generación son dispositivos de unión p-n. La termodinámica muestra que el límite en la conversión de la luz solar en electricidad es del 93%, en contraste con el límite superior para la eficiencia de conversión de una celda solar de una unión simple que es del 31% (límite de Shockley-Queisser), suponiendo que el fotón resultante en la formación del par electrón-hueco es el fotón absorbido y el exceso de energía del fotón que se pierde lo hace en forma de calor. [11]

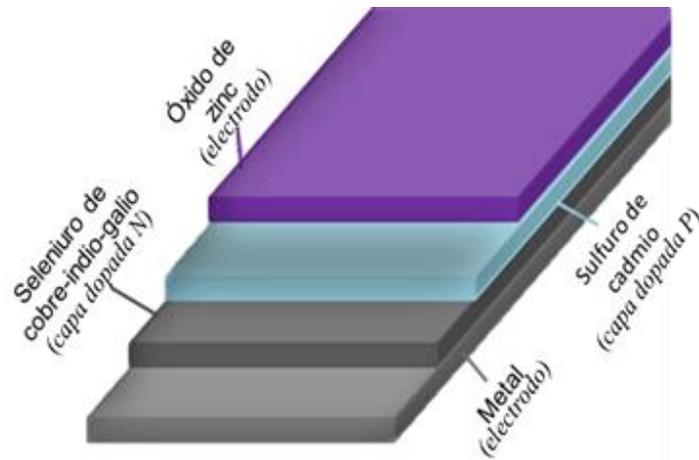


Figura 8. Ejemplo de celda de láminas delgadas.

Tercera generación

Celdas Tándem que usan una tecnología multiunión que permite se pueda superar el límite de Shockley-Queisser, conduciendo a eficiencias del 30% al 60% con menores costes de producción que las de primera y segunda generación [12]. En estas celdas, aún en periodo de investigación, el semiconductor no se apoya sobre las uniones p-n tradicionales para separar las cargas eléctricas foto-generadas. Son dispositivos fotovoltaicos que trabajan absorbiendo una gran parte de radiación del espectro solar. Para ello utilizan más de una celda solar, de manera que la radiación solar con menor longitud de onda (con fotones más energéticos), es absorbida por la celda cuyo semiconductor posee el mayor ancho de la banda prohibida. Por otro lado, la radiación a mayores longitudes de onda es absorbida por las restantes celdas semiconductoras que poseen un ancho de banda menor.

Dentro de esta generación se encuentran las celdas de Grätzel o sensibilizadas con colorante (DSSC), la eficiencia más alta registrada de 11.9%, en el 2003 (ver Figura 6).



Figura 10. Mochila con celdas solares orgánicas integradas.

En esta cuarta generación se dan celdas solares orgánicas fotovoltaicas, de polímeros orgánicos capaces de obedecer al efecto fotovoltaico. Se pronostica que estos dispositivos fotovoltaicos podrán ser utilizados de forma líquida, estos materiales plásticos podrían convertirse en una pintura que generaría energía solar para un edificio, o paneles ultra delgados para todo tipo de dispositivos electrónicos o para la ropa.

Aún se está investigando sobre si esta tecnología es viable o no. Un ejemplo de esto último es la empresa de paneles fotovoltaicos Konarka, que incluía entre sus productos mochilas con celdas solares acopladas (Figura 10); dicha empresa cayó en bancarrota en 2012, debido principalmente a la baja eficiencia de éstas celdas (entre 3 y 5%).

1.3 Celdas Solares Sensibilizadas con tinte (DSSC)

Dentro de la tercera generación, las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) o celdas solares tipo Grätzel son dispositivos que imitan la fotosíntesis; aprovechando la energía solar para la generación de energía eléctrica. La celda fue inventada por Michael Grätzel y colaboradores en 1991, siendo conformada

por dos electrodos (uno simple y otro compuesto) unidos por un electrolito (Figura 11) [13,14].

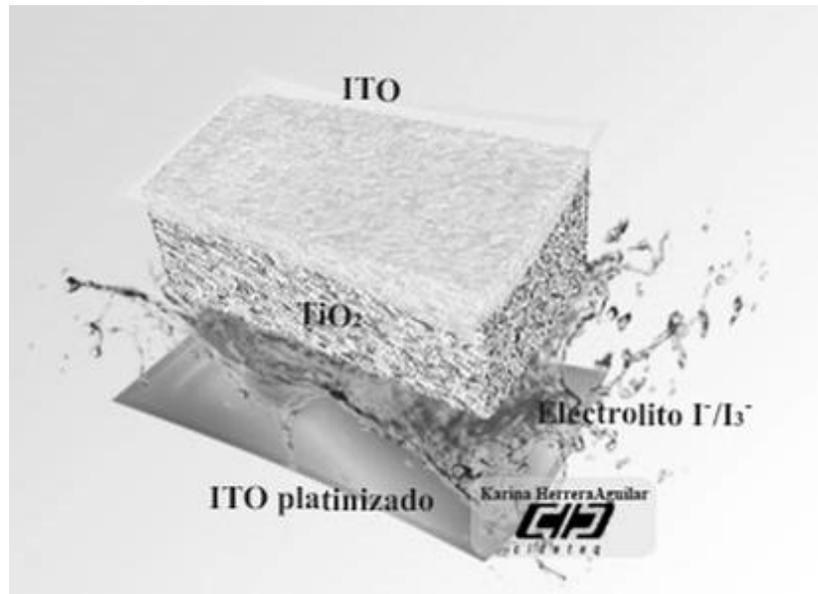


Figura 11. Estructura de una DSSC.

Electrodo compuesto

Como soporte del fotoelectrodo, se utiliza un sustrato, generalmente vidrio (SiO_2) recubierto de un óxido conductor transparente (TCO). Es importante que el sustrato tenga gran transparencia y una baja resistencia laminar (*sheet resistance*) que sea casi independiente de la temperatura (al menos hasta 500°C , por el sinterizado del óxido metálico). El óxido de Indio Estaño (*Indium Tin Oxide* o *ITO*) es uno de los materiales óxidos conductores más conocidos y utilizados, aunque también se utiliza el flúor para dopaje (*Flourinated Tin Oxide* o *FTO*).

Al sustrato se le adhiere una capa de un óxido metálico semiconductor, como lo son TiO_2 , ZnO y SnO_2 [15]; siendo el TiO_2 el más utilizado debido a su gran estabilidad, no toxicidad, bajo costo, accesibilidad y una gran resistencia ante la corrosión o descomposición en presencia de reacciones electroquímicas, además que hasta ahora ha mostrado los mejores resultados [16].

Para adherir la capa del óxido semiconductor al vidrio, es necesario hacerlo en forma de películas delgadas, para que la resistencia no limite la cantidad de corriente. Se han desarrollado distintas técnicas que permiten depositar películas delgadas de TiO_2 , tanto comercial como preparado por la ruta sol-gel, sobre distintos sustratos. Algunas de estas metodologías son las siguientes:

1. *Screen printing*: También conocida como doctor blading, técnica que consiste en pintar al sustrato con una dispersión de TiO_2 . [17,18]

2. *Spray painting*: En esta técnica, la suspensión de partículas de TiO_2 se coloca en un dispositivo que permite crear un spray con dicha suspensión. Con éste, se rocía el sustrato, depositándose una delgada película de TiO_2 sobre el mismo. [19]

3. *Spray pyrolysis*: Esta técnica es similar a la anterior, con la diferencia que el spray consiste en un determinado compuesto de titanio que al ser depositado sobre el sustrato calentado a elevadas temperaturas se descompone en TiO_2 . [20]

4. *Sputter deposition*: En esta técnica se eyectan átomos o moléculas desde un cátodo que es la fuente del material que se desea depositar, pudiendo emplearse TiO_2 en el caso de la confección de un foto-electrodo. Para eyectar material, suelen acelerarse gases nobles hacia la superficie del cátodo, que al impactar con el mismo provocan el desprendimiento. Luego, este material es depositado sobre el sustrato, que actúa como ánodo. [21,22]

5. *Spin coating*: Una pequeña cantidad de TiO_2 se aplica en el centro del sustrato, el cual está girando a baja velocidad o no está girando. Luego se gira el sustrato a gran velocidad para expandir el TiO_2 por fuerza centrífuga. [23]

6. *Depósito electroforético*: Se sumerge el sustrato en una solución electrolítica de TiO_2 y se pone en contacto con una fuente de corriente continua y con un electrodo que cumplirá la función de ánodo, cediendo electrones para que el TiO_2 se deposite sobre el sustrato, que cumple la función de cátodo. [24-26]

Posteriormente las capas se sinterizan a menos de 500°C para fijar el óxido metálico.

Sensibilizador

Además del sustrato de TiO_2 , los fotoelectrodos se recubren con un colorante que actúa como fotosensibilizador de la celda. Dado que el TiO_2 deja pasar la mayor parte de la luz visible sin absorberla, este colorante es el componente que le otorga las características específicas a la celda, ya que es el receptor de la luz solar incidida en ella, y, al excitarse, proporciona los electrones que serán transportados para la producción de energía. Para elegir un colorante es necesario que se cumplan determinadas características imprescindibles para que la recolección de electrones y la inyección de los mismos en el semiconductor sean óptimas [27].

1. *Espectro de Absorción:* El espectro de absorción del colorante debe cubrir preferentemente toda la región del espectro visible y la mayor parte del infrarrojo cercano, ya que este es el rango en el que llega la mayor parte de la radiación solar.

2. *Grupos de Anclaje:* Los sensibilizadores deben poseer uno o varios sustituyentes capaces de formar fuertes uniones con la superficie del semiconductor. Los grupos más utilizados han sido ácidos carboxílicos, fosfónicos o fosfínicos, hidroxilos, entre otros. Estos sustituyentes pueden anclarse de diferentes maneras al TiO_2 (Figura 12) [28, 29].

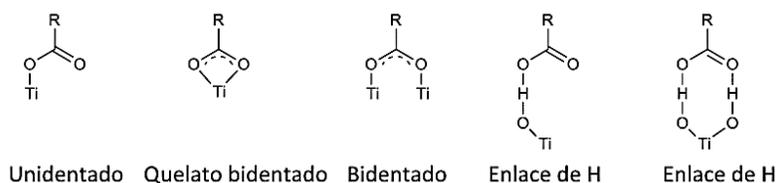


Figura 12. Posibles anclajes al TiO_2 .

3. *Niveles de energía HOMO y LUMO*: El nivel de energía del estado excitado del colorante (LUMO) debe ser mayor que la energía de la banda de conducción del semiconductor para que se favorezca la inyección de electrones; mientras que el nivel de energía correspondiente al estado de oxidación del colorante (HOMO), debe de ser menor que el nivel de energía del par redox del electrolito para que se produzca una rápida regeneración del colorante.

4. *Agregación*: El colorante debe tener poca tendencia a formar agregados en la superficie del óxido de titanio. Para evitarlo hay que optimizar la estructura molecular del colorante o añadir coadsorbentes que prevengan la agregación.

5. *Estabilidad*: Es necesario que el colorante presente estabilidad térmica, electroquímica y fotoquímica.

El número de compuestos que cumplen estas características es tan elevado que se pueden enumerar desde complejos metálicos, porfirinas, ftalocianinas, hasta moléculas orgánicas libres de metales; los cuales pueden ser naturales o sintéticos.

En este trabajo se usarán como sensibilizador dos compuestos: N749 Black Dye y clorhidrato de mesoporfirina IX.

N749 Black Dye.

Los complejos metálicos han sido de los tipos de colorantes que más intensamente se han investigado para DSSC, ya que tienen un amplio espectro de absorción y unas propiedades fotovoltaicas muy favorables. Presentan un metal central coordinado a varios ligandos de los cuales, al menos uno, presenta un grupo de anclaje al semiconductor. En estos compuestos, la absorción de luz a longitudes de onda de la zona del visible se debe a procesos de transferencia de carga metal-ligando, lo que hace que sea una zona importante en las propiedades del complejo.

Los colorantes de rutenio, obtenidos con eficiencias de conversión entre 7-10%, en condiciones de medida estándar [30, 31, 32, 33]. Se utilizaron por primera vez en 1979 [34]. Entre ellos, destaca el triisotiocianato-(2,2':6',6''-terpiridil-4,4',4''-tricarboxilato) rutenio (II) tris(tetra-butilamonio), mejor conocido como N749 Black Dye, es un complejo de rutenio formado por varios ligandos piridínicos.

A pesar de las propiedades tan óptimas que muestran los complejos de rutenio, presentan una gran limitación en cuanto a la absorción en la zona del IR-cercano.

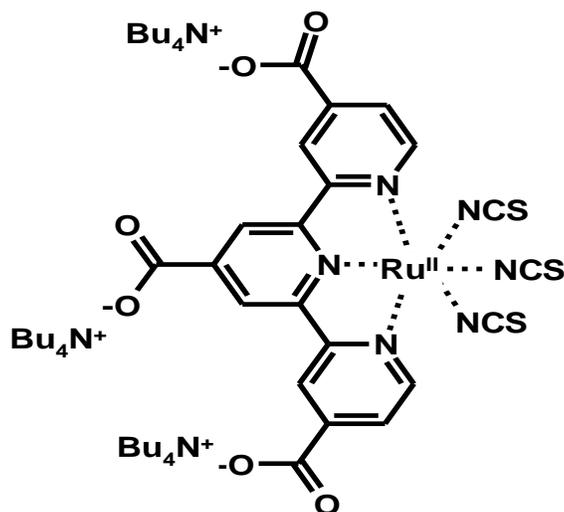


Figura 13. Estructura molecular del N749 Black Dye.

Previamente se ha trabajado con el N749 Black Dye dentro del grupo de trabajo, teniendo un recubrimiento en el TiO₂ de $\Gamma_{N749}=6.13 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$, caracterizado mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FT-IR), operado en modo de reflectancia molecular y voltamperometría cíclica [35].

Clorhidrato de mesoporfirina IX (PIX)

Las porfirinas se encuentran en muchas sustancias importantes en el cuerpo. Una de las más importantes es la hemoglobina, que se encarga de transportar oxígeno en la sangre.

Están compuestas por un anillo tetrapirrólico con sustituyentes laterales y un átomo metálico en el centro, unido mediante cuatro enlaces de coordinación. Se clasifican basándose en los sustituyentes laterales del anillo.

Las porfirinas son empleadas frecuentemente en las DSSC como sensibilizadores debido tanto a su buena estabilidad química y térmica como a sus coeficientes de extinción molar en la región del IR cercano (presentan un espectro de absorción con dos bandas predominantes (de 400-450 nm, y otra entre 500-700 nm), región en la cual no absorben los complejos de rutenio [3]. Estas características les permiten presentar eficientes inyecciones fotoinducidas de electrones en la banda de conducción del semiconductor.

El diseño de este tipo de colorantes ha puesto de manifiesto que las mejores eficiencias las presentan sistemas tipo “*push-pull*”, es decir estructuras con dos partes bien diferenciadas, una que actúe como zona recolectora de electrones y otra parte que posea grupos de anclaje al semiconductor inorgánico.

En nuestro grupo de trabajo se han utilizado anteriormente el clorhidrato de mesoporfirina IX (PIX) [35], demostrando tener propiedades adecuadas para la sensibilización de las DSSC.

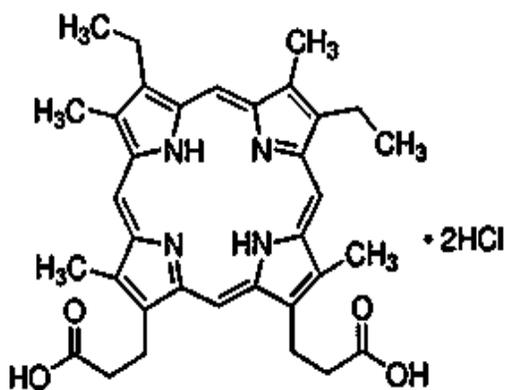


Figura 14. Estructura molecular de PIX.

Electrolito

El sensibilizador se oxida al momento de proporcionar los electrones; y, para lograr un ciclo de oxidación/reducción, se necesita que otra molécula lo reduzca. Para esto se utiliza un electrolito.

Como medio transportador de huecos en DSSC se han preparado electrolitos en estado sólido, de tipo polimérico, organogel, líquidos iónicos y electrolitos redox líquidos; siendo estos últimos los más utilizados en las dos últimas décadas por presentar las mejores eficiencias de conversión [37,38].

Los electrolitos líquidos deben mostrar unos valores de potencial redox óptimos para la regeneración electrónica del sensibilizador, tener un par redox químicamente estable, un disolvente orgánico que no afecte ni al colorante adsorbido ni al semiconductor y una baja viscosidad para favorecer el movimiento de los electrones.

Entre los electrolitos líquidos, aunque se han investigado varios electrolitos, como hidroquinona, $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ y Br^-/Br_2 [39,40], hasta la fecha el I^-/I_3^- tiene el mayor rendimiento, debido a que tiene una recombinación electrónica desde el TiO_2 al I_3^- muy lenta [41,42] (lo que permite que la recolección de carga sea más eficiente). El I^-/I_3^- es soluble en una gran variedad de disolventes, muestra un alto coeficiente de difusión y presenta una absorción de luz relativamente baja, lo que reduce la competitividad de absorción con el colorante. Además de esto, presenta una regeneración electrónica muy eficiente para complejos de rutenio como N3 o el N719 [43]. Por esto, será el par redox utilizado en este trabajo de investigación.

Contraelectrodo

El contraelectrodo es un cátodo a través del cual la corriente eléctrica fluye de un dispositivo eléctrico polarizado. En las DSSC, el contraelectrodo cataliza la

reducción del electrolito, en este caso del ion I_3^- (el cual es producido previamente en la oxidación del mismo por los sensibilizadores). Esta reacción catalítica es de vital importancia para evitar la pérdida de voltaje debido a la transferencia de electrones: entre más rápido sea esta reducción, menor energía se pierde.

El grafito es el cátodo mayormente utilizado debido a su extensa área superficial, pero también se utilizan otros materiales como carbón activado, nanotubos de carbono, y carbono dopado con diversos metales como el platino y el paladio; este dopaje ayuda a que la corriente eléctrica circule de una manera más eficiente.

Aunque el precio del platino es muy elevado, es actualmente utilizado en la industria, ya que su cinética de reacción es muy favorable para la catálisis, es reflejante a la luz por lo que posee una gran actividad fotocatalítica y es efectivo en bajas temperaturas. Una pequeña capa de platino depositada sobre el contraelectrodo aumenta en gran proporción la eficiencia de las celdas solares. [3]

1.4 Factores que inciden sobre la eficiencia de Celdas Solares

Densidad de corriente eléctrica (J): Es la cantidad de corriente eléctrica I que pasa a través del área transversal A del conductor.

$$J = \frac{I}{A} \quad (\text{Ec. 2})$$

Punto de máxima potencia (P_{mp}): Corresponde a la máxima potencia que la celda puede entregar, la cual se da cuando el voltaje y la corriente alcanzan sus valores máximos simultáneamente.

$$P_m = (V_{pm})(I_{pm}) \quad (\text{Ec. 3})$$

Eficiencia de conversión global (η): Se le denomina así al porcentaje de energía eléctrica generada en relación a la cantidad de energía luminosa recibida desde el sol, cuando la celda se encuentra conectada a un circuito eléctrico. Se calcula

dividiendo la potencia máxima P_m entre el producto de la luz que llega a la celda E por el área superficial de la misma A_c , dicho de otra manera, la potencia máxima de la celda P_m entre la potencia incidente P_i .

$$\eta = \frac{P_m}{EA_c} = \frac{P_m}{P_i} \quad (\text{Ec. 4})$$

Factor de llenado o Fill Factor (ff): Con un valor de 0 a 1, es la capacidad global que una celda tiene para separar las cargas entre el fotoelectrodo y el contraelectrodo. La relación del área bajo la curva I/V proporciona el factor de llenado. Para calcular ff , se divide el producto del voltaje máximo $V_{\text{máx}}$ con la densidad de corriente máxima $J_{\text{máx}}$, entre el producto del voltaje a circuito abierto (V_{oc}) y la corriente de cortocircuito (I_{sc}). Se muestra en la Figura 15.

$$ff = \frac{V_{\text{max}}J_{\text{max}}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (\text{Ec. 5})$$

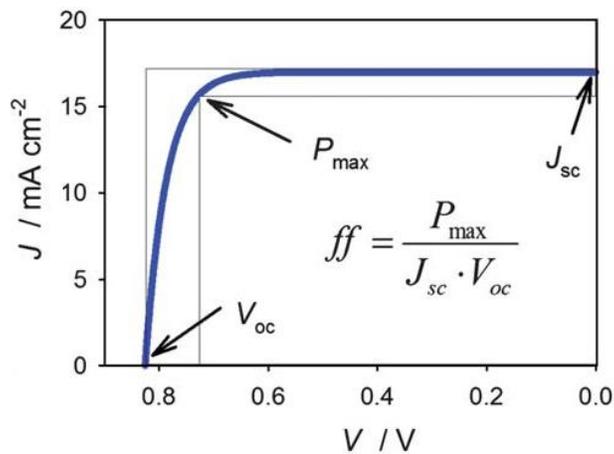


Figura 15. Curva de descarga típica para una DSSC [45].

1.5 Principales procesos dentro de una DSSC

Dentro de una celda solar tipo Grätzel se pueden distinguir 8 procesos principales [44]:

1. Absorción de fotones. El compuesto fotosensibilizador adsorbido en la superficie del fotoelectrodo (TiO_2) absorbe el flujo de fotones incidentes. Los fotosensibilizadores son excitados desde el estado estacionario (S) hasta el estado de excitación (S^*).



2. Mecanismo indirecto de inyección de electrones en el TiO_2 . Los electrones excitados son inyectados en la banda de conducción del fotoelectrodo de TiO_2 , produciendo la oxidación del fotosensibilizador (S^+).



3. Recombinación de la carga en el tinte (S). Es posible que ocurra una recombinación; esto sucede cuando un electrón desde la banda de conducción regresa al estado estacionario (S) liberando energía.



4. Intercepción de carga causada por el I_3^- . Cuando los electrones son inyectados en la banda de conducción, algunos de ellos son atrapados por los estados superficiales de TiO_2 , y el electrolito se apodera de estos electrones para reducir iones I_3^- a I^- . Este fenómeno es conocido como *secuestro*.



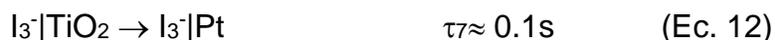
5. Difusión de electrones a través del TiO_2 . Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 son transportados entre las nanopartículas de TiO_2 por difusión hacia el TCO que recubre el sustrato de vidrio, para posteriormente alcanzar el contraelectrodo a través del cableado y la carga externa.



6. Regeneración del tinte a cargo del I^- . El fotosensibilizador oxidado (S^+) acepta electrones de los iones I^- , regenerando el fotosensibilizador hasta el estado estacionario (S), y oxidando los iones I^- a I_3^- .



7. Difusión de I_3^- del fotoánodo al contraelectrodo. El mediador redox oxidado I_3^- , se difunde hacia el contraelectrodo.



8. Reducción del I_3^- en el contraelectrodo (Pt). El mediador redox oxidado I_3^- es reducido de nuevo a iones I^- .



Los procesos 4, 7 y 8 tienen las constantes de tiempo más bajas y, por lo tanto, son los procesos más lentos dentro de la DSSC. Para maximizar la eficiencia y el factor de llenado en la misma, en este trabajo se buscará reducir las resistencias asociadas a estos procesos; sin embargo, siendo el proceso 4 un proceso no deseado, únicamente se trabajará en reducir las resistencias asociadas a los procesos 7 y 8 (difusión de I_3^- del fotoánodo al contraelectrodo y reducción del I_3^- en el contraelectrodo, respectivamente). Los procesos se encuentran esquematizados en la Figura 16.

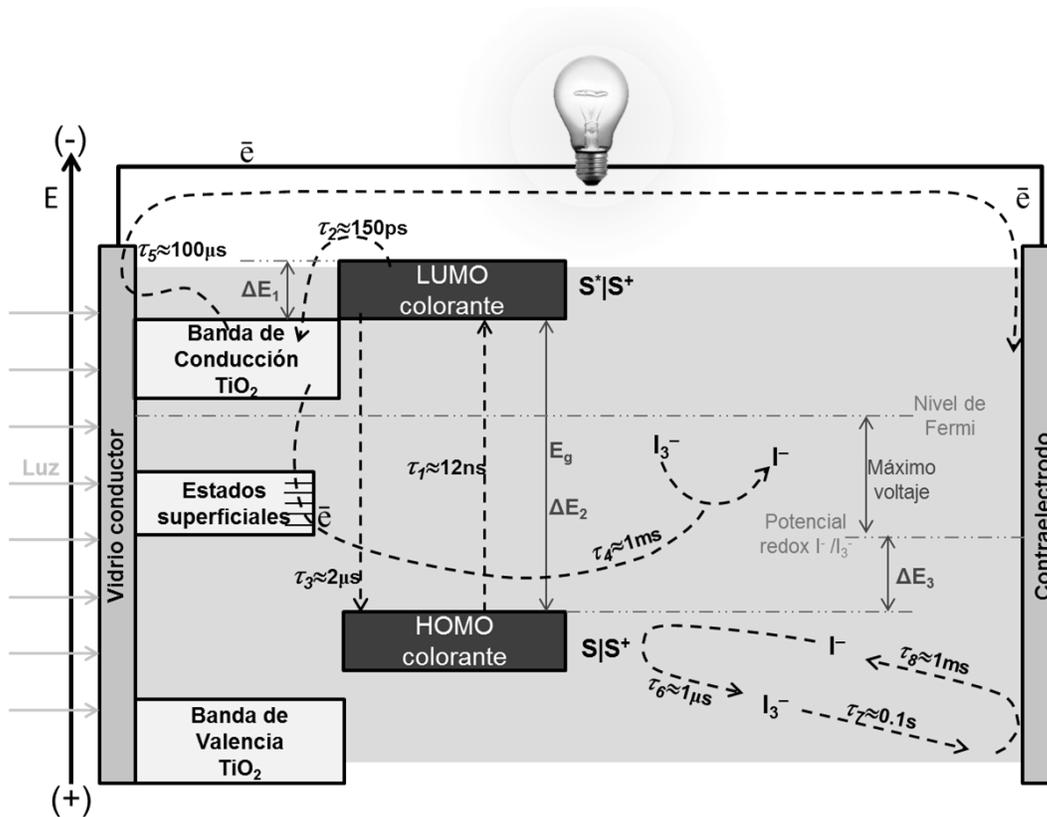


Figura 16. Representación de la cinética de transferencia y transporte de carga durante el funcionamiento de una DSSC.

El rendimiento de una DSSC se basa fundamentalmente en cuatro niveles de energía de los componentes [46]:

1. El estado de excitación del fotosensibilizador (aproximadamente LUMO).
2. El estado estacionario (HOMO) del fotosensibilizador.
3. El nivel de Fermi del fotoelectrodo de TiO_2 , que está localizado cerca del nivel de la banda de conducción.
4. El potencial redox del mediador (I^-/I_3^-) dentro del electrolito.

La fotocorriente obtenida de una DSSC es determinada por la diferencia de energía ΔE_1 (Figura 16) entre el nivel HOMO y el nivel LUMO del sensibilizador (entre más pequeño sea el gap entre los niveles HOMO y LUMO, mayor será la fotocorriente).

El nivel de energía del LUMO debe ser suficientemente negativo con respecto a la banda de conducción del TiO_2 para inyectar electrones eficazmente. El gap de

energía entre el LUMO y el nivel de la banda de conducción del TiO_2 , ΔE_2 (Figura 16) es importante ya que entre más grande sea, será más difícil que los electrones lleguen a la banda de conducción.

El nivel HOMO del compuesto debe ser suficientemente más positivo que el potencial del mediador redox (I^-/I_3^-) para aceptar electrones de forma efectiva (esta diferencia de energía se representa en la Figura 15 como ΔE_3). Los gaps de energía ΔE_2 y ΔE_3 deben ser mayores de 200 mV aproximadamente para forzar que cada reacción de transferencia de electrones tenga lugar con una eficiencia óptima.

El voltaje en la DSSC es debido al gap de energía entre el nivel de Fermi del electrodo de TiO_2 y el potencial redox de I^-/I_3^- en el electrolito. El nivel de la banda de conducción del electrodo de TiO_2 y el potencial redox del I^-/I_3^- se estiman en -0.5 V y 0.4 V, respectivamente, en relación al electrodo estándar de hidrógeno (NHE) [47]. Con esto se puede concluir que una DSSC que use TiO_2 en el fotoelectrodo y el electrolito I^-/I_3^- , el máximo voltaje posible será de aproximadamente 0.9 V.

1.6 Línea de Transmisión de Bisquert

Se trata de un circuito equivalente que se muestra en la Figura 17. Este sistema fue descrito por Juan Bisquert que permite correlacionar los pasos de separación, transferencia y transporte de carga que controlan el funcionamiento de una celda Grätzel operando con un electrodo de TiO_2 nanoparticulado de grosor L [48].

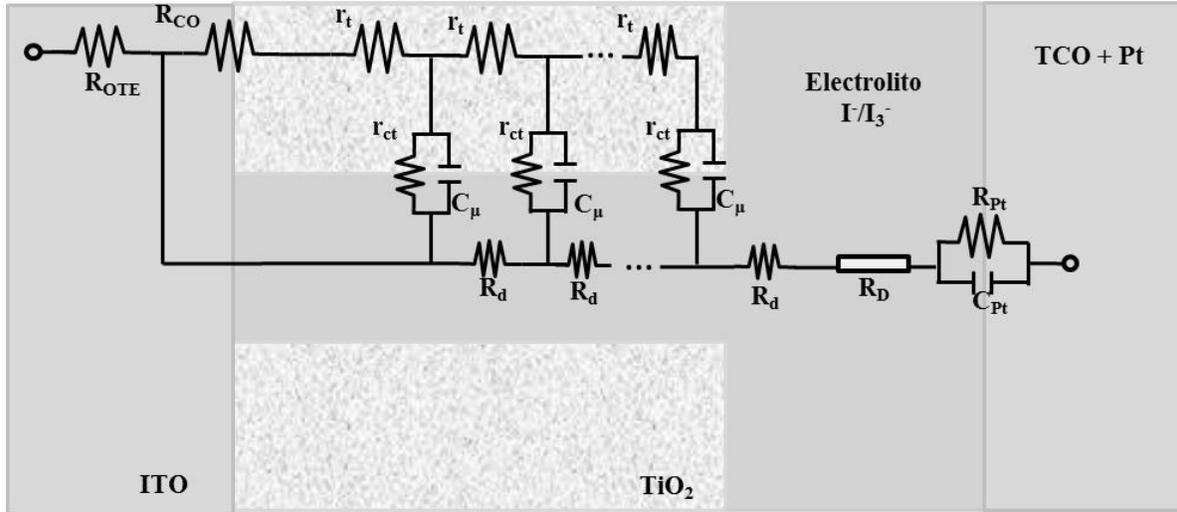


Figura 17. Circuito equivalente de tipo “línea de transmisión” usado para describir los procesos de separación, transferencia y transporte de carga en una DSSC [48].

La suma de todas las resistencias da lugar a la resistencia total de la fotocelda (R_{tot}) se muestra en la ecuación 14:

$$R_{tot} = R_{OTE} + R_{CO} + R_{Pt} + 1/3R_t + R_{ct} + R_D + R_d \quad (\text{Ec. 14})$$

Siendo R_{OTE} la impedancia al paso de electrones a través del vidrio conductor, R_{CO} la resistencia en la unión OTE/TiO₂, R_{ct} ($=r_{ct} \cdot L^{-1}$) la resistencia en la interfase TiO₂/electrolito, R_{Pt} la resistencia en la interfase contraelectrodo(Pt)/electrolito (correspondiente al proceso de reducción del I₃⁻ en el contraelectrodo), R_t ($=r_t \cdot L^{-1}$) la impedancia de difusión de los electrones fotogenerados a través de la película de TiO₂, R_D la impedancia de los iones a través del electrolito que llena a las fotoceldas (correspondiente al proceso de difusión de I₃⁻ del fotoánodo al contraelectrodo y reducción del I₃⁻ en el contraelectrodo) y R_d resistencia a la difusión del electrolito en los poros. Las capacitancia C_{CO} indica los procesos de separación de carga en OTE/TiO₂, C_{Pt} en el contraelectrodo (Pt)/electrolito, C_{μ} ($=c_{\mu} \cdot L^{-1}$) en la interfase TiO₂/electrolito y C_{ss} ($=c_{ss} \cdot L$) es la capacitancia asociada a los estados superficiales (ss, por su nombre en inglés *surface states*) de la película de TiO₂ [48, 49].

De acuerdo con Han y colaboradores [49] las resistencias en serie R_{CO} es un elemento eléctrico inherente al procedimiento empleado para fijar la capa de TiO_2 nanoporoso sobre el OTE, mientras que la R_{OTE} es inversamente proporcional a la conductividad del OTE. R_h ($R_h=R_{CO}+R_{OTE}$, para nuestro caso) podría ser minimizado hasta casi $0.54 \Omega \cdot cm^2$ cuando $R_{OTE} \leq 5 \Omega/cm^2$ en el OTE, sin embargo su transmitancia a la luz visible incidente sería de sólo 78%. Por este motivo es típico usar un OTE con $R_{OTE} \approx 10 \Omega \cdot cm^2$ (TEC 15 marca Hartford, Co. USA) de modo tal que $R_h \approx 1 \Omega \cdot cm^2$ con un 83% de transmitancia a la luz visible. Sin embargo, no hay que olvidar que la eficiencia de la fotocelda seguirá siendo dependiente de la R_{CO} .

Han y colaboradores [50] también demostraron que R_{Pt} en el contraelectrodo podría ser minimizada hasta casi $0.4 \Omega \cdot cm^2$ si el factor de rugosidad (RF, por su nombre en inglés roughness factor) de Pt depositado sobre un OTE fuera incrementado de 1.01 a 1.10 (aproximadamente un 10%).

En el mismo estudio, los investigadores también encontraron que R_D podría ser minimizada hasta casi $0.7 \Omega \cdot cm^2$ si la distancia de separación entre fotoánodo y contraelectrodo fuera menor a $10 \mu m$. No obstante, esto es difícil de lograr en la práctica, ya que la mayoría de los materiales que permiten preparar de forma sencilla un separador tienen un grosor comprendido entre 80 y $200 \mu m$.

Una opción alternativa para lograr el mismo efecto, según la ley de Stokes-Einstein [51] (ecuación 15), consiste en disminuir la viscosidad del disolvente con que se prepare el electrolito. De esta forma, se predice que al disminuir η , el coeficiente de difusión para los iones I_3^- (D) incrementará; provocando con esto un decremento significativo de la resistencia a la difusión R_D con un aumento inmediato de la conductividad electrolítica en las fotoceldas.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu r_{eff}} \quad (Ec. 15)$$

donde:

k_B es la constantes de Boltzmann ($k_B = 1.38064 \times 10^{-23}$ J/K).
 T es la temperatura absoluta del fluido [=]K.
 μ es la viscosidad del disolvente [=]kg/(m·s).
 r_{eff} es el radio efectivo del ion [=]m.

1.7 Factor de idealidad del diodo

Los generadores fotovoltaicos se pueden modelar como una fuente de corriente en paralelo con un diodo, como lo muestra la Figura 18, donde el generador se comportará como un diodo si no hay una fuente emisora de fotones que genere una fotocorriente. En contraste, a medida que la intensidad de la luz incidente incrementa, se generará una corriente eléctrica mayor [52].

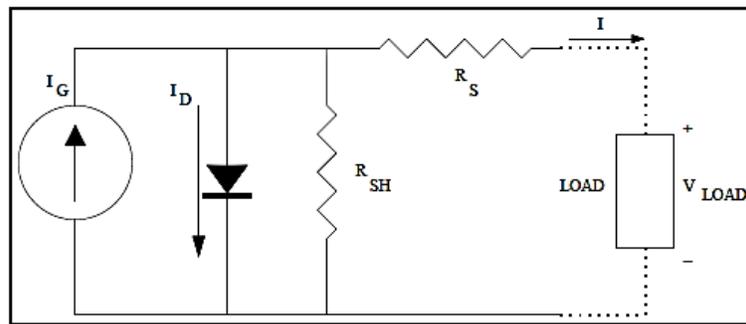


Figura 18. Modelo eléctrico simplificado equivalente de un generador fotovoltaico.

En un generador ideal, la corriente de salida total, i , está dada por:

$$i(t) = i_{ph} - I_s \left(e^{\frac{v(t)+i(t)R_S}{\gamma V_t}} - 1 \right) - \frac{v(t)+i(t) \cdot R_S}{R_{SH}} \quad (\text{Ec. 16})$$

donde i_{ph} es la corriente inducida por radiación luminosa que depende de la irradiancia que incide sobre la superficie del generador fotovoltaico:

$$i_{ph} = I_{ph0} \frac{I_r}{I_{r0}} \quad (\text{Ec. 17})$$

donde:

I_r es la irradiancia sobre el generador fotovoltaico [=] W/m².

I_{ph0} es la corriente generada por la luz incidente para una irradiancia I_0 , [=]A.

I_S es la corriente de saturación del diodo [=]A.

γ es el factor de idealidad del diodo (coeficiente de emisión del diodo).

$v(t)$ es la tensión a través de las terminales del generador fotovoltaico (producido o aplicado) [=]V.

V_T es la tensión térmica de operación del dispositivo semiconductor [=]V.

R_{SH} es la resistencia en paralelo a la salida del generador fotovoltaico [=] Ω .

R_S es la resistencia en serie a la salida del generador fotovoltaico (equivalente a R_{tot} en la DSSC) [=] Ω .

Sin embargo, el modelo del generador fotovoltaico se puede simplificar considerando la resistencia R_{SH} infinita, la resistencia R_S como un corto circuito quedando para el análisis la siguiente ecuación:

$$i = i_{ph} + I_S - I_S e^{v(t)/\gamma V_T} \quad (\text{Ec. 18})$$

El factor de idealidad del diodo es dependiente del proceso de fabricación del diodo y que suele adoptar valores entre 1 para diodos de germanio o de 2 para diodos de silicio; sin embargo, en generadores fotovoltaicos puede tener valores más altos.

La forma de una curva de descarga corriente potencial en iluminación es el resultado del balance entre dos mecanismos opuestos: el proceso de generación de potencia eléctrica mediante la separación de cargas fotoinducidas y los procesos de pérdida (de recombinación de cargas).

La aplicación de un circuito externo implica la acumulación de electrones en el fotoelectrodo, lo que conlleva a un incremento de la corriente en la dirección contraria a la corriente generada con la celda. Con una resistencia externa suficientemente grande, ambas corrientes se cancelan (circuito abierto), mientras que cuando la resistencia externa tiende a cero, la celda alcanza su máxima corriente (corto-circuito).

La celda produce potencia eléctrica siempre que haya un voltaje de polarización mayor de cero, y este comportamiento es descrito, en su forma más simple,

mediante la ecuación del diodo (ecuación 19), por lo que el factor de llenado máximo es una función del factor de idealidad del diodo γ (coeficiente de emisión del diodo), y del potencial a circuito abierto V_{OC} :

$$J = J_{SC} - \frac{e_0 n_0}{\tau_3} \left\{ e^{-\frac{e_0(V+IR_{tot})}{\gamma k_B T}} - 1 \right\} \quad (\text{Ec. 19})$$

$$J_{SC} = \frac{e_0 n_s}{\tau_3} e^{-\frac{e_0(V-V_{OC})}{k_B T}} \quad (\text{Ec. 20})$$

donde:

n_0 es la concentración de los electrones en la banda de conducción del TiO_2 sin iluminación [=]e.

n_s es la concentración superficial de electrones en el fotoánodo iluminado (considerando una cinética de recombinación de primer orden) [=]e.

T es la temperatura absoluta [=]K.

e_0 es la carga fundamental (-1.602×10^{-19} C).

τ_3 es la constante de tiempo de la recombinación de la carga en el tinte ($\tau_3=3\mu\text{s}$).

γ es el coeficiente de emisión del diodo.

V_{OC} es el potencial a circuito abierto [=]V.

V es el potencial de la celda [=]V.

IR_{tot} es la irradiancia total sobre el generador fotovoltaico [=]W/m².

J_{SC} es la densidad de corriente a corto circuito [=]mA/cm².

J es la densidad de corriente de la celda [=]mA/cm².

k_B es la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38064 \times 10^{-23}$ J/K).

Juan A. Anta y sus colaboradores [53] argumentaron que los procesos de transporte y recombinación de cargas pueden variar localmente, y asumen dichos parámetros como α (α el promedio de la distribución energética de los estados superficiales por debajo de la banda de conducción) y β (constante de recombinación).

La densidad total en el fotoánodo puede relacionarse con el cuasi-nivel de Fermi y la densidad total de electrones, mediante una integración de la distribución de los estados superficiales descritos por un modelo de probabilidad de Fermi-Dirac. Suponiendo que la densidad de electrones y el nivel de Fermi están dentro de las estadísticas de Boltzmann, y que el número de electrones no atrapados en los

estados superficiales es muy pequeño en comparación a la densidad total de electrones, se llega a la siguiente relación entre el cuasi nivel de Fermi y la densidad total de electrones:

$$n(x) = N_t e^{-\alpha E_F(x)/k_B T} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$n^0 = N_t e^{-\alpha E_F^0/k_B T} \quad (\text{Ec. 22})$$

$$E_F(x) - E_F^0 = \frac{k_B T}{\alpha} \ln \frac{n(x)}{n^0} \quad (\text{Ec. 23})$$

El fotovoltaje se relaciona con la densidad total acumulada en el semiconductor según la ecuación 24:

$$V = \frac{(E_F(x=0))}{e} = \frac{k_B T}{\alpha e} \ln \left(\frac{n(x=0)}{n^0} \right) \quad (\text{Ec. 24})$$

donde:

$n(x)$ es la densidad total de electrones [=]e/m².

n^0 es la densidad de electrones en la banda de conducción [=]e/m².

$E_F(x)$ corresponde al cuasi nivel de Fermi [=]eV.

E_F^0 corresponde al nivel de Fermi respecto a la banda de conducción [=]eV.

N_T es la densidad total de estados superficiales [=]eq/m².

α es el promedio de la distribución energética de los estados superficiales por debajo de la banda de conducción [=]eV.

T es la temperatura absoluta [=]K.

k_B es la constante de Boltzmann ($k_B = 1.38064 \times 10^{-23}$ J/K).

A partir de la ecuación 24 y sabiendo que la generación de electrones debe ser proporcional a la intensidad de iluminación, podemos asumir que:

$$V_{OC} \alpha \frac{k_B T}{\beta e} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (\text{Ec. 25})$$

El parámetro α puede estimarse mediante mediciones de la capacitancia a diferentes voltajes aplicados por medio de EIS, mientras que β puede obtenerse por medición de las resistencia a la recombinación o en mediciones de V_{OC} en equilibrio contra la intensidad de iluminación I respecto una la intensidad de

iluminación base I_0 (ecuación 25), ya que bajo condiciones de equilibrio los efectos de secuestro y los dependientes de la posición se cancelan entre sí. Esta gráfica debería resultar aproximadamente en una línea recta siempre y cuando se trate de un mecanismo de inyección indirecto.

El factor de idealidad del diodo γ es inversamente proporcional a la recombinación β (donde $\beta=b+\alpha$, siendo b la cinética de transferencia para la cual $b = 1/2$ en un sistema reversible según la teoría de Butler-Volmer). Si $\beta=1$, la velocidad de recombinación es de primer orden con respecto a la densidad de electrones (comportamiento ideal del diodo), se observará una pendiente ideal de 26mV al graficar V_{oc} vs $\ln I/I_0$, además de que el coeficiente de difusión de los electrones transportados a través del TiO_2 y la constante de recombinación (o secuestro de carga fotogenerada en este caso) tendrán la misma dependencia respecto a la densidad de electrones porque dicha recombinación estará limitada por el proceso de difusión de electrones a través del TiO_2 (Figura 19).

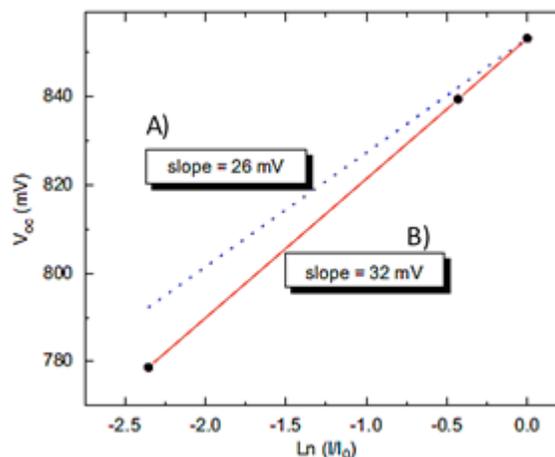


Figura 19. A) Recombinación limitada por difusión ($\beta=1$). B) Proceso de recombinación limitado por transferencia ($\beta>1$) [54].

Si $\beta<1$, la velocidad de recombinación es sub-lineal con respecto a la densidad de electrones en el TiO_2 , se observará una pendiente no ideal mayor de 26mV al

graficar V_{oc} vs $\ln I/I_0$, además de que el coeficiente de difusión de los electrones transportados a través del TiO_2 y la constante de recombinación tendrán diferente dependencia respecto a la densidad de electrones, porque dicha recombinación estará limitada por la cinética de transferencia electrónica de los electrones fotogenerados en el TiO_2 hacia el I_3^- del electrolito (Figura 19).

Hipótesis

La eficiencia en los procesos de separación y transporte de carga en las celdas Grätzel aumentará si se logran disminuir la resistencia a la difusión de iones en el electrolito (R_D). A nivel macroscópico esta situación se observará como un mejoramiento del factor de llenado de dichos dispositivos.

Justificación

Disminuir la resistencia a la difusión de iones en el medio electrolítico de la celda contribuirá a un mejoramiento en el factor de llenado, ya que se obtendrá un proceso de separación de cargas más eficiente, y, por ende, una mayor eficiencia en el proceso general de generación de fotocorriente.

Objetivo general

Incrementar el factor de llenado en celdas Grätzel ensambladas con electrodos de TiO_2 nanoparticulado promoviendo el aumento de la conductividad del electrolito empleando carbonato de propileno (CP) como disolvente y 3-metoxipropionitrilo (MPN) como co-disolvente.

Objetivos Particulares

- A. Realizar mezclas con variación en la composición del electrolito de carbonato de propileno : 3-metoxipropionitrilo para disminuir R_D .
- B. Determinación de los valores de las resistencias internas de la celda mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

C. Efectuar la caracterización fotovoltaica de las celdas DSSC.

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se describirán los procedimientos, equipos, materiales y reactivos empleados para la realización de los objetivos de esta investigación.

2.1 Preparación de la celda Grätzel

Para la preparación de las celdas de Grätzel se utilizaron los siguientes reactivos (Tabla1).

Tabla 1. Sustancias utilizadas para la fabricación de la DSSC.

Nombre	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)
Agua deionizada	H ₂ O	18.01
Dióxido de titanio nanoparticulado P25 Degussa (J. T. Baker)	TiO ₂	79.87
Alcohol isopropílico (J. T. Baker)	C ₃ H ₈ O	60.10
Carbonato de propileno (Sigma-Aldrich)	C ₃ H ₄ O ₃	88.06
Black Dye (Solaronix)	C ₆₉ H ₁₁₆ N ₉ O ₆ RuS ₃	1,364.99
Clorhidrato de mesoporfirina IX (PIX)	C ₃₄ H ₃₈ N ₄ O ₄ · 2HCl	639.61
Ácido deoxicólico (Sigma-Aldrich)	C ₂₄ H ₄₀ O ₄	392.58
Yodo (J.T. Baker)	I ₂	126.90
Yoduro de litio (Sigma-Aldrich)	LiI	133.84
Ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Sigma-Aldrich)	H ₂ PtCl ₆ · 6H ₂ O	517.90

2.1.1 Fotoelectrodo

Vidrio conductor ITO

Para la fabricación de celdas se usó un vidrio ITO (Indium-doped Tin Oxide) marca Hartford, especificación TEC15; dopado con una capa de óxido de indio y óxido de estaño (90% In_2O_3 y 10% de SnO_2 m/m), la cual funciona como un conductor eléctrico transparente. Se disponía de vidrios ITO de 2.5 x 2.5 cm de dimensiones.

Los vidrios fueron cortados con un cortador de vidrio, marcando la línea de corte en la cara no conductora (diferenciada de la cara conductora con un multímetro) para evitar remover el dopaje.

Una vez marcada la línea de corte a aproximadamente 7 mm, se agregó un poco de agua destilada para remover los residuos y ayudar a la fractura del vidrio y se cubrió con un paño para aplicar fuerza a ambos lados para terminar el corte con las dimensiones deseadas.

Preparación del vidrio conductor ITO

Los vidrios base ITO ya cortados fueron sumergidos en solución jabonosa y sonicados en ésta durante 5 minutos, posteriormente se enjuagaron con agua deionizada y sonicados en metanol por 5 minutos.

Se depositaron con pinzas en una caja Petri tapada para evitar partículas de polvo y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Suspensión de TiO₂

Se pesaron en la balanza analítica Ohaus modelo Explorer 1.25g de TiO₂ nanoparticulado (21nm diámetro), se le agregaron 1.25mL de alcohol isopropílico y a continuación se aforó en 25mL de agua desionizada.

Se trasladó a un recipiente de plástico con tapa y se le agregó un agitador magnético antes de cerrar el recipiente y sellarlo con Parafilm™.

Se agitó 5 minutos, para luego sonificarlo otros 5 minutos en un sonicador Cole Parmer 8890, repitiendo este proceso 3 veces (con un total de 30min) para asegurar la dispersión adecuada de la suspensión.

Electroforesis

Se coloca el vidrio ITO previamente lavado en un extremo de una celda con paredes de acrílico manufacturada ex profeso. Al otro extremo de la celda se coloca una placa de titanio y se agrega la suspensión de TiO₂ hasta cubrir aproximadamente 1cm de la celda.

Se conectan el ITO y la placa de titanio (ánodo) a los polos positivo y negativo de una fuente de poder (Marca Digital, modelo DRP-505), respectivamente, y se aplican 4.9V por un tiempo de 40 segundos [55]. La suspensión restante de TiO₂ se mantiene en agitación, para la electroforesis de cada nuevo depósito se regresa la suspensión sedimentada al recipiente en agitación para obtener de nuevo la mezcla homogénea, entonces se hace un vaciado de esa suspensión homogénea para el siguiente proceso de electroforesis y así sucesivamente.

Se dejan secar los electrodos en una caja Petri a temperatura ambiente, y una vez secos, se sinterizan las placas a 450°C por 30 minutos en la mufla Thermolyne modelo Furnace 1500.

2.1.2 Sensibilización del fotoánodo

Se secaron las placas con acetonitrilo a 120°C por una hora y se esperó a que la mufla se enfriara a 60°C, posteriormente dichos electrodos se sumergen aún calientes en una solución EtOH conteniendo:

- a) 0.2 mM del tinte comercial Black Dye + 20 mM ácido deoxicólico (ADC)
- b) 1.5 mM de mesoporfirina IX + 20 mM ADC

Ambos se taparon con Parafilm™ y se dejaron sumergidos durante 20h. Al concluir el tiempo de inmersión, inmediatamente se procede con el ensamble de la celda para su medición [56].

Cabe mencionar que el ADC se emplea para minimizar el efecto de R_{ct} y R_t durante la operación de las DSSC, ya que actúa como coadsorbato para disminuir la fuga de carga a través de la interfase de TiO_2 |electrolito.

2.1.3 Electrolito

Como ya se había mencionado, el electrolito utilizado consta de un par redox para realizar correctamente el intercambio de electrones en la celda, se tomó al I_2 y LiI , los cuales formarán el par I^-/I_3^- en solución con carbonato de propileno.

Las concentraciones del I_2 y del LiI fueron de 0.015M y 0.3M respectivamente [57]. Para preparar 5mL de electrolito los cálculos fueron los siguientes:

$$I_2 \rightarrow (0.005L)(0.015mol/L)(126.9g/mol) = 0.0095g$$

$$LiI \rightarrow (0.005L)(0.3mol/L)(133.84g/mol) = 0.2007g$$

Se pesaron dichas cantidades de I_2 y LiI y agregaron junto con una pequeña cantidad de carbonato de propileno en un matraz de 5mL, el cual se tapó y sonicó para que facilitar la mezcla y se terminó de aforar a 5mL con carbonato de propileno.

Mezclas binarias en el disolvente (disminución de R_D)

Para el estudio de la disminución de R_D , el par triioduro-ioduro se adicionará en mezclas binarias de carbonato de propileno (PC) y 3-metoxipropionitrilo (MPN) como codisolvente, cuyas propiedades se muestran en la Tabla 2. Las relaciones de PC:MPN propuestas son: 1:0, 0.75:0.25, 0.5:0.5, 0.25:0.75 y 0:1 v/v. De esta manera, se espera que los valores de R_D para las celdas Grätzel respectivas cambien en función de las relaciones establecidas para ambos disolventes. En este contexto, los valores de los parámetros eléctricos que caracterizan el funcionamiento fotoelectroquímico de las DSSC (Figura 17) serán deconvolucionados a partir de los espectros de impedancia fotoelectroquímica (PEIS, por su nombre en inglés Photo-Electrochemical Impedance Spectroscopy) experimentales mediante ajuste computacional empleando el programa Zview v. 2.07.

Tabla 2. Propiedades físicas del PC y MPN [58].

Disolvente	Punto de ebullición [°C]	Presión de vapor @ 20°C [hPa]	Densidad @ 25°C [g/cm ³]	Viscosidad @ 20°C [mPa s]	Constante dieléctrica @ 25°C
PC	241-242	0.04	1.1995	2.8	64.9
MPN	164-165	2.29	0.94	1.2	40

2.1.4 Platinizado de contraelectrodos

Se prepara una solución de ácido hexacloroplatínico hexahidratado a 10mM en isopropanol. Los cálculos para 5mL de solución fueron los siguientes:

$$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow (0.005\text{mL})(0.01\text{mol/L})(517.9\text{g/mol}) = 0.0259\text{g} = 25.9\text{mg}$$

Se pesan en la balanza analítica 25.9mg de ácido hexacloroplatínico hexahidratado y se afora a 5mL con isopropanol.

Se preparó el vidrio conductor de la misma manera descrita anteriormente para el fotoelectrodo y a continuación se recubrió y distribuyó la superficie de ITO con la solución del ácido hexacloroplatínico anterior, con aproximadamente 8 μ L por cada cm² de área del ITO. Se espera a que se evapore el solvente y se introduce en la mufla a 380°C durante 30min.

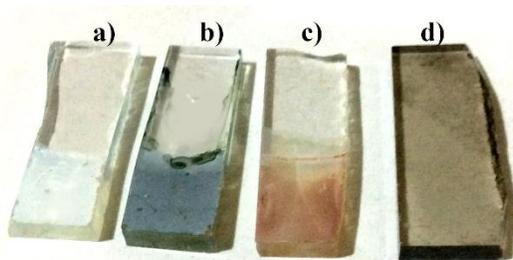


Figura 20. a) Fotoelectrodo de TiO₂ b) Fotoelectrodo de TiO₂|Black Dye c) Fotoelectrodo TiO₂|PIX d) Contraelectrodo de PtO_x.

2.2 Caracterización fotoelectroquímica de las DSSC

2.2.1 Ensamble de la celda y preparación del circuito de medición [57, 58]

Se cortó un trozo de acetato para proyección de espesor de 160 μ m (espesor medido con un perfilómetro Dektak 6M), de aproximadamente 1cm de ancho, al cual se le hizo una perforación de 0.28cm².

En seguida se hace un arreglo sándwich colocando el acetato sobre el contraelectrodo con el lado conductor hacia arriba, se inunda el hueco practicado en el trozo de acetato con el electrolito y se coloca el fotoelectrodo encima con el lado conductor hacia abajo, y finalmente se sujeta la celda con dos pinzas.

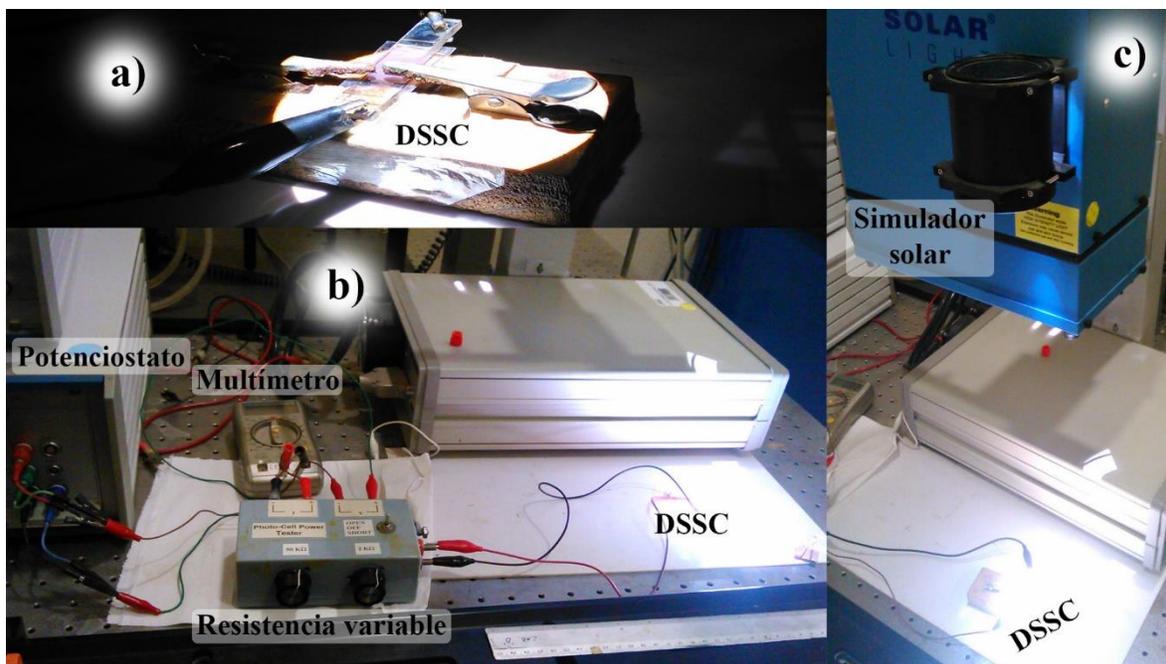


Figura 21. a) Celda solar ensamblada, b) Circuito para la medición de curva de descarga e impedancia y c) Simulador solar.

Para la obtención de los datos que darán lugar a la curva de descarga se construyó el circuito de medición que se muestra en la Figura 21.

Se conectó la DSSC (el ánodo es el fotoelectrodo y el cátodo es el contraelectrodo] a una resistencia variable de 52k Ω . En este caso, la caja donde se encuentra la resistencia variable ya tiene un circuito en su interior que permite conectar de fácil manera el equipo, además que permite cambiar el circuito a abierto, cerrado o en corto. Así pues, se conecta el potenciostato IM6 BAS-Zahner en modalidad de voltímetro (impedancia de entrada 1T Ω) y un multímetro para medir la corriente de dicho circuito.

Se utilizó un Simulador Solar AM1.5 165-300-002 SOLAR LIGHT con una potencia de 300mW/cm² a una distancia de 42mm con respecto a un Solarímetro Daystar modelo DS-05; repitiendo las mediciones con 4 filtros (20, 40, 60 y 80% de atenuación) para controlar la cantidad de luz que recibe la celda.

2.2.2 Curva de descarga

Para obtener los valores de voltaje y corriente para la curva I-V, se situó la resistencia en su valor máximo. Se encendió el simulador solar a condiciones estándar y se cambió a modalidad de circuito abierto, lo que permitió tomar el valor del voltaje máximo cuando no hay corriente en el sistema. A continuación se cambió el sistema a cortocircuito, registrando el valor emitido de la corriente registrado en el multímetro y el valor del voltaje simultáneamente generado en el potencióstato. Inmediatamente después se desplazó gradualmente la resistencia desde su valor máximo hasta cero registrando los valores de voltaje de celda en intervalos de 5 o 10uA de corriente demandada (éste es el efecto de descarga de la fotocelda).

Dichos datos se grafican para obtener la curva de descarga y la densidad de corriente eléctrica, punto de máxima potencia, eficiencia de conversión de energía y el factor de llenado.

Se repitieron las mediciones adicionando 4 filtros diferentes al simulador solar para variar la potencia de irradiancia a 80%, 60%, 40% y 20% de la medición inicial.

Esto se hizo tanto para las celdas sensibilizadas con PIX como con Black Dye.

2.2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva que permite interpretar el comportamiento de las interfases electrolito/electrodo, y mediante el ajuste de los datos obtenidos a modelos de circuitos equivalentes es posible la obtención de parámetros eléctricos correspondientes al sistema electroquímico.

Para poder aplicar esta técnica, es necesario que el sistema se encuentre en estado estacionario, ya consiste en la respuesta del sistema cuando se aplica una

señal de una corriente alterna aplicada a un electrodo, y si el sistema no se encuentra en estado estacionario, las interacciones entre los componentes del sistema afectarían esta respuesta. Cuando a las DSSC se les impone una resistencia externa lo suficientemente grande para evitar que las cargas fotogeneradas fluyan a través del circuito (circuito abierto), las celdas son capaces de mantener un equilibrio, y así, es posible la aplicación de esta técnica para determinar la variación de los parámetros del circuito equivalente (Figura 17).

La técnica consiste en aplicar un potencial sinusoidal conformado por el potencial en el que el sistema se encuentre en equilibrio y una amplitud muy pequeña, generalmente de 10mV en un intervalo de frecuencias que se imponen según los tiempos de los procesos que se deseen estudiar.

Para esta técnica, se usó el circuito mostrado en la Figura 21 pero desconectando la resistencia variable y el multímetro para conectar directamente la celda al potencióstato IM6 BAS-Zahner. Se ilumina la celda y se espera a que llegue a un potencial estable, para luego aplicar éste con una amplitud de 10mV, desde una frecuencia de 100kHz hasta 50mHz.

3. RESULTADOS

Se mostrarán los resultados en el orden explicado en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados

Actividad	Black Dye	PIX
Variación de la composición del electrolito de PC:MPN	✓	✓
Estimación del factor de idealidad del diodo	✓	
Estimación de las resistencias internas de la celda mediante Espectroscopía de Impedancia.	✓	
Caracterización de la celda a diferentes potencias de iluminación.	✓	

3.1 Variación de la composición del electrolito de PC:MPN

En este apartado se muestran los resultados de la variación del solvente del electrolito. Buscando la disminución de R_D , se elaboró el electrolito a 0.3M LiI + 0.015 I₂ variando la relación de carbonato de PC con MPN (1:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:1 v/v).

3.1.1 Curvas de descarga

Se presentan a continuación las curvas de descarga tomadas a condiciones estándar (AM 1.5) así como los parámetros más significativos de las DSSC.

Se utilizó un Simulador Solar AM1.5 165-300-002 SOLAR LIGHT con una potencia de 100mW/cm² a una distancia de 42mm con respecto a un Solarímetro Daystar modelo DS-05; repitiendo las mediciones con 4 filtros para controlar la cantidad de luz que recibe la celda. Las curvas de descarga obtenidas para cada proporción, al máximo de luz incidente fueron las siguientes:

Black Dye

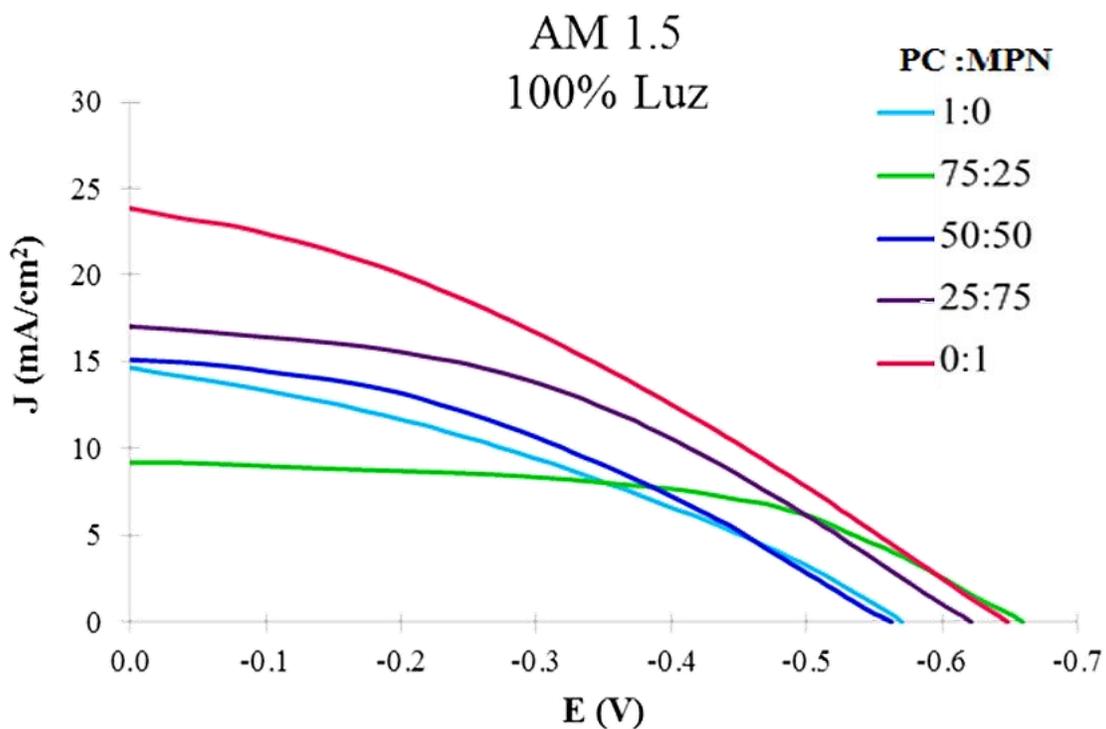


Figura 22. Curva de descarga para las DSSC sensibilizadas con Black Dye AM=1.5 G.

Tabla 4. Datos de las curvas de descarga correspondientes a la Figura 22.

100mW/cm²					
PC:MPN	1:0	75:25	50:50	25:75	0:1
J_{sc} (mA/cm²)	2.85	3.20	3.21	4.33	5.14
V_{oc} (V)	0.57	0.66	0.56	0.62	0.65
η (%)	3.75	4.21	4.23	5.70	5.70
Ff	0.34	0.53	0.43	0.41	0.41

PIX

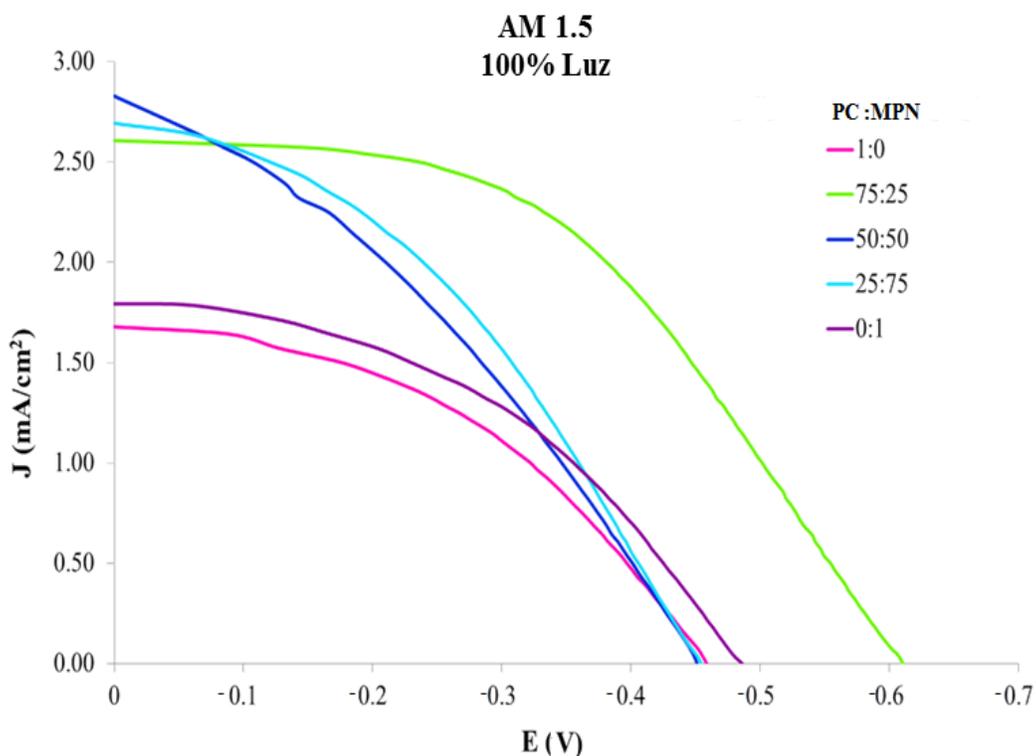


Figura 23. Curva de descarga para las DSSC sensibilizadas con PIX, AM=1.5 .

Tabla 5. Datos de las curvas de descarga correspondientes a la Figura 23.

100mW/cm ²					
PC:MPN	1:0	75:25	50:50	25:75	0:1
J _{SC} (mA/cm ²)	1.68	2.61	2.83	2.69	1.79
V _{OC} (V)	0.34	0.76	0.44	0.49	0.38
η (%)	0.44	1.01	0.57	0.64	0.51
Ff	0.43	0.48	0.34	0.40	0.44

Debido a que el factor de llenado *ff* describe el aprovechamiento máximo de la luz en el punto donde la celda alcanza su máxima potencia; este trabajo está enfocado en la mejora del *ff*, ya que con esto se optimiza el desempeño de la celda.

Con ambos sensibilizadores se observa un ff mayor en la fracción molar de $X_{MPN}=0.24$ (en verde en las Figuras 22 y 23), aunque en el caso del Black Dye la eficiencia de conversión global η no siempre tiene el máximo en esta proporción (Tablas 4 y 5), se eligió el mejor solvente para el electrolito con base en los resultados obtenidos del ff .

3.1.2 Determinación del recubrimiento en el TiO_2 de clorhidrato de mesoporfirina IX (Γ_{PIX})

Como se mencionó anteriormente, el recubrimiento en el TiO_2 por parte del N749 Black Dye sensibilizado por el método reportado por nuestro grupo de trabajo tiene un valor $\Gamma_{N749}=6.13 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ [35].

Para obtener este valor para la celda sensibilizada con clorhidrato de mesoporfirina IX, se hace uso de la ley de Faraday:

$$\Gamma_{PIX} = \frac{Q_{PIX}}{nFA} \quad (\text{Ec. 26})$$

donde:

Γ_{PIX} es el recubrimiento de clorhidrato de mesoporfirina IX en el TiO_2 [=] mol/cm^2 .

Q_{PIX} es la carga eléctrica total que pasó por la solución [=] C .

n es el número de electrones por mol transferidos en la reacción [=] electrón/mol .

F es la constante de Faraday [=] 96500 C/mol .

A es el área del electrodo [=] cm^2 .

Para la obtención de estos datos se realizó una voltamperometría cíclica con un electrolito de dimetilsulfóxido (DMSO) + hexafluorofosfato de tetrabutil-amonio (Bu_4NPF_6) 0.1M a 25°C , usando el electrodo $TiO_2|PIX$ como electrodo de trabajo, un alambre de plata como referencia (aunque después se referencia con el par $Fc^+|Fc$, ya que el PIX se trata de un compuesto orgánico) y un alambre de platino como contraelectrodo. Esto se realizó en un potenciostato-galvanostato IMG BAS-

Zahner a una velocidad de barrido de 25mV/s, cuyo diagrama se observa en la Figura 24.

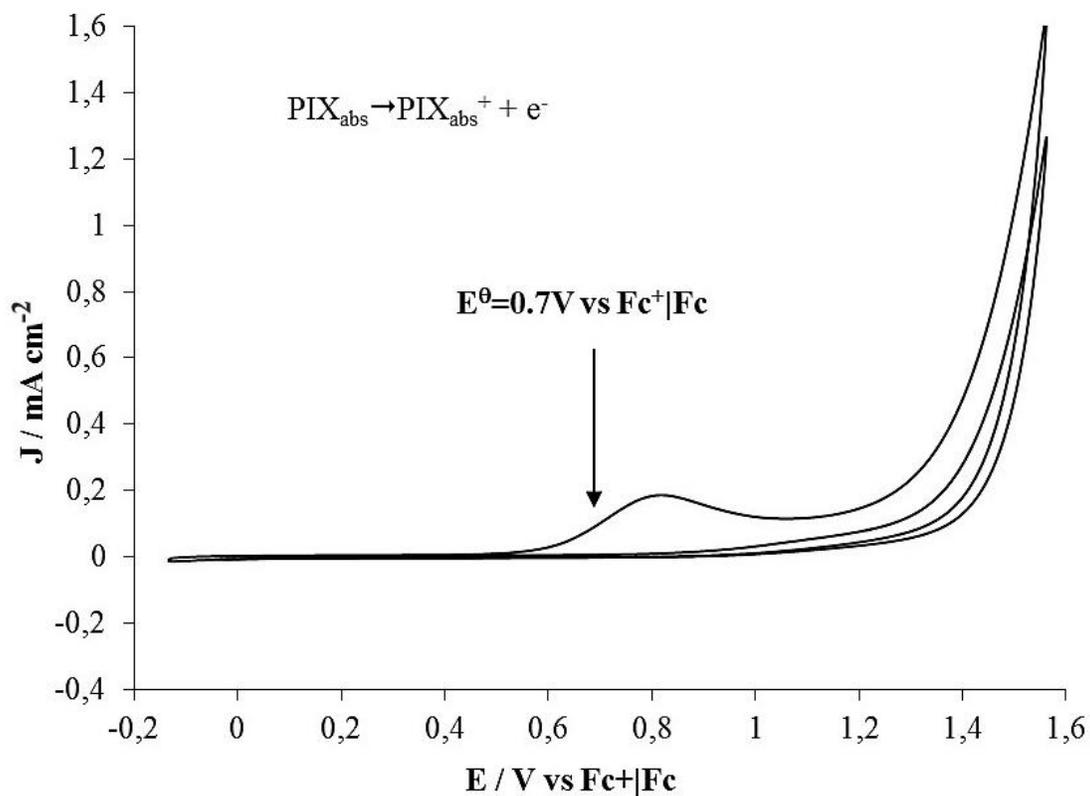


Figura 24. Voltamperometría cíclica de oxidación de PIX, electrolito de dimetilsulfóxido (DMSO) + hexafluorofosfato de tetrabutil-amonio (Bu_4NPF_6) 0.1M a 25°C a $v=25\text{mV/s}$.

Con estos datos, se calculó el recubrimiento de PIX en el TiO_2 con un valor de $\Gamma_{\text{PIX}}=3.3 \times 10^{-11} \text{mol/cm}^2$, prácticamente la mitad de moléculas de tinte cuando se sensibiliza con el N749.

3.2 Determinación del factor de calidad del diodo

A partir de este punto se cambiarán las relaciones del electrolito v/v a fracciones molares usando la densidad del PC como del MPN (tabla 2). Las fracciones resultantes se observan en la tabla 6. A partir de ahora se referirá del electrolito con la fracción molar del 3-metoxipropionitrilo.

Tabla 6. Cálculo de fracciones molar del electrolito.

$V_{PC}(mL)$	$V_{MPN}(mL)$	$V_T(mL)$	$N_{PC}(mol)$	$N_{MPN}(mol)$	X_{MPN}	X_{PC}
100	0	100	11.614	0	0	1.00
75	25	100	0.871	0.2752	0.24	0.75
50	50	100	0.581	0.5505	0.48	0.51
25	75	100	0.290	0.8258	0.73	0.26
0	100	100	0	11.010	1.00	0

Katoh y sus colaboradores [59] elaboraron un estudio sobre la eficiencia de inyección Φ_{inj} del N749 en varios solventes, siendo el mecanismo de inyección del N749 al TiO_2 de tipo indirecto, se aprecia que las eficiencias de inyección resultan en el mismo orden con el uso de varios solventes, concretamente $\Phi_{inj}=0.6$ para el MPN y $\Phi_{inj}=0.5$ para el PC; por lo que se intuye que no habría demasiada variación con el uso de diferentes proporciones de dichos solventes en el electrolito.

Sin embargo, en el caso del PIX, al no encontrar en la literatura un estudio similar para la eficiencia de inyección, no es posible asegurar que los resultados obtenidos a diferentes proporciones de los solventes sean comparables entre sí, por lo que los siguientes resultados referirán únicamente a las pruebas realizadas con el tinte N749.

De la ecuación 27 podemos calcular el parámetro α con las pendientes de la recta de forma que

$$m = \frac{\alpha}{k_B T} \quad (\text{Ec. 27})$$

y aproximando $b=0.5$, se puede estimar un valor de β , para determinar el valor del factor de diodo γ . Los resultados se muestran en la tabla 7.

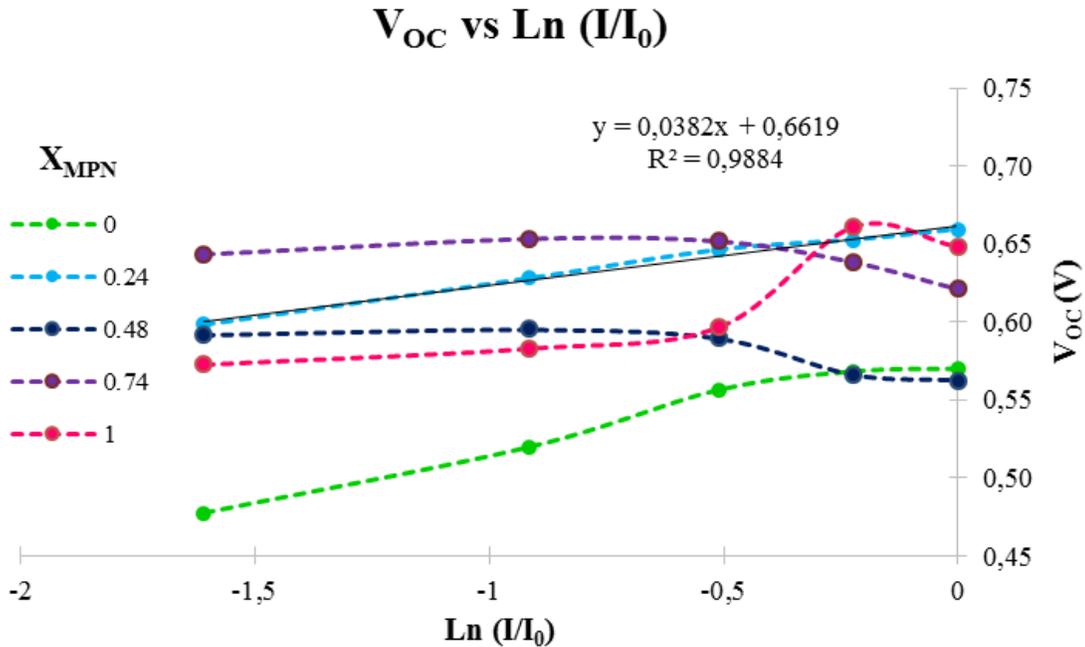


Figura 25. V_{OC} vs $\ln I/I_0$ de una DSSC sensibilizada con Black Dye, con diferentes concentraciones del disolvente en el electrolito.

Los resultados compilados en la Figura 25 indican que el mecanismo de inyección del N749 al TiO_2 es indirecto sólo cuando $X_{MPN} = 0.24$, en virtud de que sólo esta curva tiene comportamiento lineal, demostrando que bajo esta condición la presencia del MPN no modifica sustancialmente el mecanismo de inyección del N749 al TiO_2 .

Tabla 7. Parámetros del factor de diodo.

X_{MPN}	m (mV)	α	B	γ
0.24	38.2	0.0010	0.5010	1.9961

Como se obtiene una pendiente mayor a 26mV en el caso de las celdas que contienen $X_{MPN}=0.24$, los valores de β son inferiores a la unidad, indicando de esta forma que el proceso de separación de carga completa (factor de llenado) en celdas solares sensibilizadas con N749 están fuertemente limitados por la cinética de transferencia electrónica asociada a la reacción de secuestro de electrones fotogenerados $TiO_2(2e^-_{bc}) + I_3^- \rightarrow TiO_2 + 3I^-$.

Con base a los resultados analizados hasta este momento podemos estipular que el mecanismo de inyección en celdas solares sensibilizadas con N749 está asociado directamente a los mejores factores de llenado ff . Esta condición se observa cuando X_{MPN} es menor al 0.24.

Bajo dicha condición de inyección de electrones fotogenerados, se puede observar que la separación de carga está controlada por la reacción de secuestro de electrones en el electrolito de la celda.

En este contexto, es de gran importancia conocer cuál es la relación que guardan entre si los diversos parámetros eléctricos de las DSSC que conducen al diseño de una celda que opere mediante inyección indirecta y con el mejor ff .

3.3 Determinación de las resistencias internas de la celda mediante Espectroscopia de Impedancia.

Se realizó un ajuste matemático de los datos obtenidos de los espectros de impedancia mediante el programa de Zview Impedance Software versión 2.70, para la determinación de los parámetros del circuito equivalente de Bisquert mostrado en la Figura 17.

Se muestran además los diagramas de Nyquist y Bode originales y ajustados para los diferentes electrolitos (Figuras 25-29).

Tabla 8. Valores de las resistencias para diferentes proporciones de PC en el electrolito.

X_{MPN}	$R_h (\Omega)$	$R_{Pt} (\Omega)$	$R_D (\Omega)$	$R_{tr} (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$R_d (\Omega)$
0	59.05 ± 0.31	98.8 ± 8.27	146 ± 5.42	109.7 ± 4.48	55.04 ± 1.27	1.531 ± 0.14
0.24	67.28 ± 0.19	199.8 ± 5.20	13.86 ± 0.21	211.9 ± 5.34	195.8 ± 6.03	48.74 ± 4.79
0.48	76.55 ± 0.36	155.9 ± 6.20	36.67 ± 0.69	102.1 ± 4.92	80.71 ± 6.76	96.85 ± 9.78
0.74	74.63 ± 0.76	182.5 ± 5.60	12.12 ± 1.26	45.82 ± 1.98	143.8 ± 5.56	89.43 ± 6.03
1	125.2 ± 0.03	123.3 ± 0.15	39.8 ± 0.12	74.17 ± 0.30	61.15 ± 3.77	96.68 ± 0.61

$$X_{MPN}=0$$

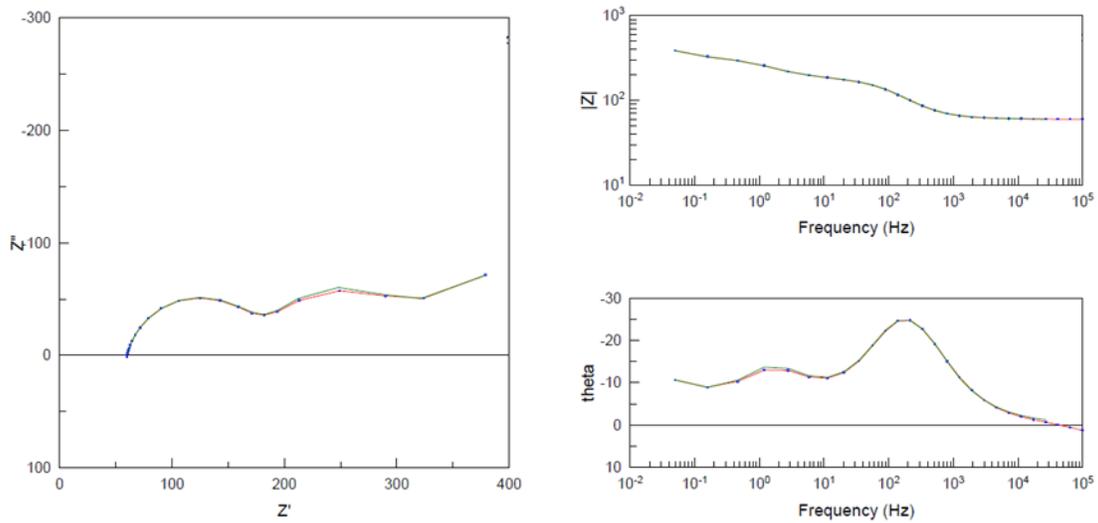


Figura 256. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0$.

$$X_{MPN}=0.24$$

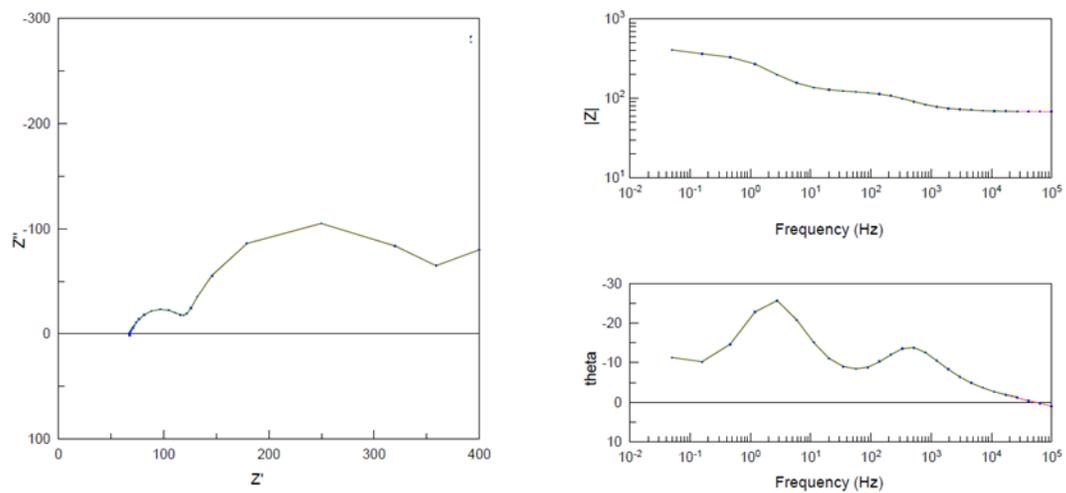


Figura 267. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0.24$.

$$X_{MPN}=0.48$$

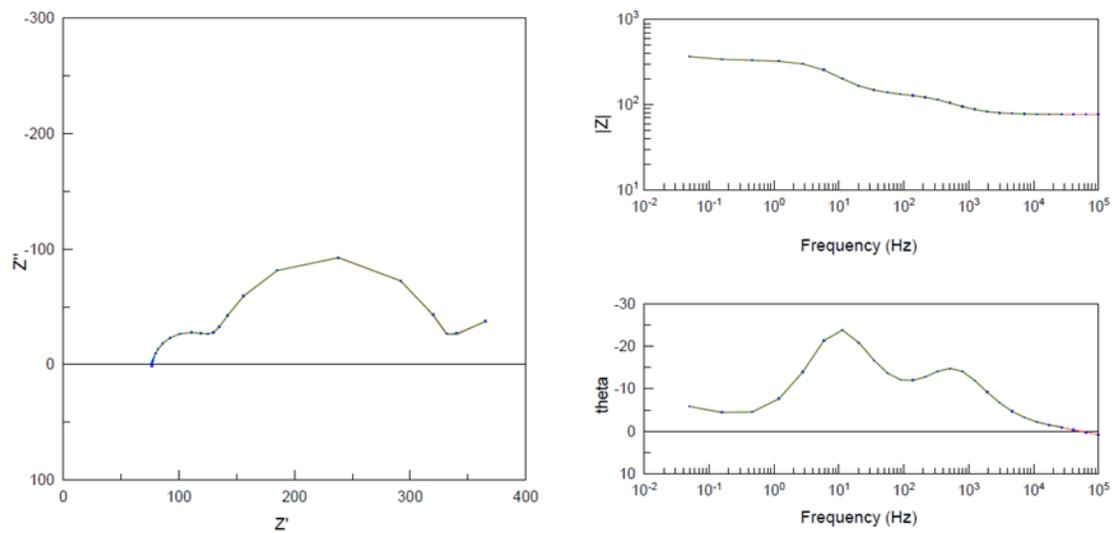


Figura 278. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0.48$.

$$X_{MPN}=0.74$$

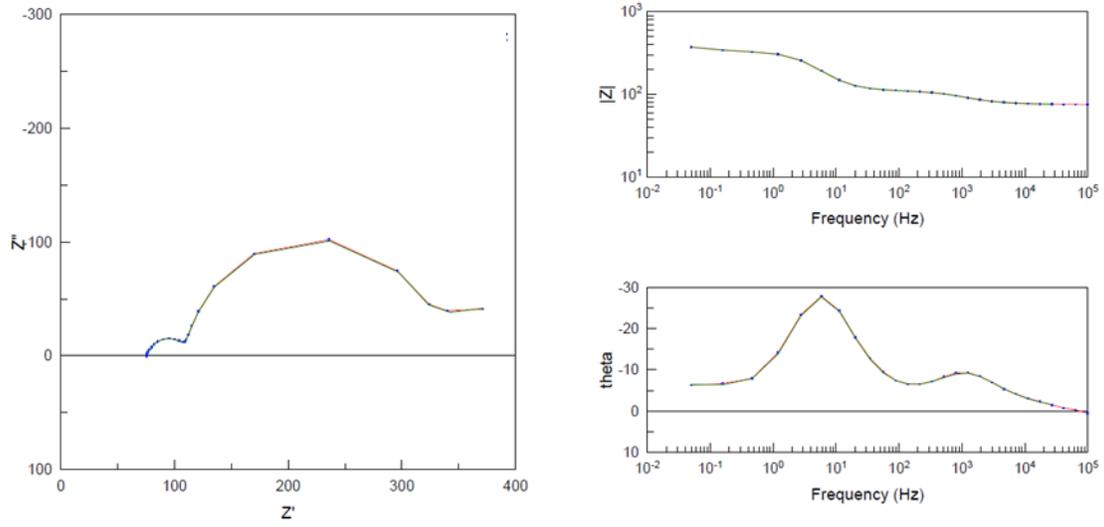


Figura 289. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=0.74$.

$$X_{MPN}=1$$

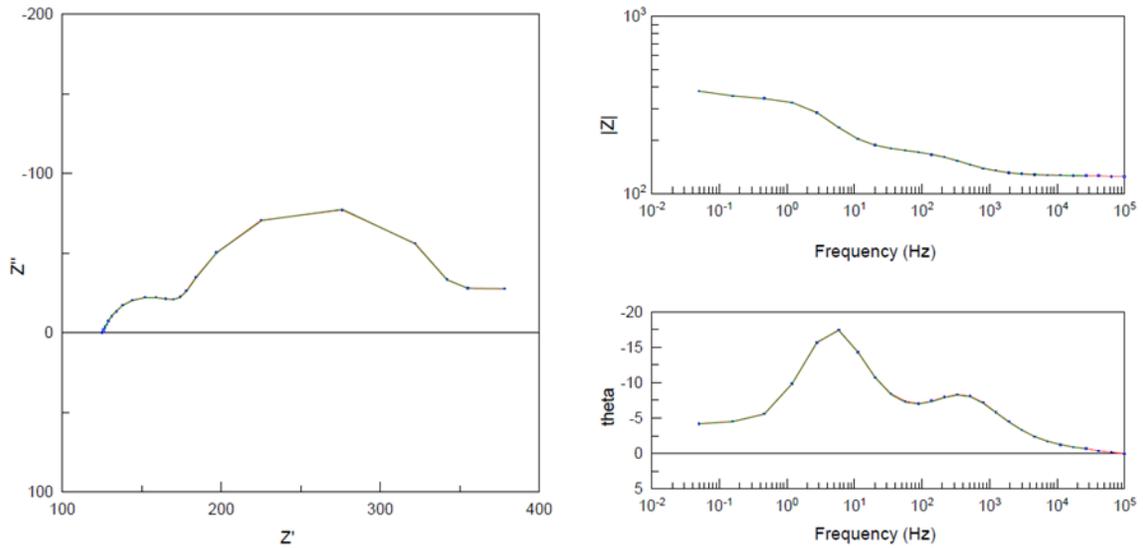


Figura 30. Diagramas de Nyquist y Bode para el ajuste de la celda con electrolito a $X_{MPN}=1$.

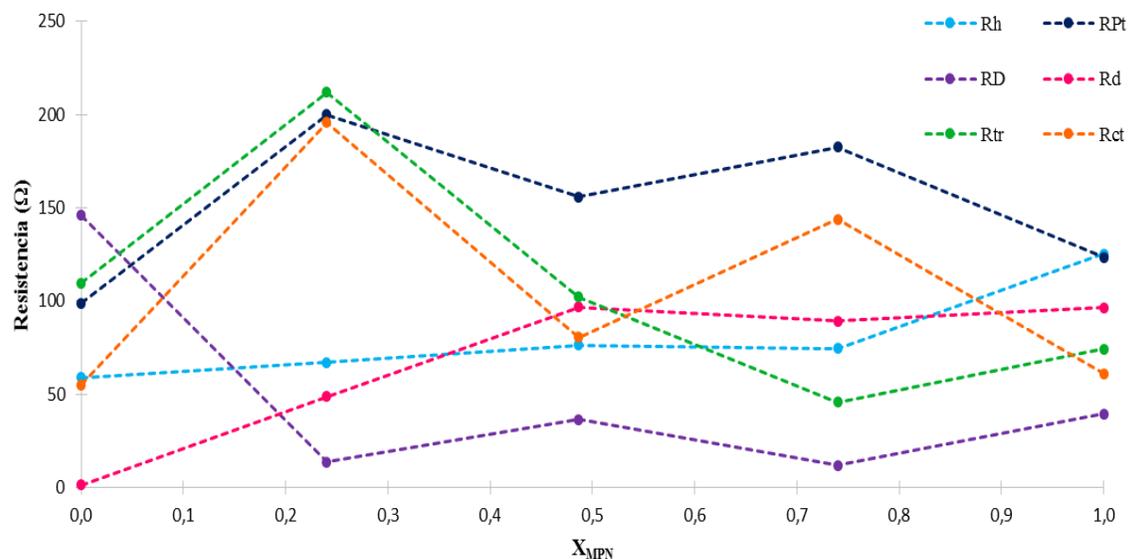


Figura 291. Valores de resistencia dentro de la DSSC para las diferentes proporciones de PC en el electrolito (Black Dye).

Tabla 9. Compilación de resistencias obtenidas por ajuste de los espectros de EIS.

R_h	($R_{OTE}+R_{CO}$)
R_{Pt}	Resistencia en el contraelectrodo de platino
R_D	Resistencia a la difusión en el bulto del electrolito
R_d	Resistencia a la difusión en el poro
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga del secuestro
R_{tr}	Resistencia a la transferencia de carga

Una inspección detallada de la Figura 31 revela que el factor de llenado de la DSSC preparada con black dye y electrolito base CP:MPN ($X_{MPN}=0.24$) alcanza el mejor valor cuando el conjunto de resistencias eléctricas asociadas al bulto del electrolito (R_D) y al electrolito en poros (R_d) son mucho menores al conjunto de resistencias asociadas con el secuestro de electrones fotogenerados (R_{ct}), la reducción de iones triioduro en el cátodo (R_{Pt}) y el transporte de electrones fotogenerados a través del TiO_2 (R_{tr}), pero manteniendo simultáneamente la desigualdad.

Estos interesantes resultados revelan que la eficiencia de separación de carga en una DSSC completa (o sea, el factor de llenado) tiende a incrementar cuando el

transporte de los huecos (iones triioduro) a través del electrolito y hacia el cátodo de Pt es cinéticamente más favorable que la transferencia de electrones desde el colector de corriente (ITO/TiO₂, donde la separación de carga interfacial está controlada por el secuestro de carga si $m > 26\text{mV}$ en Ec.27) hasta el cátodo de Pt donde ocurre la reducción de huecos.

Por este motivo y a diferencia de las DSSCs donde el proceso de separación de carga en el colector de corriente ITO/TiO₂ está controlado por difusión ($m = 26\text{mV}$ en Ec.27), no podemos esperar que el factor de llenado incremente a medida que la resistencia total en serie de las fotoceldas disminuya (ver comparativa en Tabla 10).

Tabla 10. Valores de resistencia total interna y factor de llenado a los diferentes electrolitos.

X_{MPN}	Resistencia total (Ω)	$ff @ 100\text{mW/cm}^2$
0	396.98	0.34
0.24	596.11	0.53
0.48	480.71	0.38
0.74	517.76	0.41
1	470.70	0.41

La Figura 32 muestra los diagramas de Nyquist con los que se realizaron las simulaciones, es posible apreciar en éstos los cambios correspondientes a la resistencia R_h (donde comienza el primer bucle y la resistencia R_{Pt} (donde comienza en segundo bucle). Se observa en especial el aumento de R_h correspondiente al electrolito con 0:1 PC:MPN con respecto a los demás sistemas, donde se puede apreciar que la disminución de la viscosidad en el electrolito no afecta únicamente a éste, sino a toda la celda en sí, siendo R_h una resistencia propia del fotoelectrodo, al ser conformada por la resistencia propia del ITO y el método de deposición del TiO₂ en éste.

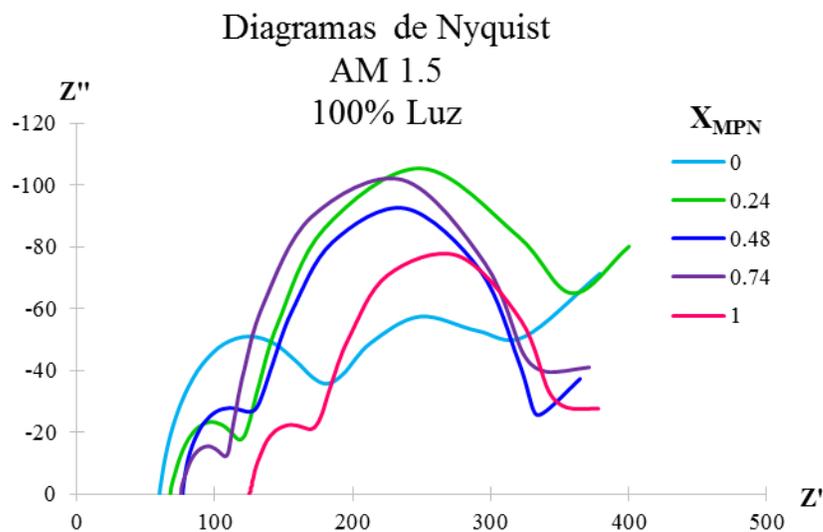


Figura 302. Diagramas de Nyquist para las celdas con diferentes electrolitos.

3.4 Caracterización de la celda a diferentes potencias de iluminación.

Se evaluó la influencia de la intensidad de luz incidente sobre el comportamiento de las DSSC mediante la colocación de filtros en el Simulador Solar, para que así la celda sólo recibiera un porcentaje de la potencia total del Simulador Solar, esto se hizo únicamente con las celdas sensibilizadas con N79 Black Dye.

Los parámetros de respuesta fotovoltaica fueron compilados en la Tabla 11, mientras que en las Figuras 31 y 32 se muestran comparativas de las tendencias en los cambios del ff con respecto a la intensidad luminosa que se aplicó a las DSSCs, en términos de la X_{MPN} o del grado de rectificación en las curvas de descarga, respectivamente.

Tabla 11. Factores de eficiencia de las DSSC variando la proporción de XMPN y la potencia de iluminación incidente (Black Dye).

20mW/cm²					
X_{MPN}	0	0.24	0.48	0.74	1
P_{max} (mW/cm²)	1.35	2.33	1.80	2.10	2.17
η (%)	8.87	15.36	11.87	13.78	13.78
ff	0.34	0.42	0.43	0.48	0.48

40mW/cm²					
X_{MPN}	0	0.24	0.48	0.74	1
P_{max} (mW/cm²)	1.77	2.70	2.12	2.87	3.15
η (%)	5.84	8.87	6.96	9.43	9.43
ff	0.35	0.48	0.37	0.45	0.45

60mW/cm²					
X_{MPN}	0	0.24	0.48	0.74	1
P_{max} (mW/cm²)	2.31	2.81	2.71	3.78	2.58
η (%)	5.07	6.16	5.95	8.29	8.29
ff	0.35	0.50	0.34	0.44	0.44

80mW/cm²					
X_{MPN}	0	0.24	0.48	0.74	1
P_{max} (mW/cm²)	2.81	2.97	2.82	4.19	4.00
η (%)	4.62	4.88	4.64	6.89	6.89
ff	0.36	0.51	0.37	0.43	0.43

100mW/cm²					
X_{MPN}	0	0.24	0.48	0.74	1
P_{max} (mW/cm²)	2.85	3.20	3.21	4.33	5.14
η (%)	3.75	4.21	4.23	5.70	5.70
ff	0.34	0.53	0.43	0.41	0.41

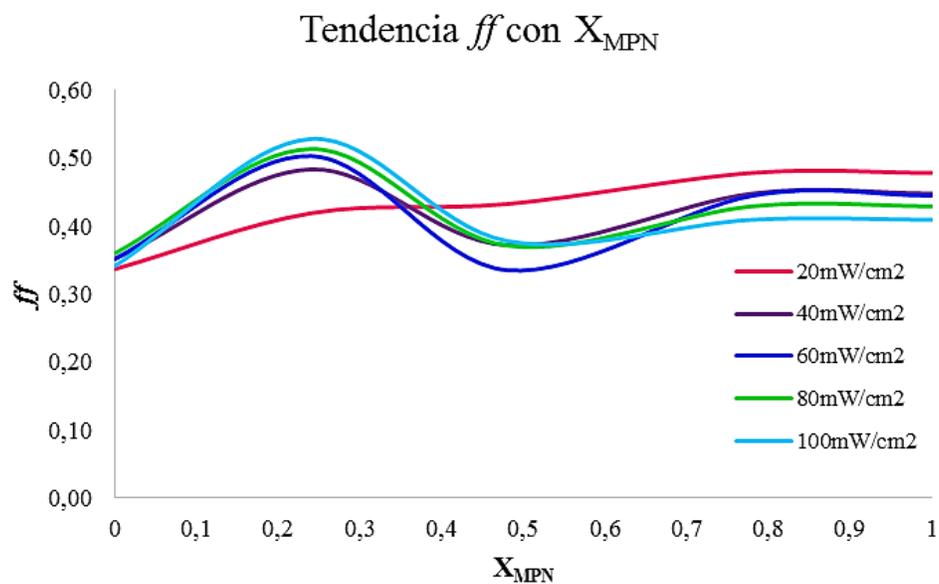


Figura 31. Tendencia del ff con la proporción de solventes en el electrolito, a diferentes potencias de iluminación incidente.

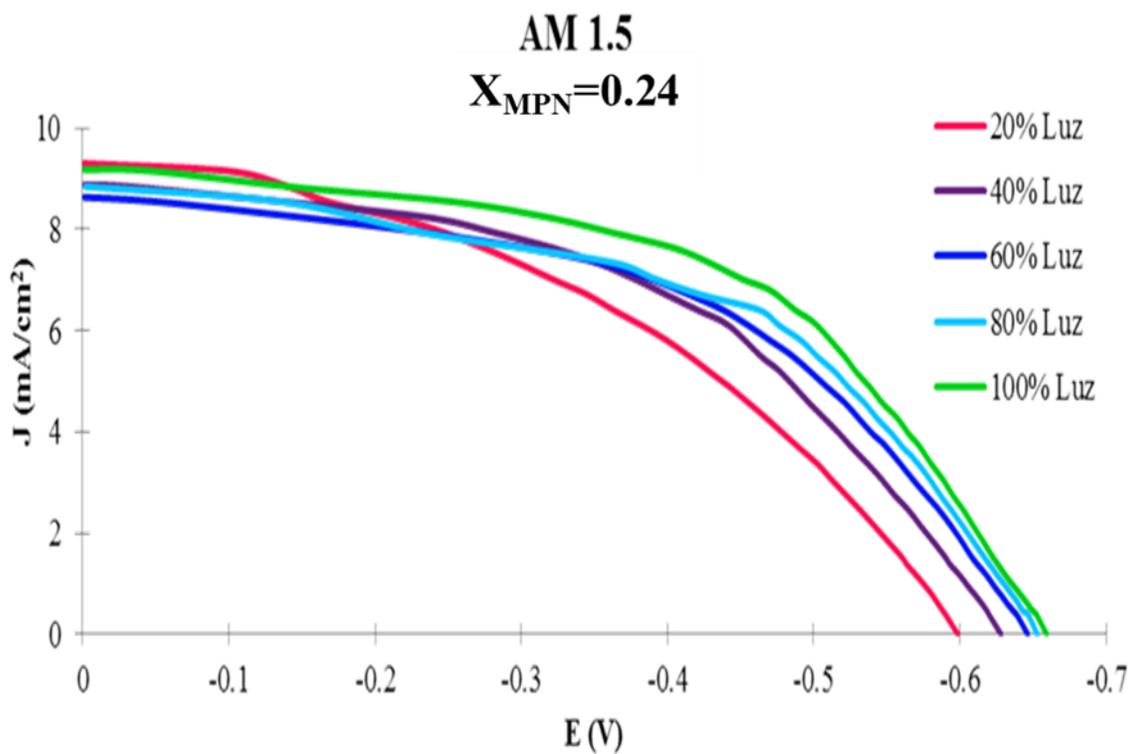


Figura 32. Curvas de descarga de DSSC (Black Dye) $X_{MPN}=0.24$ a diferentes potencias de incidencia.

Una observación detallada de las figuras 33 y 34 demuestra que las tendencias observadas en los cambios del ff no dependen significativamente del nivel de iluminación, confirmando que el proceso de separación de carga completa en las DSSCs estudiadas depende predominantemente de los procesos de transporte en sentidos opuestos de huecos y de electrones.

4. CONCLUSIONES

Se logró incrementar el ff con la mezcla de solventes del electrolito, sin embargo, contrario a lo que se esperaba en la hipótesis, el valor máximo no corresponde a la mezcla con viscosidad más baja, sino al solvente con proporción $X_{MPN}=0.24$; debido probablemente a la disminución de la constante dieléctrica de la mezcla resultante. Por lo tanto la hipótesis queda parcialmente anulada ya que R_D no depende únicamente de la viscosidad de la mezcla.

Según los resultados de impedancia, el mejor factor de llenado no corresponde a la suma total de la resistencia interna más baja como se esperaba (falseando la hipótesis del proyecto); siendo, al contrario, el valor de la resistencia interna más alta la correspondiente al mejor ff ; esto puede explicarse ya que en la celda con el ff más alto R_D es disminuida considerablemente y R_{ct} es maximizada; acelerando el proceso más lento de la celda (difusión del ion I_3^-) y aminorando el secuestro.

El proceso de recombinación de la celda está limitado por transferencia, además de que no se obtiene un comportamiento de diodo ideal, por lo que habría de ser necesario, tomando estas consideraciones realizar modificaciones a futuro en la DSSC para poder mejorar la rapidez de la transferencia de cargas dentro de la misma.

5. PERSPECTIVAS

Se puede continuar el estudio de la optimización del ff mediante mezclas de otros solventes usados comúnmente en las celdas tipo Grätzel (como acetonitrilo, propionitrilo, metoxiacetonitrilo; entre otros).

Los resultados correspondientes al factor de diodo muestran que el proceso de generación de fotocorriente está limitado por transferencia, por lo que se puede continuar el estudio realizando modificaciones en las DSSCs para mejorar la rapidez de la transferencia de cargas dentro de la misma, ya sea mediante otro método de deposición del tinte para permitir mayor recubrimiento de éste en el fotoánodo, o bien, con la modificación del contraelectrodo de Pt para obtener con esto una mayor generación de fotocorriente.

Finalmente, el uso de las mezclas en solventes en el electrolito podría mejorar el ff de celdas con otros sensibilizadores previamente estudiados en nuestro grupo de trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Schiermeier Q, Tollefson J, Scully T, Witze A, Morton O, Nature 454 (2008) 816-823
- [2] Pareja M, Radiación Solar y su Aprovechamiento Energético. Nuevas Energías. Marcombo Ediciones Técnicas. 2010. ISBN: 9788426715593.
- [3] Sánchez M, Nuevos Sensibilizadores de Rutenio-Bipiridina para Células Solares Sensibilizadas por Colorantes. Madrid, 2014, 239 h. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Orgánica.
- [4] Arenas D A, Zapata H S, Libro Interactivo Sobre Energía Solar Y Sus Aplicaciones. Pereida, 2011, 87h. Tesis para el grado de Tecnólogo en Electricidad. Universidad Tecnológica de Pereida. Facultad de Tecnología. Programa de Tecnología Eléctrica.
- [5] Méndez J, Cuervo R, Energía Solar Fotovoltaica. 2da Edición. ECA. Instituto de Tecnología y Formación. FC Editorial. 2007. ISBN: 978-84-96743-29-8.
- [6] Nelson J, The Physics of Solar Cells; Imperial College Press: London, 2003.
- [7] International Renewable Energy Agency (IRENA).
- [8] Arango J M, et al. Guía para el Desarrollo de Proyectos de Bombeo de Agua Con Energía Fotovoltaica. Southwest Technology Development Institute, New México State University. Sandia National Laboratories. 2001.
- [9] National Renewable Energy Laboratory (NREL).
- [10] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L, J. Appl. Phys. 1954, 25, 676.
- [11] Green M A, "Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond", Physica E 14 (2002), 65 – 70.
- [12] Green M A, Third Generation Photovoltaic: Advanced Solar Energy Conversion; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2003.
- [13] Carbó P, Rocha E, Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes Número 56 (2012) 3-10
- [14] Grätzel M, Smestad G P. Journal of Chemical Education Vol. 75 No. 6 (1998) 752-756

- [15] Jayaweera P V, Perera A G, Tennakone K, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 707–711
- [16] Graziani C, Garcia C, Kleverlaan J, Carlo Alberto Bignozzi b, Neyde Yukie Murakami Iha. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002) 143–148.
- [17] Grätzel M, Seigo I, Chen P, Comte P, Nazeeruddin M K, Liska P, Péchy P, *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*. Volume 15, Issue 7(November 2007) 603–612.
- [18] Wang Z S, Kawauchi H, Kashima T, Arakawa H, *Coordination chemistry reviews* 248. (2004) 1381-1389.
- [19] Hagfeldt A, Didriksson B, Palmqvist T, Lindström H, Södergren S, Rensmo H, Lindquist S E, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Volume 31, Issue 4 (January 1994) 481–488.
- [20] Abou-Hela M O, Seeber W T, *Applied Surface Science*. Volume 195, Issues 1–4 (15 July 2002) 53–62.
- [21] Gómez M, Rodríguez J, Tingry S, Hagfeldt A, Lindquist S E, Granqvist C G, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Volume 59, Issue 3 (October 1999) 277–287.
- [22] Gómez M, Magnusson E, Olsson E, Hagfeldt A, Lindquist S E, Granqvist C G, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Volume 62, Issue 3 (15 May 2000) 259–263.
- [23] Dai Q, Rabani J, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002)17–24.
- [24] Pouilleau J, Devilliers D, Garrido F, Durand-Vidal S, Mahé E, *Materials science and engineering B*47 (1997) 235-243.
- [25] Hepel, Kumarihamy M, I.D. *International journal of hydrogen energy* 32 (2007) 2693-2702.
- [26] Pyun S I, Yoon Y G, Lee E J, *International journal of hydrogen energy* 20 (1) (1995) 65-69.
- [27] Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595.

- [28] López-Duarte I, Wang M, Humphry-Baker R, Ince M, Martínez-Díaz M V, Nazeeruddin M K, Torres T, Grätzel M, *Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 1895.
- [29] Morín D N, *Actividad Antimicrobiana de Compuestos de Coordinación de Metal (II)-Bencidiimidazol*. San Luis Potosí, 2012, 136h. Tesis de Maestría (Ciencias en Bioprocesos). Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ciencias Químicas. Programa de Posgrado en Bioprocesos.
- [30] Nazeeruddin M K, Kay M, Rodicio I, Humphry-Baker R, Müller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) 115, 6382-6390.
- [31] Bignozzi C A, Schoonover J R, Scandola F, *Molecular level artificial photosynthetic materials*, Vol. 44, Wiley, New York, 1997.
- [32] Smrdat G, Bignozzi C A, Argazzi R, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* (1994) 32, 259.
- [33] Nazeeruddin M K, Perchy P, Grätzel M, *Chem. Commun* (1997) 1705.
- [34] Anderson S, Constable E C, Dareedwards M P, Goodenough J B, Hamnett A, Seddon K R, Wright R D, *Nature* 1979, 280, 571.
- [35] Méndez P F, Manríquez J, Rodríguez F J, Bustos E, Rodríguez A, Ortíz-Frade L, Godínez L A, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (11) H836-H840 (2013).
- [36] Ortega E, *Electrodeposición de Ag Nanométrica En Electrodo de TiO₂ Nanoparticulado Mediante La Técnica de Doble Pulso De Potencial Para La Elaboración De Celdas Solares Sensibilizadas Con Mesoporfirina IX*. Querétaro, 2013, 85h. Tesis para obtener el grado de Maestría en Electroquímica. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C.
- [37] Jiang N, Sumitomo T, Lee T, Pellaroque A, Bellon O, Milliken D, Desilvestro H, *High temperature stability of dye solar cells*, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119 (2013) 36-50.
- [38] Hinsch A, Kroon J M, Kern R, Uhlendorf I, Holzbock J, Meyer A, Ferber J, *Long-term stability of dye-sensitised solar cells*, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9 (2001) 425-438.
- [39] O'Regan B, Grätzel M, *Nature* 353 (1991) 737-740.
- [40] Hara K, Horiguchi T, Kinoshita T, Sayama K, Arakawa H. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 70 (2001) 151-161.

- [41] Boschloo G, Hagfeldt A, *Acc. Chem. Res.* (2009) 42, 1819.
- [42] Rowley J, Meyer G J, *J. Phys. Chem. C.* (2009) 113, 18444.
- [43] Clifford J N, Palomares E, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Durrant J R, *J. Phys. Chem. C.* 2007, 111, 6561.
- [44] Martinson A B F, Hamann T W, Pellin M J, Hupp J T, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 4458.
- [45] Hamann T W, Ondersma J W, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 370-381.
- [46] Montesinos-García F J, *Dispositivos fotoelectrocromicos: viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante.* Cartagena, 2010, 66h. Tesis de Maestría (Energías Renovables). Universidad Politécnica de Cartagena. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. UPCT
- [47] Hagfeldt A, Grätzel M, *Accounts of Chemical Research* 33 (2000) 269–277.
- [48] Wang Q, Ito E, Grätzel M, Fabregat-Santiago J, Mora-Seró I, Bisquert J, Bessho T, Imai H, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25210.
- [49] Han L, Koide N, Chiba Y, Mitate T, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2433.
- [50] Han L, Koide N, Chiba Y, Islam A, Komiya R, Fuke N, Fukui A, Yamanaka R, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 213501.
- [51] Bockris J O'M, Reddy A K N, *Electroquímica Moderna*, Vol.1. Editorial Reverté S.A., Barcelona, p.395.
- [52] Badilla-Carvajal S. *Sistema de caracterización de generadores fotovoltaicos.* Cartago, Junio de 2010, 80h. Informe de Proyecto de Graduación de Licenciatura (Ingeniería en Electrónica). Instituto Tecnológico de Costa Rica. Escuela de Ingeniería Electrónica.
- [53] Anta J A, Idígoras J, Guillén E, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, (2012) 10285-10299.
- [54] Villanueva-Cab J et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94 (2010) 45-50.
- [55] López-García U, Castellanos O A, Godínez L A, Manríquez J, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) F100.

[56] Yanagida M, Miyamoto K, Sayama K, Kasuga K, Kurashige M, Takano S, Fujihashi G, Abe Y, Sugihara H, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3993.

[57] Manríquez J, López García U, Castellanos O A, Moorefield C N, Newkome G R, Godinez L A, *ECS Transactions* 20 (1) (2009) 425-430

[58] Hsin-Ling H, Wan-Thing H, Jihperng L, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5904-5909

[59] Katoh R, Kasuya M, Future A, Fuke N, Koide N, Han L, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 698-703